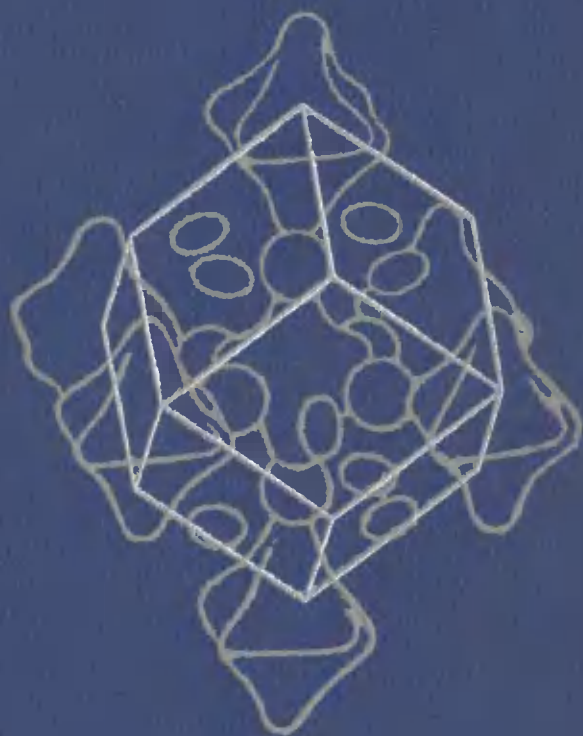


Е. М. САВИЦКИЙ Г. С. БУРХАНОВ

МОНОКРИСТАЛЛЫ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ



Е. М. САВИЦКИЙ, Г. С. БУРХАНОВ

МОНОКРИСТАЛЛЫ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1972

Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. М., «Наука», 1972 г., 1—257.

В монографии обобщены результаты работ советских и зарубежных исследователей по получению, структуре и свойствам монокристаллов тугоплавких и редких металлов. Значительное место занимают экспериментальные исследования авторов.

Излагаются современные представления о реальном строении металлических кристаллов и природе межатомной связи в них. Уделяется внимание влиянию внешних воздействий на стабильность их структуры и свойств. Приводятся основные методы выращивания металлических кристаллов. Рассматриваются вопросы получения и исследования монокристаллов сплавов тугоплавких металлов. В отдельных главах излагаются вопросы пластической деформации и термообработки монокристаллов тугоплавких и редких металлов. Приводятся примеры применения монокристаллов тугоплавких металлов в технике

Издание рассчитано на исследователей и практиков металлургов, металловедов, металлофизиков, занимающихся исследованием и получением монокристаллов тугоплавких и редких металлов, а также на специалистов других профилей, интересующихся применением монокристаллов в технике.

Таблиц 36, иллюстраций 151, библиогр. 613 назв.

Ответственный редактор

член-корр. АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ

	Предисловие	5
ГЛАВА I.	КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕЖАТОМНАЯ СВЯЗЬ В МЕТАЛЛАХ	7
	Кристаллические и аморфные тела	7
	Несовершенства в кристаллах	19
	Литература	28
ГЛАВА II.	ПРОЦЕССЫ РОСТА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ	30
	Выращивание из газовой фазы	31
	Выращивание из расплава	33
	Механизм роста из расплава	34
	Метод зонной плавки	46
	Метод Чохральского	53
	Выращивание крупных монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменного нагрева	54
	Выращивание из твердой фазы (рекристаллизационные методы)	58
	Литература	61
ГЛАВА III.	ТОНКАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	64
	Литература	85
ГЛАВА IV.	ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	86
	Упругие свойства	87
	Магнитные свойства	88
	Термическое расширение	90
	Теплофизические свойства	92
	Электрические свойства	93
	Термоэлектрические свойства	99
	Термоэмиссионные свойства	102
	Литература	112
ГЛАВА V.	МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	115
	ПОЛЗУЧЕСТЬ И ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА	134
	Литература	136
ГЛАВА VI.	ХЛАДНОЛОМКОСТЬ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	138
	Литература	150
ГЛАВА VII.	МОНОКРИСТАЛЛЫ СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	152
	Система молибден — ниобий	153
	Система молибден — тантал	158
	Система вольфрам — тантал	159

Система вольфрам — молибден	159
Система молибден — рений	160
Система вольфрам — рений	165
Система ниобий — цирконий	167
Система медь — цинк	169
Монокристаллы металлических соединений	170
Литература	174

ГЛАВА VIII.	ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ	176
	Литература	202
ГЛАВА IX.	ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МОНОКРИСТАЛЛОВ	204
	Литература	219
ГЛАВА X.	ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	221
	Термоциклическое воздействие	221
	Влияние облучения частицами высоких энергий	233
	Воздействие плазменного потока	236
	Совместимость с парами и расплавами щелочных металлов	238
	Влияние ультразвука на дислокационную структуру монокристаллов	239
	Совместимость с ядерным горючим	240
	Литература	240
ГЛАВА XI.	ПРИМЕНЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНИКЕ	242
	Литература	249
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	250
	Предметный указатель	254

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
95 255	Подпись к рис. 65 2 стб., 22 св.	молибдена т.э.с.	вольфрама т.э.д.с.

Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов

Образно говоря, поликристаллический металл построен из отдельных кристаллов как стена дома из кирпичей. У физиков, химиков, металлургов, занимающихся исследованиями в области металлов и сплавов, всегда было стремление получить отдельные совершенные монокристаллы для изучения их строения и свойств. В отношении легкоплавких металлов и металлов средней тугоплавкости, таких как олово, цинк, алюминий и медь, эта задача была решена в первой половине нашего века. Их монокристаллы сравнительно легко были получены на воздухе методом вытягивания из расплава или путем рекристаллизации предварительно деформированных чистых образцов.

Проблема выращивания монокристаллов тугоплавких и редких металлов в течение ряда лет казалась неразрешимой из-за их высокой температуры плавления и большой химической активности. Получить такие монокристаллы удалось лишь в 50-е и 60-е годы этого столетия благодаря созданию нового комплекса средств химической и физической технологии получения чистых веществ и вакуумной металлургии, разработке новых источников нагрева высокой интенсивности.

В 1960—1963 гг. в лаборатории тугоплавких и редких металлов и сплавов Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР были выращены монокристаллы всех тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, рений, тантал, ниобий, ванадий, рутений и др.) путем вакуумной электроннолучевой зонной плавки, а несколько позже — монокристаллы редкоземельных металлов (иттрий, скандий, гадолиний и др.) путем вакуумной дистилляции и рекристаллизации.

Дальнейшее развитие сотрудниками лаборатории метода электроннолучевой зонной плавки позволило выращивать монокристаллы тугоплавких металлов с заданной кристаллографической ориентацией. Были также выращены монокристаллы сплавов в системах с твердыми растворами и металлических соединений. В последние годы были разработаны плазменные методы получения крупных монокристаллов тугоплавких металлов диаметром 50 мм и более, в том числе определенного профиля (пластины, трубы и т. д.). В настоящее время производство монокристаллов тугоплавких и редких металлов освоено в нескольких институтах нашей страны и в промышленном масштабе. Металлические монокристаллы производятся в ряде развитых стран. Работники науки и новой техники имеют возможность использовать монокристаллы, необходимые для исследовательских и опытных работ. Все шире развиваются металловедческие, металлофизические, теплофизические и электронно-физические исследования кристаллов, заложены основы металловедения монокристаллов тугоплавких и редких металлов. К началу 70-х годов круг наших знаний о строении, примесях, дефектах и свойствах металлических кристаллов значительно расширился. Были выявлены некоторые уникальные свойства, присущие только монокристаллам тугоплавких металлов, такие как феноменальная пластичность, отсутствие газовыделения, стойкость против рекристаллизации, ползучести, действия плазмы и расплавов щелочных металлов, облучения и термоциклического воздействия; резкая анизотропия работы выхода электронов и механических свойств и др.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕЖАТОМНАЯ СВЯЗЬ В МЕТАЛЛАХ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА

Кратко рассмотрим основные представления о строении металлических кристаллов и межатомной связи в них.

Как известно, теория твердого тела различает два типа атомных структур: в одном случае атомы расположены в пространстве хаотично; в другом — в определенном порядке. В первом случае тело является аморфным, во втором — кристаллическим. Аморфные тела характеризуются изотропией свойств; кристаллическим телам, обладающим правильной атомной структурой, свойственна однородность, симметрия и анизотропия. Совершенный (идеальный) кристалл представляет собой бесконечную совокупность атомов, периодически расположенных в пространстве. Его можно построить путем трансляции элементарной ячейки, состоящей из нескольких атомов, на расстояния

$$\mathbf{b} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где n_1, n_2, n_3 — положительные и отрицательные целые числа; $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — три базисных вектора «решетки Бравэ» кристалла, $\mathbf{b}$ — вектор трансляции.

Хаотическое расположение атомов свойственно жидкостям и газам. Как отмечает Френкель, основным признаком жидкого состояния является аморфность, а не текучесть [1]. При наличии большой вязкости можно при достаточном переохлаждении «заморозить» материал в жидком состоянии и получить аморфную, но практически твердую структуру. К таким веществам относятся стекла, смолы и др.

В последнее время экспериментально доказано, что некоторые жидкие металлы и сплавы, обладающие в твердом состоянии определенным кристаллическим строением, при очень быстром переохлаждении могут приобретать аморфную структуру, свойственную жидкому состоянию [2]. Возможность получения аморфной структуры при закалке металлических расплавов была показана на примере некоторых палладиевых и других сплавов благородных металлов, а также ряда металлических соединений [2]. Кроме того, благодаря работам, проведенным в последние десятилетия, пришлось отказаться от представления об абсолютно хаотическом расположении атомов в расплавах. Рентгеновские исследования показали, что дифракционная картина расплавов, особенно вблизи температуры кристаллизации, во многом подобна дифракционной картине тех же веществ в твердом состоянии с определенной кристаллической решеткой [3]. Согласно современным представлениям, структура расплавленных кристаллических тел характеризуется так называемым ближним порядком в расположении атомов. Наиболее четко такой порядок сохраняется при расплавлении металлов с компактными решетками [4]. Ближний порядок был обнаружен и в ряде аморфных тел.

Характер строения (аморфное или кристаллическое) существенно влияет на свойства вещества. Разница между аморфными и кристаллическими телами особенно резко выражается в пластических свойствах,

Исследование металлических монокристаллов позволило обнаружить их новые важнейшие свойства, например, теоретическую прочность, отсутствие хладноломкости у таких старых металлов, как железо. Таким образом, исследование на монокристалльном уровне дает возможность получать уникальную научную информацию о металлах, сплавах и соединениях.

Необходимо подчеркнуть теоретический и прикладной аспекты проблемы металлических монокристаллов. Теперь уже ясно, что монокристаллы тугоплавких и редких металлов являются незаменимыми объектами в исследовании структуры и выявлении новых химических, физических и даже биологических свойств металлов и сплавов и их взаимосвязи, а также электронной структуры металлов. Только благодаря получению высокочистых и совершенных металлических кристаллов оказались возможными построение поверхностей Ферми и экспериментальная проверка многих теоретических положений физики твердого тела. Исследование монокристаллов позволило непосредственно связать их макроскопические свойства с атомной структурой металлов и сплавов. Применение монокристаллов некоторых изотопов тугоплавких и редких металлов позволяет также значительно повысить чувствительность методов при исследовании ядерных эффектов. Уникальный комплекс свойств позволяет использовать монокристаллы для изготовления особо ответственных деталей электровакуумных и газоразрядных приборов, аппаратов для превращения тепловой энергии в электрическую, газовых турбин, гироскопов и некоторых других аппаратов.

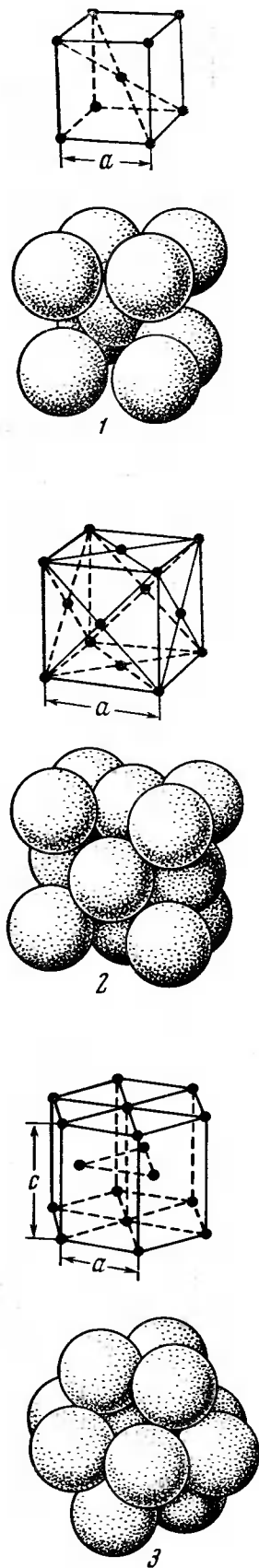
По мере расширения и углубления исследований перечень особых свойств монокристаллов расширяется, и, может быть, наиболее интересные и важные открытия еще впереди. Помимо металлов, весьма актуальное значение имеет получение и исследование монокристаллов других неорганических веществ и материалов: металлических соединений, силицидов, карбидов, нитридов, боридов, окислов, что уже начинает осуществляться. Необходимо, чтобы к работе по монокристаллам подключались все более широкие круги исследователей и работников промышленности.

Главная цель, которую ставят перед собой авторы данной монографии, — ознакомление научно-технической общественности с результатами десятилетней работы коллектива нашей лаборатории по получению, исследованию структуры, свойств и применению монокристаллов тугоплавких и редких металлов и сплавов. Естественно, что одновременно рассматриваются результаты работ других советских и зарубежных исследователей. Остальной материал монографии носит вспомогательный характер; он необходим для изложения и восприятия основных вопросов проблемы монокристаллов на современном физико-химическом, металлофизическом и металлургическом уровнях.

В монографии приводятся результаты исследования монокристаллов вольфрама, молибдена, рения, ниобия, тантала, иридия, рутения, осмия, родия, редкоземельных металлов, некоторых их сплавов и соединений. Особенно подробно рассматриваются структура и свойства монокристаллов вольфрама и молибдена, наиболее широко применяемых в технике.

Авторы надеются, что ознакомление с содержанием монографии позволит читателю быстрее получить информацию о достигнутых результатах и нерешенных вопросах в области получения, исследования и применения монокристаллов тугоплавких и редких металлов.

Авторы благодарят кандидата химических наук В. П. Полякову, кандидатов технических наук И. В. Бурова и Н. Н. Раскатова, научных сотрудников Е. В. Оттенберг и А. Ф. Мызенкову за просмотр отдельных глав рукописи и сделанные исправления, а М. И. Белобородову, С. П. Перцева и Т. С. Стронину за большую помощь при оформлении рукописи к печати.



что связано с совершенно различным механизмом пластической деформации.

В аморфных телах под действием приложенного поля напряжений происходит вязкое течение вследствие теплового обмена атомами. Аморфные «твердые» тела при комнатной температуре являются хрупкими. С ростом температуры они постепенно размягчаются и переходят из хрупкого в вязкое состояние. В кристаллических телах пластическая деформация осуществляется путем перемещения атомов в определенных кристаллографических плоскостях и направлениях, при этом пространственное расположение атомов не изменяется; лишь в зонах сдвига происходит искажение кристаллической решетки. В процессе течения аморфных тел во всем их объеме происходит непрерывное изменение пространственного расположения атомов.

Перейдем к рассмотрению типичных кристаллических структур. Не останавливаясь на законах кристаллографии и способах изображения кристаллических структур, отметим, что всем кристаллам свойственна симметрия: возможные комбинации элементов симметрии в кристаллах приводят к существованию 32 кристаллических классов и 230 пространственных групп. Металлы имеют обычно простые кристаллические структуры, чаще всего гексагональную плотноупакованную (ГПУ), кубическую гранецентрированную (ГЦК) или кубическую объемноцентрированную (ОЦК) (рис. 1). Некоторым металлам свойственны ромбодрическая, ромбическая и тетрагональная структуры.

Химические соединения имеют большей частью сложные кристаллические структуры. Некоторые из них представляют собой комбинации или составные части основных кубических структур. Кристаллические структуры металлов приведены в табл. 1.

Кристаллическая структура металлов определяется их электронно-ионной структурой и, следовательно, связана с положением металлов в периодической системе. «Истинные» металлы — медь, серебро, золото и др. — кристаллизуются в ГЦК-решетку. Тугоплавкие металлы VA (ванадий, ниобий, тантал) и VIA (хром, молибден, вольфрам) групп мономорфны и имеют объемноцентрированную кубическую решетку, а рений, рутений и осмий — гексагональную плотноупакованную. Таким обра-

Рис. 1. Кристаллические структуры металлов

1 — кубическая объемноцентрированная (ОЦК); 2 — кубическая гранецентрированная (ГЦК); 3 — гексагональная плотноупакованная (ГПУ)

Таблица 1

Кристаллические структуры металлов

Металл	Модификация	Кристаллическая решетка	Постоянные решетки, кХ	
			a	c
Литий	—	ОЦК	3,502	
Натрий	—	»	4,282	
Калий	—	»	5,333	
Рубидий	—	»	5,62 Å	
			(при —173° С)	
Цезий	—	»	6,05 Å	
			(при —173° С)	
Медь	—	ГЦК	3,6077	
Серебро	—	»	4,0778	
Золото	—	»	4,0704	
Бериллий	—	ГПУ	2,2810	3,5771
Магний	—	»	3,2028	5,1998
Кальций	α	ГЦК	5,56 Å	
	β	ГПУ	3,94 Å	6,44 Å
	γ	ОЦК	4,38 Å	
Стронций	α	ГЦК	6,0726	
	β	ГПУ	4,31	7,05
	γ	ОЦК	4,84	
Барий	—	ОЦК	5,009	
Цинк	—	ГПУ	2,6595	4,93369
Кадмий	—	»	2,9731	5,6069
Ртуть	—	Ромбодрическая	2,999	
			α=70°32'	
Скандий	α	ГПУ	3,3090	5,2733
	β	ОЦК	—	
Иттрий	α	ГПУ	3,6474	5,7306
	β	ОЦК	4,11	
Лантан	α	ГПУ	3,770	
	β	ГЦК	5,304	12,159
	δ	ОЦК	4,26	
Церий	α	ГЦК	4,85	
	β	ГПУ	3,68	11,92
	γ	ГЦК	5,1612	
	δ	ОЦК	4,11	
Празеодим	α	ГПУ	3,6725	11,8354
	β	ОЦК	4,13	
Неодим	α	ГПУ	3,6579	11,7992
	β	ОЦК	4,13	
Самарий	—	Ромбодрическая	8,966	
			α=23°13'	
Европий	—	ОЦК	4,5820	
Гадолиний	α	ГПУ	3,6360	5,7826
Тербий	α	»	3,6010	5,6936
Диспрозий	—	»	3,5906	5,6475
Гольмий	—	»	3,5773	5,6158
Эрбий	—	»	3,5588	5,5874
Тулий	—	»	3,5375	5,5546
Иттербий	α	ГЦК	5,4862	
	β	ОЦК	4,45	

Таблица 1 (продолжение)

Металл	Модификация	Кристаллическая решетка	Постоянные решетки, кХ	
			a	c
Лютеций	—	ГПУ	3,5031	5,5509
Алюминий	—	ГЦК	4,0414 Å	
Таллий	α	ГПУ	3,4496	5,5137 Å
Титан	β	ГЦК	3,874 Å	
	α	ГПУ	2,9504	4,6832
	β	ОЦК	3,28	
Цирконий	α	ГПУ	3,223	5,123
	β	ОЦК	3,6089	
Гафний	α	ГПУ	3,1946	5,0511
	β	ОЦК	3,50	
Олово	α	Куб. решетка типа алмаза	6,46	
	β	Тетрагональная	5,8197	3,1749
Свинец	—	ГЦК	4,9396	
Ванадий	—	ОЦК	3,0338	
Ниобий	—	»	3,3007	
Тантал	—	»	3,2980	
Сурьма	—	Ромбоэдрическая	4,4979	
	—	»	α=57°07'	
Висмут	—	»	4,7364	
	—	»	α=57°14'	
Хром	—	ОЦК	2,8796	
Молибден	—	»	3,1468	
Вольфрам	—	»	3,1584	
Полоний	α	Кубическая		
Марганец	β	Ромбоэдрическая	8,894	
	α	Кубическая сложная	6,300	
	β	То же	3,767	3,533
	γ	Тетрагональная	3,075	
	δ	ОЦК	2,735 Å	4,388 Å
Технеций	—	ГПУ	2,7553	4,4493
Рений	—	»	2,8608	
Железо	α	ОЦК	2,8995	
	β	»	3,649	
	γ	ГЦК	2,9347	
	δ	ОЦК	2,7003	2,2730
Рутений	—	ГПУ	2,7298	3,3104
Осмий	—	»	2,501 Å	4,066 Å
Кобальт	α	ГПУ	3,548 Å	
	β	ГЦК	3,7967	
Радий	—	»	3,8312	
Иридий	—	»	3,5168	
Никель	—	»	3,8830	
Палладий	—	»	3,9161	
Платина	—	»	5,311 Å	
Актиний	—	»	5,0741	
Торий	—	»		

Таблица 1 (окончание)

Металл	Модификация	Кристаллическая решетка	Постоянные решетки, кХ	
			a	c
Уран	α	Орторомбическая	a=2,852 b=5,865	4,945
	β	Тетрагональная	10,52	5,57
Нептуний	γ	ОЦК	3,43	
	α	Ромбическая	a=4,723 Å b=4,887 Å	6,663 Å
	β	Тетрагональная	4,897 Å	3,388 Å
Плутоний	γ	ОЦК	4,979 Å	
	α	Моноклинная	a=6,1835 Å b=4,8244 Å α=101°81'	
	β	Сложная решетка типа β-урана		
	γ	Орторомбическая гранецентрированная	a=3,1603 Å b=5,7624 Å	10,141 Å
	δ	ГЦК	4,6379 Å	
Америций	μ	Тетрагональная	4,710 Å	4,489 Å
	ε	ОЦК	3,638 Å	
	—	ГПУ	3,642 Å	11,76 Å
	—	»	3,57	5,83
	—	»		

зом, металлы с максимальной силой межатомной связи имеют ОЦК или гексагональную решетку в отличие от «истинных» металлов, кристаллизующихся в решетку ГЦК (плотность упаковки 74% против 68% в решетке ОЦК). Причина именно такого расположения в пространстве атомов тугоплавких металлов пока не установлена, однако бесспорно, что в данном случае к главным причинам нарушения господствующего в неорганической природе принципа плотнейшей упаковки шаров (координационное число 12) относятся отсутствие шаровой симметрии для внешних электронных s-орбит (грушевидная форма) атомов переходных металлов и наличие взаимодействия внутренних электронов.

Металлы IIIA (редкоземельные) и IVA (титан, цирконий и гафний) групп, а также трансураниевые элементы — полиморфны. Низкотемпературная их модификация имеет решетку ГПУ, а высокотемпературная — ОЦК. Условная граница раздела структурных особенностей может быть проведена между подгруппами IVA и IVB. Слева от этой границы вследствие ненаправленности металлической связи элементы имеют простые структуры плотнейших шаровых и близких к ним упаковок, справа вследствие направленности и ограниченности числа ковалентных связей кристаллические структуры значительно разнообразнее и сложнее [20].

Различная кристаллическая структура модификаций полиморфного металла приводит к тому, что физико-механические свойства одного и того же металла различны. Из-за стремления к меньшей свободной энергии высокотемпературные модификации полиморфных металлов всегда имеют более простые кристаллические решетки, чем низкотемпературные (см. табл. 1). Но такие решетки наиболее благоприятны для перемещения атомов относительно друг друга без нарушения между ними связи. Это позволило Е. М. Савицкому [6, 65] сформулировать

правило пластичности высокотемпературных модификаций полиморфных металлов. Согласно этому правилу, высокотемпературные (ближайшие по температуре к точке плавления) модификации всех полиморфных металлов имеют кристаллическую структуру ОЦК или ГЦК, благодаря чему, а также вследствие наличия полностью металлической связи между атомами, они обладают наибольшей способностью к пластической деформации, т. е. к изменению формы и размеров тела без разрушения. Правило пластичности, опубликованное в 1950 г., позволяет утверждать, что кристаллическая структура наиболее высокотемпературной модификации полиморфного металла должна быть кубической, преимущественно объемноцентрированной.

В 1952 г. кристаллическая структура нептуния была изучена Захарианом [7]. Оказалось, что наиболее высокотемпературная форма нептуния имеет кубическое строение, тогда как при обычной температуре он имеет сложную ромбическую решетку. Сказанное целиком относится и к важнейшему металлу атомной техники — плутонию, структура которого стала известной только в 1954 г. [8, 9]. Существование ОЦК-структуры высокотемпературной модификации америция было предсказано за 10 лет до того, как были опубликованы экспериментальные данные [10]. В отношении высокотемпературных форм тяжелых редкоземельных металлов иттриевой подгруппы — гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, лютеция — это удалось сделать за 14 лет вперед [11], а для самария — за 4 года [12]. Любопытно также, что полученный под давлением в твердом состоянии гелий не представляет исключения из этого правила [13].

Правило пластичности может быть с уверенностью распространено и на высокотемпературные формы всех трансурановых полиморфных металлов, которые пока получены только в микроколичествах и кристаллическая структура которых экспериментально еще не определена (кюри, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий, менделевий, жолый, лоуренсий, прометий). При этом есть много оснований полагать, что все (или почти все) редкоземельные и трансурановые элементы окажутся полиморфными. Недавно [67] Петерсон и др. установили, что берклий диморфен: низкотемпературная форма — ГПУ, а высокотемпературная — ОЦК.

Указанное правило имеет глубокий физический смысл. Оно, по-видимому, свидетельствует о связи между полиморфизмом и изменением электронной структуры атомов полиморфных металлов с температурой [14].

Металлы, расположенные правее группы VIA, имеют ГПУ или ГЦК решетку. Таким образом, при заполнении электронами *d*-оболочки больше чем наполовину образуются модификации с плотнейшими упаковками; при заполнении электронами *d*-оболочки наполовину или несколько меньше возникает решетка ОЦК. Влияние *d*-электронов на образование той или иной структуры подчеркивается в работе [15]. В табл. 1, составленной нами по литературным данным [17—20] включен перечень полиморфных металлов. Полиморфизм под влиянием давления не учитывался, а между тем им обладает ряд металлов: висмут, сурьма, кадмий, литий, цезий, рубидий, ртуть, барий, галлий, цинк. Некоторые металлы (вольфрам, хром и др.), могут иметь нехарактерный для них гексагональный тип кристаллической решетки, если они получены электролизом [16]. Поэтому иногда неправильно вольфрам и хром считают полиморфными металлами. Возможно, что некоторые из этих кристаллических решеток в действительности соответствуют структурам водородных соединений металлов. Пока известны 32 полиморфных металла, но их число увеличивается главным образом за счет редкоземельных и актиноидных металлов по мере получения каждого из них в чистом виде и уточнения данных

о кристаллической структуре при различных температурах. Таким образом, около половины всех известных металлов обладают температурным полиморфизмом, который имеет огромное научное и народно-хозяйственное значение. Примером может служить железо и сталь [65]. Кристаллические структуры любых веществ в конечном итоге определяются особенностями межатомной связи и неразрывно связаны с энергетическим состоянием электронов, осуществляющих эту связь. Кристалл представляет собой единую систему электронов и ядер. Стационарное состояние этих частиц описывается уравнением Шредингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$, где $\hat{H}$ — гамильтониан кристалла; Ψ — собственная волновая функция; E — энергия кристалла. Гамильтониан учитывает все виды энергии электронов и ядер. Электронная теория металлов вводит представление о так называемой обратной решетке, которая для каждого кристалла может быть построена с помощью векторов b_1 , b_2 и b_3 :

$$b_1 = \frac{[a_2 a_3]}{(a_1 [a_2 a_3])}; \quad b_2 = \frac{[a_3 a_1]}{(a_1 [a_2 a_3])}; \quad b_3 = \frac{[a_1 a_2]}{(a_1 [a_2 a_3])}.$$

Векторы b_1 , b_2 и b_3 образуют базис решетки, называемой обратной по отношению к исходной с базисом a_1 , a_2 , a_3 . Объем обратной решетки связан простым соотношением с объемом исходной:

$$V_a = (a_1 [a_2 a_3]); \quad V_b = (b_1 [b_2 b_3]); \quad V_b = \frac{1}{V_a}.$$

Вектор, определяющий узлы обратной решетки

$$b = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3,$$

где n_1 , n_2 , n_3 — целые числа. Представление об обратной решетке очень важно в связи с представлением о *K*-пространстве или пространстве импульсов (*p*), определяющих энергетическое состояние электрона в периодическом поле кристаллической решетки. Энергия электрона является периодической функцией волнового вектора (или квази-импульса):

$$E(k + 2\pi b) = E(k)$$

или

$$E(p + 2\pi \hbar b) = E(p).$$

Если в *K*-пространстве или в пространстве импульсов (*p*) построить обратную решетку, то их можно разбить на области, называемые зонами Бриллюэна, ограничивающие допустимые и запрещенные энергетические состояния электрона. Кубической решетке кристалла соответствует кубическая обратная решетка. Простой кубической решетке соответствует зона Бриллюэна в *K*-пространстве кубической формы с объемом $\frac{8\pi^3}{a^3}$. Для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток ячейки обратных решеток являются соответственно грани- и объемноцентрированными. Таким образом, форма и характер зон Бриллюэна обусловлены кристаллической структурой и могут быть определены на основании рассмотрения взаимодействия электронных волн с атомными плоскостями решетки (отражения Вульфа — Брэгга). Поэтому в *K*-пространстве первая зона Бриллюэна для ОЦК-решетки — ромбический додекаэдр, что соответствует отражению электронных волн от плоскости (110); для ГЦК-решетки первая зона Бриллюэна ограничена плоскостями октаэдра и куба, отвечающих отражению от плоскостей (111) и (220) (рис. 2). В работе [61] отмечается, что зоны высших порядков сложны и их трудно использовать в каких-либо вычислениях.

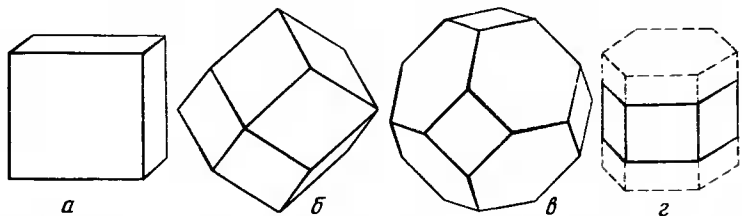


Рис. 2. Зоны Бриллюэна (первые) для некоторых решеток металлов
 а — простая кубическая решетка; б — ОЦК — решетка; в — ГЦК — решетка; г — ГПУ — решетка

Как известно, характер заполнения энергетических зон оказывает решающее влияние на свойства твердого тела. Например, разделение твердых тел на проводники электрического тока, полупроводники и изоляторы производится с помощью представлений зонной теории о запрещенной, валентной зонах и зоне проводимости.

Но характер заполнения энергетических зон не дает еще достаточной информации для более подробной характеристики свойств. Наиболее полную информацию можно получить с помощью представлений о поверхности Ферми, ее форме, площади и плотности состояний.

Современная квантовая физика определяет металл как твердое тело, обладающее поверхностью Ферми, которая служит как бы «паспортом» металла [62]. Поверхность Ферми отделяет в пространстве квазиимпульса заполненные электронные состояния от незаполненных. У каждого металла имеется свойственная только ему форма поверхности Ферми, ограничивающая область импульсного пространства, занятого электронами проводимости при абсолютном нуле.

Хотя система состоит из очень большого числа электронов, кинетическая энергия которых изменяется от 0 до E_F (энергия Ферми), все электронные свойства твердого тела определяются в основном электронами, находящимися вблизи поверхности Ферми и заполняющими интервал энергии порядка kT . Остальные электроны практически инертны, так же как и те, которые находятся в связанном состоянии в замкнутых оболочках металлических ионов [21].

Для системы свободных электронов поверхность Ферми представляет собой просто сферу в пространстве импульсов с радиусом, определяемым формулой

$$R = (3\pi^2 n)^{1/3},$$

где n — электронная концентрация. Соответственно уровень Ферми определяется выражением

$$E_F = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}.$$

Модель свободных электронов позволяет с помощью статистики Ферми вычислить теплоемкость или плотность состояний, характеризующие электроны проводимости [21]. Следующим приближением является зонная модель почти свободных электронов, учитывающая влияние на энергетическое состояние электрона периодического поля кристаллической решетки. Из этой модели следует, что энергетический спектр электронов не непрерывен; существуют запрещенные энергетические зоны, образование которых, как отмечалось, связано с отражениями Вульфа — Брэгга, а энергия электронов является функцией квазиимпульса. В пределах зоны Бриллюэна электроны ведут себя как почти свободные части-

цы (взаимодействие с ионами решетки слабое). Электрон-электронным взаимодействием в модели почти свободных электронов пренебрегают.

В периодическом поле кристаллической решетки в случае незаполненной зоны поверхность Ферми будет сферической или почти сферической. С увеличением числа электронов и приближением поверхности Ферми к границам зоны Бриллюэна ее форма искажается. При этом изоэнергетические поверхности всегда пересекают границу зоны Бриллюэна под прямым углом. Момент приближения поверхности Ферми к границам зоны Бриллюэна соответствует резкому возрастанию плотности энергетических уровней и пику на $N(E)$ -кривой. В теории свободных электронов кинетическая энергия электрона E и его волновое число k связаны простым соотношением:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m}.$$

Влияние периодического поля усложняет эту связь и делает ее зависящей от направления k . В общем случае направление движения электрона в K -пространстве будет перпендикулярно к поверхности Ферми в точке, соответствующей рассматриваемому энергетическому состоянию. Состояние электронов в кристаллической решетке определяется функциями Блоха. Волновая функция электрона в решетке имеет вид

$$\psi_k(x) = \exp(ikx) U_k(x).$$

Модель почти свободных электронов является основой для понимания электромагнитных свойств металлов и их связи с поверхностями Ферми. На представлениях этой модели основан теоретический метод построения поверхностей Ферми и исследование свойств металлов — метод псевдопотенциалов, успешно развиваемый в последнее время Гаррисоном применительно к простым металлам, как к щелочным, так и к поливалентным. Исследование поверхностей Ферми этих металлов показало, что все они близки к сфере, т. е. так же как и в модели свободных электронов. Причина незначительного действия периодического поля кристалла на электроны заключается в том, что они испытывают отталкивание от ионов благодаря экранирующему действию внутренних электронов [22]. Допущение, что поверхности Ферми простых металлов имеют форму, близкую к сфере, хорошо оправдывается при расчете электромагнитных свойств. Однако оно не применимо при расчете упругих констант. Теория упругих констант была основана на представлении о наличии небольших сферических эллипсоидальных «карманов» на различных плоскостях зоны Бриллюэна [23].

Наряду с приближением слабой связи при расчете зонной структуры используется метод сильной связи, учитывающий влияние электронной структуры атома на движение электрона в периодическом поле. Допускается, что движение электрона полностью определяется волновой функцией атомов. Метод применим в случае, когда электрон сильно связан с атомом, как d -электроны в переходных металлах, и неприменим для s -электронов. Электронные состояния переходных металлов на поверхности Ферми распадаются на две группы, одна из которых относится к s , другая — к d -состояниям. s -зоны перекрываются с d -зонами и частично захватывают из них электроны.

Метод ортогонализированных плоских волн является комбинацией приближений сильной и слабой связи. В промежутках между ионами за волновую функцию электрона принимается волновая функция свободных электронов (e^{ikr}); вблизи ионов волновая функция электронов близка к атомной волновой функции. Метод ортогонализированных волн применим как к простым, так и к переходным металлам.

Экспериментальное построение поверхностей Ферми основано на изучении электромагнитных свойств металлов. Поведение валентных электронов во внешнем поле определяется двумя факторами: наличием правильной кристаллической решетки и рассеянием электронов примесями, дефектами (вакансии, дислокации, дефекты упаковки, двойники) и тепловыми колебаниями решетки (фононное рассеяние). Взаимодействие электронов с фононами и дефектами решетки подробно рассматривается в работе [24]. Во всех расчетах рассеиваемый электрон рассматривается свободным и сечение рассеяния зависит от области действия потенциала, связанного с дефектом. Рассеяние электронов на примесях и дефектах становится весьма существенным при низких температурах. Отмечается небольшой радиус их рассеяния на дислокациях, которые рассматриваются в расчетах как жесткий цилиндр с радиусом, составляющим несколько процентов от длины вектора Бюргерса [24]. Рассеяние электронов на двойниках, границах зерен или субзерен весьма значительно и зависит от угла разориентировки.

В связи с сильным рассеянием электронов проводимости на примесях и дефектах кристаллической решетки при экспериментальном изучении поверхностей Ферми используются монокристаллы высокой чистоты и совершенной структуры, в которых электроны при низких температурах проходят значительные расстояния между двумя столкновениями с примесями или дефектами (длина свободного пробега электрона). Двигаясь в магнитном поле по орбитам в плоскостях, перпендикулярных к его направлению, электрон должен завершить один виток, прежде чем рассеяться, т. е. провзаимодействовать со всеми кристаллографическими направлениями, лежащими в данной плоскости. Для построения поверхностей Ферми одним из распространенных является метод магнетосопротивления, который заключается в нахождении всевозможных траекторий движения электронов на этой поверхности [25]. Насыщение величины магнетосопротивления связывается с наличием закрытых (замкнутых) траекторий, а квадратичная зависимость ее от напряженности магнитного поля — с открытыми траекториями [25]. В работе [26] была изучена анизотропия магнетосопротивления вольфрама в эффективных полях до $4 \cdot 10^8$ э. Результаты измерения соответствуют существующей модели поверхности Ферми для вольфрама. Метод магнетосопротивления был использован также при построении поверхности Ферми для меди и других металлов. Одним из способов определения поверхности Ферми является исследование поглощения звуковых волн в металле в присутствии магнитного поля. Если диаметр электронной орбиты в магнитном поле будет равен целому числу полувольт, то наблюдается флуктуация поглощения. Таким образом, размер электронной орбиты и контур поверхности Ферми могут быть определены по длине поглощаемой звуковой волны. Наиболее полную и точную информацию о геометрии поверхности Ферми дает изучение эффекта де Гааза-ван-Альфена. По периодам колебаний магнитной восприимчивости при изменении напряженности магнитного поля определяют площади орбит электронов и, следовательно, изознергетические кривые в пространстве импульсов. Следует указать также на циклотронный резонанс (резонанс Азбеля — Канера). Подробное описание всех теоретических и экспериментальных методов построения поверхностей Ферми выходит за рамки настоящей монографии. Все эти методы могут быть классифицированы следующим образом: теоретические — метод псевдопотенциалов, метод присоединенных плоских волн и метод ортогонализированных плоских волн; экспериментальные — гальваномагнитные измерения (магнетосопротивление, эффект Холла), резонансные (метод де Гааза-ван-Альфена, циклотронный резонанс, акустический резонанс), метод определения скин-эффекта. В настоящее время поверхности Ферми изучены более чем для 30 метал-

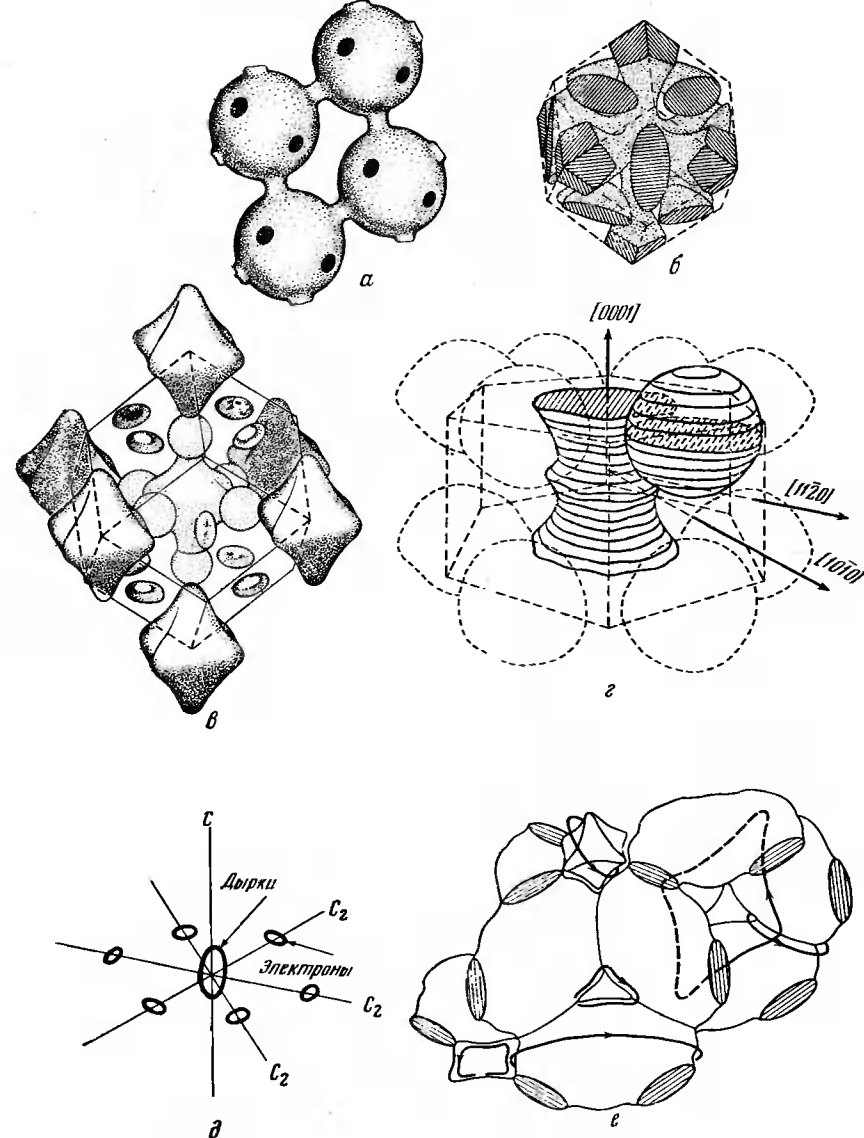


Рис. 3. Поверхности Ферми
 а — медь; б — металлы группы VA (ванадий, ниобий, тантал); в — металлы группы VIA — (хром, молибден, вольфрам); г — рений; д — висмут; е — соединение $MgZn_2$

лов. На рис. 3 они приводятся для некоторых простых и переходных металлов, а также для соединения $MgZn_2$. Как видно, для меди (то же для золота и серебра), являющейся простым одновалентным металлом с ГЦК-решеткой, характерна открытая и симметричная форма поверхности Ферми (пустые шары, соединенные горловинами). Подобная форма свидетельствует о типичной для истинных металлов коллективизации валентных электронов. Такие металлы пластичны и прекрасно проводят тепло и электричество. Металлы групп VA и VIA с ОЦК-решеткой и рений имеют сложные закрытые несимметричные поверхности Ферми, располагающиеся в различных зонах. По-видимому, у них какая-то часть электронов ковалентно связана с ионами, что и отражается на свойствах.

Поверхность Ферми для молибдена была определена Ломером [27], а затем подтверждена теоретическими расчетами и данными эффекта де Гааза-ван-Альфена. Для вольфрама она исследовалась в работах [28—30]. В работе [31] предложена модель для металлов группы VIA (рис. 3,в), имеющих замкнутую Ферми-поверхность сложной формы. Детали поверхности Ферми для металлов группы VIA до конца не ясны.

Рассмотрим связь некоторых физических свойств металлов с топологией поверхности Ферми (размеры, форма, плотность состояний). Например, если эта поверхность представляет сферу, то электропроводность равна

$$\sigma = 4\pi R^2 = 4\pi (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}},$$

где n — электронная концентрация. Из известного соотношения Видемана — Франца может быть рассчитана и теплопроводность. Плотность состояний вблизи уровня Ферми непосредственно измеряется по электронному вкладу в теплоемкость:

$$C_{эл} = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T N(E_F) = \gamma T,$$

где $C_{эл}$ — электронная теплоемкость; k — постоянная Больцмана; $N(E_F)$ — плотность состояний на поверхности Ферми. γ можно определять при низких температурах, когда решеточная теплоемкость спадает пропорционально T^3 . Атомная парамагнитная восприимчивость электронов проводимости в первом приближении определяется из следующего соотношения:

$$\chi_A = 2L\mu_B^2 N(E),$$

где L — число Авогадро; μ_B — магнетон Бора; $N(E)$ — плотность состояний на поверхности Ферми. Согласно теории Бардина — Купера — Шриффера, справедливо соотношение между температурой перехода в сверхпроводящее состояние и плотностью состояний на поверхности Ферми

$$T_{пр} = 0,855\theta_D \exp \left[-\frac{1}{N(E)V} \right],$$

где θ_D — дебаевская температура; V — параметр электрон-фононного взаимодействия [33]. Плотность состояний связана со средней групповой скоростью на поверхности Ферми

$$N(E_F) = \frac{\sigma}{4\pi\hbar V_F}.$$

По плотности состояний можно найти эффективную массу электрона m^* :

$$N(E_F) = \frac{n \cdot 3m^*}{h^2} \left(\frac{1}{3\pi^2 n} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Механические, магнитные, термоэлектрические и почти все упругие свойства чистых металлов также определяются топологией поверхности Ферми. Изменение этих свойств в сплавах связано с заполнением или освобождением зон и, следовательно, с изменением формы поверхности Ферми. Пока нет ясности в вопросе, как влияет легирование на энергетический спектр электронов в металле, точнее на топологию поверхности Ферми. Знание этих закономерностей и соответствующих диаграмм состояния и диаграмм состав — свойство явилось бы, по-видимому, основой для создания количественной теории сплавов, призванной заранее предсказывать структуру сплава и рассчитывать его свойства. Обработка соответствующей информации позволила бы производить расчет сплавов с помощью электронно-вычислительных машин. На сегодняшний

день имеются лишь отдельные попытки рассчитывать свойства сплавов, исходя из представлений о топологии поверхности Ферми. Для некоторых сплавов с изоморфными компонентами, образующими непрерывные твердые растворы, эти расчеты в ряде случаев дают хорошее согласование с экспериментальными данными, несмотря на ряд серьезных допущений.

Пока имеется очень мало теоретических и экспериментальных работ, объясняющих образование тех или иных фаз изменениями топологии поверхности Ферми. Опубликованы лишь работы, связывающие область существования первичных твердых растворов на основе одновалентных металлов с критической электронной концентрацией [34]. В работе [35] предлагается модель изменения поверхности Ферми при образовании сплавов простых металлов, а также простых металлов с переходными металлами платиновой группы. Для первых (растворитель имеет более низкую валентность) допускается изменение плотности состояний на поверхности Ферми. При этом уровень Ферми остается постоянным. При сплавлении переходных металлов группы VIIIA с простыми металлами предполагается повышение уровня Ферми при неизменной плотности состояний (модель жесткой зоны). Однако пока нет достаточных экспериментальных подтверждений предлагаемой модели. По-видимому, получение высокочистых по примесям и достаточно совершенных монокристаллов сплавов будет способствовать экспериментальному изучению поверхностей Ферми. Как следует из изложенного, представления зонной теории достаточно сложны и нуждаются в дальнейшей разработке физиками, однако, несмотря на это, теоретическое металловедение уже теперь должно в большей мере использовать эти представления при объяснении и прогнозировании свойств металлов и сплавов как наиболее разработанную и заслуживающую внимания физическую теорию металлического состояния веществ.

НЕСОВЕРШЕНСТВА В КРИСТАЛЛАХ

Выше мы рассмотрели кристаллическую структуру металлов, исходя из абсолютно правильного расположения атомов в пространстве. Однако, как известно, в реальных кристаллических телах много различного рода дефектов, оказывающих значительное влияние на физические (структурно-чувствительные) свойства. Данные о дефектах кристаллических структур мы приводим в качестве справочного материала, учитывая большое количество статей и монографий крупнейших специалистов по этому вопросу. Обычно различают точечные, линейные и двухмерные дефекты [36—38].

Точечные дефекты можно разделить на энергетические (фононы, возбужденные атомы, избыточные электроны, дырки, экситоны) и атомные (вакансии, дефекты по Шоттки и по Френкелю, междоузельные атомы [38, 39]). Такие дефекты принято называть еще «равновесными», так как они находятся в термодинамическом равновесии с кристаллической решеткой. Равновесная концентрация дефектов при данной температуре определяется изменением свободной энергии при их образовании. В кристалле, содержащем N атомных узлов, количество вакансий подчиняется следующему закону:

$$n = Ne^{-E_v/kT},$$

где E_v — энергия флуктуации [38]. Надо отметить, что в кристаллической решетке далеко не всегда реализуется равновесная концентрация точечных дефектов [38]. Это определяется прежде всего скоростью установления равновесных условий.

Вакансии, междоузельные атомы и другие дефекты могут образовываться при взаимодействии фононов с решеткой, т. е. в результате тепловых колебаний атомов кристаллической решетки. Другим источником возникновения вакансий и междоузельных атомов может быть облучение кристаллического тела частицами высокой энергии (рентгеновскими и γ -лучами, электронами, протонами, атомами, ионами и т. д.). Количество возникающих при этом дефектов определяется природой кристалла и бомбардирующих частиц. Высокая концентрация вакансий наблюдалась при лазерном облучении металлов [66]. При взаимодействии частиц высокой энергии с кристаллическими телами происходит [38,

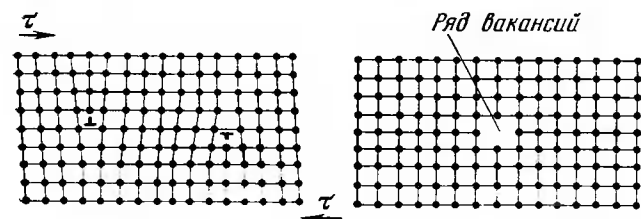


Рис. 4. Схема образования вакансионных рядов

40—42] ионизация, возникновение атомов, смещенных со своих мест в результате упругих столкновений, и возникновение продуктов деления и термических пиков.

Вакансии и междоузельные атомы возникают также в результате пластической деформации, термической обработки и загрязнения металла или другого кристаллического вещества примесями. При пластической деформации точечные дефекты могут образовываться в результате перемещения и взаимодействия дислокаций. В литературе рассматривается несколько подобных механизмов образования точечных дефектов [36—38]. Так, в результате аннигиляции двух краевых дислокаций противоположного знака, находящихся на атомных плоскостях, расположенных через одну, образуется ряд вакансий (рис. 4). Вследствие теплового возбуждения эти ряды могут распадаться на отдельные дефекты (преобладают дивакансии и более крупные комплексы). Если краевые дислокации выходят на одну и ту же кристаллическую плоскость, при их встречном движении возникает ряд междоузельных атомов. Точечные дефекты образуются также при закалке металлов и сплавов, хотя концентрация возникающих при этом дефектов ниже их равновесной концентрации при температуре закалки. Причина этого — взаимодействие вакансий с дислокациями [40]. При закалке металлов возникают только вакансии и их комплексы и нет междоузельных атомов. Концентрация вакансий сравнительно мала, так как она мала вблизи точки плавления. Значительно большую концентрацию вакансий можно получить при пластической деформации. Максимальное число дефектов и междоузельных атомов независимо от температуры возникает при облучении. Энергия образования вакансий равна энергии решетки твердого тела в расчете на один атом (при условии, что перераспределение электронов и атомов вблизи вакансии отсутствует) [38]. В первом приближении она рассматривается как результат разрыва Z -связей и восстановления $Z/2$ -связей при возвращении смещенного атома на поверхность, т. е. приближенно равна теплоте сублимации:

$$E_F = E_\infty - E_e,$$

где E_F — энергия образования вакансии;

E_∞ — энергия, необходимая для удаления атома из кристалла в бесконечность;

E_e — энергия, необходимая для возвращения атома на поверхность.

В действительности для металлических и ионных кристаллов энергии образования вакансий меньше теплоты сублимации. Существуют и более строгие квантово-механические расчеты [38].

Один из методов экспериментальной оценки величины энергии образования вакансий и энергии активации движения вакансий основан на измерении электросопротивления и ионной подвижности. В металлах энергия образования вакансий и их подвижность, как правило, определяются измерением электросопротивления закаленных и отожженных образцов. Энергия образования вакансий вычисляется по углу наклона прямой:

$$\Delta\rho = \rho_0 \chi\rho \left(-E/kT_{\text{зак}} \right),$$

где $\Delta\rho$ — прирост электросопротивления; $T_{\text{зак}}$ — температура закалки. Для многих металлов эта энергия составляет 1—2 эв. Имеются также попытки определения ее путем измерения удельной теплоемкости вблизи температуры плавления [43]. Энергия активации движения вакансий определяется по измерению электросопротивления образцов, отожженных после закалки с различных температур. Подробно методы определения энергии возникновения и подвижности вакансий изложены в работах [38, 44]. Для тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой характерна максимальная энергия образования вакансий и высокая их подвижность. Надо отметить, что на результаты определения образования вакансий путем измерения $\Delta\rho$ закаленных образцов заметное влияние оказывают находящиеся в металле примеси и прежде всего примеси внедрения. При высокой скорости охлаждения металла создаются избыточные для данной температуры вакансии, которые при отжиге могут аннигилировать на свободных поверхностях или взаимодействовать одна с другой, образуя скопления с низкой энергией [40], особенно при низких температурах и высокой концентрации избыточных вакансий. При этом велика вероятность образования дивакансий. Уменьшение суммарной поверхности вакансий и соответствующий выигрыш в поверхностной энергии обеспечивает устойчивость дивакансии. Энергия образования дивакансии равна удвоенной энергии образования моновакансии минус энергия связи дивакансии [38]:

$$E_F^{(2)} = 2E_F - B_2.$$

По данным разных авторов, энергия связи дивакансий в металлах колеблется в пределах 0,1—0,3 эв [38, 40].

При закалке с высоких температур вакансии могут образовывать и более крупные стабильные скопления, так называемые диски вакансий диаметром 100—300 Å, из которых могут возникать дислокации.

Вакансии взаимодействуют и с атомами примесей. Если энергия связи между ними положительна, то часть вакансий связывается с атомами примеси, образуя гетерогенные комплексы [38], которые могут перемещаться по кристаллической решетке. С подвижностью гетерогенных комплексов можно связать эффективное удаление углерода из вольфрама и молибдена при их термоциклической обработке [45, 46, 63]. В энергию связи вакансии с примесью входит изменение энергии упругой деформации вокруг атома примеси и энергия электростатического взаимодействия между вакансией и примесью [38]. Если атом примеси отличается по размеру от атома растворителя, то упругая деформация примыкающей к нему области может быть снята при помещении вакансии рядом с примесью. В общем случае вакансии притягиваются к зонам сжатия, а примеси — к зонам растяжения. С этим связана так называемая восходящая диффузия в неоднородно напряженном металле, обнаруженная С. Т. Конобеевским [47] и В. С. Горским [48]. Надо отметить, что взаимодействие примесей внедрения с вакансиями изучено еще

недостаточно. Диффузия внедренных атомов рассматривается как термически активируемый процесс перескока из одного междоузлия в другое. При этом предполагается, что примеси внедрения могут захватываться вакансиями. На примере пересыщенного твердого раствора углерода в α -железе показано, что увеличение концентрации вакансий при облучении ускоряет диффузию и выделение углерода из твердого раствора в виде Fe_3C [38]. Взаимодействие примесей с дефектами кристаллической решетки рассмотрено в работе [38].

Существующие методы исследования точечных дефектов в металлах и сплавах можно разбить на прямые и косвенные. К прямым относятся методы непосредственного наблюдения точечных дефектов с помощью ионного проектора [49].

Косвенные методы основаны на измерении макроскопических физических свойств. Многие физические свойства веществ в известной мере зависят от точечных дефектов, которые рассеивают электроны и нейтроны, что сказывается на изменении электросопротивления и характера прохождения нейтронов. Возникновение таких дефектов вызывает также изменение плотности металла и постоянной кристаллической решетки.

В работе [38] рассматриваются попытки различных исследователей теоретически оценить вклад точечных дефектов в остаточное электросопротивление металлов. По Мотту и Джонсу, дополнительное остаточное сопротивление, обусловленное точечными дефектами, определяется формулой [50]

$$\Delta\rho_\infty = \frac{m v n A}{n_e e^2},$$

где e — заряд электрона; m — масса электрона; v — скорость электронов вблизи поверхности Ферми; n_e — число свободных электронов на атом; n — атомная доля точечных дефектов; A — эффективная площадь рассеяния, определяемая на основе теории рассеяния [38].

Для определения концентрации точечных дефектов может быть использован метод измерения интенсивности проходящего пучка длинноволновых нейтронов [38]. Этот метод применялся для определения концентрации дефектов в графите, бериллии, окиси алюминия. Он может быть применен и к металлам, характеризующимся малым сечением захвата нейтронов. Концентрация точечных дефектов определяется по ослаблению потока медленных нейтронов при прохождении их через материал [38]. Интенсивность проходящего пучка определяется выражением

$$I_d = I_0 \exp [-N x (\sigma_a + \sigma_i + \sigma_{\text{неуп}} + \sigma_b n)],$$

где I_0 — интенсивность падающего пучка; N — число ядер в 1 см^3 ; x — длина пути пучка через образец; σ_a — сечение захвата; σ_i — сечение неупорядоченного рассеяния; $\sigma_{\text{неуп}}$ — сечение неупорядоченного рассеяния, не связанного с дефектами; σ_b — сечение рассеяния дефектами; n — атомная доля дефектов.

Увеличение концентрации вакансий приводит к увеличению атомного объема и уменьшению плотности. При образовании междоузельных атомов получается обратный эффект. Данные о концентрации вакансий можно получить, сравнивая при нагревании объемные изменения образца (например изменение длины — $\Delta l/l$) с изменением постоянной решетки — $\Delta a/a$. Объемные изменения при нагревании происходят как вследствие увеличения постоянной решетки, так и вследствие увеличения числа ее узлов. Разница между приростом длины и увеличением периода решетки дает сведения о концентрации вакансий

$$n = \pm 3 \left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right).$$

Присутствие точечных дефектов может значительно отражаться и на механических свойствах металлов и сплавов. Согласно современным дислокационным представлениям, взаимодействие между точечными дефектами и дислокациями сказывается на движении дислокаций и приводит к изменению предела текучести и упрочнению кристалла. Точечные дефекты могут играть также важную роль в явлении усталости [51].

К линейным дефектам кристаллической решетки относятся дислокации, которые оказывают исключительно большое влияние на физические свойства веществ. Отсутствие корреляции между энергией связи атомов и прочностью кристаллов объясняется наличием дислокаций в кристаллической решетке. Как отмечается в работе [36], дислокациями

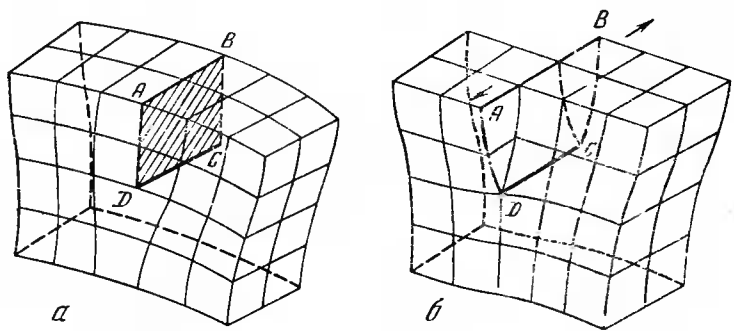


Рис. 5. Краевая (а) и винтовая (б) дислокации

в значительной мере определяются не только пластические, но и многие другие свойства кристаллов: скорость роста, электрические свойства полупроводников, магнитные, сверхпроводящие свойства и др. Впервые представления о дислокациях в кристаллах были даны в 1934 г. Тейлором, Орована и Поляни [37], при объяснении ими атомного механизма скольжения. С тех пор исследованию дислокаций было посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. Прежде всего следует упомянуть фундаментальные монографии по теории дислокаций Рида, Коттрелла, Фриделя, Одингса [36, 37, 52, 64]. Различают краевые (линейные) и винтовые дислокации (рис. 5).

Линейной, или краевой, дислокацией принято считать край ДС «экстраплоскости» (рис. 5, а). Если экстраплоскость находится над плоскостью скольжения, дислокация принята считать положительной, если под ней — дислокация отрицательная. Кристаллическая решетка вокруг дислокации сильно искажена. Диаметр искаженной области «ядро дислокации» составляет 5—7 атомных размеров.

Под винтовой дислокацией понимают такой дефект решетки, когда одна ее часть оказывается на некотором протяжении сдвинутой на один параметр по отношению к другой части (рис. 5, б). Благодаря подобному сдвигу образуется спиральная, или винтовая, поверхность. Винтовые дислокации могут быть правого и левого вращения. В случае такой дислокации вблизи ее линии атомы меняют своих ближайших соседей, вследствие чего плоскости решетки изгибаются. Направление сдвига винтовой дислокации параллельно оси дислокации, в то время как для линейной дислокации оно перпендикулярно к ней. В реальных кристаллах чаще встречаются дислокации смешанного характера. Термины «винтовая» и «линейная» могут относиться не ко всей дислокации, а к отдельным ее участкам. Наиболее важной характеристикой дислокации является вектор Бюргерса [37]. Независимо от положения линии

дислокации он всегда имеет постоянную величину. В случае краевой дислокации вектор перпендикулярен к линии дислокации, при винтовой — параллелен ей. В общем случае, когда дислокация носит смешанный характер, линия дислокации лежит под некоторым углом к вектору Бюргерса. В совершенном кристалле вектор Бюргерса является вектором трансляции решетки. Дислокационные линии могут оканчиваться на поверхности кристалла или на границах зерен, но не внутри кристалла. Дислокации всегда образуют замкнутые петли или ветви на других дислокациях.

Дислокации называются полными или совершенными, если их векторы Бюргерса можно разложить по базисным векторам решетки. В противном случае соответствующие дислокации называются неполными или несовершенными. Различают также большие, или супердислокации (вектор Бюргерса больше вектора решетки), единичные дислокации (вектор Бюргерса равен вектору решетки) и частичные, которые всегда несовершенны (вектор Бюргерса меньше вектора решетки). Под действием приложенных напряжений дислокации взаимодействуют одна с другой, с вакансиями и примесями внедрения [37, 38]. В случае краевой дислокации критическое напряжение, необходимое для начала движения дислокации в совершенной решетке (напряжение Пайерлса — Набарро) определяется уравнением:

$$\tau_{PN} = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{4\pi e_v}{b}\right),$$

где G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; ν — коэффициент Пуассона,

$$e_v = \frac{a}{2(1-\nu)} \quad (a — параметр решетки).$$

Теоретические и экспериментальные работы свидетельствуют, что напряжение Пайерлса — Набарро велико в ковалентных кристаллах со структурой алмаза и мало — в чистых металлах, особенно в металлах с ГЦК-решеткой [53]. Дислокационная теория объясняет этим высокую пластичность ГЦК-металлов. Поле напряжений, возникающее вокруг дислокации в изотропном упругом теле, может быть описано методами теории упругости. Эти вычисления не распространяются на ядро дислокации, где смещения атомов велики [37]. Дислокации образуются в процессе роста кристаллов и их пластической деформации. Энергия их образования составляет 10—100 эВ [36]. Несмотря на большую энергию образования, плотность дислокаций в выращиваемых металлических кристаллах составляет не менее 10^4 см^{-2} .

Было высказано несколько предположений относительно механизма образования дислокаций в процессе роста кристаллов. Франк считает, что энергия образования дислокаций в зародышах очень мала и тепловое возбуждение может легко привести к образованию дислокаций. По Зейтцу, дислокации могут возникать из полых плоских дисков, образуемых вакансиями при температурах, близких к плавлению твердого тела. Существует также предположение, что рост кристаллов происходит путем присоединения не только отдельных атомов, но и целых комплексов. В этом случае между комплексами атомов и поверхностью кристалла может не быть точного соответствия, что также приводит к возникновению дислокаций. В результате местного переохлаждения и неравномерной скорости роста на поверхности кристалла образуются выступы, которые при слиянии захватывают дефекты. Возникновению дислокаций способствует искривление формы фронта кристаллизации. Несомненно, что одной из главных причин возникновения дислокаций в кристаллах являются примеси. Дислокации могут возникать при

«обрастании» кристаллической решеткой примесных включений. Кроме того, примесные атомы, внедренные в междоузлия кристаллической решетки, вызывают значительные упругие напряжения, которые могут быть частично сняты при образовании дислокации. В процессе роста кристалла из жидкой фазы примеси вызывают концентрационное переохлаждение, также приводящее к возникновению дислокаций. Плотность дислокаций резко возрастает в процессе пластической деформации кристаллов. Механизм образования дислокаций при пластической деформации был предложен Франком и Ридом [36, 37].

К двумерным (поверхностным) дефектам относятся нерегулярные поверхности кристаллов, поля дислокаций, дефекты упаковки. Своеобразным дефектом является так называемая свободная поверхность кристалла. Ее дефектность заключается в том, что здесь нарушается непрерывность решетки и происходит непрерывный обмен атомами с окружающей средой. Кроме того, поверхности кристаллов вообще далеки от идеального строения. Различного рода нарушения могут распространяться с поверхности в глубь кристалла на несколько сот межатомных расстояний. Поверхностные атомы химически активны, вследствие чего свободная поверхность покрывается адсорбированным слоем. Такие дефекты могут влиять на электрические свойства полупроводниковых кристаллов. В случае металлических или ионных кристаллов они существенно влияют на механические свойства. Поверхностные дефекты находятся и внутри кристалла. Кристалл состоит из мозаики слегка разориентированных областей (субзерен, или блоков). Ориентация кристалла в пределах блока постоянна. От блока к блоку она несколько изменяется. В зависимости от угла разориентировки различают блоки разных порядков. На границах блоков образуются области с неправильным расположением атомов, так называемые малоугловые границы. Их можно представить как поля дислокаций; они также относятся к поверхностным дефектам кристалла. Чем больше угол разориентировки блоков, тем выше плотность дислокаций на субграницах, которые образуются уже в процессе роста кристалла. Вследствие существования поля напряжений вокруг дислокаций, последние взаимодействуют одна с другой, стремясь к такому перераспределению в объеме, которое уменьшило бы упругую потенциальную энергию кристаллической решетки. При этом в процессе отжига образуются так называемые стенки дислокаций, или границы субзерен полигональной формы. В обоих упомянутых случаях угол разориентировки определяется формулой

$$\theta = \frac{b}{d},$$

где b — вектор Бюргерса (за его величину может быть принят трансляционный вектор решетки); d — расстояние между дислокациями. Поверхностным дефектом является также дефект упаковки. Это локальная область кристалла, в которой нарушена правильная последовательность укладки атомов. Дефекты упаковки не могут быть в плоскостях с последовательностью укладки $ABABAB...$ в ОЦК- и ГЦК-решетках, так как в данном случае есть только одна возможность укладки слоя A , опирающегося на слой B . Однако при укладке $ABCABC$ имеются два возможных равноценных положения атомов слоя, следующего за плотноупакованным слоем A . Атомы последующего слоя можно уложить как в положения B , так и в положения C (рис. 6). Плотноупакованная структура не может иметь соседних атомных плоскостей, находящихся в одинаковых позициях, т. е. AA , BB и CC . В ГЦК-решетках возможны два типа дефектов упаковки — внутренний и внешний. В первом случае нарушение в последовательности укладки атомов возникает в результате удаления части слоя C . Плоскости выше и ниже

плоскости дефекта изгибаются в направлении дефекта. Во втором случае (внешний дефект упаковки) вводится лишний слой, который не вписывается в укладку решетки ни выше, ни ниже плоскости дефекта. Вместо чередования *ABCABC...* возникает чередование слоев *ABCABACABCA...* Дефекты упаковки характеризуются энергией, отнесенной к единице площади и называемой энергией дефекта упаковки. Внешний дефект упаковки имеет более высокую энергию, чем внутренний.

Дислокационные реакции, приводящие к образованию дефектов упаковки, записываются в виде

$$\vec{b}_1 \rightarrow \vec{b}_2 + \vec{b}_3 + \dots + \vec{b}_n,$$

где $\vec{b}_2, \vec{b}_3, \dots, \vec{b}_n$ — векторы Бюргерса частичных дислокаций, образовавшихся в результате диссоциации полной дислокации с вектором Бюргерса $\vec{b}_1$. Процесс диссоциации полной дислокации сопровождается

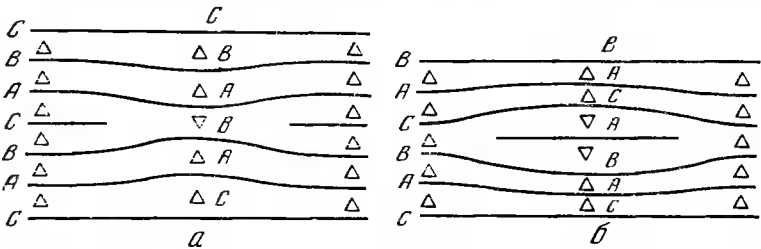


Рис. 6. Дефекты упаковки в ГЦК-решетке
а — внутренний; б — внешний

уменьшением энергии дислокации (энергия дислокации пропорциональна квадрату ее вектора Бюргерса). Дефекты упаковки наиболее подробно изучены в ГЦК-металлах и в меньшей степени в ОЦК-металлах [54]. Для ОЦК-структур последовательность расположения атомов на наиболее плотноупакованных плоскостях имеет вид *ABCDEFABCDEF...* При образовании дефектов упаковки в процессе пластической деформации она записывается как *...FABCDCDEFA...* или *...FABCDCBAF...* (при двойниковании) [54]. В работе [54] рассматриваются возможные дислокационные реакции, приводящие к образованию дефектов упаковки в плоскостях (112) и (110) ОЦК-решетки. Интересно отметить, что в зависимости от степени искаженности структуры перемещение частичных дислокаций в плоскости (110) может привести к образованию в ОЦК-структуре областей с ГЦК- и ГПУ-решетками [54]. Образование дефектов упаковки в ОЦК-металлах происходит различными путями, но всегда этот процесс является энергетически выгодным.

К экспериментальным методам обнаружения кристаллографических дефектов в металлах относятся световая, электронная и ионная микроскопия, рентгеновская топография. Для кристаллов, прозрачных для видимого света или инфракрасного излучения, применим также метод декорирования.

Световая микроскопия с помощью избирательного травления выявляет дислокации, выходящие на поверхность. Избирательное травление основано на различной скорости растворения атомов вблизи дислокации и из окружающей матрицы. В результате в месте выхода дислокации на поверхности кристалла образуется ямка (если скорость растворения атомов вблизи дислокации больше, чем в основной матрице кристалла). Существует много вариантов этого метода, но наиболее распро-

страненными и удобными являются химическое и электролитическое травление.

Другим эффективным методом исследования дислокационной структуры служит электронная микроскопия «на просвет». Она позволяет распознавать винтовые, краевые и смешанные дислокации, дефекты упаковки, двойники, а также выявить и расшифровать (при снятии электронограммы) дисперсные неметаллические включения. Подробно методика исследования дислокационной структуры с помощью электронной микроскопии описана в работах [49, 55].

Рентгеновская топография позволяет выявлять детали тонкой структуры (границы блоков, дислокации) благодаря отражению или прохождению рентгеновских лучей.

При рассмотрении различного рода дефектов кристаллической структуры выявилось, что примеси оказывают наибольшее влияние на свойства металлических кристаллов. Они играют первостепенную роль в процессах роста, пластической деформации, упрочнения и разрушения монокристаллов металлов. Примеси могут находиться в кристалле как в виде выделившихся фаз (например, неметаллические включения), так и в твердом растворе (твердые растворы внедрения и замещения). Сегрегация растворенных атомов на дислокациях и дефектах упаковки и выделения вторых фаз приводят к нарушению правильности кристаллической решетки. Именно примеси (особенно примеси внедрения) прежде всего ответственны за возникновение физических дефектов в кристалле: вакансий, дислокаций, субграниц и др.

В работах [56—60] рассматриваются дислокационные механизмы упрочнения твердых растворов в результате взаимодействия движущихся дислокаций с растворенными атомами, частицами выделений и закрепленными дислокациями. Предполагается образование примесных облаков вокруг дислокаций (облаков Коттрелла). Этот процесс осуществляется с понижением температуры, однако она должна быть достаточной для осуществления диффузии примеси. Атомы примеси движутся к дислокации со скоростью $v = DF/kT$, где D — коэффициент диффузии; F — сила, действующая на атом примеси, направленная к дислокации; $F = -\text{grad } W$. Различают следующие механизмы упрочнения твердых растворов [56]: 1) упрочнение вследствие упругого взаимодействия растворенных атомов с дислокациями, 2) электростатическое взаимодействие, 3) взаимодействие по Сузуки (влияние состава на энергию дефектов упаковки), 4) по Фишеру (влияние степени локального порядка на энергию твердого раствора).

Модель упрочнения частицами второй фазы основывается на теории Мотта и Набарро, рассмотревших взаимодействие движущихся дислокаций с атомами растворенных элементов. Дислокационные линии должны проходить через поле напряжений, создаваемое растворенными атомами или выделившимися частицами. В работах [57, 58] рассмотрено взаимодействие дислокаций с зонами Гинье — Престона, вокруг которых возникают высокие упругие напряжения. Для случая некогерентных дисперсных частиц предполагается, что линия дислокации не может пройти сквозь частицы, а будет протаскиваться между ними, оставляя дислокационные петли. По данным работы [59], дислокационные петли вокруг частиц вызывают значительные напряжения обратного знака по отношению к напряжениям, вызывающим скольжение. Подробный анализ существующих дислокационных представлений о механизмах упрочнения содержится в работах [56—60].

Как уже говорилось, кристаллическая структура определяется особенностями межатомной связи, осуществляемой валентными электронами. Кристалл можно рассматривать как единую систему ядер и электронов. В общей форме энергетическое состояние всех частиц, составляю-

щих кристаллическую решетку, описывается уравнением Шредингера. Энергетическое состояние электронов, ответственных за межатомную связь, может быть выражено с помощью представлений о зонах Бриллюэна и поверхностях Ферми.

Физические свойства кристаллов определяются их электронной структурой и взаимосвязаны (исключены: представляют ядерные свойства). Значительная часть физических свойств металлических кристаллов, помимо их электронной структуры, определяется также примесями и дефектами кристаллической решетки (структурно-чувствительные свойства). Ряд свойств может быть рассчитан, исходя из данных о топологии Ферми-поверхности. Эти расчеты могут быть проверены экспериментально на высокочистых и совершенных металлических кристаллах.

Теоретическое и экспериментальное исследование закономерности изменения электронной структуры металлов при их легировании, разработка методов расчета физических свойств из топологии Ферми-поверхности с учетом рассеяния электронов на примесях и дефектах, экспериментальная проверка расчетных данных на монокристаллах — один из путей создания количественной теории металлов. Поэтому монокристаллы металлов служат интереснейшими объектами научных исследований, позволяющими проверить правильность многих положений теории твердого тела. Наряду с этим монокристаллы тугоплавких металлов являются новыми материалами современной техники, обладающими комплексом уникальных физических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. Гостехиздат, 1950.
2. P. Duwez. Phase stability in metals and alloys, Battelle Institute Materials Science Colloquium, p. 523. Geneva and Villars, Switzerland, March 7—12, 1966.
3. В. И. Данилов. Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях. Л.—М., ОНТИ, 1935.
4. Ч. Уэрт, Р. Томсон. Физика твердого тела. Изд-во «Мир», 1966.
5. Е. М. Савицкий. — Металловедение и термообработка, 1965, 7, 3.
6. Е. М. Савицкий. — Докл. АН СССР, 1950, 73, 75, 5.
7. W. H. Zachariasen. — Acta crystallogr., 1952, 5, 5.
8. E. Gebhardt, Segnezz. — Reaktoren Werkstoffen, 1964.
9. В. И. Кутайцев. Сплавы тория, урана и плутония. М., Атомиздат, 1962.
10. W. H. Zachariasen a. oth. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, 15, 1—2, 185.
11. Ж. Ган, Р. Джаффи. Экспресс-информация «Металловедение и термообработка», изд. ВИНТИ, 1964 (реф. 34).
12. К. А. Гшнейднер. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир», 1965.
13. К. Мендельсон. Физика низких температур. ИЛ, 1963, 159.
14. Е. М. Савицкий, Ч. В. Копецкий. — Докл. АН СССР, 1960, 131, 5, 1137.
15. Г. С. Жданов. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1962.
16. В. М. Амоненко, В. Е. Иванов, Г. Ф. Тихвинский, В. А. Финкель, И. В. Шпагин. — Физика металлов и металловедение, 1961, 12, 6, 865.
17. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, 1959.
18. Е. Г. Понятовский, А. И. Захаров. — Кристаллография, 1962, 6, 3, 461.
19. М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких элементов (справочник). Изд-во «Металлургия», 1964.
20. Е. М. Савицкий. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1957.
21. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Изд-во «Мир», 1966.
22. C. Herring. — Phys. Rev., 1940, 57, 1169.
23. У. А. Гаррисон. — Сб. «Сверхчистые металлы». Изд-во «Металлургия», 1866, 220.
24. Дж. Займан. Электроны и фононы. ИЛ, 1962.
25. Дж. Е. Канцлер. — Сб. «Сверхчистые металлы». Изд-во «Металлургия», 1966, 153.
26. Н. В. Волкенштейн, В. А. Новоселов, В. Е. Стадцев. — Физика металлов и металловедение, 1966, 22, 2, 157.
27. W. M. Lomer. — Proc. Phys. Soc., 1962, 80, 429; 1964, 84, 327.
28. E. Fawcett, W. Reed. — Phys. Rev., 1964, 134, 723.
29. W. W. Walsh, C. C. Crimes. — Phys. Rev. Letters, 1964, 13, 523.
30. Н. Е. Алексеевский, В. С. Егоров. — ЖЭТФ, 1965, 1, 31.
31. W. M. Lomer. — Proc. Phys. Soc., 1964, 84, 327.
32. D. S. Tan. — Nedere Tijdschi, Naturkunde, 1965, 31, 8, 1275.
33. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, М. И. Бычкова, Л. Ф. Мызенкова. Металловедение сверхпроводящих материалов. М., «Наука», 1969.
34. В. Юм-Розери. Атомная теория для металлургов. М., Металлургиздат, 1955.
35. S. A. Edvard. — Phys. Rev., 1967, 157, 3, 144.
36. Ж. Фридель. Дислокации. Изд-во «Мир», 1967.
37. В. Т. Рид. Дислокации в кристаллах. М., Металлургиздат, 1957.
38. А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. Изд-во «Мир», 1966.
39. У. Д. Лоусон, С. Нильсен. Выращивание монокристаллов. В сб. «Процессы роста и выращивания монокристаллов». ИЛ, 1963.
40. М. Доля. Дефекты в закаленных металлах. М., Атомиздат, 1969, 23.
41. Сб. «Диффузия в металлах с ОЦК-решеткой». Изд-во «Металлургия», 1969.
42. С. Т. Конобеевский. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М., Атомиздат, 1966.
43. А. Я. Крафтмахер. — Физика твердого тела, 1963, 5, 950.
44. Г. Шульц. Дефекты в закаленных металлах. М., Атомиздат, 1969, 58.
45. Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Изв. АН СССР, Металлы, 1965, 2, 84.
46. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Т. В. Тетюева, В. А. Кузьмищев. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 125.
47. С. Т. Конобеевский. — ЖЭТФ, 1943, 13, 200.
48. В. С. Горский. — Phys. Z. Sowjetunion, 1935, 8, 457.
49. С. Амелинкс. Методы прямого наблюдения дислокаций. Изд-во «Мир», 1968.
50. R. M. Emrick. — Phys. Rev., 1961, 122, 1720.
51. Г. Кимура, Р. Маддин. Дефекты в закаленных металлах. М., Атомиздат, 1969, 188.
52. А. Коттрелл. Дислокация и пластическая деформация в кристаллах. М., Металлургиздат, 1958.
53. Ф. Р. Набарро, З. С. Базинский, Д. Б. Холт. Пластичность чистых монокристаллов. Изд-во «Металлургия», 1967.
54. J. S. Hiraehhorn. — J. Less-Common Metals, 1963, 5, 6, 493.
55. Д. Хирш и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Изд-во «Мир», 1968.
56. П. А. Флин. Механизмы упрочнения твердых тел. Изд-во «Металлургия», 1965, 25.
57. E. Orowan. — Sympos. on Internat. Stresses, Institute of Metals, London, 1948, 451.
58. D. Den Hughes, W. D. Robertson. — Acta metallurg., 1960, 8, 156.
59. J. C. Fisher, E. W. Hart, R. H. Pry. — Acta metallurg., 1960, 8, 773.
60. Р. В. Гуард. Механизмы упрочнения твердых тел. Изд-во «Металлургия», 1965, 220.
61. У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов. Изд-во «Мир», 1968.
62. Е. М. Савицкий. — Металлы, 1970, 2, 49.
63. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, Т. В. Тетюева. — Докл. АН СССР, 1970, 195, 2, 329.
64. И. А. Одинг. Теория дислокаций в металлах и ее применение. «Наука», 1959.
65. Е. М. Савицкий. — Сб. «Металловедение». М., «Наука», 1971, 3.
66. S. A. Metz, F. A. Smidt. — Appl. Phys. Lett., 1971, 19, 6, 207.
67. J. R. Peterson, J. A. Fianey, R. D. Baybazz. — J. inorg. nucl. chem., 1971, 33, 3345.

ПРОЦЕССЫ РОСТА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

О существовании естественных кристаллов различных веществ известно уже очень давно. Однако кристаллы металлов в природе встречаются крайне редко. В основном это кристаллы благородных металлов (золото, платина).

Получением искусственных кристаллов начали заниматься в начале XX в. Первоначально эти работы представляли чисто научный интерес и имели целью изучение процессов кристаллизации, строения и свойств кристаллов. Но по мере выявления новых свойств кристаллов выращивание их получило и прикладное значение. Некоторые из них становились важнейшими техническими материалами. Так произошло с полупроводниковыми кристаллами, без которых немыслима современная техника.

Теперь этот процесс происходит и с металлическими монокристаллами по мере более глубокого изучения их структуры и выявления ценных свойств, разработки методов получения, расширения круга исследуемых металлов, проведения опытных работ по испытанию монокристаллов в качестве деталей приборов и конструкций. Первые металлические кристаллы были обнаружены при изучении строения закристаллизовавшихся

слитков. Известен кристалл, найденный учеником основателя металлографии Д. К. Чернова подполковником Берсеневым. Кристалл образовался в усадочной раковине 100-тонного стального слитка и весил 3,45 кг при длине 39 см (рис. 7).

Специальные приемы выращивания металлических монокристаллов начали разрабатываться прежде всего для легкоплавких металлов. В 1917 г. Чохральским был разработан метод получения монокристаллов из расплава с помощью затравки. Таким способом были выращены монокристаллы цинка, кадмия, олова, висмута, также сплавов цинк — кадмий, цинк — олово. Следует упомянуть также работы Таммана, Шубникова, Обреимова. В 1923 г. Тамман получил монокристалл висмута путем кристаллизации расплава в стеклянной трубке, оттянутой на одном конце в капилляр. Метод Бриджмена является дальнейшим развитием работ указанных трех авторов. В 1917 г. Пинч предложил метод получения вольфрамовой проволоки с монокристаллической структурой, основанный на рекристаллизационных процессах. Длительное время он был забыт и сейчас стал вновь возрождаться в связи с потребностями производства. В 1922 г. монокристаллы вольфрама были получены Корефом



Рис. 7. Кристалл Чернова

из газовой фазы путем восстановления галоидных соединений. В 1952 г. Пфани предложил метод зонной плавки, получивший исключительно большое применение в производстве монокристаллов. Дальнейшее развитие этого метода — осуществление зонной плавки с «плавающей» зонной без тигля (Кек и Голей, 1953) — и применение электронно-лучевого нагрева (Колверли и др., 1957) вызвали большой прогресс в области получения монокристаллов тугоплавких металлов. В СССР в начале 60-х годов Е. М. Савицким с сотрудниками были получены монокристаллы практически всех тугоплавких металлов, а также некоторых их сплавов. Примерно в это же время рекристаллизационными методами выращены монокристаллы ряда полиморфных металлов — трансурановых (А. Н. Холден) и редкоземельных (Е. М. Савицкий и сотрудники).

В настоящее время в СССР, США, Англии, Японии монокристаллы тугоплавких и редких металлов получают в промышленном масштабе.

Металлические монокристаллы могут выращиваться из газообразной (паровой), жидкой и твердой фаз. Способ выращивания зависит от агрегатного состояния, из которого осуществляется процесс роста кристалла.

По данным работы [1], к настоящему времени всего насчитывается 124 метода получения монокристаллов. Число их и технический уровень все увеличиваются по мере повышения требований современной техники к качеству монокристаллов (степень чистоты и совершенство кристаллической структуры).

Наиболее полно изучен процесс роста кристаллов из паровой фазы. Механизм роста кристаллов из расплава изучен слабо и преимущественно на легкоплавких металлах. Тем не менее этот метод в силу ряда преимуществ получил наиболее широкое применение в технике. Наряду с литературными данными в настоящем разделе приводятся и экспериментальные данные авторов монографии по механизму роста монокристаллов тугоплавких металлов из жидкой фазы. Получение металлических монокристаллов из твердой фазы рекристаллизационным отжигом пока еще реализуется преимущественно в лабораторном масштабе.

ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Первой стадией роста кристаллов является образование зародышей. При выращивании кристаллов из газовой (паровой) фазы необходимое для роста зародыша пересыщение пара, по термодинамическим расчетам, должно достигать большой величины (50%). При наличии примесных частиц, играющих роль затравки или являющихся местом конденсации атомов из пара, может оказаться достаточным пересыщение в пределах 1—5% [2]. Такой процесс называют гетерогенным зарождением, в отличие от гомогенного, протекающего без участия посторонней фазы [3, 4].

Дальнейший рост кристаллов происходит путем адсорбции атомов на поверхности растущего кристалла. При этом адсорбированные атомы стремятся занять места с максимальным числом ближайших соседей. Заполнение таких мест приводит к образованию плотноупакованной поверхности, и для продолжения роста кристалла необходимо образование двухмерного зародыша на поверхности (рис. 8) [2]. Представление о двухмерном зарождении впервые было введено Гиббсом [5] и развито в работах [4, 6, 7]. Как отмечается в работе [2], для обеспечения заметных скоростей роста пересыщение должно составлять не менее 25—50%. Однако на практике рост кристаллов происходит при довольно низких пересыщениях (около одного или нескольких процентов). Это противоречие было преодолено Франком [8].

В настоящее время представления Франка о механизме роста кристаллов из пара являются общепринятыми. Согласно этим представле-

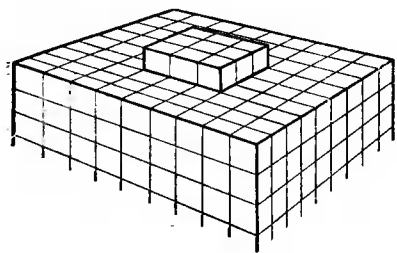


Рис. 8. Образование двумерного зародыша на поверхности кристалла

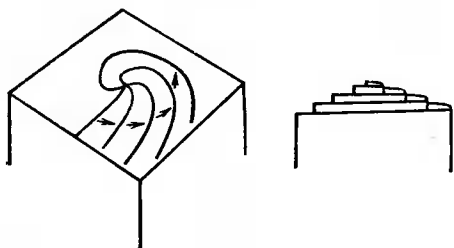
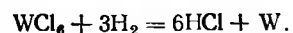


Рис. 9. Образование спирали роста из винтовой дислокации

(Cu_2O) на медной монокристаллической подложке описана в работе [81]. Предложен способ получения монокристаллических пленок соединений Ag_2Al , Au_2Al , Ag_2Se [82]. Способ заключается в пульсирующем нагреве предварительно напыленных на матрицу пленок соответствующих компонентов толщиной 50—100 Å. Взаимная диффузия компонентов активируется в этом случае благодаря температурному градиенту, создаваемому пульсирующим нагревом.

Кристаллы металлов с низкой упругостью пара выращиваются из паровой фазы их соединений с высокой упругостью пара. При этом используется взаимодействие двух веществ в парообразном состоянии на кристаллической поверхности. Таким образом были получены монокристаллы вольфрама, молибдена, ниобия и других тугоплавких металлов. В качестве исходных веществ использовались их галогениды (хлориды или фториды). Сущность метода заключается в следующем. Гексахлорид или гексафторид соответствующего тугоплавкого металла (например, вольфрама) помещается в откаченный баллон и при нагреве переводится в пар. Поток водорода пары гексахлорида вольфрама переносятся к нагретой (примерно до 1000°C) вольфрамовой проволоке, где происходит восстановление по реакции



В результате вольфрам осаждается на проволоке. При подборе соответствующих скоростей охлаждения и использовании монокристаллической затравки растет монокристалл. Ван-Аркель [86] разлагал гексахлорид вольфрама без водорода путем накаливания нити до 1600 — 1700°C [9]. Теория термической диссоциации галогенидов тугоплавких металлов, выбор оптимальных режимов рассматриваются во многих работах [9—15].

Методика приготовления монокристаллов молибдена термической диссоциацией его хлоридов описана в работах [11—13]. При значительном пересыщении газовой фазы удалось получить из галогенидов монокристаллы W и Mo с низкой плотностью дислокаций ($<10^4 \text{ см}^{-2}$ [87]). Совместным восстановлением хлоридов [16, 17] получены сплавы вольфрам — молибден, молибден — ниобий, вольфрам — ниобий, плотность которых приближается к теоретической. Показана возможность получения сверхпроводящего покрытия Nb_3Sn на металлической подложке иодидным методом [18]. Все эти сплавы и соединения получены в поликристаллическом состоянии. Но нет никакой принципиальной трудности выращивать таким же образом и монокристаллы соответствующих сплавов и соединений путем осаждения на монокристаллическую подложку.

ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ РАСПЛАВА

Существующие методы выращивания металлических кристаллов из расплава можно разделить на четыре группы.

1. Образование монокристалла из расплава происходит внутри тигля, постепенно перемещающегося с расплавом из «горячей зоны» печи через холодную диафрагму. Этот метод выращивания металлических кристаллов впервые был использован в работах Таммана [19], Обреимова и Шубникова [20] и развит Бриджменом и Стокбаргером [21, 22].

2. Кристаллизация происходит путем выведения части расплава из тигля с помощью затравки (метод Чохральского). Монокристаллическая затравка погружается неглубоко в расплав и затем медленно вытягивается. Температура затравки несколько ниже температуры расплава, и при вытягивании расплав постепенно кристаллизуется на плоской поверхности затравки. Кристаллографическая ориентировка закристаллизовавшегося расплава соответствует ориентировке затравки.

Методом А. В. Степанова можно непосредственно из расплава получать листы, трубы, панели, прутки и другие изделия сложной формы и большой протяженности [25]. Этим методом были получены профилированные монокристаллы из алюминия, цинка, олова, германия, неорганических солей. Сущность его заключается в том, что на поверхности расплава помещается формообразователь, представляющий собой горизонтальную пластинку с щелью, контур которой соответствует поперечному сечению вытягиваемого изделия. С помощью соответствующей затравки из расплава через щель непрерывно вытягивается изделие заданного профиля.

3. Выращивание металлических и полупроводниковых кристаллов методом зонной плавки, предложенным Пфанном [23] и являющимся в настоящее время наиболее распространенным. Метод состоит в расплавлении зоны (короткого участка) твердого слитка и медленном ее перемещении вдоль слитка в одном направлении. Очистка происходит вследствие различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах, а также за счет испарения легкоплавких и с большой упругостью пара примесей (при вакуумной зонной плавке). Исследованию процесса зонной плавки посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ [2, 23—28], рассматривающих при определенных допущениях влияние различных условий (скорости плавки, числа проходов, газовой среды, размера расплавленной зоны, температурных градиентов и т. д.) на эффективность очистки от примесей и особенности распределения примесей по длине слитка.

4. Рост кристалла происходит (метод Вернейля) путем наплавления на поверхность перемещающейся вниз затравки соответствующего металла в виде порошка. Наплавленный металл приобретает кристаллографическую ориентировку затравки.

Все перечисленные способы выращивания монокристаллов подробно описаны в литературе. Поэтому, не останавливаясь на их изложении, коротко рассмотрим существующие представления о механизме роста металлических кристаллов из жидкой фазы.

Механизм роста из расплава

Механизм роста кристаллов из расплава изучен не так полно, как из пара и раствора, причем рост кристаллов рассматривается как двухстадийный процесс: образование зародыша и дальнейший последовательный его рост. Зарождение кристаллов с термодинамической точки зрения определяется как процесс образования новой фазы, отделенной от остальной системы поверхностью раздела. При температуре кристаллизации T_E свободные энергии жидкой и твердой фаз равны. Переходу из жидкого состояния в твердое соответствует уменьшение свободной энергии системы.

С другой стороны, образование поверхности раздела при возникновении зародыша приводит к некоторому увеличению свободной энергии системы. Зародыш может расти при условии уменьшения суммарной свободной энергии системы. Если допустить, что зародыш имеет сферическую форму, то некоторое критическое значение радиуса, которому соответствует максимальное изменение свободной энергии ($\Delta G_{\text{макс.}}$) [26]

$$r^* = \frac{2\gamma T_E}{L\Delta T},$$

где r^* — критический радиус зародыша; γ — удельная поверхностная энергия; T_E — температура кристаллизации; ΔT — величина переохлаждения; L — скрытая теплота плавления.

Любой зародыш с радиусом больше r^* является центром кристаллизации. Его дальнейший рост сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Зародыш с радиусом меньше r^* имеет тенденцию исчезать. Вывод формулы, определяющей критический радиус зародыша, дается также в работе [29]:

$$r^* = 2M\gamma\rho/R_0T\ln(C/C_\infty),$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность; R_0 — газовая постоянная; C/C_∞ — пересыщение. Если форма зародыша куб, то r^* — радиус шара, вписанного в этот куб. Вероятность (P) того, что очень малый зародыш достигнет критического размера при условии гомогенной кристаллизации, выражается следующим образом:

$$P = Ce^{-\Delta G/k},$$

где k — постоянная Больцмана; C — безразмерная константа. Величина P для малых переохлаждений очень мала. Для гомогенного зарождения кристаллов необходимы очень большие переохлаждения. Практически гомогенной кристаллизации не происходит, так как в расплаве всегда имеются какие-то примеси, играющие роль катализаторов этого процесса. Именно влиянием примесей объясняется тот факт, что степень переохлаждения при кристаллизации существенно зависит от объема расплава. Например, золото, обычно переохлаждающееся на 2—3°, в малых каплях переохлаждается более чем на 100°, платина — на 370° и т. д. Однако не все примеси оказывают каталитическое действие на процесс кристаллизации. Для этого они должны иметь кристаллическую структуру, изоморфную структуре кристаллизующегося металла [26]. После возникновения зародыша скорость его роста определяется скоростью отвода скрытой теплоты кристаллизации от поверхности раздела жидкой и твер-

дой фаз. Формирующаяся при этом структура кристалла определяется условиями роста и прежде всего величиной переохлаждения.

На границе кристалл — расплав могут осуществляться два режима теплопередачи: с положительным температурным градиентом, когда теплоотвод осуществляется только через твердую фазу, и с отрицательным температурным градиентом, когда перенос тепла идет в двух направлениях: к твердому телу и жидкости (рис. 10, а, б). Как правило, в расплаве создается положительный температурный градиент, т. е. температура повышается по мере удаления от поверхности раздела. В этом случае количество тепла, отведенное в твердую фазу от поверхности раздела, рав-

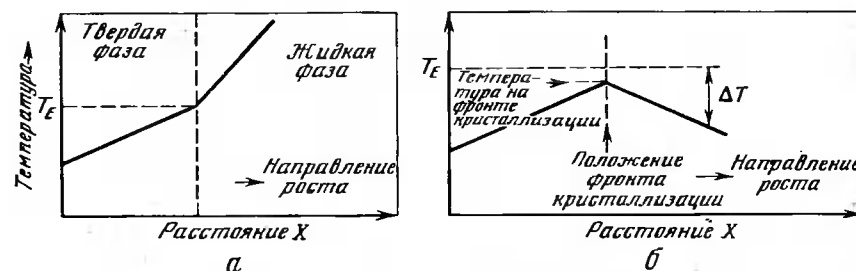


Рис. 10. Рост кристаллов при положительном (а) и отрицательном (б) температурном градиенте жидкости

но суммарному количеству тепла, подведенному к поверхности раздела из жидкости и выделившемуся в виде скрытой теплоты кристаллизации. Уравнение теплопередачи записывается следующим образом [30]:

$$K_s A_s \frac{dT}{dx_s} = K_l A_l \frac{dT}{dx_l} + AL\rho \frac{dx}{dt},$$

где K — теплопроводность; A — поперечное сечение; T — температура; x — координата поверхности раздела, измеренная вдоль оси образца, ρ — плотность металла; L — скрытая теплота кристаллизации. Максимальная скорость роста кристалла определяется скоростью отвода тепла от фронта кристаллизации. При отсутствии переохлаждения, когда температурный градиент жидкой фазы $G_L=0$, максимальная скорость определяется из выражения

$$R_{\text{max}} = \frac{K_s G_s}{L\rho}.$$

Чтобы избежать неоднородного распределения примесей в расплаве, необходимо создавать определенный температурный градиент. Как будет показано, он должен быть тем больше, чем выше уровень содержания примесей. Таким образом, при выращивании кристалла скорость роста должна быть меньше R_{max} .

В чистых металлах возможно только термическое переохлаждение расплава. В сплавах оно может возникать в результате изменения как температуры расплава, так и его состава. Переохлаждение, связанное с изменением состава, называют концентрационным [27]. Так как в металлах всегда есть примеси, то концентрационное переохлаждение в них неизбежно. Оно во многом определяет особенности структуры роста металлических кристаллов. Если $k < 1$ при направленной кристаллизации сплава состава C_0 , первоначально образующаяся твердая фаза имеет состав $C_0 k_0$. Это приводит к возникновению перед фронтом кристаллизации слоя жидкости с концентрацией примеси, более высокой, чем C_0 . В последующих слоях эта концентрация при затвердевании будет возра-

стать, пока при постоянной скорости роста кристалла не установится стационарный режим, при котором количество примеси, скапливающееся перед фронтом кристаллизации, будет равно количеству примеси, диффундирующему в жидкую фазу. Максимальная концентрация примеси в этом случае будет C_0/k_0 (рис. 11, а, б). Скорость отвода примеси в жидкую фазу определяется коэффициентом диффузии при отсутствии перемешивания расплава, процесс накопления примеси — скоростью перемещения фронта кристаллизации (R). Уравнение диффузии для стационарного режима можно записать в виде

$$D \left(\frac{d^2C}{dx^2} \right) + R \left(\frac{dC}{dx} \right) = 0.$$

Найдем граничные условия для уравнения при $x=0$, $C_L=C_0/k_0$ при больших значениях x $C_L=C_0$. Тогда

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{R}{D}x} \right), \quad (1)$$

где C_L — концентрация примеси в расплаве на расстоянии x от фронта кристаллизации; C_0 — исходная концентрация примеси в расплаве; k_0 — коэффициент распределения примеси; R — скорость перемещения фронта кристаллизации; D — коэффициент диффузии примеси в жидкости. Уравнение характеризует распределение примеси в расплаве в области установившегося состояния.

Расплав в любой точке x имеет соответственно равновесную температуру ликвидус, которая дается следующим выражением [30]:

$$T_L = T_0 - mC_L, \quad (2)$$

где T_0 — температура плавления чистого металла; m — угловой коэффициент линии ликвидус (принимается постоянным). Из уравнений (1) и (2) получается

$$T_L = T_0 - mC_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp \left(-\frac{R}{D}x \right) \right].$$

Этим уравнением описывается кривая равновесной температуры ликвидус. Эта температура, определенная для какой-либо точки расплава перед

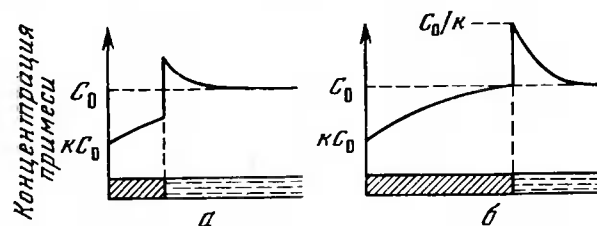


Рис. 11. Распределение примесей у фронта кристаллизации
а — промежуточное;
б — установившееся

фронтом кристаллизации, не является действительной, соответствующей этой точке. Только на фронте кристаллизации температура жидкости при стационарном режиме соответствует ликвидусу

$$T_L = T_0 - \frac{mC_0}{k_0}.$$

В любой другой точке вдоль направления перемещения фронта кристаллизации действительная температура будет равна

$$T = T_L + G_L x,$$

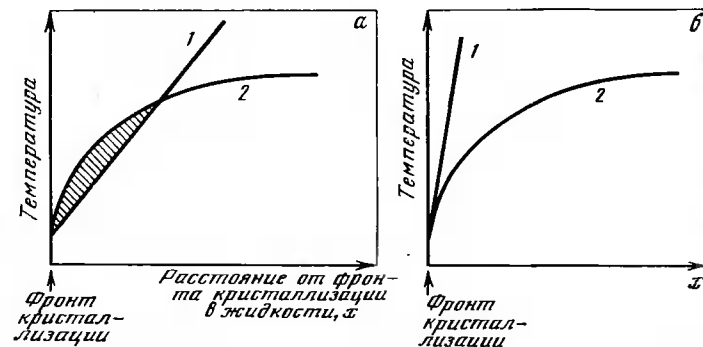


Рис. 12. Образование концентрационного переохлаждения (а) и его устранения при увеличении температурного градиента (б)

1 — температурный градиент расплава; 2 — равновесные температуры (ликвидус)

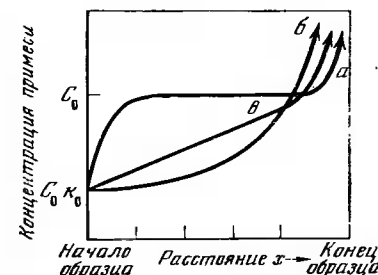
где G_L — температурный градиент в расплаве, а T — действительная температура в точке x , или:

$$T = T_0 - \frac{mC_0}{k_0} + G_L x.$$

При совмещении графика действительной температуры расплава и кривой равновесной температуры ликвидус видно, что температура некоторой части расплава перед фронтом кристаллизации более низкая, чем температура ликвидус, т. е. расплав находится в переохлажденном состоянии (рис. 12, а). Это переохлаждение, связанное с возникновением концентрационного градиента перед фронтом кристаллизации, принято называть концентрационным [27]. Оно может быть ликвидировано, если градиент температуры в расплаве сделать равным или большим, чем градиент температуры ликвидус (рис. 12, б), и наоборот, переохлаждение будет увеличиваться с уменьшением температурного градиента расплава. Рассмотренные положения справедливы и для $k_0 > 1$. При выделении твердой фазы расплав в этом случае вблизи фронта кристаллизации обедняется примесью, что приводит к диффузии примеси к фронту кристаллизации. В работе [26] рассматриваются три возможных случая распределе-

Рис. 13. Распределение примесей вдоль образца, закристаллизовавшегося в различных условиях

а — при переносе жидкости вследствие диффузии;
б — при полном перемешивании жидкости;
в — при частичном перемешивании жидкости вследствие конвекции



ния примеси в слитке в зависимости от условий кристаллизации, которые графически представлены на рис. 13. Первому случаю (а) соответствуют следующие условия.

- 1) перемешивание жидкости осуществляется только за счет диффузии;
- 2) диффузия в твердой фазе отсутствует;
- 3) при затвердевании на фронте кристаллизации поддерживается равновесие;
- 4) k_0 — постоянная величина.

При этом образовавшаяся в начале процесса твердая фаза имеет состав C_0/k_0 и быстро обогащается примесью до состава C_0 . Состав жидкой фазы вблизи фронта кристаллизации изменяется до C_0/k_0 . При кристаллизации последней части образца концентрация примеси резко возрастает. Кривая *б* соответствует случаю полного перемешивания жидкой фазы. Вследствие этого состав следующей порции закристаллизовавшегося металла лишь слегка превышает C_0/k_0 . По мере кристаллизации концентрация примеси в твердой фазе постепенно увеличивается в соответствии с увеличением ее в оставшейся жидкой фазе. Вблизи конца образца содержание примеси в твердой фазе быстро увеличивается. Кривая *б* представляет собой промежуточный случай, когда жидкость перемешивается частично. Следует отметить, что все рассмотренные случаи справедливы для кристаллизации с плоским фронтом. При образовании ячеистой или дендритной структуры концентрационные кривые приближаются к кривой *а*.

Рассмотренные условия, возникающие на фронте кристаллизации (распределение примесей и температуры), определяют особенности структуры поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Основные закономерности роста как для легкоплавких, так и для тугоплавких металлов получены главным образом путем исследования поверхности раздела между жидкой и твердой фазами при росте монокристалла. Механизм присоединения атомов к поверхности раздела исследовался Эльбаумом и Чалмерсом [27], которые показали, что при совпадении поверхности раздела фаз с одной из главных кристаллографических плоскостей наблюдается ступенчатый рост кристалла. Поверхность раздела состоит из серии коротких и длинных ступенек. Рост происходит путем бокового перемещения ступенек (рис. 14). Скорость движения близких одна к другой ступенек будет замедленной из-за разогрева скрытой теплотой кристаллизации. Ступеньки *В* и *С* будут двигаться медленно, а *А* и *Д* — быстрее. В результате образуется ступенька (*В*, *С* и *Д*). Предположение о ступенчатом росте металлических кристаллов было проверено Эльбаумом и Чалмерсом путем изучения топографии поверхности раздела при кристаллизации легкоплавких металлов (свинец, висмут).

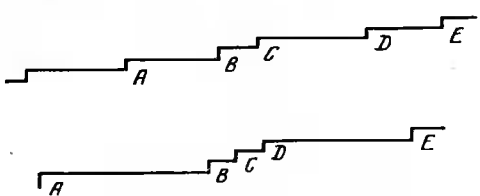


Рис. 14. Образование ступенек роста

По предположению Эльбаума и Чалмерса [31], когда поверхность раздела несколько отклоняется от одной из главных кристаллографических плоскостей, на ней образуются ступеньки высотой, равной диаметру атома (рис. 15). Чем больше это отклонение, тем короче должны быть ступеньки. Вероятность соединения их в более крупные уменьшается. Поэтому наиболее развитые ступеньки роста наблюдаются на плотноупакованных плоскостях.

При исследовании топографии поверхности раздела при росте кристаллов в условиях значительного «концентрационного» переохлаждения рядом авторов была обнаружена ячеистая структура [27]. На поверхности раздела наблюдалась сетка ячеек, центральная часть которых выступала над поверхностью, вдаваясь в расплав. С увеличением концентрационного переохлаждения (повышение содержания примесей, увеличение скорости роста) ячейки превращались в дендриты. Представления о механизме образования ячеистой и дендритной структуры изложены

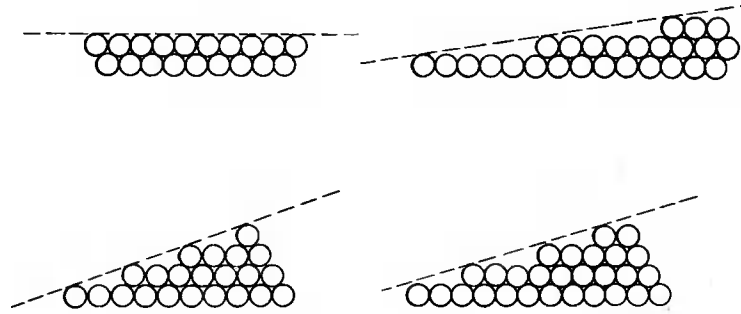


Рис. 15. Схема образования моноатомных ступенек на различных кристаллографических гранях

Пунктиром обозначена поверхность кристалла

в работе [27]. При движении поверхности раздела с конечной скоростью диффузионные процессы в твердой и жидкой фазах не будут успевать привести систему в равновесное состояние. В результате примеси будут накапливаться у поверхности раздела (фронт кристаллизации), что приводит к возникновению концентрационного переохлаждения. На поверхности раздела появляется ряд выступов, врастающих в переохлажденный расплав (рис. 16). Если выступ *В* будет расти с той же скоростью и при той же температуре, что и точка *С* на плоской поверхности, то распределение концентрации от точки *С* в глубь расплава будет таким же, как и от точки *А*. Тогда между *В* и *С* возникает градиент концентрации и примесь будет диффундировать от *В* к *С*. Концентрация в точке *С*, а следовательно, и в точке *А* будет повышаться, а температура ликвидус снижаться. Затвердевание в *В* будет происходить при более высокой температуре, так как вблизи этой точки примесей меньше. Выступ *В* будет продолжать расти с той же скоростью, что и *А*, но при более высокой температуре из-за диффузии примесей в боковом направлении. Температура у основания выступа выше, чем в точке *А*, благодаря чему возникает боковой тепловой поток, обеспечивающий лучший отвод теплоты кристаллизации, которая выделяется в точке *В*. Это приводит к ускорению роста выступа *В* и замедлению — в точке *А*. Рост выступа продолжается до тех пор, пока не выравняется температура у основания выступа и в точке *А*. Таким образом, высота выступа является функцией градиента температуры в расплаве, концентрации примесей вблизи поверхности раздела (последняя определяется скоростью роста) и скорости диффузии примесей в жидком металле. Необходимо отметить преимущественный рост дендритов по определенным кристаллографическим направлениям. Ниже иллюстрируется связь направления дендритного роста с типом кристаллической решетки [32]:

Кристаллическая решетка металла	Направление дендритного роста
Гранецентрированная кубическая	[001]
Объемноцентрированная кубическая	[001]
Плотнупакованная гексагональная	[0001]
Тетрагональная	[110]
Алмазная	[112]

На основании многочисленных экспериментальных данных установлено, что в зависимости от условий роста металлических монокристаллов могут формироваться ступенчатая, ячеистая или дендритная структуры.

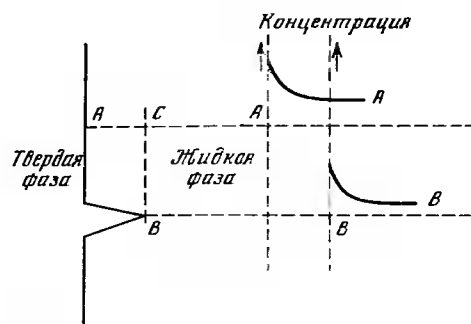


Рис. 16. Распределение примесей в расплаве непосредственно перед поверхностью раздела с выступами

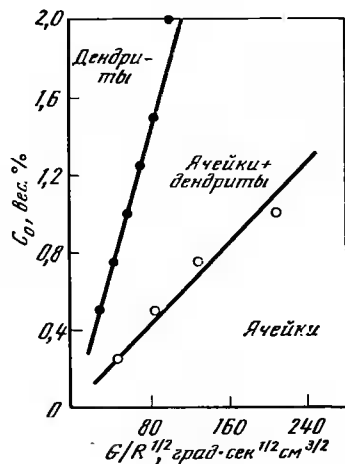


Рис. 17. Влияние условий роста на характер поверхности раздела сплавов свинец—олово

Возможно также сочетание двух структур одновременно, например ячейстой и дендритной. На рис. 17 по данным работы [33] приведены условия роста, определяющие характер поверхности раздела для сплавов свинец—олово.

Механизм роста металлических монокристаллов из расплава исследовался [2, 26—33] в основном на легкоплавких металлах (олово, свинец, медь, висмут, алюминий, цинк и др.).

Механизм роста монокристаллов тугоплавких металлов почти не изучен. По-видимому, принципиально он не должен отличаться от механизма роста легкоплавких металлических монокристаллов. Некоторые особенности может вносить лишь характер взаимодействия тугоплавких металлов с примесями и в первую очередь с примесями внедрения. Содержание примесей внедрения в тугоплавких металлах, особенно группы VIA, превышает предел растворимости, что приводит к образованию второй фазы (неметаллические включения). По термодинамическим расчетам, растворимость углерода в вольфраме и молибдене составляет 10^{-22} и 10^{-23} вес. % соответственно [85].

Нами было исследовано влияние содержания углерода, кристаллографической ориентировки, скорости роста и температурного градиента на структуру роста монокристаллов вольфрама [34]. В результате проведенных экспериментов изучены условия образования ступенчатой и ячейстой структур, предложен примесный механизм образования полосчатой структуры монокристаллов вольфрама.

Выращивание проводилось от затравок в четырех основных кристаллографических направлениях: [111], [110], [112], [100]. Структура роста являлась путем глубокого электролитического травления в 10%-ном водном растворе NaOH при токе 3—4 а.

При выращивании монокристаллов вольфрама с положительным температурным градиентом при интенсивном перемешивании жидкой фазы получали плоский фронт кристаллизации. Высокий температурный градиент жидкой фазы в сочетании с интенсивным перемешиванием расплава исключали концентрационное переохлаждение и тем самым препятствовали образованию выступов на поверхности раздела. Поверхность раздела имеет вид ступенчатых террас. На рис. 18 показаны электронно-микроскопические фотографии поверхности монокристалла вольфрама, перпендикулярной к направлению роста [110]. На ней отчетливо видны

широкие ступеньки роста, которые, в свою очередь, состоят из более мелких ступенек. Размер больших ступенек — 4—5 мк, малых — 1 мк. Ступеньки роста на монокристаллах вольфрама свидетельствуют о том, что слоистый или ступенчатый механизм роста металлических кристаллов, предложенный Эльбаумом и Чалмерсом [27, 31], характерен и для монокристаллов тугоплавких металлов. В данном случае рост кристаллов происходит путем бокового движения ступенек вследствие встраивания атомов в изломы ступенек. Скорость такого движения зависит от скорости теплопередачи через поверхности раздела и от выделения скрытой теплоты кристаллизации при затвердевании. При этом ступеньки, находящиеся близко одна от другой, растут медленнее, чем широко расположенные, из-за разогрева скрытой теплотой кристаллизации.

Наличие на поверхности раздела видимых ступенек, выросших из атомных ступенек, свидетельствует о принципиальной возможности начала роста металлических кристаллов из расплава без помощи дислокаций, в отличие от роста кристаллов из газовой фазы. Однако примеси, температурные и концентрационные флуктуации, тепловое расширение или сжатие кристаллической решетки, дислокации, присутствующие в затравке и прорастающие в кристалл, и другие многочисленные причины приводят к значительной концентрации дислокаций и других дефектов в растущем металлическом кристалле. Средняя плотность дислокаций в выращиваемых нами монокристаллах вольфрама составляла в зависимости от содержания примесей 10^5 — 10^7 см $^{-2}$.

Механизм распределения примесей (микросегрегации) при кристаллизации со ступенчатой поверхностью раздела для случая, когда их содержание значительно меньше предела растворимости, был предложен Тиллером [35, 36].

Нами выращивались монокристаллы вольфрама с содержанием углерода, значительно превышающим предел растворимости в твердой фазе (0,005 и 0,01 %). Такое количество углерода в вольфраме заметно расширяет температурный интервал кристаллизации [37] и вызывает сильную ликвацию. Поэтому при данном уровне содержания примесей наряду с микросегрегацией существует и другой механизм их распределения, с которым связано распределение карбидной фазы в структуре монокристал-

Рис. 18. Ступеньки роста на поверхности монокристалла вольфрама, $\times 5000$



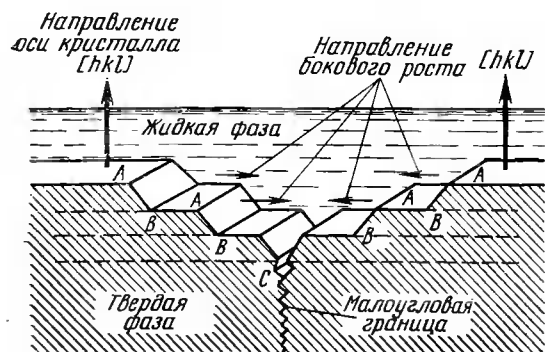


Рис. 19. Образование глубоких канавок в результате обогащения оставшегося расплава примесями

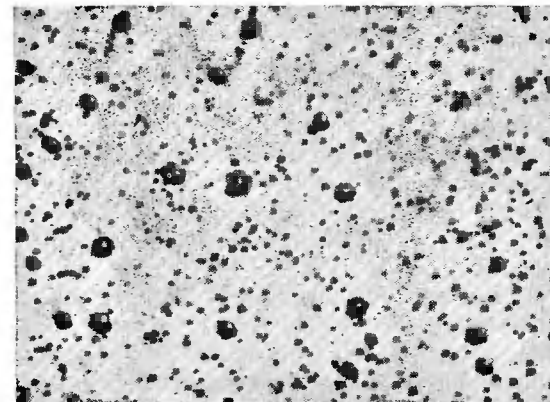


Рис. 21. Скопление дислокаций в субструктуре монокристаллов вольфрама, $\times 500$

ла вольфрама. Диффузии углерода в твердую фазу при данных скоростях выращивания монокристалла вольфрама практически не происходит, а жидкая фаза непрерывно обогащается углеродом по мере продвижения фронта кристаллизации. При боковом росте ступенек температура кристаллизации расплава по мере обогащения его примесью (углеродом) будет непрерывно уменьшаться. В результате образуется форма фронта кристаллизации, показанная на рис. 19. Между растущими одна навстречу другой ступеньками образуется впадина типа C, переходящая в глубокую узкую канавку, которая резко вдаётся в твердую фазу. Наиболее вероятным местом возникновения канавок и выпадения эвтектики являются субграницы, выходящие из затравочного кристалла на поверхность раздела фаз. Таким образом, при выращивании монокристалла вольфрама с примесью (0,005 и 0,01 % углерода) за ступенчатым фронтом кристаллизации тянутся канавки, заполненные незакристаллизовавшимся расплавом. При наличии слегка вогнутой со стороны твердой фазы поверхности раздела канавки должны расходиться от центра по радиусу. В результате кристаллизации на дне канавки сплава эвтектического состава образуется дикарбид вольфрама W_2C . Он располагается вдоль малоугловых граней, возникновение которых обусловлено несовпадением кристаллографических граней склонов канавки и различием кристаллических решеток возникающих фаз.

Описанные процессы, происходящие на поверхности раздела жидкой и твердой фаз, приводят к возникновению полосчатой структуры. После травления монокристаллов вольфрама, выращенных с большим положительным температурным градиентом, наряду с чередующимися светлыми и темными продольными полосами (результат различной травимости

граней) выявлялись четкие линии, расположенные вдоль образца, оказавшиеся, как показали рентгеновские исследования, границами разориентированных областей (полосчатая структура) (рис. 20). Эта структура может рассматриваться как субмакроструктура, т. е. как дефект в макромасштабе. Полосчатая структура состоит из совокупности столбиков приблизительно треугольного сечения, параллельных оси образца. Угол относительного поворота соседних столбиков составлял от нескольких десятков минут до 5° . При увеличении содержания углерода более 0,02 вес. % угол разориентировки столбиков возрастает до $8-10^\circ$, т. е. практически получается поликристаллический вольфрамовый пруток с зернами, вытянутыми вдоль оси слитка. Суммарные углы всех поворотов в одном и противоположном направлениях равны. Направление роста соседних полос параллельно оси роста кристалла, что подтверждается лауэграммами, последовательно снятыми с трех соседних полос монокристаллов путем его поворота в плоскости, перпендикулярной к оси роста.

Металлографическое исследование полосчатой структуры показало присутствие карбидов на границах полос. Замечено, что их форма зависит от скорости выращивания. Если она составляет 2 мм/мин, выделения имеют вид коагулированных частиц, что связано с более длительным временем пребывания при высокой температуре. При выращивании со скоростью 6 мм/мин наблюдается пластинчатая форма включений, так как процессы коагуляции не успевают проходить. Наряду с первичными карбидами, располагающимися вдоль полос, в структуре монокристалла вольфрама имеются беспорядочно расположенные карбиды, выделившиеся из твердого раствора при охлаждении монокристалла. Эти включения вносят дополнительные искажения в кристаллическую решетку, которые снимаются путем образования дислокаций, закрепленных примесями (рис. 21).

Ширина канавки, точнее угол наклона граней A, будет тем больше, чем выше содержание углерода в вольфраме. Увеличение содержания углерода приводит также к увеличению числа полос (столбиков) и уменьшению их ширины из-за роста числа канавок на фронте кристаллизации, заполненных пересыщенным раствором.

Увеличение скорости роста, как и повышение содержания примесей, увеличивает угловую разориентировку полос, что, по-видимому, связано с большим захватом примесей фронтом кристаллизации. Повышение скорости роста (до 6 мм/мин) приводит также к отклонению полос от направления теплоотвода и закручиванию их по винтовой линии.

При малом содержании углерода (менее 0,005 вес. %) и малых скоростях роста (1—1,5 мм/мин) столбчатая структура, как правило, выражена слабо. По-видимому, в этих случаях имеет место только механизм

Рис. 20. Полосчатая структура монокристаллов вольфрама диаметром 38 мм



микросегрегации примесей, предложенный Тиллером [35] для легкоплавких металлов.

При росте монокристалла вольфрама от затравки, у которой отсутствует полосчатая структура, наблюдается инкубационный период в образовании полосчатой структуры, что связано, по-видимому, с накоплением примесей перед фронтом кристаллизации. Полосы возникают не сразу, а на некотором расстоянии от затравки (несколько миллиметров). Причем при малых скоростях роста инкубационный период больше. В этом случае в глубь расплава успевает диффундировать большее количество примесей.

Замечено некоторое различие в образовании полосчатости при выращивании монокристаллов вольфрама с различной ориентацией. Наименьшее число полос, а иногда и отсутствие полос 1-го порядка наблюдается у кристаллов с кристаллографическим или близким к нему направлением роста [110]. Это объясняется особенностями механизма ступенчатого роста кристаллов [31, 32]. Если поверхность раздела ограничена наиболее плотноупакованной плоскостью, то ширина ступеньки (ступеньки дальше отстоят одна от другой) достигает наибольшей величины; и соответственно ширина полос также будет больше.

С особенностями механизма ступенчатого роста можно связать и влияние кристаллографической ориентировки роста на продолжительность инкубационного периода. Наиболее быстрый рост ступенек наблюдается на плотноупакованной плоскости, где расстояние между ступеньками больше. При выращивании монокристаллов вольфрама в направлении [110] наблюдается наибольшая продолжительность инкубационного периода образования полосчатой структуры. Благодаря быстрому боковому росту ступенек на фронте кристаллизации, параллельном плоскости (110), примеси захватываются твердой фазой и не успевают скапливаться в достаточном количестве в канавках перед растущими гранями ступенек. Поэтому для достижения концентрации примесей в канавках, близкой к эвтектической, необходимо большее время.

Наряду с предложенным нами механизмом образования полосчатой (столбчатой) структуры имеются и другие, уже описанные в литературе [38—47] на основе изучения процессов кристаллизации легкоплавких металлов, приводящие к возникновению различного рода дефектов структуры формирующихся кристаллов, например вакансионный [38—40]. Сущность его сводится к тому, что за движущимся фронтом кристаллизации из вакансий образуются дислокации, которые затем группируются в строи, образуя полосчатую структуру. По-видимому, такой механизм справедлив для образования полосчатой структуры 2-го и более высоких порядков с меньшей угловой разориентировкой полос и меньшим содержанием примесей на их границах (ниже предела растворимости в твердой фазе). Строи дислокаций можно отождествлять с полигонизационными границами. Так что образование полосчатой структуры 2-го и более высоких порядков можно назвать полигонизацией при росте. Надо отметить, что при росте кристаллов одновременно могут действовать и другие механизмы образования дислокаций: прораствание дислокаций из затравки, образование дислокаций за счет примесей.

В основе различных теорий примесного происхождения дислокаций при росте кристаллов лежит предположение, что локальный захват примесей приводит к изменению параметров кристаллической решетки и ее искажению. Как следствие этого возникают напряженные области и дислокации. Многочисленные эксперименты с легкоплавкими и тугоплавкими металлическими кристаллами позволяют надежно установить прямую связь между концентрацией примесей и плотностью дислокаций в кристалле. Механизм микроликвации примесей на плоских и ячеистых поверхностях раздела, приводящий к возникновению линейных дислока-

ций, был рассмотрен Тиллером [35]. Сущность его сводится к тому, что дислокации возникают в результате локального изменения параметра решетки при микроликвации примеси на поверхности раздела. При слоистом росте образуется тонкий слой с повышенной концентрацией примесей и соответственно отличным от других слоев параметром решетки. Снятие возникающих при этом напряжений происходит благодаря образованию краевых дислокаций. Но независимо от действующих механизмов образования дислокаций, по-видимому, надо признать справедливым предположение о происходящем при росте кристаллов из расплава процессе полигонизации дислокаций, образующихся за движущимся фронтом кристаллизации. Этот процесс может идти при любой топографии фронта кристаллизации (как при ступенчатом — плоском, так при ячеистом росте).

При выращивании кристаллов вольфрама со сравнительно небольшим положительным градиентом 20 град/мм и скоростями от 2 до 6 мм/мин на фронте кристаллизации было обнаружено образование ячеистой структуры, что является, согласно существующим представлениям, результатом концентрационного переохлаждения расплава. Вблизи фронта кристаллизации при небольшом температурном градиенте истинная температура расплава, обогащенного примесями, ниже равновесной температуры ликвидус. В этих условиях на фронте кристаллизации появляется ряд выступов, врастающих в переохлажденный расплав, стремящихся ликвидировать переохлаждение. Параллельно фронту кристаллизации возникают диффузионные потоки примесей, которые отводятся от выступов к границам. Ячеистая структура монокристаллов вольфрама состоит из небольших выступов гексагональной формы размером 10—18 мк (см. гл. III). Границы ячеек обогащены примесями, что приводит к возникновению большой плотности дислокаций (10^8 см^{-2}) на границах ячеек. Плотность дислокаций в пределах каждой ячейки на несколько порядков ниже. Рассмотренную структуру монокристаллов вольфрама можно отнести к ячеистой структуре 1-го порядка. Электронномикроскопические исследования на просвет, приведенные в работе [48], показали наличие ячеистой структуры более высокого порядка в виде крестов размером 0,2—0,7 мк . Для каждой ячейки наблюдается ступенчатый характер роста. Считается, что при концентрационном переохлаждении расплава ячеистая поверхность раздела превращается в дендритную в момент начала роста боковых ветвей. Обнаружение ячеек в форме крестов позволяет сделать предположение о том, что в условиях, благоприятствующих образованию ячеистой структуры (при сравнительно невысоком концентрационном переохлаждении) возможен рост микродендритов вследствие концентрационных флуктуаций в расплаве перед фронтом кристаллизации. Из таких микродендритов, или ячеек, в форме крестов формируются более крупные ячейки, видимые в световом микроскопе. Плотность ямок травления в монокристаллах вольфрама с ячеистой структурой составляет 10^5 — $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Перейдем к рассмотрению методики и аппаратуры для выращивания монокристаллов тугоплавких металлов из жидкой фазы, а также к особенностям роста, свойственным каждому способу. Применительно к тугоплавким металлам развитие получили зонная плавка, а также способы Чохральского (вытягивание из расплава) и Вернейля (наплавление на затравку). Остальные способы оказались неприменимыми для тугоплавких металлов из-за отсутствия тугоплавкого материала для тиглей, инертного по отношению к расплавленным металлам.

Метод зонной плавки

Как известно, важнейшей характеристикой процесса очистки является коэффициент распределения k , представляющий собой отношение концентрации примесей в твердой и жидкой фазах: $k = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{Ж}}$. Коэффициент распределения может быть определен по диаграмме состояния. Так как зонная плавка применяется к почти чистым металлам, интерес

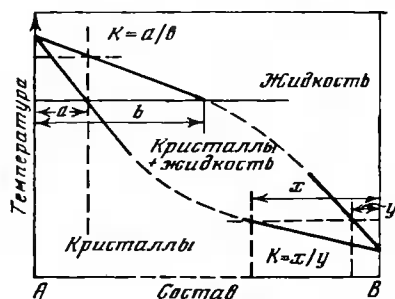


Рис. 22. Участки диаграммы состояния бинарной системы

представляет рассмотрение крайних участков диаграммы состояния. На рис. 22 показаны типичные такие участки, где линии ликвидуса и солидуса могут быть представлены прямыми линиями. Если примеси повышают температуру плавления, то $k > 1$, если понижают, — $k < 1$. Значения k обычно изменяются от 10^{-3} до 10. К сожалению, мало опубликовано диаграмм состояния, в которых линии ликвидуса и солидуса были бы определены достаточно точно в области очень малых концентраций. Для определения значения k в области малых концентраций Пфанн предлагает экстраполировать кривую зависимости k от концентрации примеси к нулевой концентрации; был предложен также экспериментальный метод определения k . Для грубой оценки этой величины пользуются термодинамическими расчетами [49]. Примеси с $k < 1$ («прямые» примеси) концентрируются в расплаве и при зонной плавке уносятся зоной в ту часть образца, которая кристаллизуется последней. При движении жидкая зона на фронте плавления непрерывно пополняется веществом исходного материала. Поэтому состав ее меняется не так резко, как должно быть при нормальной кристаллизации. При достижении зоной конца слитка она кристаллизуется по закону нормальной кристаллизации, что приводит к резкому возрастанию содержания примеси в конце слитка. Примеси с $k > 1$ («обратные» примеси) перемещаются в направлении, противоположном движению зоны, обогащая твердую фазу. Очистка

от обратных примесей протекает с меньшей эффективностью. Распределение примесей по длине слитка в зависимости от величины коэффициента распределения схематично выражено графиком на рис. 23, А [50]. Дополнительным проходом соответствует более глубокий начальный участок кривой; они повышают конечный и сокращают длину горизонтального участка (рис. 23, Б). Кривые распределения могут быть определены экспериментально или вычислены теоретически по методу, предложенному Пфанном [23]. При наличии интенсивного перемешивания распределение примесей вдоль образца может быть выражено уравнением

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - k_0) e^{-k_0 x/l},$$

где C — концентрация примеси в твердой фазе в точке x ; C_0 — исходная концентрация примеси; x — расстояние от начала образца; l — длина зоны. Эффективность процесса зонной очистки зависит также от скорости перемещения зоны. При очень малой скорости благодаря диффузии в твердо-жидком состоянии в идеальном случае может быть достигнуто

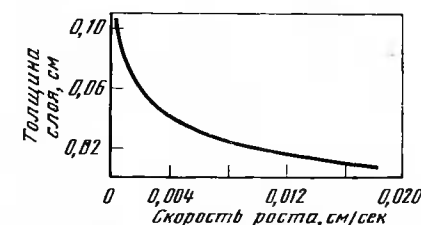


Рис. 24. Толщина обогащенного слоя в зависимости от скорости роста

равновесие. Чтобы осуществлялась очистка от примесей, скорость кристаллизации должна быть значительно больше скорости диффузии в твердом состоянии. Вместе с тем скорость движения расплавленной зоны должна быть достаточно малой, чтобы атомы примеси, выделяющиеся на фронте кристаллизации, успевали отводиться в расплав путем диффузии, конвекции и механического перемешивания. Зависимость толщины обогащенного примесью слоя от скорости кристаллизации показана на рис. 24. С образованием такого слоя связано концентрационное переохлаждение. Ширина зоны также оказывает большое влияние на эффективность очистки. Узкая нарастающая зона с резко выраженной границей между жидкой и твердой фазами обеспечивает лучший результат очистки. Ширина зоны определяется как фокусировкой тепловой энергии, так и физическими свойствами очищаемого материала, от которых зависит концентрирование тепловой энергии (температура плавления, теплоемкость, теплопроводность и т. д.). Узкую расплавленную зону легче создать в металле с высокой температурой плавления и низкой теплопроводностью. В этом отношении метод зонной плавки удобен для очистки и получения монокристаллов тугоплавких металлов. Чтобы избежать взаимодействия высокорективных веществ (в том числе тугоплавких металлов) с материалом тигля, используется метод вертикальной бестигельной зонной плавки; расплавленная зона при этом удерживается силами поверхностного натяжения и может перемещаться как вверх, так и вниз по слитку. Иногда применяется так называемое магнитное подвешивание зоны. Вдоль горизонтально закрепленного образца пропускается постоянный ток; в месте плавления зоны перпендикулярно к образцу накладывается магнитное поле такой напряженности, чтобы возникающая подъемная сила в точности уравновешивала силу тяжести расплавленной зоны [51]. Нагрев для создания расплавленных зон может проводиться различными способами: нагревателями электросопротивления, токами высокой частоты, пламенем жидкого или газообразного топ-

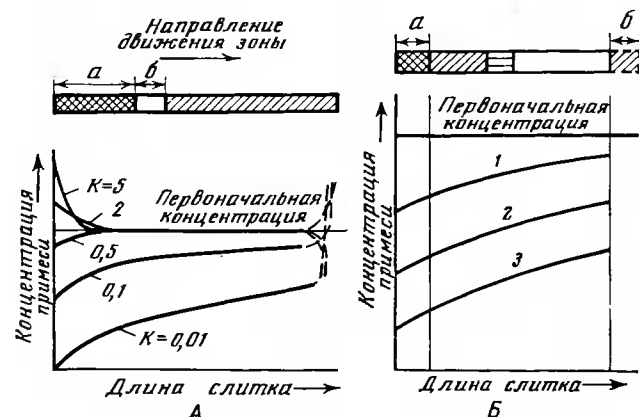


Рис. 23. Распределение примесей вдоль слитка, подвергнутого зонной плавке

А — в зависимости от величины коэффициента распределения:
а — перекристаллизованная часть слитка;
б — расплавленная зона
Б — в зависимости от числа проходов при зонной перекристаллизации:
а — начальный участок, равный длине зоны;
б — конечный участок, подлежащий удалению;
1 — первый проход; 2 — второй, 3 — третий

лива, электрическим разрядом (дуга, бомбардировка электронами), излучением (фокусировка излучения ламп накаливания или солнечной энергии). При зонной плавке тугоплавких металлов наибольшее применение получил электронно-лучевой нагрев, обеспечивающий высокие температуры и позволяющий легко управлять процессом. В литературе имеются сообщения о попытках применения индукционного нагрева для зонной плавки некоторых тугоплавких металлов, в частности молибдена [52]. Однако этот способ имеет ряд недостатков. Это более низкие температуры нагрева по сравнению с электронной пушкой, а также замыкание витков индуктора при испарении металла и примесей. На рис. 25 показана схема зонной плавки электронной бомбардировкой и общий вид установки для вакуумной электронно-лучевой рафинировки тугоплавких металлов, разработанной в лаборатории тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ АН СССР.

Плавление узкой зоны металла осуществляется электронной бомбардировкой образца, служащего анодом. На водоохлаждаемой плите установлена стойка, на которой образец закрепляется в молибденовых зажимах с танталовыми пружинами, дающими возможность образцу свободно удлиняться при нагреве. Кольцевой катод из вольфрамовой проволоки закреплен в стальных держателях, к которым с помощью гибких шнуров подводится ток для нагрева катода. Кронштейн с держателями вертикально перемещается по ходовому винту. Фокусировка электронов, эмитирующих с катода, осуществляется специальными молибденовыми пластинами.

В целях повышения стабильности работы катодного узла и защиты образца от загрязнения в последние годы разработаны различные конструкции катодных узлов, обеспечивающих фокусировку электронного пучка таким образом, чтобы исключить взаимное загрязнение спирали — источника электронов — и образца, подвергаемого зонной рафинировке. Скорость перемещения катода регулируется изменением числа оборотов электродвигателя.

Схема электропитания установки обеспечивает плавную регулировку температуры плавки и устраняет неожиданные перегрузки по току. Предусматривается система стабилизации параметров зонной плавки [53].

Был предложен также и другой метод зонной плавки [54], в котором три пушки (или более), симметрично расположенные в горизонтальной

Рис. 25. Общий вид установки для выращивания монокристаллов тугоплавких металлов и схема электронно-лучевой зонной плавки

1 — цилиндрический образец; 2 — электроны, движение которых ускоряется вследствие электростатического поля между катодом и образцом; 3 — расплавленная зона; 4 — катод

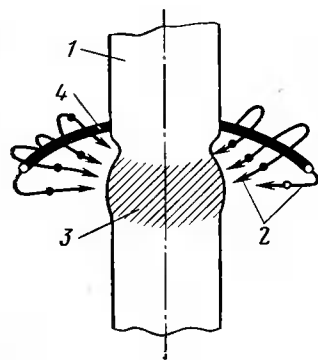
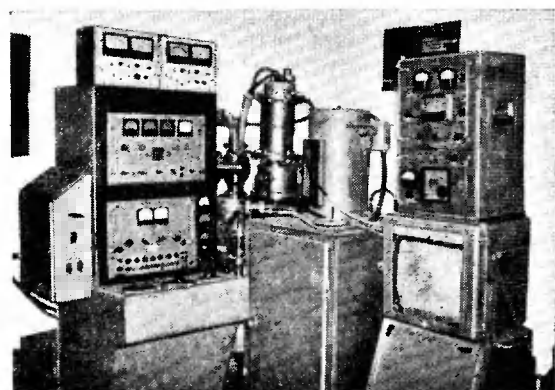
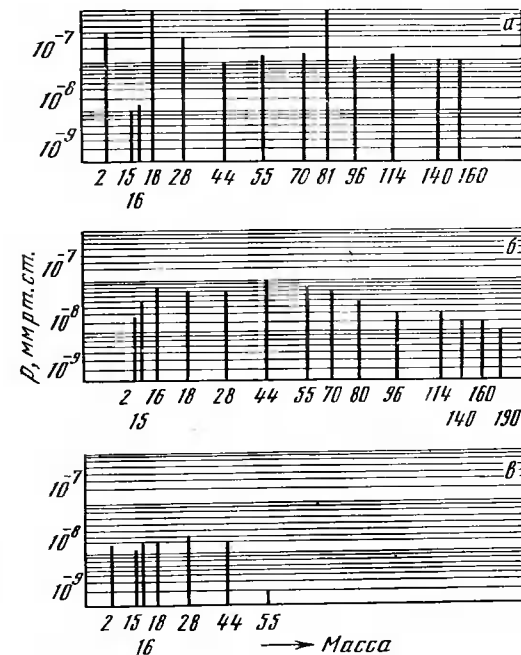


Рис. 26. Состав газов в вакуумной системе

а — при работе паромасляного насоса без азотной ловушки;
б — то же, с азотной ловушкой;
в — при работе гетероинного насоса



плоскости вокруг переплавляемого стержня, создают узкую расплавленную зону. Пушки закреплены стационарно, а стержень совершает одновременно поступательное движение по вертикали и вращательное вокруг своей оси. Такая система обеспечивает полную защиту очищаемого металла от загрязнения материалом катода, а также более тонкую фокусировку электронного пучка. Вакуумная система установки обычно состоит из форвакуумного и диффузионного насосов и ловушки с жидким азотом или цеолитом. Важное значение имеет контрольный прогрев стенок рабочей камеры для их дегазации. Такая система откачки обеспечивает вакуум до 10^{-6} мм рт. ст.

Существенным недостатком применения паромасляных насосов является загрязнение очищаемого металла углеродом вследствие частичного попадания в рабочую камеру паров масел и продуктов их крекинга, что снижает эффект очистки. Применение азотной ловушки, как показали опыты авторов, в значительной степени защищает очищаемый металл от науглероживания. Однако для наиболее радикального решения вопроса необходимо применение безмасляных систем откачки (сорбционные, электроразрядные, гетероинные насосы и т. д.). При этом установка должна быть полностью выполнена на металлических прокладках и жидкометаллических (индий) затворах. Установка электронно-лучевой зонной плавки, представленная на рис. 25, имеет систему откачки, включающую цеолитовые сорбционные насосы с азотным охлаждением и гетероинный насос. На рис. 26 представлены результаты масс-спектрометрического анализа состава остаточных газов в вакуумных системах при различных способах откачки [55]. В случае откачки паромасляными насосами наблюдается большое количество тяжелых масс (54—200), различающихся примерно на атомный вес углерода, что указывает на наличие в газовой среде большого количества углеродсодержащих соединений и продуктов крекинга масла на раскаленной металлической поверхности. Присутствие тяжелых масс резко сокращается при откачке гетероинными или сорбционными насосами.

В лаборатории тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ АН СССР методом зонной электронно-лучевой плавки были получены моно-

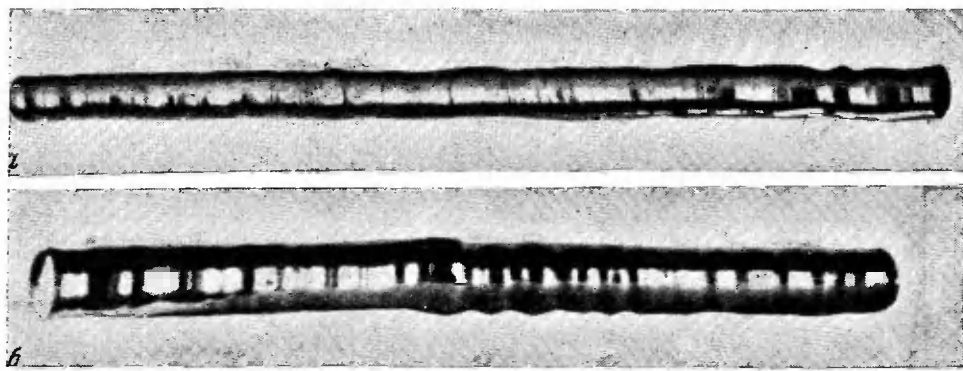


Рис. 27. Монокристаллы вольфрама диаметром 10 мм (а) и молибдена диаметром 16 мм (б)

кристаллы почти всех тугоплавких металлов — ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, титана, циркония, рутения, рения [55а]. Как показали исследования авторов, эффект очистки и совершенство получаемых монокристаллов существенно зависят не только от условий плавки, но и от чистоты исходной заготовки. Поэтому для получения монокристаллов тугоплавких металлов использовали металл, подвергнутый предварительной очистке (вакуумный переплав, вакуумная дистилляция и т. д.).

При вертикальной бестигельной зонной плавке отношение поверхностного натяжения к плотности расплава должно быть не менее 100:1 [56], поскольку «плавающая» зона удерживается от растекания силами поверхностного натяжения. Максимальный диаметр получаемых этим методом монокристаллических стержней составляет, например, для молибдена 20—25 мм, а для вольфрама 15—20 мм при длине 200—300 мм. На рис. 27 показаны монокристаллы вольфрама (диаметр 10 мм) и молибдена (диаметр 16 мм), полученные бестигельной зонной плавкой электронным пучком. Устойчивая расплавленная зона характеризуется вертикальными линиями у фронта кристаллизации (рис. 28) [57]. Для

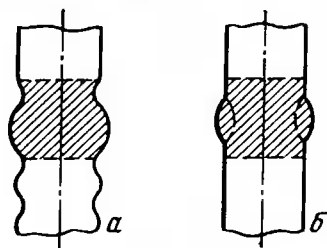


Рис. 28. Вертикальная зонная плавка (направление движения зоны снизу вверх)

а — неустойчивая зона (имеется опасность обрыва вблизи фронта кристаллизации),
б — устойчивая зона

дальнейшего увеличения диаметра получаемых этим методом монокристаллов необходимо разработать ряд дополнительных приемов. По-видимому, перспективным может быть удерживание расплавленной зоны с помощью магнитного поля (создание «магнитного подпора»). Заслуживает внимания метод зонной плавки «в клетке», осуществленный пока только на титане с индукционным источником нагрева [58]. Образец, подвергаемый очистке, изготавливают с выступающими ребрами. Ребра, сильнее рассеивающие тепло, становятся твердыми, в то время как сердцевина образца расплавлена. Получается своеобразная оболочка, внутри которой удерживается расплавленная зона. В последнее время

используется также способ последовательного наплавления слоев на монокристаллический стержень [59].

При получении монокристаллов тугоплавких металлов методом зонной плавки электронной бомбардировкой наряду с эффектом зонной очистки исключительно большое влияние на степень очистки оказывают так называемые вторичные процессы. К ним относятся преимущественно газоотделение и испарение примесей с высокой упругостью пара.

Примеси внедрения, особенно сильно влияющие на свойства тугоплавких металлов, удаляются путем дегазации. Многие металлические примеси, сопутствующие вольфраму, молибдену и другим тугоплавким металлам, характеризуются высокой упругостью пара, и очистка от них в значительной степени осуществляется также путем испарения. Очистка от углерода происходит в основном вследствие дегазации (выделение CO , CO_2 и CH_4). При вертикальной бестигельной зонной плавке очистка от примесей может идти в известной степени за счет флотационного или гравитационного эффектов.

Эффективность очистки при зонной плавке может быть повышена при приложении к образцу электрического поля [60]. В экспериментах был использован постоянный ток плотностью 500 и 1000 а/см^2 прямой и обратной полярности при напряженности электрического поля 0,125 и 0,250 в/см [60]. Эффективное влияние на степень очистки оказывает антипараллельное поле. По-видимому, это связано с электролизом примесей в расплаве. Увеличение интенсивности очистки в процессе зонной плавки при наложении электрического поля наблюдалось на монокристаллах вольфрама [61], редкоземельных металлах [62, 63] и др.

Как отмечалось, ширина зоны зависит от ряда физических свойств очищаемого металла: тугоплавкости, теплопроводности, скрытой теплоты плавления, выделяющейся на фронте кристаллизации и поглощаемой на фронте плавления. Кроме того, на нее в известной мере влияет концентрация примесей, изменяющих температуру плавления металла, а также концентрация тепла в области расплавленной зоны, что связано с поперечным сечением заготовки. При очистке тугоплавких металлов ширина плавающей зоны обычно не превышает диаметра прутка. Хейванг [64] вывел количественную связь между длиной зоны и радиусом стержня, поверхностным натяжением и плотностью жидкости.

Итак, качество получаемых монокристаллов тугоплавких металлов (степень чистоты, совершенство структуры) во многом определяется чистотой исходных заготовок, особенно по примесям внедрения. Поэтому для получения монокристаллов вольфрама используются металло-керамические прутки вакуумной сварки или прутки, полученные из вакуумплавленного вольфрама, а для молибдена — прутки молибдена дуговой вакуумной плавки [61]. Начальный вакуум не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Общее количество проходов зоной плавления должно быть не менее двух. В табл. 2 приведен электрический режим зонной плавки вольфрама и молибдена.

После окончания выращивания монокристалла вольфрама или молибдена проводится его охлаждение в вакууме. При этом в монокристаллах возникают внутренние напряжения, для уменьшения которых необходимо переплавлять («срезать») верхний конец прутка при последнем проходе или применять подогрев током для уменьшения скорости охлаждения.

Повышение мощности электропитания при зонной плавке и использование дополнительного нагрева рафинируемого образца позволили выращивать монокристаллы больших диаметров. Кроме того, наложение постоянного электрического поля способствует лучшему перемещению жидкой зоны и повышению эффекта зонной очистки вследствие большего приближения коэффициента распределения к равновесному.

Таблица 2
Электрический режим зонной плавки вольфрама и молибдена

Материал	Диаметр, мм		Число проходов	Напряжение, в		Сила тока, а	
	заготовки	катода		накала катода	разгоняющее	накала катода	разгоняющая
Молибден	12—15	24—27	2—3	4,5—8,0	4500—8000	50—80	0,7—1,0
Вольфрам	8—10	20—22	2—3	4,5—8,0	7000—10000	60—90	0,8—1,5

Скорость перемещения расплавленной зоны, как и при получении монокристаллов меньших диаметров, составляет 0,5—3,0 мм/мин.

При работе на установках электронно-лучевой зонной плавки должны приниматься меры по защите персонала от рентгеновского облучения и световой радиации.

В ряде случаев необходимо получать монокристаллы с одинаковой заданной ориентировкой. Это достигается применением затравки [65]. Если есть затравка с необходимой ориентацией, выращивание монокристаллов с этой же ориентировкой — довольно простая операция. Затравка строго вертикально закрепляется в нижнем зажиме установки, заготовка также строго вертикально и на одной оси с затравкой закрепляется в верхнем зажиме. Между затравкой и заготовкой оставляется небольшой зазор (до 1 мм). Затем в месте стыка производится одно-

временное расплавление равных частей затравки и заготовки, и после сплавления начинается продвижение зоны в сторону заготовки. По принципу ориентационного соответствия растущий монокристалл приобретает кристаллографическую ориентировку затравки. После получения монокристалла затравка отрезается и может быть использована для выращивания следующих монокристаллов. Отклонение ориентировки выращенного кристалла от ориентировки затравки обычно не превышает 2°.

При отсутствии затравки с необходимой ориентировкой поступают следующим образом. Из кристаллов, полученных с произвольной ориентировкой, выбирается кристалл правильной геометрической формы с наименьшим отклонением от необходимой ориентировки. Повторно при строгом вертикальном закреплении кристалла в рентгеновской камере снимается лауэграмма; по ней строится стереографическая проекция кристалла. Из этой проекции находят необходимые углы поворота для вывода нужного кристаллографического направления в вертикальное положение. Поворотом лимба вокруг оси кристалла и по одной из дужек камеры кристалл выводится в положение, при котором необ-

ходимое направление занимает вертикальное положение. Если последующая съемка подтверждает правильность операции поворотов, то на кристалле делается отметка (чтобы потом знать плоскости угла наклона) или устанавливается индикатор в виде небольшой плоской линейки (соответственно параллельно плоскости пленки или перпендикулярно к ней) и записывается угол наклона. Затем кристалл снимается с камеры и закрепляется в держателе затравки (рис. 29) так, чтобы плоскость наклона ножки держателя совпадала с плоскостью наклона затравки. После поворота ножки держателя на известный угол наклона держатель устанавливается в нижний зажим, к затравке с зазором около 1 мм подводится исходная заготовка и начинается перемещение зоны. Отклонение получаемой ориентировки при таком способе в основном зависит от точности закрепления затравки в держателе и установки последнего в зажиме. При тщательном выполнении всех операций с помощью простейших приспособлений можно отклонение получаемой ориентировки от заданной довести до 2—3°.

Метод Чохральского

Метод вытягивания монокристаллов с затравкой из расплава (метод Чохральского) в послевоенные годы получил промышленное применение для выращивания крупных монокристаллов германия, кремния (диаметром до 80 мм) и полупроводниковых соединений различного состава для полупроводниковых триодов, транзисторов и конденсаторов [66]. Сущность этого метода уже упоминалась. При отсутствии монокристаллической затравки используют поликристаллическую, которую погружают в расплав и вытягивают, несколько повышая при этом температуру расплава до образования шейки. Затем температуру расплава вновь снижают до прежнего уровня.

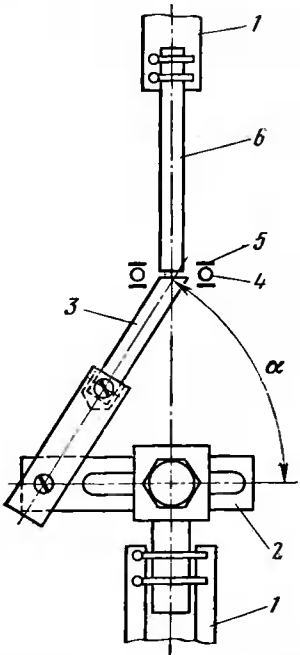


Рис. 29. Держатель затравки и исходной заготовки в электронно-лучевой установке
1 — верхний и нижний зажимы; 2 — держатель затравки; 3 — затравка; 4 — катод; 5 — фокусирующие пластины; 6 — заготовка

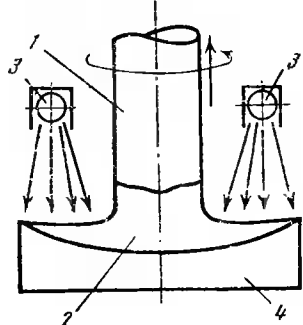


Рис. 30. Схема вытягивания монокристаллов тугоплавкого металла по методу Чохральского с применением электронно-лучевого нагрева
1 — затравка; 2 — расплав; 3 — источник нагрева; 4 — исходный слиток

Для получения монокристаллических затравок Чохральским был предложен способ вытягивания расплава в капиллярную трубку, в которой расплав кристаллизуется в виде монокристалла [67]. Вытягивание кристаллов, как правило, производится в вакууме или инертной атмосфере. Метод Чохральского дает возможность получать монокристаллы не только больших размеров, но и заданной геометрической формы. Очистка и распределение примесей при использовании этого метода подчиняются, как известно, законам нормальной кристаллизации. Применительно к тугоплавким металлам метод Чохральского только начинает разрабатываться [70]. Главной трудностью здесь является отсутствие химически стойкого материала для изготовления тигля, в котором можно было бы удерживать длительное время без загрязнения химически активные тугоплавкие металлы. Поэтому плавка ведется в автотигле. Нагреваемый

металл является анодом. Исходный материал в виде слитка помещается на молибденовый поддон, имеющий вращательное и возвратно-поступательное перемещение. Поддон находится в водоохлаждаемой медной ложнице [71]. Применение в качестве источника нагрева направленного электронного пучка позволяет расплавлять только определенные участки металла, при этом расплав не контактирует с материалом тигля. Направленный электронный пучок формируется с помощью электромагнитной системы, которая дает возможность получить сходящийся пучок электронов, образующий зону нагрева. Кольцевой нагрев расплавляемого металла позволяет вытягивать кристаллы с помощью затравки из жидкой ванны [71]. При этом края слитка остаются твердыми. Принципиальная схема вытягивания монокристалла тугоплавкого материала по методу Чохральского с применением электронного нагрева представлена на рис. 30 [71].

Методом Чохральского с применением электронного нагрева были выращены монокристаллы молибдена и ниобия. Очистка от примесей тугоплавких металлов, как и в методе зонной электронно-лучевой плавки, происходит главным образом за счет дегазации и испарения. Диаметр выращиваемых кристаллов определяется мощностью и диаметром электронного пучка, которые регулируются магнитными линзами.

Дальнейшее развитие этого метода должно идти также в направлении получения монокристаллических труб, пластин и других профилей из тугоплавких металлов и сплавов, что представляет несомненный интерес для современной техники.

Выращивание крупных монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменного нагрева

Несмотря на многие преимущества электронно-лучевой зонной плавки, этот метод не обеспечивает получения крупных монокристаллов тугоплавких металлов. Диаметр получаемых монокристаллических прутков ограничивается силами поверхностного натяжения, удерживающими от растекания жидкую зону.

Разработанный недавно метод Чохральского с применением электронно-лучевого нагрева является громоздким, требует сложной аппаратуры и дальнейшего усовершенствования. Кроме упомянутых есть еще метод Вернейля — высачивание расплавленного металла на затравку с применением высокочастотного плазменного нагрева (рис. 31) [75]. Однако этот метод обеспечивает получение температуры до $2500\text{--}2800^\circ\text{C}$, что недостаточно для таких металлов, как вольфрам, рений, тантал, и их сплавов. Нами был разработан метод выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменно-дугового нагрева [88]. При помощи дуговых плазмотронов газ нагревается до $10\,000\text{--}30\,000^\circ\text{C}$, проходя через электрическую дугу с высокой концентрацией мощности. Физико-химические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме, освещены в работе [72]. Простота конструкции плазмотронов, широкий диапазон рабочих характеристик, возможность большой концентрации тепловой энергии обеспечивают широкое применение их в технике и в том числе — в металлургии [73].

Во всех описанных случаях очистка от примесей происходила за счет различной растворимости их в жидкой и твердой фазах и в большей степени путем испарения в вакууме легколетучих примесей. Наличие паромасляных насосов в системе откачки установок явилось постоянным источником загрязнения вольфрама и молибдена углеродом в результате попадания в рабочую камеру паров масел и продуктов их крекинга, что

значительно снижало эффект очистки. Правда, применение азотной ловушки в значительной мере защищает металл от науглероживания. Еще более эффективным средством оказалось применение безмасляных средств откачки (сорбционные, электроразрядные, гетероионные насосы и т. д.). Однако все эти меры только защищают металл от науглероживания, но не обеспечивают очистки от углерода. Поэтому при разработке нового метода наряду с задачей получения крупных монокристаллов вольфрама была поставлена задача дополнительной очистки его от углерода, так как углерод по отношению к вольфраму и молибдену является наиболее вредной примесью (с точки зрения охрупчивания) [61, 74].

При разработке метода выращивания крупных монокристаллов вольфрама и других тугоплавких металлов с низким остаточным содержанием примесей мы считали необходимым обеспечить следующие условия роста:

1. Применение высокотемпературного регулируемого источника нагрева, обеспечивающего расплавление сравнительно большого объема металла, а также (при необходимости) значительный перегрев расплавленного металла.

2. Применение контролируемой атмосферы для защиты расплавленного металла от загрязнения и дополнительной очистки металла путем физико-химического взаимодействия с содержащимися в нем примесями.

3. Разработка и использование приемов, удерживающих сравнительно большой объем расплавленного металла от растекания.

4. Обеспечение непрерывного или полунепрерывного процесса роста. Необходимость соблюдения первых двух условий заставила применить в качестве источника нагрева плазменную струю инертного (по отношению к расплавленному металлу) газа (аргон, гелий, водород или их смеси), возбужденного дуговым разрядом. Этот источник нагрева обеспечивал повышение температуры до $10\,000\text{--}15\,000^\circ\text{C}$. Третье условие было обеспечено специальной конструкцией плазмотрона.

Полунепрерывное вытягивание осуществлялось механизмами, обычно используемыми в электронно-лучевых и дуговых вакуумных печах.

Принципиальная схема разработанного метода представлена на рис. 32. Сущность его заключается в следующем. Исходная монокристаллическая затравка вольфрама или какого-либо другого тугоплавкого металла помещается на медный водоохлаждаемый шток, который с помощью передаточного механизма перемещается вниз и вверх вдоль вертикальной оси. Предусмотрена регулировка скорости перемещения штока от $0,1$ до 10 мм/мин . На верхнем фланце рабочей камеры размещается плазмотрон. При этом предусматривается фокусировка анодного пятна на образце. Анодом служит монокристаллическая затравка, отрицательный полюс подается на вольфрамовый электрод плазмотрона. Подаваемый через плазмотрон инертный газ (аргон, гелий, водород и их смеси) одновременно создает защитную атмосферу и для образца. В связи с тем, что образец окружен плотной оболочкой инертного газа, отпадает необходимость в откачной системе. Для получения плазмы га-

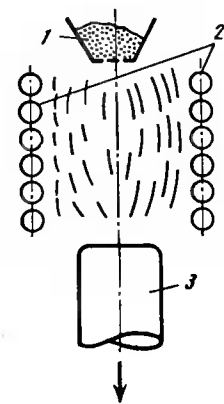


Рис. 31. Получение монокристаллов тугоплавких металлов по методу Вернейля с применением высокочастотного плазменного нагрева

1 — исходный порошок; 2 — индуктор; 3 — формируемый кристалл

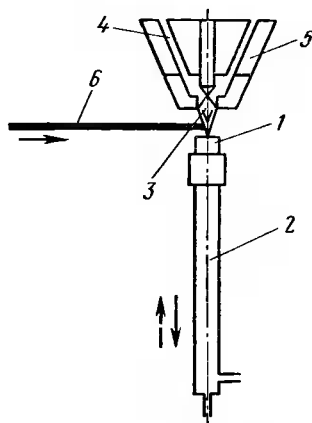


Рис. 32. Принципиальная схема метода получения крупных монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов

- 1 — монокристаллическая затравка;
- 2 — медный водоохлаждаемый шток механизма перемещения;
- 3 — плазменная струя;
- 4 — канал для подачи инертного газа;
- 5 — плазматрон;
- 6 — вольфрамовый пруток

зовая струя ионизируется дугowym разрядом (сила тока до 1000 а, напряжение 30—50 в). Питание плазматрона осуществляется от машинного сварочного генератора ПСМ-1000 (рис. 33). Для питания плазматрона может быть с успехом использован специальный блок типа ВКСМ, состоящий из трансформатора, рассчитанного на большие токи, и кремниевое или германиевое выпрямителя. В установке предусмотрена боковая подача расплавленного материала в виде прутков в рабочую камеру. Перемещающийся пруток оплавляеься в горячей зоне плазменной струи, и жидкий металл попадает на затравку. Процесс выращивания кристалла начинается с оплавления торцевой поверхности монокристаллической затравки плазменной струей. Затем начинается подпитка образовавшейся ванны жидким металлом. Подаваемый сбоку пруток соответствующего металла оплавляеься в плазменной струе, и капли жидкого металла, проходя через нее, попадают в ванну, обеспечивая тем самым ее непрерывную подпитку. Одновременно затравка, расположенная на штоке, перемещается вниз, поддерживая границу жидкой и твердой фаз на постоянном уровне. Получается своего рода вытягивание кристалла из расплава через низ с непрерывной подпиткой. Очистка от примесей в этом процессе происходит путем перераспределения примесей по законам нормальной кристаллизации (различная растворимость в твердой и жидкой фазах), путем испарения отдельных легколетучих примесей в результате исключительно сильного перегрева жидкого металла (до 10 000—15 000° С), а также вследствие выжигания (в первую очередь это относится к углероду) при добавке небольшого количества кислорода в плазменную струю. Рафинировка металла происходит как в ванне,

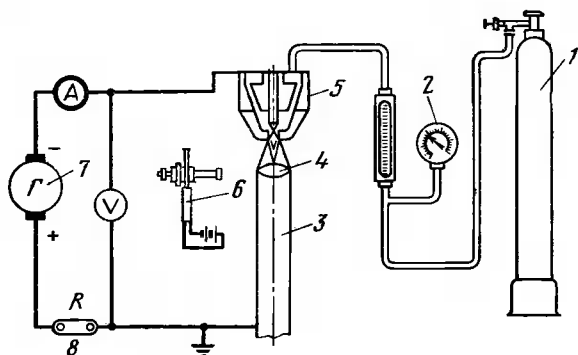


Рис. 33. Схема питания установки для получения монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменной дуги

- 1 — баллон с инертным газом;
- 2 — манометр;
- 3 — растущий кристалл,
- 4 — жидкая ванна;
- 5 — плазматрон;
- 6 — оптический пирометр;
- 7 — генератор;
- 8 — балластное сопротивление



Рис. 34. Фотография процесса выращивания монокристалла вольфрама с применением плазменного нагрева

так и во время падения капле в плазменной струе. Диаметр затравки может быть значительно меньше, чем получаемого кристалла. Так, при диаметре выращиваемого кристалла вольфрама 35 мм диаметр исходной затравки составлял 8—10 мм. Это обстоятельство даже предохраняло ванну от растекания на первых стадиях процесса, так как она удерживалась на затравке силами поверхностного натяжения. По мере подпитки ванны и перемещения затравки вниз увеличивалась подаваемая мощность и рос диаметр кристалла, который выводился на определенный размер (20—45 мм). После этого электрические параметры [61] оставались постоянными и процесс стабилизировался. Таким образом, с помощью плазменного источника нагрева была решена первая часть задачи — расплавление сравнительно больших объемов металла. Но не менее важным было удержать расплавленный металл от растекания. Это, как уже отмечалось, было решено созданием специальной конструкции плазмотрона, обеспечивающего получение коаксиальной цилиндрической плазменной струи с температурой, уменьшающейся от оси к периферии: вдоль оси направлен дуговой разряд, окруженный ионизированным газом (плазмой), дальше слою рабочего газа не ионизируются, оставаясь «холодными». Такая струя рабочего газа позволяет получать на торцевой поверхности растущего кристалла зону расплавленного металла с переменной температурой (максимальной в центре ванны, под анодным пятном и минимальной, равной температуре кристаллизации металла, на краях ванны, являющихся одновременно и краями растущего кристалла). Таким образом, получается, что ванна сильно перегретого расплава на торце затравки окружена кольцом переохлажденного до температуры кристаллизации расплава, который служит своеобразным тиглем. На рис. 34 представлена цветная фотография процесса роста монокристалла вольфрама при плазменно-дуговой плавке. При необходимости расплавленная ванна жидкого металла может удерживаться магнитным полем. Удаление углерода из вольфрамового и молибденового расплавов может происходить как прямым испарением с поверхности, так и через промежуточную реакцию с кислородом или водородом, находящимся в плазмообразующем газе.

Образующиеся при этом продукты CO , CO_2 , CH_4 частично или полностью диссоциируют на поверхности ванны и уносятся потоком газа. Наряду с упомянутыми продуктами реакций в плазме могут возникать и другие соединения, не существующие при обычных температурах.

Описанным методом были получены монокристаллы вольфрама диаметром 45 мм и длиной до 300 мм (рис. 35). Выращенные монокристаллы характеризуются наличием полосчатой структуры, что является следствием большого положительного температурного градиента жидкой фазы. Подробные данные о механизме роста и формирования структуры монокристаллов содержатся в работах [34, 46]. Средняя плотность дислокаций по разным плоскостям такого монокристалла находится в пределах 10^6 — 10^7 см⁻². Разориентировка субзерен, подсчитанная по ямкам травления, составляет примерно 35—45 сек.

Содержание азота, кислорода и водорода в полученных кристаллах находится на уровне зонно-рафинированных, а содержание углерода не превышает 0,003—0,005%. Остаточное электросопротивление равно 2500—3500. Температура перехода из пластичного в хрупкое состояние, определенная по изгибу образцов диаметром 3 мм, ниже — 196°С.

Американская фирма «Дженерал Электрик» разрабатывает конструкции установок [83] для выращивания монокристаллов в условиях космоса. Предполагается, что в космических условиях можно вырастить монокристаллы таких размеров, которые нельзя получить в земных и которые характеризуются определенной плотностью вакансий и дислокаций; предполагается также, что наиболее подходящим для выращивания монокри-



Рис. 37. Окраска зерен в зависимости от их кристаллографической ориентации

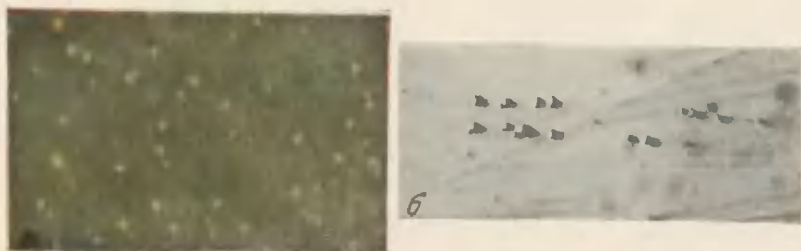


Рис. 38. Дикарбиды в монокристалле молибдена

а — цветное травление; *б* — косое освещение. $\times 500$

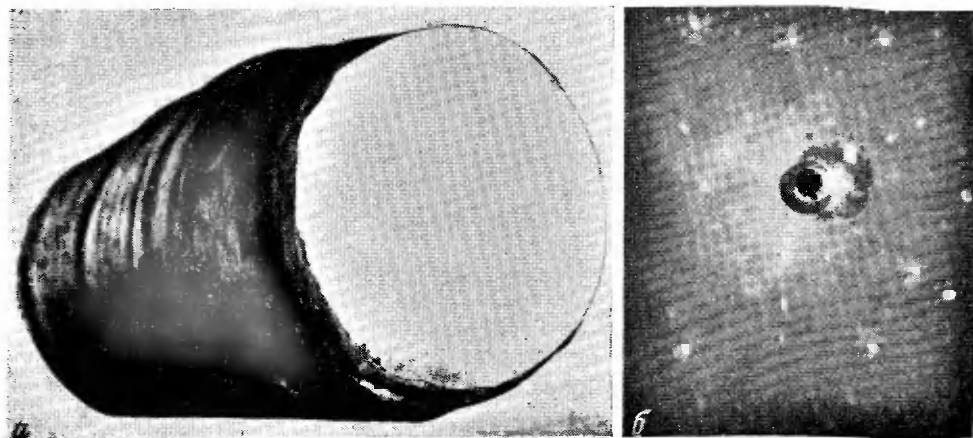


Рис. 35. Монокристалл вольфрама диаметром 40 мм, полученный методом ИМЕТ (а), и снятая с него лауэграмма (б)

сталлов будет метод Чохральского. Получение новых материалов в космосе обеспечивается тем, что жидкости здесь приобретают форму совершенных сфер; примеси и легирующие добавки распределяются в материале равномерно, кроме того, отсутствие конвекционных токов обеспечивает равномерность нагрева материалов, а отсутствие силы тяжести позволяет равномерно распределить газы в объеме жидкости. Производство монокристаллов планируется начать на американской космической станции в 1975 г. Однако высказывается и другое мнение, что полученные выгоды не оправдают больших затрат.

Выращивание монокристаллов из твердой фазы (рекристаллизационные методы)

Физическая сущность рекристаллизации заключается, как известно, в преодолении атомами деформированного металла атомных связей в искаженной кристаллической решетке, в образовании зародышей новых зерен и их последующем росте вследствие перехода атомов от искаженных к термодинамически более устойчивым неискаженным кристаллитам. В результате рекристаллизации снимаются также внутренние напряжения. Первая стадия рекристаллизации, заключающаяся в замене деформированных зерен новыми недеформированными, носит название рекристаллизационной обработки. Вторая стадия — собирательная рекристаллизация, в результате которой происходит рост пришедших в соприкосновение новых неискаженных зерен. Скорость ее значительно ниже скорости рекристаллизации обработки и уменьшается с ростом зерна. В конечном итоге собирательная рекристаллизация должна привести к образованию монокристаллической структуры металла, являющейся более устойчивой. Однако на практике это конечное состояние (без специального воздействия) никогда не достигается. Одной из главных причин торможения роста зерен при собирательной рекристаллизации, согласно представлениям Г. Таммана [19] и А. А. Бочвара [84], являются различные включения, располагающиеся по границам зерен. Интенсивность роста зерен находится в прямой зависимости от исходной чистоты металла. Размер их после рекристаллизационного отжига в сильной

степени зависит от величины предшествующей пластической деформации. Максимальный размер отмечается при малых, так называемых критических (2—10%) и при больших степенях деформации (более 90%). Возможность создания условий для усиленного роста кристаллов в твердой фазе в процессе рекристаллизационного отжига и используется для получения металлических монокристаллов. Росту зерен предшествует образование «критического» зародыша. Условие, обеспечивающее образование устойчивого зародыша [77], можно выразить в виде

$$S^*\sigma = \int_0^{\theta^*} \epsilon d\theta,$$

где S^* — поверхность зародыша критической величины; σ — поверхностное натяжение на границе раздела зародыш — сильно искаженная область; ϵ — остаточная энергия деформирования, меняющаяся в пределах зародыша при его образовании; θ^* — объем зародыша критической величины.

Рекристаллизационные методы используются при получении монокристаллов вольфрама [77], железа [78], урана [79], редкоземельных металлов [80]. Все они могут быть разделены на две группы: методы рекристаллизационного отжига материала после критической пластической деформации и методы собирательной рекристаллизации.

В первом случае необходимо соблюдать ряд условий. Для получения сравнительно больших кристаллов нужно минимальное количество зародышей, что обеспечивается малой степенью пластической деформации. Равномерность деформации достигается получением однородной мелкозернистой структуры исходного образца путем предварительной термической обработки. При рекристаллизационном отжиге полезно создание в образце температурного градиента в целях локализации образования зародышей и создание непрерывного преимущественного роста кристаллов. Естественно, что в случае термодинамически активных металлов отжиг должен проводиться в инертной атмосфере.

В нашей лаборатории методом рекристаллизационного отжига после критической пластической деформации были получены монокристаллы редкоземельных металлов — скандия, иттрия, гадолиния, неодима [80]. Так как примеси в значительной степени замедляют рост зерен при рекристаллизационном отжиге, эти металлы предварительно очищались от примесей.

Очистка осуществлялась электронно-лучевым переплавом или дистилляцией. Металлографический анализ показал, что дистиллированные металлы имели тонкие границы зерен и практически были свободны от неметаллических включений. Перед отжигом образцы предварительно деформировались на 5—7% (критическая степень деформации). Отжиг проводился в вакууме при температурах на 150—300° ниже точки плавления редкоземельного металла [80]. Чтобы избежать возникновения большого числа зародышей, отжиг начинается с температуры ниже температуры рекристаллизации. Затем она медленно повышается и создаются условия для роста первоначально возникших зародышей. В случае полиморфного металла отжиг проводится ниже температуры полиморфного превращения. В результате получались крупные зерна, из которых удавалось вырезать монокристаллы размером 8×10×15 мм. На рис. 36 представлены монокристаллы иттрия, полученные рекристаллизационным отжигом.

Рассматриваемый метод был применен также для выращивания монокристаллов вольфрама (метод Гугера) [77]. Вольфрамовая проволока, предварительно протянутая с обжатием 5—7%, пропускалась через го-

рачую зону с температурой 2000—2200° С. При соответствующем подборе скорости проволока приобретала монокристаллическую структуру.

Процесс рекристаллизации и связанный с ним рост зерен значительно ускоряется при циклических нагревах и охлаждениях за счет создания большого градиента температур. При 5-часовом термоциклировании предварительно наклепанного вольфрамового прутка диаметром 5 мм и длиной 300 мм в нем вырастали кристаллы длиной 15—25 мм, заполнившие все сечение прутка. Температурный интервал термоциклирования составлял 1000—2500°, а время одного цикла — 1—2 мин. Надо отметить, что полученные таким путем кристаллы не отличались совершенством из-за возникновения больших термических напряжений.

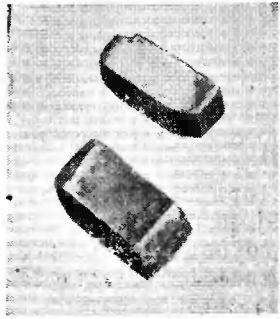


Рис. 36. Монокристалл ниобия, полученный методом рекристаллизационного отжига

Метод собирательной рекристаллизации успешно может быть применен для получения монокристаллов тугоплавких металлов. Известный метод Пинча для получения монокристаллической вольфрамовой проволоки основан на процессе собирательной рекристаллизации. Сущность его заключается в интенсивном росте зерен при соответствующем температурном градиенте. Предварительным введением в материал тугоплавких мелкодисперсных частиц (например, окиси тория) задерживается рост других («паразитных») зерен. Технически этот процесс осуществляется следующим образом. Вольфрамовая проволока с мелкозернистой структурой протягивается через горячую зону в атмосфере водорода путем перемотки

с барабана на барабан. Температура горячей зоны — 2000—2200° С. В результате вырастает зерно, занимающее все поперечное сечение проволоки, а длина его ограничена длиной горячей зоны. При медленном перемещении проволоки в горячую зону поступают новые «порции» мелкозернистого материала. При этом мелкие зерна поглощаются растущим крупным зерном. Скорость перемещения проволоки около 3 м/час. Если скорость будет велика, то впереди растущего кристалла зарождаются и растут новые зерна. Добавки окиси тория или какого-либо другого тугоплавкого соединения препятствуют их росту.

Рекристаллизационные методы имеют свои недостатки и преимущества перед методами выращивания из газовой и жидкой фаз. К недостаткам следует отнести невозможность получения крупных кристаллов (больших сечений), а также монокристаллов заданной ориентировки и определенной геометрической формы. Однако рекристаллизационными методами можно сравнительно легко вырастить монокристаллы твердых растворов в широком концентрационном интервале, в том числе растворов, имеющих большой интервал кристаллизации. Вследствие высокой ликвиции этого нельзя сделать при выращивании подобных кристаллов из расплава.

Нами была показана возможность выращивания также монокристаллов металлических соединений путем рекристаллизационного отжига после критической деформации. Используя эффект возрастания доли металлической связи и повышения пластичности металлических соединений с ростом температуры, последние подвергались небольшой деформации при подогреве ниже температуры рекристаллизации. Последующий рекристаллизационный отжиг приводил к сильному росту зерен.

К преимуществам рекристаллизационных методов, по-видимому, можно отнести получение достаточно совершенных металлических монокри-

сталлов, так как в данном случае не возникают большие термические флуктуации, приводящие к нарушению правильности строения. Однако пока невозможно провести сравнение степени совершенства кристаллов, получаемых различными методами.

Таким образом, на основе анализа существующих представлений о механизмах роста металлических кристаллов и собственных экспериментальных данных предложен примесный механизм формирования структуры роста монокристаллов тугоплавких металлов. В частности, рассматривается образование полосчатой структуры. Совершенство ее определяется содержанием примесей в исходном материале, кристаллографическим направлением и параметрами роста монокристаллов (скорость, температурный градиент и т. д.).

На сегодняшний день наиболее распространенным методом выращивания монокристаллов тугоплавких металлов является электронно-лучевая зонная вакуумная плавка. Она эффективна для выращивания монокристаллов заданной кристаллографической ориентации, а также монокристаллов сплавов в области твердых растворов замещения. Нами разработан метод получения крупных монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменного нагрева, обеспечивающего наиболее глубокую по сравнению с другими методами очистку от углерода. Каждый из рассмотренных методов имеет свои преимущества и недостатки. Применительно к монокристаллам вольфрама и молибдена, по-видимому, будет представлять интерес дуплекс-процесс, заключающийся в предварительном выжигании углерода при выращивании этих монокристаллов с применением плазменного нагрева и дальнейшем их переплаве и выращивании с помощью зонной плавки или методом Чохральского в целях создания более совершенной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Engineering, 1968, 205, N 5330, 915.
2. У. Д. Лоусон, С. Нильсен. Выращивание монокристаллов. — Сб. «Процессы роста и выращивания монокристаллов». ИЛ, 1963.
3. M. Volmer, A. Weber. — Z. phys. Chem., 1925, 119, 277.
4. R. Becker, W. Döring. — Ann. Phys., 1935, 24 (5), 719.
5. J. W. Gibbs. Collected Works. Longmans, Green, 1928.
6. Я. И. Френкель. Собр. избр. трудов, 1959, т. 3.
7. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank. — Philos. Trans., 1951; 243, 299.
8. F. C. Frank. — Disc. Faraday Soc., 1949, 5, 48.
9. A. E. Van Arkel, J. H. de Boer. — Z. anorg. Chem., 1925, 148, 345.
10. S. J. Berkeley, A. Brenner, W. E. Reid. — J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 6, 561.
11. Г. А. Леонтьев. — Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». М., Атомиздат, 1959, вып. 1, 70.
12. В. С. Емельянов, Г. А. Леонтьев, А. И. Евстюхин. — Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Атомиздат, 1961, вып. 3, 137.
13. В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин, Г. А. Леонтьев, А. Н. Семенихин. — Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». М., Атомиздат, 1963, вып. 4, 51.
14. Pure tungsten granules made by gas reduction. — Steel, 1963, 153, 19, 102.
15. В. Е. Иванов, И. И. Папиров, Г. Ф. Тихвинский, В. М. Амоненко. Чистые и сверхчистые металлы. Изд-во «Металлургия», 1965.
16. В. М. Криворучко, В. В. Сагалович, А. С. Митрофанов, В. Л. Хребтов, М. С. Полтавцев. — Электронная техника, серия «Материалы», 1969, 3, 7.
17. В. М. Криворучко, В. В. Сагалович, В. Л. Хребтов. Электронная техника, серия «Материалы», 1969, 8, 13.
18. В. И. Стеценко, Ю. Ф. Бычков, А. И. Евстюхин, Н. Н. Раскатов, И. А. Баранов, Р. С. Шмелевич. — Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Атомиздат, 1967, 6, 30.
19. G. Tamman. Lehrbuch der Metallographie. Leipzig, 1923.
20. J. Obreimov, L. Schubnikov. — Z. Phys., 1924, 25, 31.
21. P. W. Bridgman. — Proc. Amer. Acad. Sci., 1925, 60, 305.
22. D. C. Stockbarger. — Rev. Scient. Instrum., 1936, 7, 133.
23. В. Пфанн. Зонная плавка. Изд-во «Мир», 1970.

24. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостеоретиздат, 1953.
25. А. В. Степанов. Материалы первого совещания по получению полупроводниковых монокристаллов способом Степанова и перспективам их применения в приборостроении. АН СССР, ФТИ, Л., 1968, 3.
26. У. Вайнгард. Введение в физику кристаллизации металлов. Изд-во «Мир», 1967.
27. Б. Чалмерс. Теория затвердевания. Изд-во «Металлургия», 1968.
28. Сб. «Зонная плавка». Изд-во «Металлургия», 1966.
29. А. А. Духин. — Сб. «Проблемы металловедения и физики металлов». М., Metallurgizdat, 1959, 58.
30. Д. Т. Херл. Механизмы роста металлических монокристаллов из расплава. — Сб. «Процессы роста и выращивания монокристаллов». ИЛ, 1963.
31. Б. Чалмерс. Примеси и дефекты. М., Metallurgizdat, 1960.
32. B. Chalmers. Physical Metallurgy. N. Y. — London, 1959, p. 235.
33. D. Walton, W. Toller, J. W. Rutter, W. C. Winegard. — Trans. AIME, 1955, 203, 1023.
34. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, Г. Д. Шнырев и др. — Электроника, серия «Металлы», 1970, вып. 1, 37.
35. W. A. Tiller. — J. Metals, 1957, 9, 847.
36. W. A. Tiller. — J. Appl. Phys., 1958, 29, 611.
37. W. Lange. Eigenschaften und Anwendung Hochschmelzen und reaktiver Metalle. Leipzig, 1968, 7.
38. F. C. Frank. — Simp. Deform. Crift, Pittsburgh, 1956, 89.
39. F. Seitz. — Phys. Rev., 1950, 50, 890.
40. E. Teghtsoonian, B. Chalmers. — Canad. J. Phys., 1952, 30, 388.
41. В. С. Дзш. Дислокации и механические свойства кристаллов. ИЛ, 1960.
42. К. Ю. Кокориш, Н. Н. Шефтал. — Сб. «Рост кристаллов». М., Изд-во АН СССР, 1961, 388.
43. W. A. Tiller. Growth and perfection of crystals. Wiley, 1958, p. 332.
44. P. Kratochvil. — Czechosl. Phys. J., 1960, 12, 927.
45. Д. Е. Овсиенко. Рост и несовершенства металлических кристаллов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1966, 164.
46. G. Schoeck, W. A. Tiller. — Philos. Mag., 1960, 543.
47. Е. И. Соснина, Л. И. Мелешко. Рост и несовершенства металлических кристаллов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1966, 211.
48. Н. М. Попов, Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Докл. АН СССР, Техническая физика, 1965, 162, 1, 64.
49. А. А. Шах-Будогов, А. В. Степанов. — ЖТФ, 1959, 29, 394.
50. В. Дж. Пфанн. Зонная плавка. Metallurgizdat, 1960.
51. W. G. Pfann, D. W. Hagelberger. — J. Appl. Phys., 1956, 27, 12.
52. D. P. Schadler. The art and science of growing crystals. N. Y. — London, 1963, p. 343.
53. Селл, Грейлис. Приборы для научных исследований (русс. перев.). ИЛ, 1964, 1.
54. Дж. Ф. Барбер, Р. Бэкин. Введение в технологию электронно-лучевых процессов. Изд-во «Металлургия», 1965, 111.
55. П. Ф. Ивановский, Т. И. Загорская. — Изв. АН СССР, Металлы, 1965, 5, 65.
- 55а. Е. М. Савицкий. — Металлы, 1965, 5, 3.
56. А. Д. Донской, В. В. Башенко. Применение электронно-лучевого нагрева в промышленности. М., изд-во «Знание», 1962.
57. Н. Парр. Зонная очистка и ее техника. Metallurgizdat, 1963.
58. P. H. Bran, A. Cocharde, G. Comenetz. — Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, 303.
59. Г. Н. Гришков, Г. А. Клейн, С. М. Михайлов, В. П. Соколова. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». «Наука», 1971, 63.
60. D. R. Hay, E. Scala. — Inst. Internat. Conf. Electron. and Iron Beam Sci. and Technol., Toronto, 1964, John Wiley and Son, 1965, 550.
61. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. М., «Наука», 1967.
62. В. Ф. Терехова, Е. М. Савицкий. Иттрий. М., «Наука», 1969.
63. O. N. Carlson, F. A. Schmidt, D. T. Peterson. — J. Less-Common Metals, 1965, 9, 10, 1.
64. Хейванг. — Сб. Теория и практика выращивания кристаллов. Изд-во «Мир», 1968.
65. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Г. Л. Царев, Н. Н. Бокарева. Приборы и техника эксперимента, 1965, 4, 248.
66. T. Lindmayr, J. J. Casey, R. R. Garnache. — J. Electrochem. Soc., 1964, 7., 1536.
67. U. Czochralski. — Z. Chem., 1917, 92, 219.
68. А. В. Степанов. — ЖТФ, 1959, 29, 381.
69. Б. М. Гольцман, А. В. Степанов. — Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgiya и топливо, 1959, 5, 49.
70. Н. Г. Сушкин. — Теплофизика высоких температур, 1963, 2, 313.
71. В. И. Ефимов, Н. Г. Сушкин, О. З. Будзинский. — Изв. АН СССР, Металлы, 1967, 3, 94.
72. Сб. «Низкотемпературная плазма». Изд-во «Мир», 1967.
73. Г. А. Фарнасов, А. Г. Фридман, В. Н. Каринский. Плазменная плавка. Изд-во «Металлургия», 1968.
74. Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Изв. АН БССР, серия физ.-техн. наук, 1965, 2, 84.
75. T. B. Read. — J. Appl. Phys., 1961, 32, 12.
76. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Л. Г. Баранов, Н. Н. Раскатов. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 50.
77. К. Дж. Смиттелс. Вольфрам. Metallurgizdat, 1968.
78. D. S. Tomalin, C. J. McMahon. — Mater. Sci. and Eng., 1971, 8, 1, 54.
79. А. Н. Холден. Физическое металловедение урана. Metallurgizdat, 1962.
80. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. П. Наумкин, И. В. Буров. — Сб. «Рост кристаллов». М., «Наука», 1965, 6, 301.
81. W. W. Porterfield, G. T. Miller. Oxidation of copper single crystals, N. Y., p. 529.
82. T. C. Thornley and A. S. Wronski. — J. Less-Common Metals, 1970, 21, 205.
83. Ин-т «Цветинформация», Ин-т «Гиредмет». Краткие сообщения. 1970, № 18, 4 мая. Серия V. Производство редких металлов, полупроводниковых материалов, титана и магния (отраслевые вопросы и металлургия).
84. А. А. Бочвар. Металловедение. М., Metallurgizdat, 1959.
85. E. Gebhardt, E. Fronum, U. Roy. — Z. Metallkunde, 1966, 57.
86. G. Weise, G. Owsian. — J. Less-Common Metals, 1970, 22, 1, 99.
87. W. Reitzenstein, G. Weise. — J. Crust. Growth, 1971, 9, 228.
88. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, Л. Г. Буранов. — Бюлл. «Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки», 1971, 12, 274.
89. Сб. «Физико-химия редких металлов». «Наука», 1972.
90. Е. М. Савицкий. Перспективы развития металловедения. «Наука», 1972.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Металлы, сплавы, металлические соединения, как известно, относятся к классу кристаллических веществ.

Весь накопленный физикой, химией, металловедением и современной техникой опыт показал, что для конструирования металлических материалов их чистота и совершенство строения имеют важное значение. Теперь надежно установлено, что абсолютно чистый, совершенный металл — это идеализированное понятие, как бесконечность в математике [1, 31]. Даже «чистейший» металл представляет собой «живущую» физико-химическую систему, состоящую из кристаллов основного металла, примесей, границ зерен, блоков и различного рода физических, химических, кристаллографических дефектов. Совокупность свойств этих структурных составляющих, анизотропия кристаллов, примесей и дефектов наряду с природой металла и окружающей средой в решающей мере определяют физические, механические, технологические и служебные свойства металлов и сплавов.

В поликристаллическом образце кристаллы располагаются по принципу плотнейшей упаковки. Полигональная форма отдельных зерен является тем идеальным вариантом, в котором одновременно удовлетворяются требования наиболее полного заполнения пространства, топологические ограничения и уравновешиваются напряжения на поверхностях раздела в местах их пересечения. Из-за требования равенства поверхностной энергии угол встречи границ зерен должен составлять приблизительно 120° . Отдельные кристаллы обычно разделены замкнутой сеткой субграниц, которые ограничивают отдельные сравнительно малые объемы, отличающиеся один от другого взаимной ориентировкой на несколько градусов. Они очень хорошо выявляются методом рентгеновской топографии. По границам зерен и субзерен, как правило, происходит сегрегация примесей внедрения. Распределение примесей в металлических кристаллах обычно является анизотропным и локальным. Это хорошо показывают проекторные методы и высоковольтная электронная микроскопия. Примеси взаимодействуют с дефектами кристаллов, что наглядно видно на ямках травления.

Границы — слабое место кристаллических тел. Именно здесь скапливается больше всего примесей и дефектов и зарождаются трещины, приводящие к разрушению материала. Межкристаллитные границы служат также своеобразными «каналами», по которым компоненты окружающей среды проникают с поверхности внутрь кристаллического тела и взаимодействуют с ним, что в конечном итоге приводит к снижению стабильности структуры и свойств, ухудшению эксплуатационных характеристик материала. Главным и принципиальным отличием монокристалла от поликристалла является отсутствие у первого границ зерен, а точнее, границ сильно разориентированных зерен. Надо отметить, что среди исследователей нет единой точки зрения на критерий монокристалльности, т. е. на величину разориентировки границ кристаллического тела, при которой его можно считать монокристаллом. Некоторые из них за критерий монокристалльности условно принимают разориентировку границ, не превышающую 5° . В последнее время требования к чистоте и совершенству

монокристаллических материалов значительно возросли. В настоящее время требуются металлические монокристаллы с разориентацией субзерен не более 1° . Предъявляются также определенные требования к средней плотности кристаллографических дефектов, их типу и характеру расположения. Характерным качеством монокристаллов является их более высокая чистота по сравнению с исходным поликристаллическим материалом, из которого они получены. Это связано с тем, что процесс роста кристалла неразрывно связан с процессами его очистки от примесей. Представления о чистоте и совершенстве кристаллов изменяются по мере развития и углубления знаний о веществе, появлении новых идей и методов исследования.

Уточнение понятий монокристалльности и чистоты помимо научного приобретает теперь и важное практическое значение в связи с организацией промышленного производства монокристаллов и необходимостью создания технических условий на сдачу — приемку монокристалльной продукции.

Для выявления неискаженных примесями и дефектами свойств металлов все большее внимание уделяется их получению и исследованию в особо чистом и совершенном состоянии. Все чаще исследование тонкой структуры, физических и химических свойств металлов проводится на специально полученных монокристаллах [1].

Монокристаллы тугоплавких и редких металлов являются по сравнению с соответствующими поликристаллическими материалами значительно более чистыми и совершенными. Однако они содержат еще значительное количество разного рода дефектов, которые оказывают существенное влияние на свойства. Если в полупроводниковой технике удалось получить даже бездислокационные кристаллы (например, монокристаллы кремния), то для металлов эта задача оказалась неизмеримо сложнее. Причина кроется как в трудностях очистки от ряда примесей, так и в особенностях металлической связи, которая создает благоприятные условия для разномещения и движения дислокаций. На сегодняшний день относительно совершенные металлические кристаллы получены в виде «усов» микронных размеров.

Для исследования тонкой структуры металлических монокристаллов применяется световая и электронная микроскопия (на просвет, с реплик, а также сканирующая электронная микроскопия), рентгеновская топография, рентгеновский метод Лауэ, ионный и электронный проекторы, радиоактивационный анализ и т. д. Одним из эффективнейших методов является световая микроскопия.

Современные световые металломикроскопы позволяют получить предел разрешения до $2000 \text{ \AA}$. При такой разрешающей способности можно наблюдать следующие основные детали субструктуры: форму и размеры субзерен, форму и характер расположения фигур травления, неметаллических включений, двойники, деформационные полосы и др. Выявление отдельных элементов структуры возможно благодаря предварительному приготовлению металлографического шлифа и его травлению. Травление по существу является процессом растворения отдельных составляющих шлифа под влиянием разности потенциалов микропар в условиях электрохимической коррозии. Скорость травления определяется химическим составом и температурой травителя, а также кристаллографической ориентацией, степенью искажения кристаллической решетки. Травитель, как правило, подбирают экспериментальным путем. Лучшим является тот, который действует более избирательно и более четко выявляет различия между отдельными участками (табл. 3). Однако он может оказаться недостаточным для выявления всех особенностей структуры. Например, травитель, выявляющий субзерна и фигуры травления, не пригоден для выявления ячеистой структуры роста. Последняя

Таблица 3

Травители для выявления тонкой структуры монокристаллов некоторых тугоплавких и редких металлов

Металл	Травитель	Действие
Вольфрам	Кипящая смесь: 3% H_2O_2 + 97% H_2O 10 ч. $NaOH$ + 80 ч. H_2O + 10 ч. $K_3Fe(CN)_6$ Реактив Вольфа: 2 ч. 25% $NaOH$. $5H_2O$ + 1 ч. NH_4OH, травление в течение 15 сек при 40°С 2—10%-ный водный раствор $NaOH$ (8—10 в, 0,05 a/cm^2 при электрополировке, 1—2 в, 0,017 a/cm^2 при электротравлении)	Выявляет субграницы и границы зерен Дислокации роста и пластической деформации Дислокации пластической деформации При режиме, близком к режиму электрополировки, могут быть выявлены карбидные включения и ячеистая структура роста; при электротравлении — дислокации роста
Молибден	Кипящая смесь: 1,5% H_2O_2 + 98,5% H_2O 1 ч. 30%-ной $K_3Fe(CN)_6$ + 1 ч. 10%-ной $NaOH$, травление в течение 10—15 сек Электротравление в 0,5%-ном водном растворе щавелевой кислоты при 3 в Теплая смесь (48—50°С): 2 ч. H_2SO_4 + 2 ч. CH_3OH + 1 ч. $HClO_4$ Электротравление при 2 в, $i=0,12 a/cm^2$ Электротравление погружением в смесь: 1 ч. H_2SO_4 + 1 ч. CH_3OH + 1 ч. $HClO_4$ при 2 в и $i=0,3 a/cm^2$ Электротравление в 5%-ном растворе H_2SO_4 в метиловом спирте при $i=3,5 ma/mm^2$ 6 ч. CH_3OH + 1 ч. H_2SO_4 при $i=1—2 a/cm^2$ 7 ч. CH_3OH + 1 ч. H_2SO_4 при $i=1—2 a/cm^2$ 2 ч. H_2SO_4 + 2 ч. HNO_3 + 4—5 ч. H_2O, $t=20^\circ C$	Выявляет субграницы и границы зерен Дислокации роста и пластической деформации Винтовые и краевые дислокации То же То же То же Электрополировка, выявление ячеистой структуры и неметаллических включений То же Границы зерен, неметаллические включения. Определение кристаллографической ориентировки по окрашиванию зерен. Цветное травление карбидов
Тантал	Теплая смесь (50—60°С): 1 ч. NH_4OH (20%-ный водный раствор) + 1 ч. HF (30%-ный водный раствор)	Выявляет отдельные дислокации, субграницы и границы зерен
Ниобий	1 ч. HF (48%-ный водный раствор) + 1 ч. H_2SO_4 (конц.) + 1 ч. H_2O + несколько капель H_2O_2	Выявляет дислокации, субграницы и границы зерен
Рутений	Электротравление в 10%-ном растворе $NaOH$	Выявляет ячеистую структуру и примеси

хорошо проявляется при рельефной электрополировке; есть травители, выявляющие дислокации роста и пластической деформации, и травители, выявляющие исключительно дислокации пластической деформации и т. д. Выявление дислокаций происходит благодаря разной скорости растворения атомов вблизи места их выхода на поверхность из окружающей матрицы. Это различие возникает из-за того, что вокруг дислокации кристаллическая решетка искажена и наблюдается повышенная концентрация примесных атомов. Как правило, скорость удаления атомов вблизи выхода дислокации на поверхность больше, чем в окружающей матрице. Поэтому в этом месте образуется ямка. Морфология ямок травления в настоящее время подробно изучена [2]. Форма их определяется кристаллографической ориентацией исследуемой плоскости, а также характером дислокации. Для ОЦК-металлов на плоскости (111) ямки травления имеют треугольную форму, на плоскости (100) — квадратную; на базисной плоскости гексагональных металлов они отражают симметрию 6-го порядка. Ряд исследователей считает, что по форме ямок травления иногда можно различать краевые и винтовые, а также положительные и отрицательные краевые дислокации [2, 3]. Предполагают, что ямки травления спиральной формы отвечают винтовой дислокации [2]. В слабо деформированном изгибом монокристалле меди наблюдались темные и светлые ямки травления, соответствующие положительным и отрицательным краевым дислокациям. Наряду с химическим и электролитическим травлением существуют и другие методы контролируемого избирательного удаления атомов с поверхности. Прежде всего следует упомянуть термическое вакуумное травление, при котором атомы удаляются испарением путем нагрева кристалла в вакууме до высоких температур. Используется также метод катодного распыления, заключающийся в том, что атомы удаляются с поверхности путем ионной бомбардировки. Предполагается, что этими методами выявляются только винтовые дислокации [3].

Наряду с перечисленными методами травления применяется «цветовой» метод, который заключается в окислении поверхности шлифа специально подобранными реактивами. Цветовой спектр является результатом интерференции световых волн и зависит от толщины окисной пленки [4]. Интенсивность окисления сильно зависит от кристаллографической ориентации. Поэтому по окраске зерен при цветном травлении можно определить их ориентировку (рис. 37. См. вкл. к стр. 56—57). Этот метод может с успехом применяться для идентификации фаз. При исследовании тонкой структуры металлических монокристаллов цветным травлением можно выявлять различного рода включения, например ди-карбиды в вольфраме и молибдене (рис. 38, а. См. вкл. к стр. 56—57). При микроскопическом исследовании неметаллических включений, особенно при нахождении их в дисперсной форме, для повышения контрастности весьма эффективно косое освещение (рис. 38 б).

Существуют и другие методы светового микроскопического анализа: применение поляризованного света (при анизотропии оптических свойств различных фаз), инфракрасных и ультрафиолетовых лучей [4].

Для тонких структурных исследований используется метод электронной микроскопии, позволяющий изучать дислокации, скопления точечных дефектов, двойники, дефекты упаковки и др. Наблюдения различных дефектов структуры возможны в результате рассеяния электронов на искажениях решетки вокруг дефектов. В СССР, США и других странах проводятся работы по совершенствованию конструкций микроскопов различных типов. Уникальный электронный микроскоп с энергией электронов 557 кэВ разработан Н. М. Поповым [5]; большая разрешающая способность и громадное разгоняющее напряжение позволили применить его для исследования на просвет монокристаллических вольфрамовых пле-

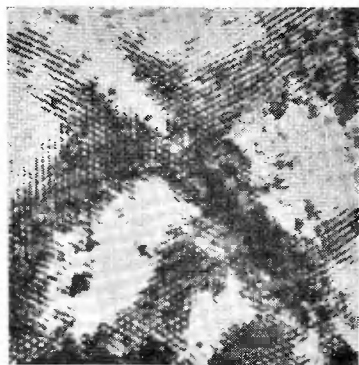


Рис. 39. Выявление атомных плоскостей с помощью эффекта муара, Pd/Au, плоскость (111)

нок толщиной около 1000 Å [6]. Разрешение электронного микроскопа может достигать 4 Å. Это не позволяет еще исследовать расположение атомов вблизи дислокации. Разрешение может быть увеличено при использовании эффекта муара [7]. При наложении двух параллельных наборов линий с шагом d_1 и d_2 получается увеличенная система параллельных полос с муаровым увеличением $d_1/(d_2-d_1)$. Таким же образом могут быть выявлены дислокации при наложении двух кристаллов с одинаковой структурой, но разными периодами решетки. Этим достигается увеличение эффективного расстояния между атомными плоскостями.

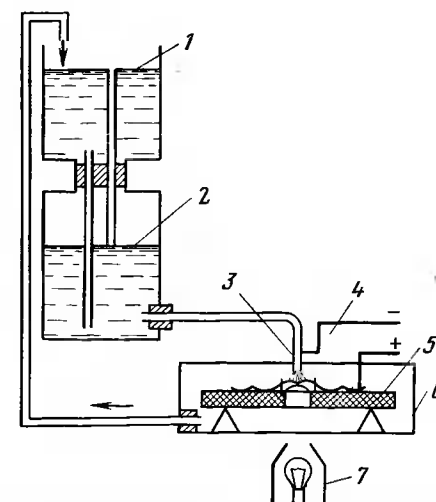
Обычно такое наложение достигается эпитаксиальным нанесением одной пленки на другую. Таким способом удалось наблюдать лишние атомные полуплоскости при нанесении слоя палладия на плоскость (111) пленки золота (рис. 39) [8]. Применение эффекта муара при электронномикроскопическом исследовании структуры ограничено из-за высоких требований к контрасту и приготовлению образцов. Метод просвечивающей электронной микроскопии пригоден для изучения структуры всех материалов, из которых можно приготовить тонкую пленку. В последние годы были проведены электронномикроскопические исследования структуры многих металлов и сплавов, в том числе монокристаллов вольфрама [6, 7, 9].

Различные методы приготовления фольг для просвечивающей электронной микроскопии описаны в работе [7]. Для приготовления тонких фольг из монокристаллов вольфрама [6] исходные образцы в виде таблеток вырезались из монокристаллического вольфрамового прутка тонким абразивным кругом. В дальнейшем образцы подвергались утонению с помощью струйной электрополировки (рис. 40). В качестве электролита можно использовать 2—5%-ный водный раствор NaOH. Для равномерного утонения скорость электрополировки должна быть минимальной. Фактором, определяющим толщину фольги, является поглощение электронов. Металлы с большим атомным номером поглощают электроны более эффективно. Соответственно толщина фольги для них должна быть тоньше. В процессе приготовления образцов в виде фольги важно избежать деформирования материала, которое может существенно повлиять на плотность и распределение дефектов.

Ограничения в применении метода просвечивающей электронной микроскопии к исследованию дислокационной структуры металлов вызваны тем, что распределение дефектов в очень тонких фольгах иное, чем в массивных образцах: при их изготовлении часть дислокаций исчезает. В настоящее время для преодоления жестких требований к толщине образца созданы электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 1 млн. эВ (рис. 41) [32]. Сканирующий электронный микроскоп (получение изображения благодаря отражению электронного пучка от поверхности образца) занимает промежуточное положение между световой и электронной микроскопией на просвет. Основным его преимуществом является легкость приготовления образцов (практически как и для светового микроскопа), относительная простота обслуживания и большая глубина резкости. Однако разрешающая способность его меньше, чем просвечивающего электронного микроскопа. Сканирующий электронный

Рис. 40. Схема прибора струйной электрополировки для получения тонких пленок тугоплавких металлов

- 1 — запас электролита;
- 2 — постоянный уровень жидкости;
- 3 — капиллярная трубка;
- 4 — место для наблюдения;
- 5 — непрозрачный пластик;
- 6 — стекло;
- 7 — точечный источник света



микроскоп эффективно может быть применен для фрактографических исследований.

Для изучения поверхностного слоя кристаллов начинает все шире использоваться Оже-электронная спектроскопия [34, 35]. Сущность метода заключается в облучении поверхности кристаллов электронами малой энергии (ниже 2000 эВ). Из возникающего при этом энергетического спектра вторичных электронов можно получить сведения об атомах элементов, присутствующих в поверхностном слое, и их количестве. Длина пробега Оже-электронов всего несколько ангстрем, так что спектр отражает атомы первого или второго слоя поверхности.

К прямым методам исследования дефектов в кристаллах относится также рентгеновская дифракционная топография [10]. До недавнего времени она применялась при исследовании дислокационной структуры неметаллических кристаллов с малой плотностью дислокаций. Благодаря усовершенствованию методики рентгеновская топография с успехом применяется при изучении металлических монокристаллов. Метод рентгеновской топографии на отражение (метод Бэрга—Баррета) позволяет

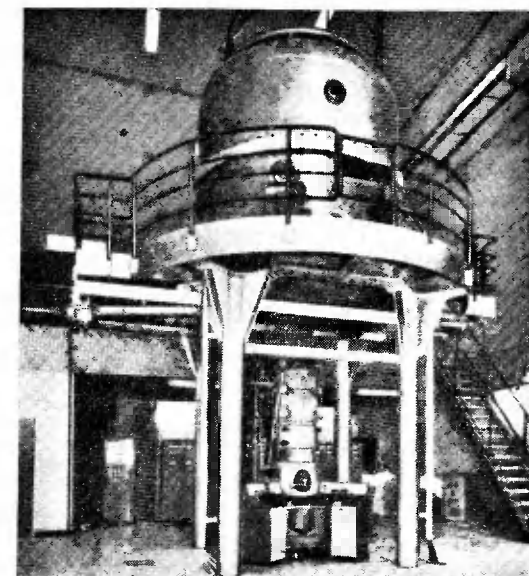


Рис. 41. Электронный микроскоп с напряжением 1 млн. эВ.

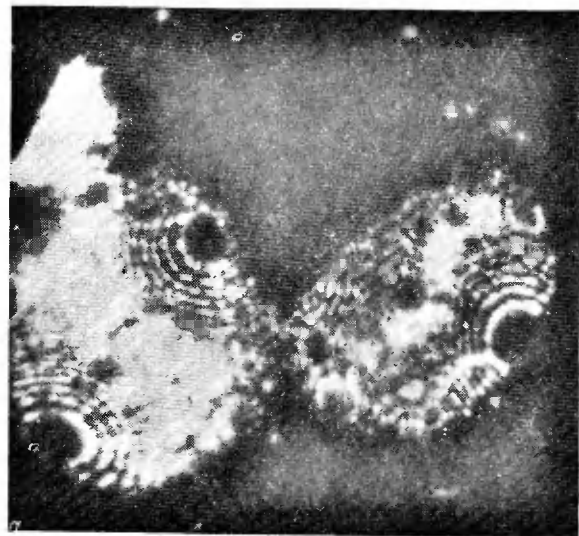


Рис. 42. Изображение острия вольфрама

а — автоинное, яркие точки соответствуют атомам; *б* — автоэлектронное в вакууме — 6 мк рт. ст.

определить размеры субзерен и их угловую разориентировку; он был с успехом применен нами при исследовании пластической деформации, изучении стабильности структуры монокристаллов (см. гл. VIII). Метод Ланга (рентгеновская топография на просвет) используется для определения средней плотности дислокаций. Рентгеновская топография сходна с электронной дифракцией, однако отличается гораздо меньшим разрешением и имеет определенные преимущества, так как проникающая способность рентгеновских лучей больше, чем электронов. Поэтому здесь можно использовать более массивные образцы. Кратко рассмотрим принципы каждого из упомянутых методов рентгеновской топографии. В методе Бэрга—Баррета в результате отражения рентгеновских лучей от полированной поверхности монокристалла получается весьма тонкая картина строения поверхности с точки зрения совершенства структуры. При характеристическом излучении для получения топограммы со всей поверхности производятся дискретные повороты образца вокруг оси, лежащей на поверхности шлифа. По ширине темных и светлых полос, а также по величине их смещения можно вычислить углы разориентировки соседних субзерен. Метод позволяет также выявить различные включения, например карбиды, которые получают на топограмме в виде светлых пятен. Рентгеновская топография на просвет позволяет выявить несовершенства тонкой структуры монокристаллов вследствие рассеяния проходящих рентгеновских лучей на этих дефектах.

Для исследования точечных дефектов — вакансий и междоузельных атомов — применяется ионный проектор [11, 33]. В настоящее время это единственный прибор, позволяющий изучать металлические объекты на атомном уровне. Благодаря большому увеличению (10^6 — 10^7) и большой разрешающей способности (2—3 Å) можно наблюдать различные объекты вплоть до атомов. Образец представляет собой тонкую проволоку с закругленным острием (радиус 100—300 атомных расстояний). Он помещается в высокий вакуум с некоторым количеством гелия и на него подается потенциал до 5—15 кВ. Атомы на поверхности образца ионизируются положительным зарядом, в результате чего атомы гелия притягиваются к ним и отдают металлу электроны, становясь положительными

ионами. Под влиянием ускоряющего напряжения ионы гелия бомбардируют флюоресцирующий экран, давая изображение металлического иона. Каждый атом выглядит как светлое пятно (рис. 42, *а*). Проектор может работать и в автоэлектронном режиме (рис. 42, *б*). С помощью ионного проектора удалось наблюдать скольжение в монокристаллах иридия на атомарном уровне [37].

В настоящее время применение ионной микроскопии ограничено кругом металлов с сильной межатомной связью (вольфрам, молибден, платина и др.).

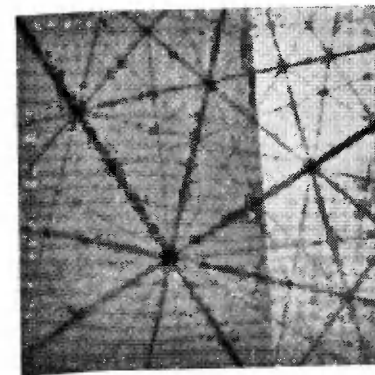
Проектор типа Мартина применяется для исследования термоэмиссионных свойств на крупных монокристаллических образцах. Образец-сфера диаметром 5—6 мм из исследуемого металла накаливается электронной бомбардировкой до 1500—2000° К и эммитирует поток электронов, направленный радиально к флюоресцирующему экрану. Плотность эмиссионного тока на поверхности монокристаллического образца зависит от выхода кристаллографических граней. В соответствии с этим на экране наблюдается картина с различным свечением, контрастность которого отражает анизотропию эмиссионных свойств. Так как работа выхода непосредственно связана с плотностью упаковки атомов, термоэмиссионное изображение наглядно иллюстрирует распределение «плотных» и «рыхлых» граней монокристалла.

Для изучения структуры металлов весьма эффективным и наглядным оказался так называемый теневой метод [12], основанный на взаимодействии направленного пучка протонов с ионами кристаллической решетки металла. С помощью этого метода удалось наблюдать кристаллическую решетку молибдена и вольфрама (рис. 43).

Реальная тонкая структура монокристаллов тугоплавких и редких металлов может состоять в зависимости от условий их получения и влияния различного рода внешних воздействий из субзерен различных порядков, ячеистой структуры роста, дислокаций роста и пластической деформации, дефектов упаковки, двойников и полос скольжения, неметаллических включений, растворенных примесей внедрения и замещения, вакансий и междоузельных атомов.

Рассмотрим особенности тонкой структуры монокристаллов ОЦК-металлов. Методом световой микроскопии в поперечном сечении монокристаллов вольфрама и молибдена обнаружена ячеистая структура роста (рис. 44). Она выявлена электролитическим травлением при плотностях тока, близких к режиму электрополировки ($1,5 \text{ а/см}^2$). Размер ячеек на монокристаллах вольфрама 10—18 мк (рис. 44, *а*). Появление ячеистой структуры связывается с переохлаждением вблизи поверхности раздела из-за перераспределения примесей, которое происходит на границе раздела расплав—кристалл [13]. Границы ячеек обогащены примесями; в случае монокристаллов вольфрама и молибдена — углеродом, который располагается не только в междоузлиях кристаллической решетки, но и в форме дикарбидов — W_2C и Mo_2C . Предполагается, что существуют ячейки разных порядков. При электронномикроскопическом исследовании Е. М. Савицким и Г. Л. Царевым [6] обнаружены ячейки роста размером 0,2—0,7 мк, которые имели форму крестов (рис. 45). На монокристаллах молибдена и ниобия

Рис. 43. Кристаллическая решетка молибдена («теневой метод»)



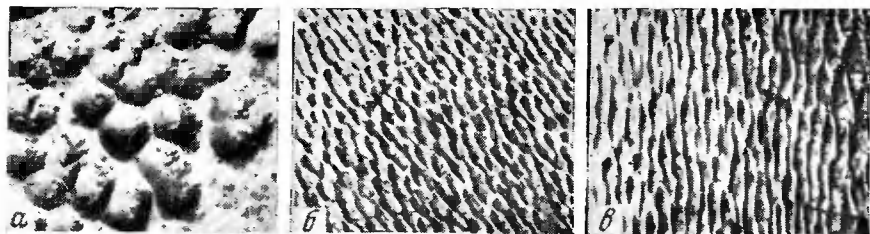


Рис. 44. Ячеистая структура монокристаллов вольфрама в поперечном (а) ($\times 500$) и молибдена в поперечном (б) и продольном (в) направлениях ($\times 200$)

ячеистая структура не проявляется так четко, как на монокристаллах вольфрама, что связано с меньшим содержанием примесей в этих металлах и большей их растворимостью в твердой фазе. Интересно отметить, что при легировании молибдена и ниобия металлами, уменьшающими растворимость примесей внедрения в твердой фазе, эта структура начинает проявляться более четко, что является убедительным доказательством ее примесного происхождения. Примеси, концентрирующиеся по границам ячеек, вызывают напряжения в этих областях. Упругая энергия кристаллической решетки уменьшается вследствие образования краевых дислокаций, располагающихся параллельно оси роста. Наряду с этим возникает и поперечный строй дислокаций. Кроме дислокаций на границах ячеек возникают дислокации и в пределах каждой ячейки.

С точки зрения дислокационной теории дислокации могут образовывать узлы, если они принадлежат трем различным системам и сумма их векторов Бюргерса равна нулю. Такие дислокации образуют стабильную трехмерную сетку с ячейками приблизительно одинакового размера (сетка Франка). По-видимому, образование ячеистой структуры роста носит примесный и дислокационный характер и ячейки представляют собой слегка разориентированные области, разделенные границами с определенной плотностью дислокаций и сегрегированными на них примесями.

В ряде случаев на продольных поверхностях кристаллов может наблюдаться волокнистая структура [14]. Ячеистая и волокнистая структура являются проявлением одной структуры роста. (Металлический кристалл можно представить состоящим из «карандашной» связки). Продольные полосы особенно четко наблюдались нами при выращивании крупных монокристаллов вольфрама и молибдена диаметром 25 мм и больше со значительными температурными градиентами (полосчатая структура) [14]. Такая структура, как уже отмечалось в главе II, может рассматриваться как субмакроструктура, состоящая из совокупности столбиков, угол относительного поворота которых может достигать 5° . В поперечном сечении такие разориентированные области имели треугольную форму, т. е. разделялись радиальными границами, идущими от центра к краям кристалла.

Наряду с ячеистой и полосчатой структурой в монокристаллах металлов имеются беспорядочно распределенные по объему дислокации, часть которых

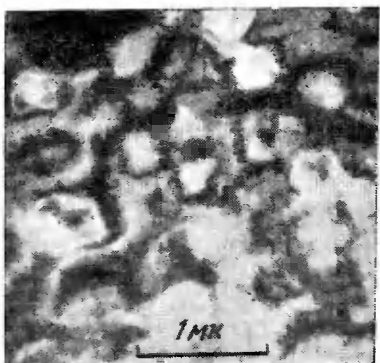


Рис. 45. Ячеистая структура монокристалла вольфрама в виде крестов

перегруппировывается в субграницы с малой энергией. Субграницы состоят из хорошо различимых отдельных дислокаций, разделенных когерентными участками. Эти дислокации в кристалле образуются как в результате неправильного роста, так и под действием термических и механических напряжений, неизбежно возникающих при выращивании кристалла. Под действием напряжений при повышенных температурах происходит их движение и перегруппировка в субграницы. Вследствие конечной скорости диффузии растворенной примеси, особенно непосредственно за поверхностью раздела, т. е. в области высокой температуры, будет происходить некоторая гомогенизация твердого раствора. Именно поэтому дислокации будут освобождаться и приобретать достаточно большую подвижность. Освобожденные дислокации будут мигрировать путем переползания и аннигилировать с дислокациями противоположного знака или группироваться в ряды дислокаций одного знака. Скорость переползания будет в значительной степени определяться концентрацией избыточных вакансий. Допускается также быстрое перемещение субграниц в результате скольжения дислокаций под действием напряжений [15]. При этом субграницы изгибаются. Границы субзерен являются местом преимущественного выделения частиц второй фазы из пересыщенного твердого раствора и сегрегации растворенных атомов, находящихся в твердом растворе. В монокристаллах вольфрама, молибдена, ниобия наряду с ячеистой структурой роста проявляются субзерна разных порядков (с разной угловой разориентировкой), а также отдельные фигуры травления, представляющие собой выходы дислокаций на поверхность. Границы субзерен совпадают с границами ячеек и состоят из отдельных фигур травления. На рис. 46 показана субструктура монокристаллов молибдена и вольфрама. На плоскости, параллельной (100), фигуры травления имеют квадратную форму, а на плоскости (111) — треугольную. Фигуры травления на плоскости (110) выявить не удалось. Аналогичная субструктура выявилась на монокристаллах ниобия (рис. 46, в). Фигуры травления являются местом не только выхода дислокаций, но и концентрации примесей. Субструктура состоит из субзерен разных порядков (1, 2, 3-го). Субзерна сильно вытянуты в направлении роста кристалла. В поперечном сечении размер субзерна 1-го порядка 0,2—0,5 мм, а субзерна 2-го порядка — 0,05—0,1 мм. В продольном сечении размер субзерен 1-го порядка достигает 1,5—2 мм, а субзерен 2-го порядка — 0,5—1 мм. Размеры субзерен и углы разориентировки в монокристаллах вольфрама представлены в табл. 4 [17]. На рис. 47 видны субзерна 1-го и 2-го порядков в монокристаллах вольфрама, выявленные с помощью рентгеновской топографии, а также субграница в эмиссионном микроскопе. Субструктура крупных монокристаллов вольфрама диаметром 25 мм отличается более неравномерным распределением ямок травления вследствие большей ликвации примесей [14].

Таблица 4

Размеры субзерен и их углы разориентировки в монокристаллах вольфрама (содержание углерода 0,025%; $K = \rho_{300^\circ \text{ К}} / \rho_{4,2^\circ \text{ К}} = 1100$)

Порядок субзерен	Размер в поперечном направлении, мм	Размер в продольном направлении, мм	Угол разориентировки	Плотность дислокаций, см^{-2}
Первый	200—500	1500—2000	$17'30''$	$1,2 \cdot 10^7$
Второй	50—100	500—1000	$2'45''$	$1 \cdot 10^7$
Третий	10—18	30—75	—	$4 \cdot 10^8$
Четвертый	0,2—0,7	—	—	$4 \cdot 10^8$

Субграницы 1-го порядка, как правило, возникают в результате прорастания из затравочного кристалла, а 2-го и 3-го порядков — вследствие полигонизации.

Субграница является поверхностью сопряжения двух слегка разориентированных областей кристалла, образованной дислокациями и примесями (рис. 48). Угловая разориентировка субзерен определяется плотностью дислокаций в субзернах и степенью сегрегации на них примесей. Исследования, проведенные с помощью эмиссионных электронных микроскопов-проекторов, показали, что ширина субграницы порядка межатомных расстояний. Дислокации, из которых состоят субграницы, приводят к возникновению заметных упругих напряжений, которые распространяются в глубь кристалла на расстояние, приблизительно равное периоду субграницы, т. е. расстоянию между дислокациями. При удалении от субграницы напряжения уменьшаются по экспоненциальному закону и на расстоянии, большем, чем период субграницы, практически исчезают.

При угле разориентировки $\theta > 15^\circ$ когерентность нарушается практически во всех точках границы [15]. Это приводит к очень небольшим упругим искажениям в кристалле. Энергия субграницы, по данным работы [15], близка к сумме энергий составляющих ее дислокаций. Энер-

гия дислокационной стенки на единицу площади с учетом $\theta \approx \frac{b}{l}$ определяется формулой

$$\epsilon = \frac{E}{l} = E_0 \theta (A - \ln \theta),$$

$$E_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}, \quad A = \ln \frac{b}{b_0},$$

l — расстояние между дислокациями на субгранице; θ — угол разориентировки субграницы; μ — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона.

Энергия границы увеличивается с увеличением угла разориентировки и достигает при определенной разориентировке максимального значения. По-видимому, необходимо также учитывать упругую энергию, вносимую примесями внедрения. Энергия большеугловых границ мало зависит от угла разориентировки θ .

В связи с тем, что уровень содержания углерода в монокристаллах вольфрама и молибдена превышает предел его растворимости в этих металлах, в структуре монокристаллов вольфрама и молибдена имеются

включения дикарбидов, наблюдаемые с помощью световой и электронной микроскопии. Содержание и форма расположения углерода в вольфраме и молибдене оказывают заметное влияние на особенности тонкой структуры этих металлов.

Как показано нами в работе с Н. Н. Раскатовым, Д. В. Игнатовым и М. М. Кантором, выделение карбидной фазы в монокристаллах вольфрама происходит преимущественно гомогенно — без определяющей роли дислокаций. Этим объясняется высокая подвижность дислокаций. В случае гетерогенного зарождения карбидные включения прочно удерживают около себя дислокации, на которых они возникли. Гетерогенное зарождение характерно для карбидов на субграницах. В некоторых случаях оно может наблюдаться и в субзернах. Как видно на рис. 49, а, при гомогенном зарождении дислокационные линии свободны от выделений карбидной фазы. Карбидные включения на субграницах как бы пронизаны дислокациями (рис. 49, б).

В работе [18] методом световой и электронной микроскопии исследо-

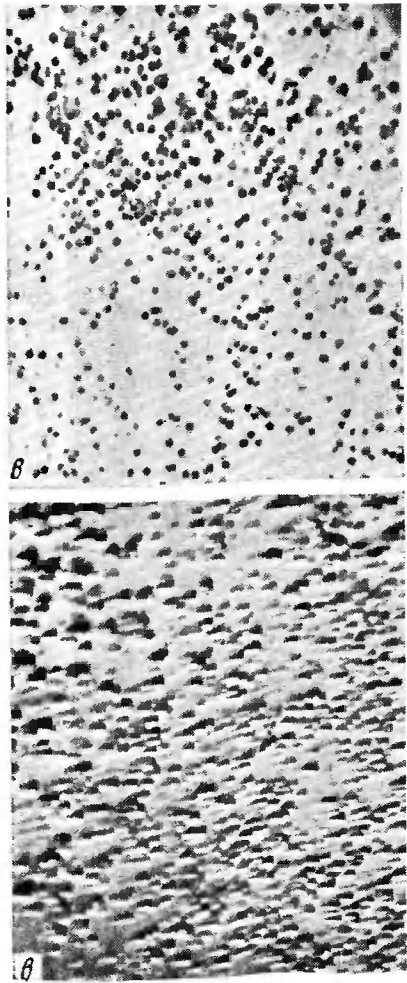
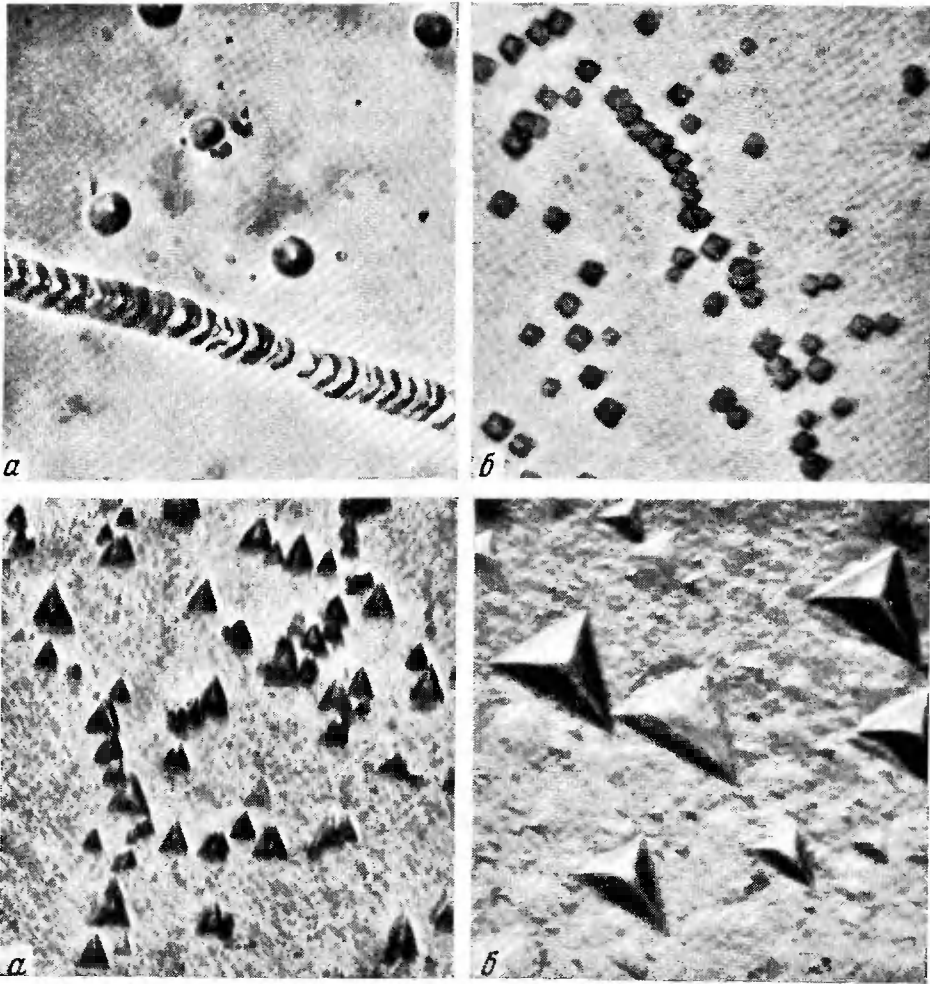
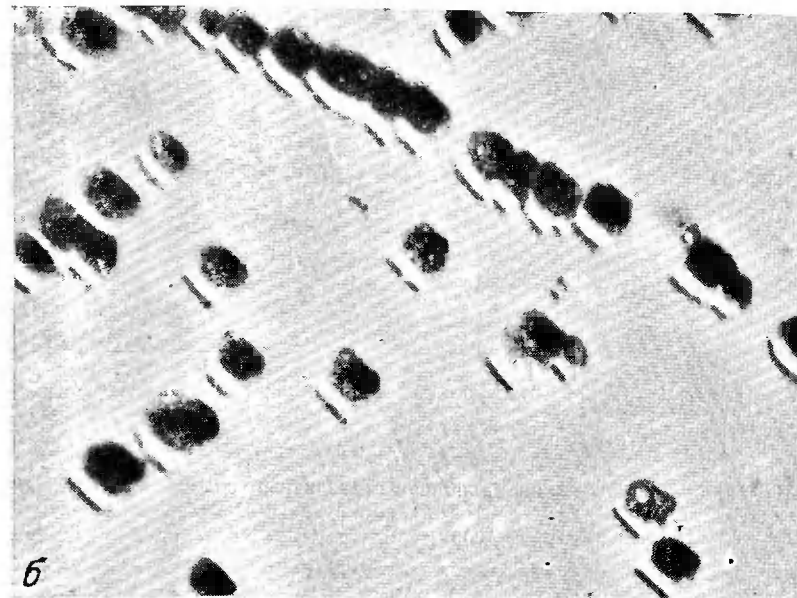


Рис. 46. Субструктура монокристаллов молибдена (а), $\times 600$; вольфрама (б), $\times 2000$ и ниобия (в), $\times 1350$. Верхний ряд — в плоскости (100), нижний — в плоскости (111)

Рис. 47. Субзерна 1-го и 2-го порядков в монокристаллах вольфрама

а — рентгеновская топография на отражение;
б — изображение грани (100) в эмиссионном микроскопе, $\times 1600$



вался характер расположения, количество и форма дикарбидов в монокристаллах молибдена, полученных зонной плавкой. Дикарбиды выявлялись на нетравленном шлифе путем электрополировки. Доказательством того, что эти включения являются карбидами молибдена (Mo_2C), служит их окрашивание в розовый цвет при химическом травлении шлифа в реактиве, в который входит 10 г красной кровяной соли, 10 г КОН, 100 см³ воды (70°С). Микротвердость наиболее крупных включений составляла 1500 кг/мм², что совпадает с известной величиной микротвердости дикарбида молибдена [19]. Более четко на поверхности карбиды видны в косом свете. На рис. 50 приведены некоторые микроструктуры вакуумплавленного монокристаллического молибдена с разным содержанием углерода. Количество углерода определялось химическим анализом и металлографически. Результаты показали хорошее совпадение. Это свидетельствует о больших, но недостаточно используемых возможностях металлографического метода для выявления и количественной оценки неметаллических включений в металлах. Содержание газов в монокристаллических образцах было приблизительно одинаковым и составляло (в %): кислорода — 0,002, азота — 0,001, водорода — 0,0002. Металлические примеси, определяемые спектральным анализом, в сумме составляли 0,01%. Карбидные включения исследовались также с помощью электронного микроскопа путем снятия угольных реплик с поверхности шлифов монокристаллов. При рассмотрении полученных данных обращает на себя внимание наличие большого числа крупных карбидов (0,1—1 мк). При этом форма их самая разнообразная: от вытянутой пластинчатой до почти круглой. Такие крупные включения карбидов видны и под оптическим микроскопом при увеличении в 500, 1000 раз. С помощью электронной микроскопии наряду с крупными удалось выявить и мелкие карбиды размером 0,05—0,1 мк. Они расположены в основном по границам субзерен. При исследовании количества и характера расположения карбидов в монокристаллах молибдена было замечено, что с уменьшением скорости прохода зоной от 8 до 0,3 мм/мин их включения увеличиваются в среднем в 2 раза вследствие коагуляции.

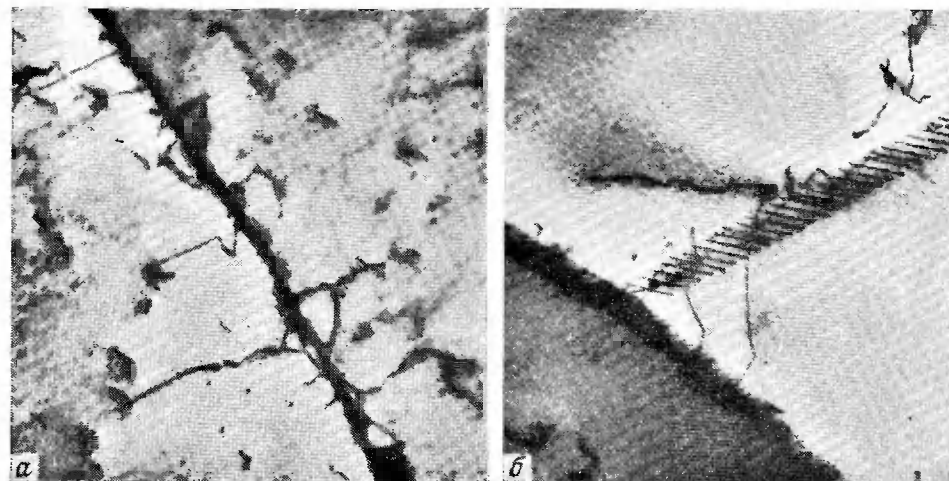
С увеличением содержания углерода в монокристаллах молибдена наблюдалось укрупнение включений карбидов и одновременно увеличе-

ние плотности ямок травления. Увеличение содержания углерода от 0,008 до 0,03%, т. е. примерно в 3 раза, приводило к увеличению ямок травления примерно на порядок:

Содержание углерода, вес. %	Плотность ямок травления, см ⁻²
0,03	1—2·10 ⁶
0,02	5—6·10 ⁵
0,008	1·10 ⁵

Таким образом, плотность ямок травления может служить косвенным методом оценки количества углерода в монокристаллах молибдена. Результаты анализа содержания углерода по длине монокристалла молибдена показали, что в нижней части образца оно почти в пять раз

Рис. 48. Дислокационная структура монокристаллов вольфрама (а) и молибдена (б). Электронная микроскопия на просвет, $\times 6400$



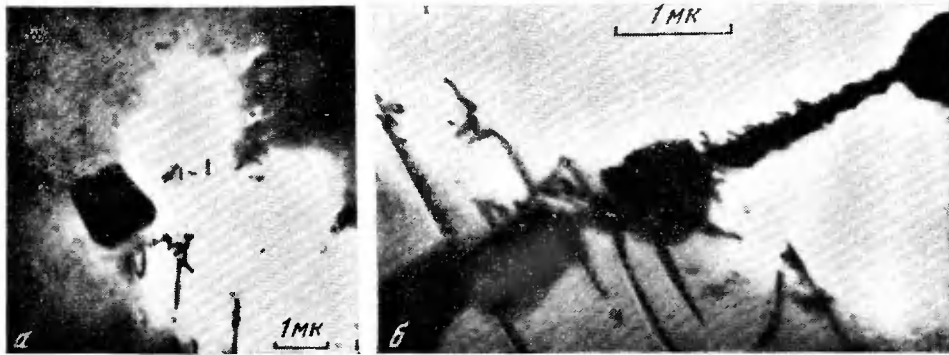


Рис. 49. Гомогенное (а) и гетерогенное (б) зарождение карбидной фазы в монокристалле вольфрама

Рис. 50. Микроструктура монокристаллов молибдена с различным содержанием углерода, вес. %
а — 0,001; б — 0,005; в — 0,01; г — 0,03; д — 0,08; е — 0,13; $\times 500$

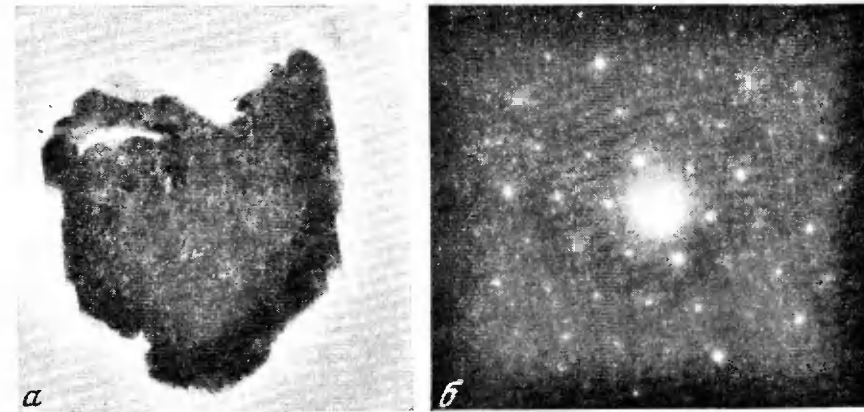
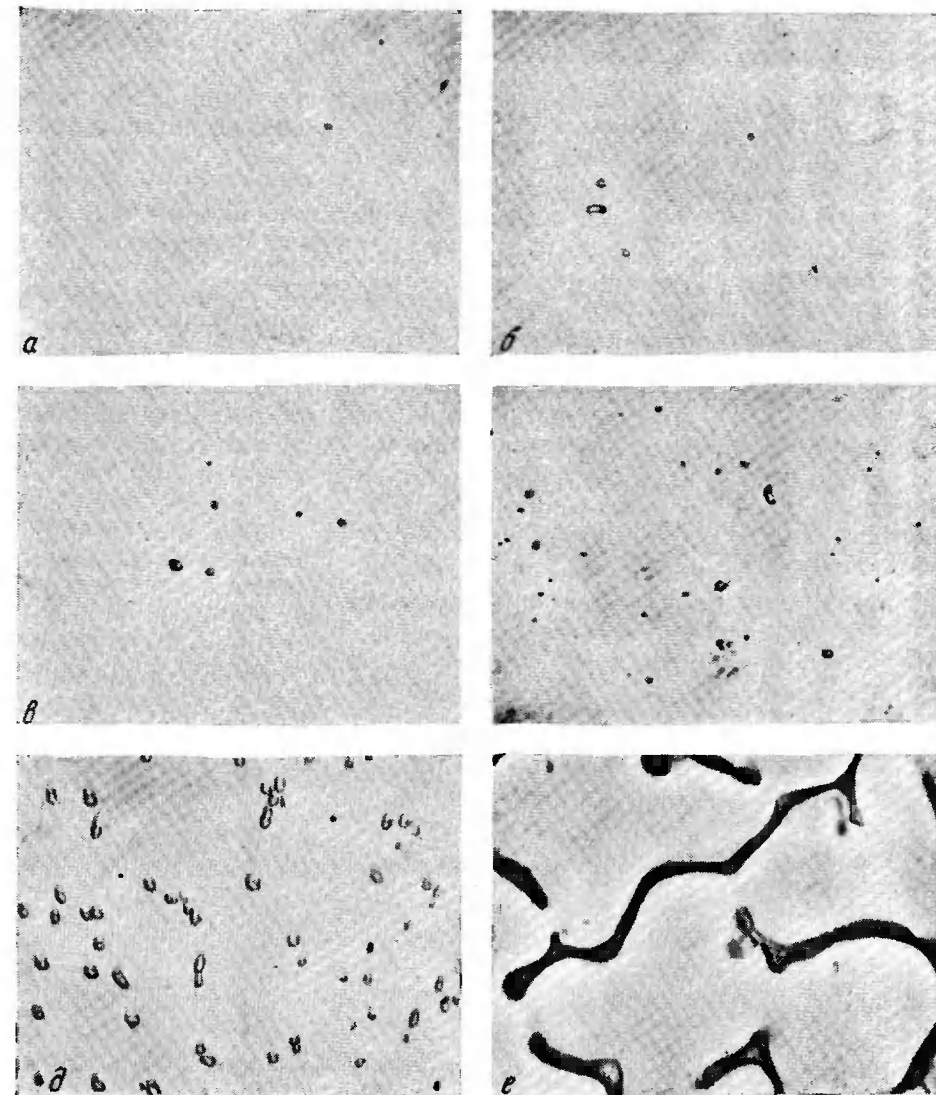


Рис. 51. Дикариды в структуре монокристалла вольфрама

а — дикариды, обнаруженный методом просвечивающей микроскопии, $\times 18\,000$; б — электронограмма гексагонального дикарида вольфрама

меньше, чем в верхней. Это доказывает, что очистка идет не только благодаря дегазации, но и вследствие эффекта зонной рафинировки.

В монокристаллах вольфрама карбидные включения находятся в более дисперсной форме. Они достаточно хорошо наблюдаются в косом свете на электролитически полированных шлифах. Карбиды создают области сильных напряжений, которые частично устраняются возникновением дислокаций вблизи карбидных включений. Увеличение содержания углерода в монокристаллах вольфрама приводит к резкому увеличению количества дисперсных карбидов и плотности дислокаций. С ростом содержания углерода от 0,001 до 0,005% плотность дислокаций возрастала примерно от 10^5 до 10^7 см^{-2} .

Методами световой и электронной микроскопии удалось обнаружить значительное количество включений в субструктуре монокристалла вольфрама (рис. 51, а). Электронографический анализ показал, что это преимущественно дикариды с гексагональной решеткой (рис. 51, б).

Электронномикроскопическое исследование карбидных включений в монокристалле вольфрама было проведено также в работе [6]. Размер включений в поперечнике колебался в интервале 0,5—2,5 мк. Высокое ускоряющее напряжение электронного микроскопа (557 кэВ) позволило получить с включений четкие микродифракционные картины, на



Рис. 52. Включения окиси меди в разрушенном медном образце. Сканирующая электронная микроскопия

которых наряду с рефlekсами вольфрама видны рефlekсы второй фазы. Характер симметрии обратной решетки второй фазы и рассчитанные межплоскостные расстояния соответствуют кристаллам W_2C [6]. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружены включения закиси меди в разрушенном медном образце (рис. 52) [91]. С помощью сканирующего электронного микроскопа проводилось фрактографическое исследование изломов монокристаллов вольфрама и молибдена после разрушения их ударной нагрузкой в жидком азоте. Установлено значительное количество следов скольжения, что свидетельствует о заметном развитии пластической деформации. Четко наблюдается развитие трещин на дикаридах (рис. 53), что подтверждается данными электронографического анализа.

Как уже отмечалось, различают дислокации роста и пластической деформации. В монокристаллах молибдена первым (главным образом винтовые дислокации) соответствуют крупные фигуры травления, в которых проявляется спиральная форма; мелкие фигуры травления являются местом выхода на поверхность дислокаций деформации (как правило, они имеют коническую форму) (рис. 54). На монокристаллах вольфрама дислокации роста выявляются только электролитическим травлением.

Дислокации, возникающие при пластической деформации, могут быть обнаружены при травлении реактивом Вольфа (2 ч. 25%-ного водного раствора $CuSO_4 + 1$ ч. конц. NH_4OH). Действие этого травителя не связано с эффектом декорирования дислокаций примесями, и он выявляет дислокации как линейные, так и смешанные, имеющие винтовую и краевую компоненты [16]. Поскольку примеси концентрируются на дислокациях, плотность ямок травления является косвенным методом

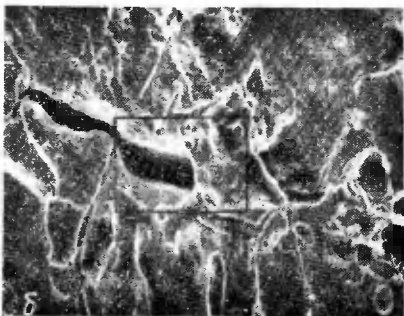
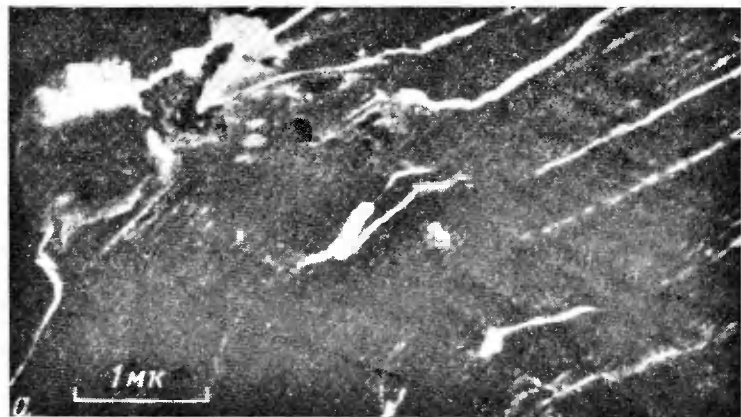


Рис. 53. Развитие трещин при разрушении монокристалла вольфрама (а) и молибдена (б). Фрактография. Сканирующая электронная микроскопия, $\times 1000$

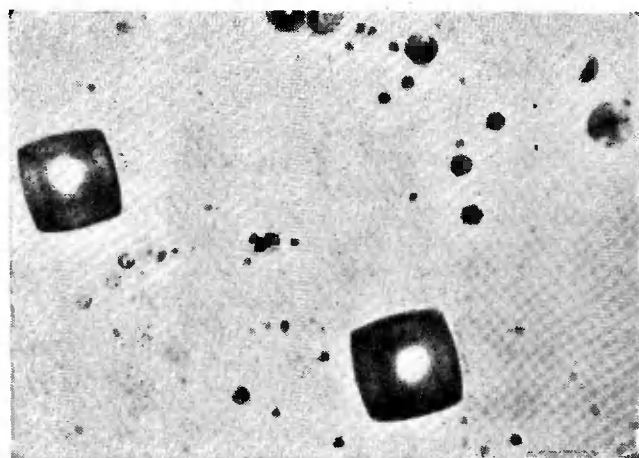


Рис. 54. Дислокации роста (крупные ямки травления) и деформации (мелкие ямки травления) в монокристалле молибдена, $\times 500$

оценки степени чистоты металлического монокристалла. С помощью электронной микроскопии на просвет исследовано взаимодействие дислокаций с примесями в слегка изогнутом монокристалле вольфрама. Дислокационная структура монокристалла вольфрама подобна структуре других ОЦК-металлов с низкой растворимостью примесей внедрения: в винтовых дислокациях много порогов и сверхпорогов, наблюдаются краевые диполи и отдельные замкнутые петли (рис. 55) [6]. Увеличение содержания углерода в монокристалле вольфрама от 0,005 до 0,01% приводит к возрастанию количества дикаридов в структуре и возрастанию плотности дислокаций с 10^5 до 10^7 см^{-2} .

Тонкая структура монокристаллов металлов с ГЦК-решеткой принципиально ничем не отличается от тонкой структуры ОЦК-металлов [20, 21]. Повышенная плотность дислокаций в монокристалле иридия связана с недостаточной очисткой его от примесей внедрения. При анализе монокристаллического иридия на масс-спектрометре типа «Омега-трон» было обнаружено большое количество водорода и других примесей.

Рассмотрим особенности тонкой структуры монокристаллов металлов с гексагональной решеткой [22]. После электрополировки поперечного сечения монокристалла рутения, ось роста которого составляла 36° с осью [0001], наблюдалась такая же характерная ячеистая структура роста, как у монокристаллов ОЦК-металлов. В продольном сечении кри-

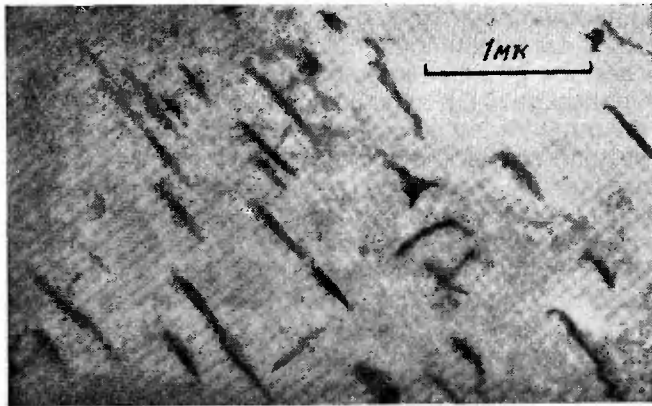


Рис. 55. Дислокационная структура монокристалла вольфрама, подвергнутого слабой деформации при изгибе. Электронная микроскопия на просвет

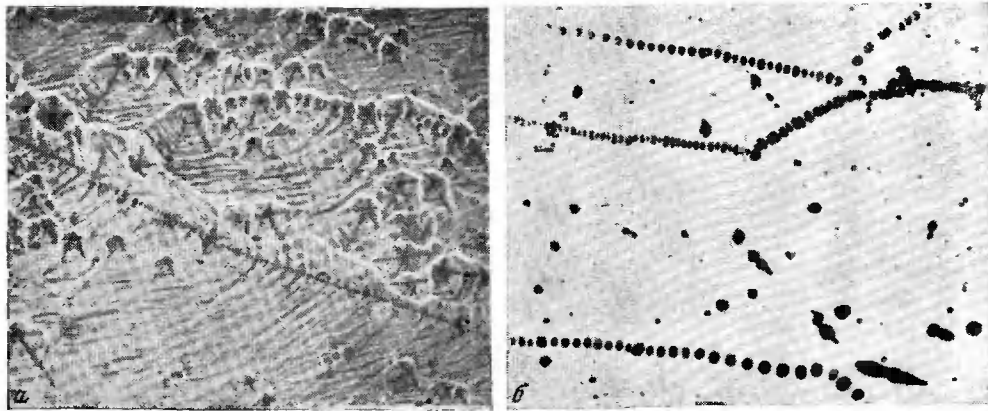


Рис. 56. Субструктура монокристаллов

а — рутений, $\times 2000$; б — иттрий, $\times 500$

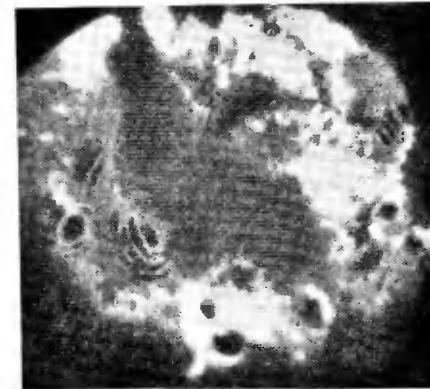


Рис. 57. Скопления вакансий (кластеры) в монокристалле вольфрама (нонный проектор)

Темная область в центре соответствует образовавшемуся кластеру

сталла структура имела вид параллельных полос (волокнистая структура). Фигуры травления имеют ограниченную форму, соответствующую определенной кристаллографической плоскости. При выращивании кристалла в направлении оси c в поперечном сечении проявляется ступенчатая структура роста, расположение ступенек изменяется при переходе через границу блоков. Субструктура базисной плоскости характеризуется фигурами травления правильной гексагональной формы, имеющими четко выраженное ступенчатое (или спиральное) строение (рис. 56 а) [21, 22]. По-видимому, это можно объяснить особенностями роста гексагонального металлического кристалла путем слоистой упаковки базисных плоскостей. Фигуры травления такой спиральной формы являются местом выхода на поверхность винтовых дислокаций.

В лаборатории тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ АН СССР проводились исследования монокристаллов гексагональных редкоземельных металлов: иттрия, диспрозия, неодима, гадолиния и скандия.

Наиболее подробно исследована тонкая структура монокристаллов иттрия (рис. 56 б). На монокристалле иттрия была получена ячеистая структура роста; выявлены субграницы на плоскости $(11\bar{2}0)$ [36]. Фигуры травления на базисной плоскости отражают симметрию 6-го порядка [25]. Плотность ямок травления 10^7 см^{-2} . Тонкая структура других гексагональных редкоземельных металлов имеет аналогичный характер.

Мы рассмотрели объемные, поверхностные и линейные дефекты в монокристаллах тугоплавких и редких металлов; но наряду с ними в металлических монокристаллах есть большое количество точечных дефектов — междоузельных атомов и вакансий, которые играют заметную роль в образовании поверхностных и линейных дефектов, взаимодействуют с этими дефектами и между собой, оказывая таким образом определенное влияние на физические свойства. Прямым методом обнаружения точечных дефектов является ионная или протонная микроскопия, позволяющая различать положение отдельных атомов. С помощью ионного проектора удалось наблюдать отдельные области кристалла диаметром до $15 \text{ \AA}$, содержащие до 40% вакансий (рис. 57) [33]. Скопления точечных дефектов могут достигать довольно больших размеров (до $200 \text{ \AA}$). Они наблюдаются с помощью трансмиссионной электронной микроскопии [24], а также с помощью электронной микроскопии на закаленных металлах с ГЦК и ОЦК-решетками [25]. Впервые такие скопления на-

блюдали в металлах с ГЦК-решеткой. Исследование вакансионных дефектов в алюминии и золоте показало, что в первом они образуют дислокационные петли с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ (средний размер до $300 \text{ \AA}$), а во втором — тетраэдрические дефекты упаковки [25]. Предполагаемый механизм образования дислокационных петель и дефектов упаковки рассматривается в работах [26—29].

Вакансионные петли наблюдались и в закаленных монокристаллах молибдена [27]. До недавнего времени образующиеся из скопления закаленных вакансий полные и неполные дислокационные петли, дефекты упаковки в виде тетраэдров и геликоидов наблюдались только в ГЦК-металлах. Трудность обнаружения этих дефектов в ОЦК-металлах объяснялась высокой энергией образования вакансий, а также большой их подвижностью [25]. На рис. 58 показаны вакансионные петли в закаленном монокристалле молибдена. Предполагается, что это краевые дислокационные петли с вектором Бюргерса в направлении $\langle 100 \rangle$. Средний диаметр петель $100 \text{ \AA}$, плотность их составляет $2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что соответствует концентрации вакансий $5 \cdot 10^{-3}\%$ и энергии образования — $2,4 \text{ эв}$.

Энергия образования вакансий в монокристаллах вольфрама определялась по измерению удельного электросопротивления образцов, закаленных с разных температур в жидком азоте и соответствует $3,32 \text{ эв}$. Свойства вакансий в вольфраме определялись в работе [30]. Были определены: энергия образования $E_v = 3,30 \pm 0,1 \text{ эв}$, энтропия образования $S_k^F = 1,4$ и концентрация вакансий в точке плавления $\Delta N/N_{\text{т.п}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$. По-видимому, возникновение вакансионных дефектов в виде различного рода скоплений можно наблюдать и с помощью световой микроскопии. При исследовании структуры деформированных монокристаллов молибдена нами была обнаружена своеобразная «сыпь» в виде мелких точек, плотность которых с деформацией увеличивалась. Детали тонкой структуры (субзерна, фигуры травления, следы скольжения и др.) выявлялись на фоне этой мелкой сыпи, появившейся, по-видимому, в результате скопления вакансионных дефектов (см. гл. III).

Анализ деталей тонкой структуры монокристаллов тугоплавких и редких металлов показывает, что она состоит из структур роста и пластической деформации. К элементам структуры роста относятся ячеистая структура, дислокации роста (винтовые), субграницы, прорастающие из затравочного кристалла, примеси, сегрегированные по границам ячеек, субзерен и в местах скопления дислокаций; вакансии. К структуре деформации относятся субзерна различных порядков и дислокации деформации. Надо подчеркнуть, что такое разделение несколько условно, так как образование тонкой структуры неразрывно связано с особенностями процесса роста.

Обобщая все детали тонкой структуры металлических монокристаллов, можно представлять примерно следующее строение кристалла. Весь объем монокристалла состоит из субзерен разных порядков, вытянутых в направлении оси роста. В пределах субзерен высших порядков наблюдается ячеистая структура роста, состоящая из параллельных столбиков, направленных вдоль оси роста и имеющих в поперечном сечении

форму, близкую к гексагональной. Ячеистая структура может быть нескольких порядков. По границам ячеек и субзерен сегрегированы примеси.

При определенных условиях пластической деформации и отжига монокристаллов могут возникать полигональная структура в результате выстраивания дислокаций в стенки и ячеистая структура деформации.

В зависимости от степени чистоты наряду с примесями, находящимися в твердом растворе, металлические монокристаллы могут содержать включения в виде вторых фаз: карбидов, оксидов, нитридов, гидридов или более сложных соединений. Кроме ячеистой структуры роста, субструктуры и неметаллических включений наблюдаются отдельные дислокации: винтовые, краевые и смешанные, распределенные относительно равномерно в пределах субзерен или находящиеся в скоплениях. Средняя плотность дислокаций в пределах сузерен для металлического кристалла составляет, как правило, $10^5\text{--}10^7\text{ см}^{-2}$. На субграницах она может достигать $10^9\text{--}10^{10}\text{ см}^{-2}$. Наконец, металлические монокристаллы содержат точечные дефекты в виде междоузельных атомов, единичных вакансий и их скоплений, которые при соответствующих условиях могут образовывать дислокационные петли или дефекты упаковки. Конечно, степень проявления того или иного элемента определяется методами выявления структуры, чистотой материала и условиями роста кристалла. Например, при выращивании с большим температурным градиентом и с ориентацией, перпендикулярной к наиболее плотно упакованной плоскости, ячеистая структура проявляется слабо. В данном случае наблюдается плоский фронт кристаллизации; при этом четко проявляются ступеньки роста (см. гл. II). Наличие неметаллических включений, величина субзерен и степень их разориентировки, плотность дислокаций определяются уровнем содержания примесей и условиями роста. Степень

чистоты и совершенство тонкой структуры оказывают решающее влияние на физико-механические и химические свойства монокристаллов тугоплавких и редких металлов.

Как будет показано, механические свойства прежде всего зависят от содержания примесей, поверхностных и линейных дефектов, строения металлических кристаллов. Электрофизические свойства определяются также точечными дефектами и их скоплениями, на которых происходит рассеяние электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий. — Изв. АН СССР, Металлы, 1965, № 5, 3.
2. Д. Халл. Введение в дислокации. Атомиздат, 1968.
3. П. Хирш. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. Изд-во «Мир», 1965, 26.
4. В. Ростокер, Д. Дворак. Микроскопический метод в металловедении. М., Изд-во «Металлургия», 1967.
5. Н. М. Попов. — Вестник АН СССР, 1964, 1, 39.
6. Н. М. Попов, Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Докл. АН СССР, 1965, 162, 1, 64.
7. П. Хирш, А. Хови, Д. Пэшли, М. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Изд-во «Мир», 1968.
8. G. A. Bassett, I. W. Menter, D. Pashley. — Proc. Roy. Soc., 1958, A246, 345.
9. A. Menzies, P. Aldred. — J. Electr. Soc., 1969, 10, 1414.
10. У. Уэбб. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. Изд-во «Мир», 1965, 7.
11. E. W. Müller. — Z. Phys., 1951, 131, 136.
12. А. Ф. Тулинов, Б. А. Ахметова, А. А. Пузанов, А. А. Бедняков. — ЖЭТФ, 1965, 2, 1, 48.
13. J. W. Rutter, B. Chalmers. — Canad. J. Phys., 1953, 31, 15.
14. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, Л. Г. Баранов, Е. В. Оттенберг. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 50.
15. Ж. Фридель. Дислокации. Изд-во «Мир», 1967.
16. S. Weissmann, B. S. Lement, M. Copen. — Refractory Metals and Alloys, 17. Chicago, April 1962, 159.
17. Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Изв. АН БССР, серия физ.-техн. наук, 1965, 2, 84.
18. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Е. В. Оттенберг. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких металлов». М., «Наука», 1969, 58.
19. Г. В. Самсонов. Тугоплавкие соединения. Metallurgizdat, 1963.
20. Е. М. Савицкий, Н. И. Новохатская. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 112.
21. Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, Н. Б. Горина, Л. Б. Шелякин. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 60.
22. Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, Н. Б. Горина. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 65.
23. В. Ф. Терехова, Е. М. Савицкий. Иттрий. М., «Наука», 1969.
24. М. Б. Уолдрон, Дж. Адам, Б. Л. Эйр. — Сб. «Тугоплавкие металлические материалы для космической техники». Изд-во «Мир», 1966, 391.
25. Р. М. Коттерилл. — Сб. «Дефекты в закаленных металлах». М., Атомиздат, 1969, 63.
26. Ш. Йошида, М. Киригати, И. Шимомура. — Сб. «Дефекты в закаленных металлах». М., Атомиздат, 1969, 118.
27. Дж. Микин, А. Лоуми, Р. Н. Ку. — Сб. «Дефекты в закаленных металлах». М., Атомиздат, 1969, 131.
28. Г. Кимура, Р. Маддин. — Сб. «Дефекты в закаленных металлах». М., Атомиздат, 1969, 188.
29. М. Дояма. — Сб. «Дефекты в закаленных металлах». М., Атомиздат, 1969, 23.
30. Г. Шульц. — Сб. «Дефекты в закаленных металлах». М., Атомиздат, 1969, 58.
31. Е. М. Савицкий. — Металлы, 1970, 2, 49.
32. M. Watanabe, Y. Hinaga, M. Yamamoto, O. Nakamura, T. Someya, T. Goto, K. Konno, T. Yanaka. — J. Electron Microscopy, 1968, 17, 4, 289.
33. Г. М. Кукавадзе, А. Л. Суворов. — Физика металлов и металловедение, 1969, 27, 1, 72.
34. P. Auger. — J. Phys. Radium, 1925, 6, 205.
35. J. R. Low. — Trans. Amer. Soc. AIME, 1969, 245, 2481.
36. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. Г. Шелкова. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 70.
37. T. E. Page, B. Ralph. — Surface Sci., 1970, 23, 1, 211.

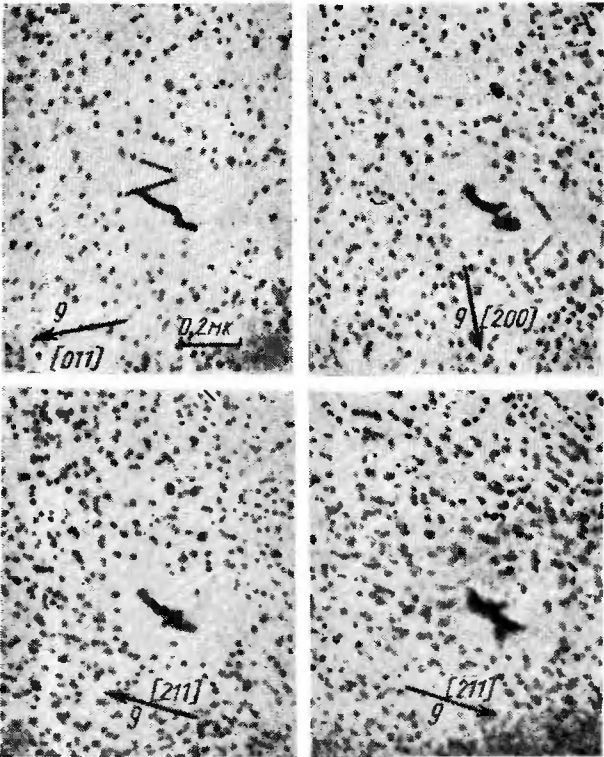


Рис. 58. Вакансионные петли в закаленном молибдене для различных направлений; плоскость (011)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Физические свойства материалов могут быть классифицированы на структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные. Структурно-нечувствительные свойства определяются только особенностями строения атомов, характером и силой межатомной связи и не реагируют на самые тонкие структурные изменения. К ним относятся термодинамические свойства: температуры плавления и кипения, теплота сублимации, давление пара и др. (табл. 5).

Таблица 5

Термодинамические свойства тугоплавких и редких металлов [1, 21, 23]

Металл	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплота плавления, кал/г	Теплота испарения, кал/г
Титан	1668	3260	104	2350
Цирконий	1852	3580	60,3	1360
Гафний	2222	5400	29,1	885
Ванадий	1919	3350	82,5	2150
Ниобий	2468	4927	69	1782
Тантал	3000	5427	41,5	995
Хром	1875	2199	61,5	1474
Молибден	2610	5560	69,8	1222
Вольфрам	3380	5900	46	1038
Рений	3180	5630	42,4	815
Рутений	2250	4900	60,3	1340
Иридий	2445	5300	32,6	790
Осмий	3045	5500	36,9	790
Родий	1960	4500	50,5	1150
Платина	1769	4530	24,1	625
Скандий	1539	2727		
Иттрий	1509	3200		
Лантан	920	3470		
Церий	795	3468		
Гадолиний	1312	2394		
Самарий	1072	1900		

Структурно чувствительные свойства реагируют на структурные изменения в материале. Они, в свою очередь, могут быть условно подразделены на слабо и сильно структурно-чувствительные. Последние реагируют на тонкие структурные изменения, например, на изменение концентрации вакансий или плотности дислокаций, появление ближнего порядка и т. д. Примером таких свойств могут быть электрические свойства. Такие свойства, как модуль упругости, коэффициент термического рас-

ширения, плотность, являются слабо структурно-чувствительными. Они заметно реагируют только на сильные структурные изменения, вызванные, например, большой степенью деформации металла или сплава.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА

Современная теория твердого тела подчеркивает связь упругих констант с электронной структурой металла. Однако пока не предложено способов количественного расчета упругих констант, исходя из представлений об электронной структуре металлов (поверхности Ферми, зоны Бриллюэна и т. д.). Упругие свойства могут служить мерой оценки сил межатомной связи [1, 2]. Зависимость их от кристаллографической ориентировки монокристаллов проявляется не только на гексагональных, но и на кубических металлах [3, 4]. Теория упругости дает следующие зависимости модулей упругости и сдвига от ориентации кристаллов:

для кубических кристаллов

$$\frac{1}{E} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} - 2 \left(\frac{1}{C_{11} - C_{12}} - \frac{1}{2C_{44}} \right) [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2];$$

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{C_{44}} + 4 \left(\frac{1}{C_{11} - C_{12}} - \frac{1}{2C_{44}} \right) [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2];$$

для гексагональных кристаллов

$$\frac{1}{E} = C_{33}^{-1} = C_{11}^{-1} (1 - \alpha_3^2) + C_{33}^{-1} \alpha_3^2 + (2C_{13} + C_{44}) \alpha_3^2 (1 - \alpha_3^2),$$

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{2} (C_{44}^{-1} + C_{55}^{-1}) = C_{44}^{-1} + [(C_{11} - C_{12}) - \frac{1}{2} C_{44}] (1 - \alpha_3^2) + 2(C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - C_{44}) \alpha_3^2 (1 - \alpha_3^2),$$

где C — упругие постоянные; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — косинусы углов, образуемых осью монокристалла с тремя ребрами куба. Для гексагональных кристаллов в уравнение входит только косинус угла с гексагональной осью, так

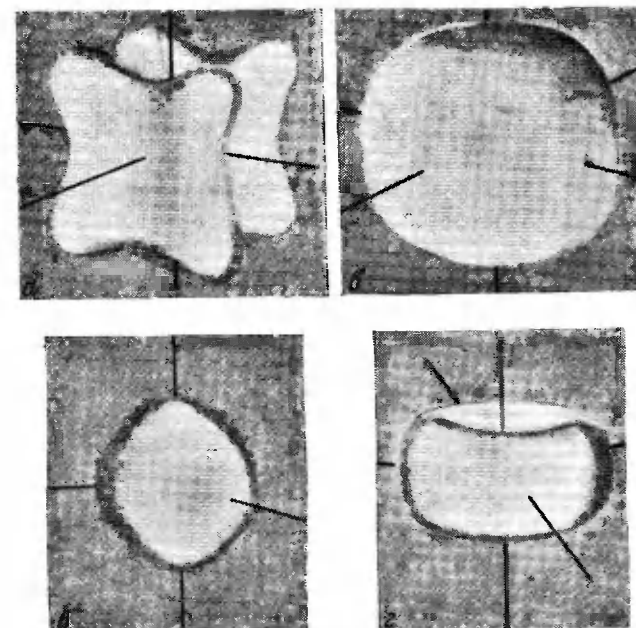


Рис. 59. Векториальные модели модулей упругости золота (а), алюминия (б), магния (в) и цинка (г)

Таблица 6

Анизотропия модуля упругости монокристаллов некоторых металлов при температуре 20°С

Металл	Кристаллографическая ориентация	Модуль упругости, кг/мм²	Металл	Кристаллографическая ориентация	Модуль упругости, кг/мм²
Железо	<111>	28 500	Молибден	<111>	29 400
	<110>	22 200		<110>	31 300
	<100>	13 200		<100>	35 700
Медь	<111>	19 400	Торий	<111>	12 200
	<110>	13 100		<110>	3 650
	<100>	6 580		<100>	1 210
Цинк	<111>	2 670			
	<1010>	1 029			
	<0001>	1 250			

как в таком кристалле упругие свойства обладают симметрией вращения по отношению к оси c (оси 6-го порядка). На рис. 59 представлены векторные модели модулей упругости для монокристаллов с гранецентрированной кубической и гексагональной решетками [3]. Данные об анизотропии упругих свойств монокристаллов некоторых металлов приведены в табл. 6 [4—7]. Сжимаемость является для кубических кристаллов изотропным свойством. Однако в случае гексагональных или тетрагональных кристаллов наблюдается ориентационная зависимость сжимаемости. Для кубических кристаллов сжимаемость объема может быть выражена через упругие постоянные уравнением

$$\chi = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}}.$$

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Магнитные свойства железа, его сплавов и соединений в поли- и монокристаллическом состоянии подробно изучены в работах [4, 8—11]. Большинство тугоплавких и редких металлов является парамагнетиками. К ним относятся металлы группы IVA, VA, VIA, рений и благородные. Редкоземельным металлам свойственны все известные типы магнетизма: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм. Гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий и европий — ферромагнетики. Гадолиний имеет точку Кюри при температуре +17,1°С, остальные редкоземельные металлы — при температурах ниже комнатной: европий — 165, тербий — 36, диспрозий — 168, гольмий — 253, эрбий — 253°С. При низких температурах γ -церий, α -неодим, α -самарий, α -тербий, диспрозий, гольмий, эрбий и тулий имеют антиферромагнитную точку Нееля. Ферромагнетизм гадолиния впервые был обнаружен Урбаном, Вейссом и Тромбом [12]. Магнитные свойства его изучались подробно Спеддингсом [13] и К. П. Беловым [14]. В последней работе эти свойства определялись на монокристаллическом гадолинии. Установлена их значительная анизотропия. Другой редкоземельный металл — иттрий — относится к слабопарамагнитным веществам. Исследование магнитной восприимчивости иттрия в поли- и монокристаллическом состоянии проводилось Е. М. Савицким и В. Ф. Тереховой [15]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости определялась в интервале 77—1000°К по методу Сексмита. Для поликристаллического иттрия в интервале 300—1000°К эта зависимость является линейной, при 170°К на кривой наблю-

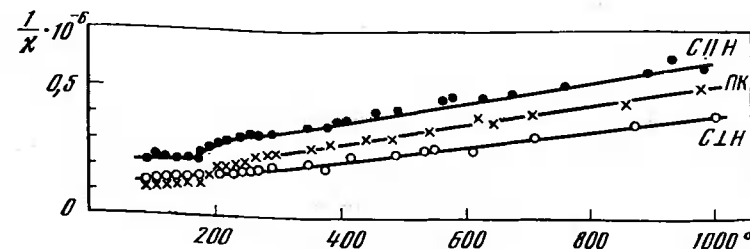


Рис. 60. Зависимость магнитной восприимчивости монокристаллического иттрия от температуры

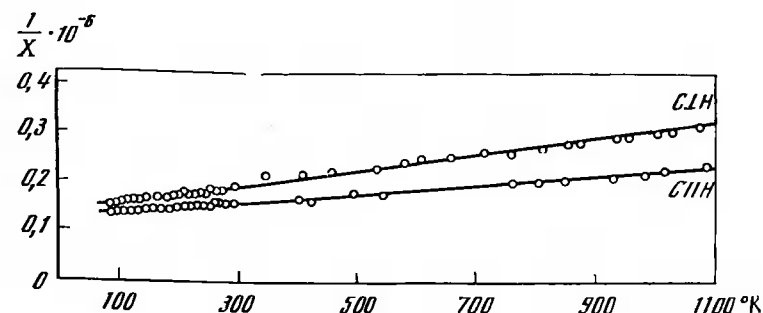


Рис. 61. Зависимость магнитной восприимчивости монокристаллического скандия от температуры

дается излом (рис. 60). Магнитная восприимчивость монокристалла иттрия в направлении, перпендикулярном к оси c , оказалась значительно больше, чем в параллельном. Авторы работы [15] отмечают также, что в первом случае наблюдается строго линейная зависимость магнитной восприимчивости от температуры во всем исследованном интервале (77—1000°К). Когда же поле параллельно оси c , при температуре 170°К отмечается излом кривой, так же как и для поликристаллического образца. При температурах ниже излома магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры. Появление излома на кривой авторы работы [15] объясняют влиянием примесей, в том числе других редкоземельных металлов. Эффективный атомный магнитный момент, определенный по закону Кюри—Вейсса, составляет для иттрия $P_p = 1,34$ мв, парамагнитная точка Кюри θ_p имеет отрицательное значение как для поликристаллического иттрия, так и для всех кристаллографических ориентировок монокристаллического иттрия (по экстраполяции). Для θ_p иттрия справедливо соотношение [15]

$$\theta_{p\text{ поликр}} = \frac{1}{3} \theta_{p\parallel} + \frac{2}{3} \theta_{p\perp},$$

где $\theta_{p\parallel}$ и $\theta_{p\perp}$ — парамагнитные точки Кюри для параллельных оси C и перпендикулярных к ней направлений. Такая же закономерность для парамагнитной точки Кюри соблюдается у неодима [16] и скандия [17]. При этом отмечается значительная анизотропия парамагнитной точки Кюри. По данным работы [15] для магнитной восприимчивости поли- и монокристаллического иттрия соблюдаются следующие соотношения: при температурах выше комнатной

$$\chi_{\text{поликр}} = \frac{1}{2} (\chi_{\parallel} + \chi_{\perp});$$

при низких температурах

$$\chi_{\text{поликр}} = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}),$$

где $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ — парамагнитная восприимчивость соответственно в параллельном и перпендикулярном направлениях по отношению к оси c .

Слабым парамагнетиком является и другой редкоземельный металл — скандий. Парамагнитная восприимчивость для монокристаллического скандия измерялась в интервале температур 77—1000° К в магнитном поле, перпендикулярном и параллельном оси c (рис. 61). При комнатной температуре величина анизотропии магнитной восприимчивости для иттрия и скандия составляет около 30% [18]. При 1,6 — 300° К в полях до 80 кэ в различных кристаллографических направлениях измерены кривые намагничивания монокристаллов Gd, Tb, Dy, Ho, Er [103].

О магнитной восприимчивости монокристаллов вольфрама, молибдена, рения и других тугоплавких и редких металлов сведений нет. В поликристаллическом состоянии наблюдается слабая температурная зависимость магнитной восприимчивости этих металлов.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

Данные о коэффициентах термического расширения различных металлов содержатся в работах [19—21]. Коэффициент термического расширения связан с температурой плавления и может характеризовать силу межатомной связи. Для металлов с кубической решеткой он связан простым соотношением с абсолютной температурой плавления [95]: $\alpha T_{\text{пл}} \approx 0,02$. По данным работы [96], зависимость между α и $T_{\text{пл}}$ для веществ с металлическим характером связи может быть выражена эмпирическим уравнением

$$\alpha = \frac{7,24 \cdot 10^{-2}}{T_{\text{пл}}^{1,19}}.$$

Максимальная сила межатомной связи приходится на металлы, характеризующиеся максимальными температурами плавления и минимальными значениями коэффициента термического расширения. Соответственно эти металлы имеют и минимальные межатомные расстояния. Гилманом [2] дается формула, связывающая силу межатомного сцепления с коэффициентом термического расширения:

$$\sigma_c = \frac{3k}{8\alpha_0 V_0},$$

где σ_c — сила межатомного сцепления; k — постоянная Больцмана; α_0 — коэффициент термического расширения; V_0 — средний атомный объем. Формула справедлива для температур выше дебаевской. Наименьшие значения коэффициента термического расширения имеют тугоплавкие металлы групп VA—VIIA, при этом минимальный коэффициент наблюдается у вольфрама ($4,6 \cdot 10^{-6}$). Для монокристаллов с кубической решеткой анизотропия коэффициента линейного расширения не проявляется, поэтому они имеют те же значения коэффициента термического расширения, что и поликристаллы, с некоторой поправкой на степень чистоты. Зависимость коэффициента термического расширения ($\alpha \cdot 10^{-6}$) в интервале температур 100—1000° С от степени чистоты может быть проиллюстрирована на примере ниобия.

Чистота металла, %	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000° С
99,0	7,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99,90	—	—	7,38	7,54	7,61	7,87	8,03	8,20	8,37	8,52
99,92	7,19	7,40	7,62	7,83	8,04	8,25	8,46	8,63	8,89	—

Монокристаллы с гексагональной решеткой проявляют значительную анизотропию термического расширения. В работе [97] показано, что для монокристалла рутения в направлении, параллельном оси c , коэффициент термического расширения $\alpha_{\parallel} = 7,4 \cdot 10^{-6}$, а в направлении, перпендикулярном к оси c — $5,1 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹; для осмия соответственно 6,4 и $4,3 \cdot 10^{-6}$. Для монокристалла иттрия коэффициент термического расширения имеет следующие значения: по оси a — 6,2; по оси c — $19,7 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹, т. е. в 3 раза больше [15].

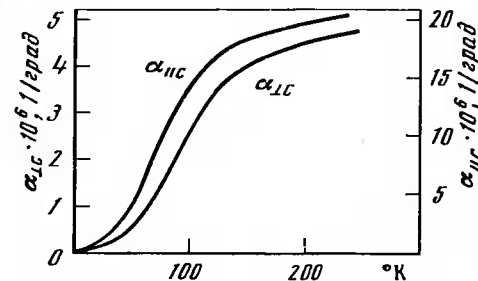


Рис. 62. Зависимость коэффициента термического расширения монокристалла иттрия от температуры

Таким образом, для монокристаллов гексагональных металлов анизотропия коэффициента термического расширения достигает 300%. Анизотропия этого коэффициента, очевидно, связана с нелинейной зависимостью силы сцепления от межатомного расстояния. По-видимому, степень анизотропии будет во многом определяться отношением c/a гексагональной кристаллической решетки. Температурная зависимость коэффициента термического расширения монокристалла иттрия в направлениях осей c и a приведена на рис. 62. В разных температурных интервалах степень проявления анизотропии меняется. Если при комнатной тем-

Таблица 7

Коэффициенты термического расширения для монокристаллов некоторых тугоплавких и редких металлов [15, 21, 23]

Металл	Тип решетки	Температурный интервал, °С	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6}$
Ванадий	ОЦК	0—100	8,40
Ниобий	ОЦК	0—100	7,07
Тантал	ОЦК	0—100	6,55
Хром	ОЦК	0—100	8,30
Молибден	ОЦК	0—100	4,98
Вольфрам	ОЦК	0—500	4,45
Родий	ГЦК	0—100	8,40
Иридий	ГЦК	0—100	6,63
Рений	ГПУ	77—300° К	6,9($\alpha_{ c}$) 3,9($\alpha_{\perp c}$)
Иттрий	ГПУ	20	19,70($\alpha_{ c}$) 6,20($\alpha_{\perp c}$)

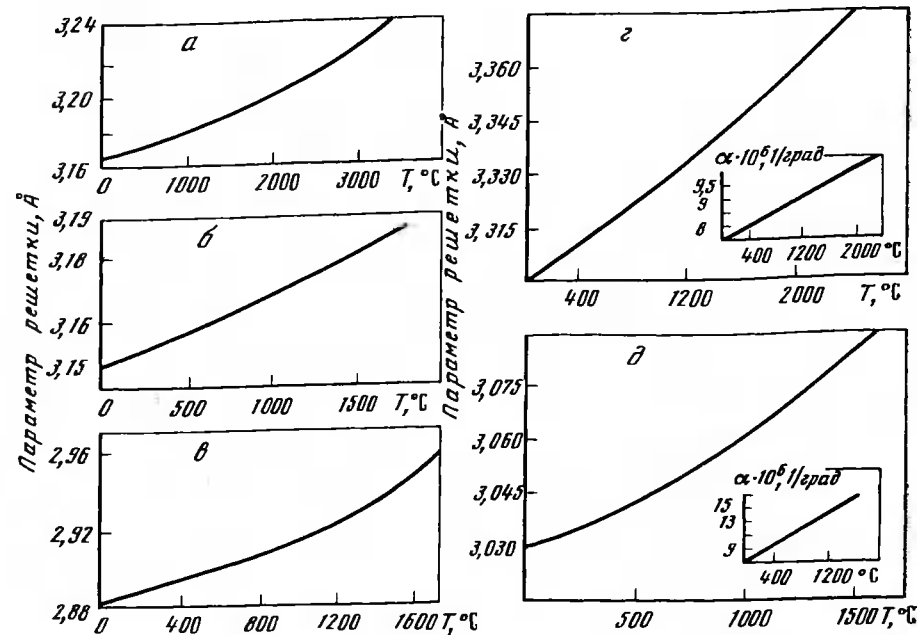


Рис. 63. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки и коэффициентов линейного расширения вольфрама (а), молибдена (б), хрома (в), ниобия (г) и ванадия (д)

температуре для монокристаллического иттрия она достигает 300%, то при низких температурах — 400—500% [15]. В табл. 7 приводятся значения коэффициентов термического расширения монокристаллов некоторых тугоплавких и редких металлов.

На рис. 63 представлена температурная зависимость параметров кристаллической решетки и коэффициентов линейного расширения некоторых ОЦК-металлов [73—75]. О коэффициентах термического расширения Re и Hf см. работы [97, 104].

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При расчете теплового баланса деталей электровакуумных приборов важным фактором является теплопроводность. К настоящему времени определена теплопроводность практически всех тугоплавких и редких металлов [21, 22, 23]. Установлена зависимость ее от степени чистоты и величины зерна металлов. Практически все работы по определению теплопроводности металлов были проведены на поликристаллах. Работы последнего времени, проведенные на монокристаллах ОЦК-металлов по из-

Таблица 8

Интегральная полусферическая степень черноты молибдена [24]

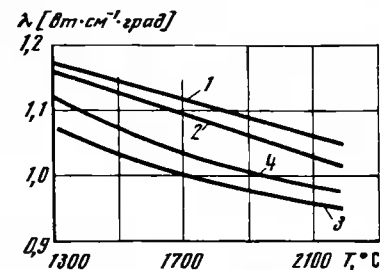
Тип образца	Температура, °С					
	1200	1400	1600	1800	2000	2200
Монокристалл	0,108	0,136	0,162	0,187	0,210	0,231
Поликристалл	0,106	0,134	0,161	0,186	0,208	0,227

мерению коэффициента теплопроводности в области температур 1200—2000° К, показали хорошее совпадение с соответствующими данными для поликристаллов [24]. Теплопроводность W монотонно уменьшается от 0,96 до 0,87 вт/см·град при 1800—2800° К, соответственно [99]. Наблюдается характерное для Мо слабое уменьшение коэффициента с ростом температуры [24], рис. 64. Для монокристаллов молибдена в температурном

Рис. 64. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности монокристалла молибдена

Направление:

- 1 — [110];
- 2 — [111];
- 3 — [100];
- 4 — поликристаллический молибден



интервале 1200—2200° К была исследована также интегральная степень черноты [24]. Результаты измерения приведены в табл. 8. При повышенных температурах для металлов с кубической решеткой отмечена изотропность теплопроводности и коэффициента черноты. Принимая во внимание, что теплопроводность и электропроводность связаны между собой, можно предположить наличие анизотропии теплопроводности у монокристаллов металлов и металлических соединений с гексагональной и тетрагональной кристаллическими решетками.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Явления, обусловленные электронными свойствами металлов, сплавов и соединений, такие как электропроводность, сверхпроводимость, термоэлектричество, фото, — вторичная — и термоэлектронная эмиссия широко используются техникой [90]. Роль материалов с особыми электрофизическими свойствами и в связи с бурными успехами радиоэлектроники все более возрастает [91].

Электропроводность. Как известно, электропроводность металла определяется особенностями его электронной структуры, т. е. топологией поверхности Ферми степенью заполнения электронами энергетических зон, а также примесями и дефектами структуры. Величина электросопротивления металла складывается из рассеяния электронов фононами или тепловыми колебаниями решетки, рассеяния на дефектах решетки и примесных атомах. Величину полного электросопротивления можно выразить в виде суммы

$$\rho = \rho_{\text{тепл}} + \rho_{\text{деф}} + \rho_{\text{прим}} \dots \quad (1)$$

В первом приближении считается, что каждый из трех компонентов не зависит от двух других. По правилу Маттисена, составляющие электросопротивления $\rho_{\text{деф}}$ и $\rho_{\text{прим}}$ не зависят от температуры [25]. В некоторых работах наблюдалось отклонение от этого правила [26]. Согласно теории, для бесконечно большого химически чистого и идеального (с точки зрения структуры) кристалла при 0° К электросопротивление должно быть равно нулю. При низких температурах теория Блоха дает зависимость $\rho = aT^5$ (при $T \ll \theta$, где θ — характеристическая температура). При введении в кристалл небольшого количества примесей и дефектов появляется дополнительное электросопротивление. В этом случае электросопротивление складывается из составляющей теплового рассеяния и составляющих, обусловленных структурными несовершенствами и примеся-

ми. У реальных металлов при 0° К оно имеет определенное конечное значение ρ_0 (остаточное). Прирост удельного электросопротивления пропорционален концентрации примесей и дефектов. Однако различные примеси и дефекты в разной степени влияют на увеличение удельного электросопротивления. Соотношение между членами уравнения (1) изменяется также в разных температурных областях. Отношение сопротивлений $R_{297^\circ\text{К}}/R_{4,2^\circ\text{К}}$ может также служить мерой суммарной чистоты металла по примесям и дефектам. Оно имеет порядок нескольких десятков для металлов технической чистоты, несколько сотен или тысяч — для чистых металлов и нескольких десятков тысяч — для особо чистых металлов. В некоторых работах пользуются обратным отношением: $R_{4,2^\circ\text{К}}/R_{297^\circ\text{К}} \times 10^6$. В ряде случаев экстраполяцией определяют остаточное электросопротивление при 0° К. Но всегда рассматривается относительное электросопротивление, а не абсолютная величина удельного электросопротивления, чтобы исключить влияние геометрического фактора.

Препятствием для определения относительного электросопротивления некоторых металлов, например ниобия, ванадия и некоторых других, может быть сверхпроводимость. В таком случае сверхпроводимость разрушают магнитным полем напряженностью больше H_K , приложенным параллельно вектору тока [77].

Относительное удельное электросопротивление широко используется для контроля степени чистоты и совершенства структуры металлических монокристаллов. Для большинства металлов примеси являются главным фактором, определяющим величину относительного или остаточного электросопротивления. Ниже, по нашим данным, показано влияние углерода на остаточное электросопротивление монокристаллов вольфрама:

Содержание углерода, вес. %	$R_{297^\circ\text{К}}/R_{4,2^\circ\text{К}}$
0,01	1 500
0,005	3 000
0,001	6 000
<0,001	12 000

Содержание кислорода, азота, водорода и металлических примесей было примерно одинаковым во всех образцах; плотность дислокаций составляла $1\text{--}5 \cdot 10^6\text{ см}^{-2}$. Величина влияния дислокаций и вакансий на остаточное электросопротивление примерно на порядок меньше, чем примесей. Приближенная оценка влияния различных примесей и дефектов кристаллической решетки на удельное электросопротивление меди содержится в работе [27] (табл. 9).

Поликристаллические образцы характеризуются большими значениями удельного электросопротивления по сравнению с соответствующими

Таблица 9
Влияние примесей и дефектов на удельное электросопротивление меди

Примеси	($\rho/\%$ примесей) $\times 10^6\text{ ом}\cdot\text{см}/\%$	Дефекты	($\rho/\%$ дефектов) $\times 10^6\text{ ом}\cdot\text{см}/\%$
Серебро	0,2	Вакансии	1,3
Никель	2	Междоузельные атомы	5
Железо	20		
Олово	5		
Свинец	9		

Таблица 10
Удельное электросопротивление тугоплавких металлов в поли- и монокристаллическом состоянии [1, 21, 23, 78—80, 85]

Металл	Кристаллическая решетка	Удельное электросопротивление, $\times 10^{-6}\text{ ом}\cdot\text{см}$ ($T=300^\circ\text{К}$)		Относительное электросопротивление, $\rho_{300^\circ\text{К}}/\rho_{4,2^\circ\text{К}}$	
		поликристалл	монокристалл	поликристалл	монокристалл
Титан	ГПУ	42—47	—	—	—
Цирконий	ГПУ	40—44	—	—	—
Гафний	ГПУ	33—40	—	—	—
Ванадий	ОЦК	24,8	24,2	—	—
Ниобий	ОЦК	12,7—14,6	11,8	200	11 000
Тантал	ОЦК	12,4—13,6	12,2 (273° К)	100—200	10 000
Хром	ОЦК	12,8—14	—	—	—
Молибден	ОЦК	5,78	5,00	50—60	12 000
Вольфрам	ОЦК	5,50	5,00	30—40	12 000
Рений	ГПУ	19,14	17,2	—	—
(между направлениями 1010 и 1120)					
Рутений	ГПУ	7,16—7,60	—	20—30	2 500
Осмий	ГПУ	9,5	—	20—30	2 400
Иридий	ГЦК	5,3	—	—	—
Платина	ГЦК	10,58	—	—	—

монокристаллами, особенно при низких температурах. Но во многих случаях заметная разница наблюдается и при комнатной температуре (табл. 10). Это связано не только с большим содержанием примесей и кристаллографических дефектов в поликристаллах, но и с наличием в них границ зерен, вызывающих дополнительное рассеяние электронов. В работах [28, 29] приводятся данные Бартеля о температурной зависимости относительного электросопротивления вольфрама технической чистоты и монокристаллического после зонной рафинировки (рис. 65). Верхняя кривая на рисунке относится к технически чистому вольфраму, нижняя — к монокристаллическому. Температурный ход кривых подтверждает ожидаемую, по теории Блоха, зависимость.

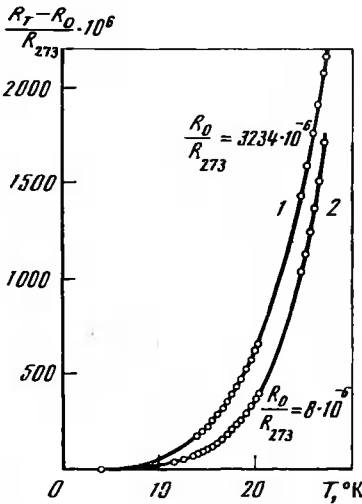
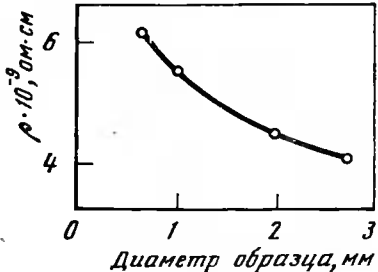


Рис. 65. Температурная зависимость относительного электросопротивления молибдена технической чистоты (1) и зонно-рафинированного (2)

Рис. 66. Изменение электросопротивления монокристалла молибдена в зависимости от диаметра при 4,2° К



При измерении остаточного (или относительного) электросопротивления необходимо считаться с влиянием масштабного фактора. Влияние диаметра образца на относительное электросопротивление зоннорафинированного монокристаллического вольфрама в температурном интервале 1,4—20° К было показано в работах [28, 30—32]. Утонение образца приводило к возрастанию относительного электросопротивления. Этот эффект связан с изменением соотношения между длиной свободного пробега и диаметром образца и рассеянием электронов поверхностью образца. В данной температурной области длина свободного пробега электрона становится больше диаметра образца [33—35]. По данным [33], выше 20° К температурная зависимость электросопротивления вновь подчинялась функции Блоха. В интервале 14—20° К изменение относительного электросопротивления с диаметром мало зависит от температуры [33].

Нами изучалось влияние масштабного фактора (диаметра образца) на относительное электросопротивление монокристаллов молибдена при 4,2° К (рис. 66). Начиная с диаметра около 2—3 мм и больше масштабный фактор перестает действовать. Резкое возрастание остаточного сопротивления наблюдается при диаметре образца менее 1 мм. По-видимому, в данном случае длина свободного пробега электрона соизмерима с диаметром образца. Интересно отметить, что на проволоке диаметром менее 15 мк, полученной из монокристаллического молибдена (рекристаллизованное состояние), влияние масштабного фактора на электросопротивление проявляется при комнатной температуре. В нагартованном состоянии оно еще больше, что связано уже с увеличением рассеяния электронов вследствие искажений кристаллической решетки.

В работе [28] показано влияние магнитного поля, создаваемого током образца, на величину удельного электросопротивления монокристаллического вольфрама в области низких температур.

Следующим фактором, от которого зависит удельное электросопротивление металлических монокристаллов, является кристаллографическая ориентация. Считается, что кубические кристаллы изотропны по отношению к удельному электросопротивлению [3]. Однако это положение нуждается в дополнительной экспериментальной проверке и уточнении. Принимая во внимание сложную топологию Ферми-поверхности ряда переходных кубических металлов, можно предположить появление анизотропии электросопротивления у монокристаллов этих металлов (хром, молибден, вольфрам, ванадий и др.) при температурах, близких к абсолютному нулю. Возможно, что с ростом температуры эффект анизотропии быстро исчезает из-за резкого возрастания доли теплового рассеяния электронов. Для гексагональных, тригональных и тетрагональных кристаллов характерна анизотропия удельного электросопротивления, которая может быть выражена формулой [3]

$$\rho = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} + \rho_{\perp}) \cos^2 \varphi,$$

где φ — угол между исследуемым направлением и осью c , $\rho_{\perp}$ и $\rho_{\parallel}$ — удельные электросопротивления, перпендикулярное к главной оси и параллельное ей. В работе [15] в температурном интервале 1,3—300° К изучалось электросопротивление монокристаллов иттрия, а также поликристаллического иттрия. Результаты измерения приведены на рис. 67. При комнатной температуре отношение $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ иттрия равно 2,2. Остаточное сопротивление по оси c составляло 1,5 мком·см, а в плоскости базиса — 2,6 мком·см, поликристалла — 5,4 мком·см.

Зависимость удельного электросопротивления от кристаллографического направления для некоторых гексагональных редкоземельных металлов иллюстрируется данными табл. 11.

Анизотропией удельного электросопротивления должны обладать монокристаллы и других тугоплавких и редких металлов: осмия, гафния,

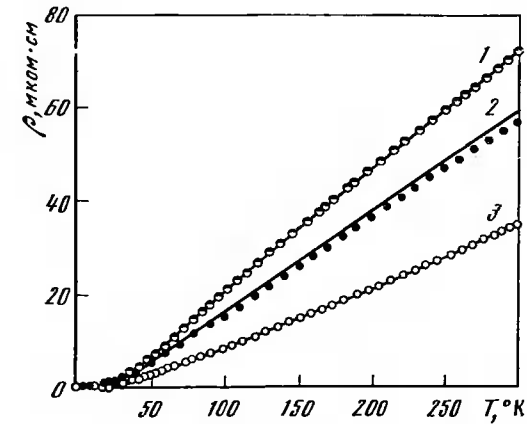


Рис. 67. Электросопротивление иттрия по различным плоскостям монокристалла
1 — параллельно плоскости базиса;
2 — поликристаллический иттрий;
3 — параллельно оси c

циркония, титана, рутения, тулия, лютеция, скандия, лантана. Интересно отметить, что для монокристаллов гексагональных и тетрагональных металлов величина ее сначала увеличивается с понижением температуры, а затем при приближении к абсолютному нулю — резко падает [77].

Таблица 11

Удельное электросопротивление монокристаллов редкоземельных металлов при 25° С [77, 81—84]

Металл	Удельное электросопротивление, мком·см		$\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$
	$\rho_{\perp}$	$\rho_{\parallel}$	
Гадолиний	139	122	1,14
Тербий	123	102	1,20
Диспрозий	100,3	77,4	1,29
Гольмий	102	61	1,67
Эрбий	44	75	1,72
Иттрий	72	35	2,1

Изучалось также влияние магнитного поля на изменение электросопротивления монокристаллического рения [27]. На рис. 68 представлена зависимость электросопротивления от кристаллографической ориентации монокристалла рения в магнитном поле.

Сверхпроводимость. Явление сверхпроводимости обнаружено у 28 чистых металлов, ряда сплавов и соединений. Среди тугоплавких и редких металлов многие являются сверхпроводниками; к ним относятся титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, технеций, рений, рутений, осмий, иридий [76]. Теория пока не может объяснить, почему у некоторых из них электросопротивление при небольшом повышении температуры остается равным нулю, а затем при определенной критической температуре резко возрастает. Под высоким давлением сверхпроводимость возникает у ряда полупроводниковых веществ [76]. Сверхпроводящие характеристики некоторых материалов могут быть повышены путем конденсации их в виде тонких пленок [76].

Возникновению сверхпроводимости не мешает искажение кристаллической решетки, что указывает на отсутствие взаимодействия электронов проводимости, находящихся в особом энергетическом состоянии, с кристаллической решеткой. В то же время показано, что очистка от приме-

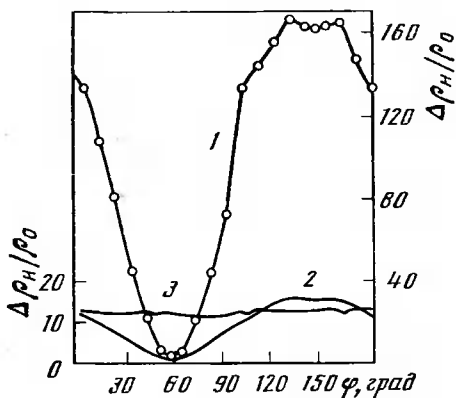


Рис. 68. Зависимость электросопротивления монокристалла от кристаллографической ориентации в магнитном поле
1, 2 — образец с осью, параллельной (0001) при напряженности поля 55 кэ и 25 кэ соответственно;
3 — образец с осью, параллельной гексагональной оси кристалла ($H=25$ кэ)

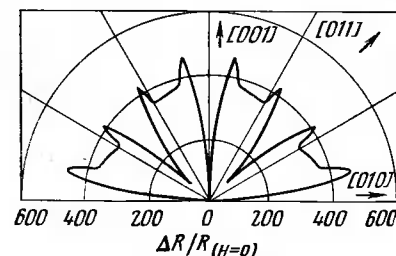


Рис. 69. Величина поперечного магнетосопротивления монокристалла меди

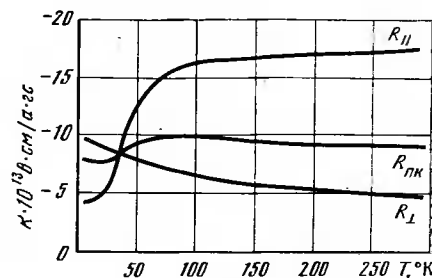


Рис. 70. Температурная зависимость эффекта Холла для монокристалла иттрия

сей внедрения заметно изменяет сверхпроводящие характеристики — температуру перехода, критический ток и напряженность поля [87, 88]. Исследования, проведенные на монокристаллах, показали также влияние кристаллографической ориентировки (табл. 12).

Исследование сверхпроводящих свойств на монокристаллах ОЦК-металлов показало, что температура перехода для них изотропна, а критическая величина напряженности магнитного поля анизотропна. При этом для H_{K1} максимальное значение наблюдается в направлении [100], а минимальное — в направлении [111]. Для H_{K2} , наоборот, максимальное значение соответствует направлению [111], а минимальное — [100]. (H_{K1} — напряженность первого критического поля, выше которого начинается проникновение магнитного потока внутрь образца. H_{K2} — напряженность второго критического поля, при котором восстанавливается электросопротивление образца.)

Магнетосопротивление вызывает падение напряжения вдоль помещенного в магнитное поле образца, по которому протекает электрический ток. Схема крепления электродов при измерении магнетосопротивления и эффекта Холла показана в работе [27]. Магнетосопротивление монокристаллов металлов высокой чистоты анизотропно, у поликристаллов и менее чистых металлических монокристаллов — изотропно. В зависимости от ориентации кристалла в магнитном поле наблюдается либо насыщение магнетосопротивления, либо его квадратичная зависимость от напряженности. Результаты измерения магнетосопротивления монокристал-

Таблица 12

Сверхпроводящие свойства некоторых тугоплавких металлов [87, 88, 89]

Металл	Тип кристаллической решетки	Кристаллографическая ориентировка	Температура перехода, T_K , °К		Напряженность поля, э			
			монокристалл	поликристалл	H_{K1}		H_{K2}	
					монокристалл	поликристалл	монокристалл	поликристалл
Ниобий	ОЦК	[100]	9,2		1 200		3 300	
		[110]	9,2	9,2	1 150	600	3 350	5 200
		[111]	9,2		1 100		3 400	
Ванадий	ОЦК	[100]	5,3	5,1			1 200	
		[110]	5,3	5,1		360	1 230	3 000
		[111]	5,3	5,1			1 250	
Тантал	ОЦК	[110]	4,5	4,48	600	850		

лов меди при напряженности поля 18 кэс представлены на рис. 69 [27]. Магнитное поле расположено перпендикулярно к направлению $\langle 100 \rangle$, с которым совпадает направление тока. Данные о магнетосопротивлении металлических монокристаллов связаны с формой поверхности Ферми [27—40]. Согласно современным представлениям, изменение магнетосопротивления определяется возможными траекториями электронов на поверхности Ферми. В присутствии магнитного поля электрон движется по круговой орбите в плоскости, перпендикулярной к магнитному полю кроме того, электрон находится еще на поверхности Ферми. При этом допускаются два варианта: либо электрон движется по замкнутой кривой, возвращаясь в исходное положение (закрытые траектории), либо в некотором направлении, никогда не возвращаясь в исходное положение (открытые траектории).

Эффект Холла. Постоянная Холла, как и величина магнетосопротивления, связана с формой поверхности Ферми. Надо отметить, что гальваномагнитные свойства в основном определялись на непереходных или простых металлах [40—43]. Данных о гальваномагнитных свойствах тугоплавких переходных металлов в литературе очень мало.

Измерение эффекта Холла и четного поперечного поля на монокристаллах вольфрама приводится в работе [44]. Показано, что существование открытых поверхностей Ферми у большинства металлов приводит к сильной анизотропии гальваномагнитных свойств [44]. Для угловых зависимостей поля Холла характерно наличие узких глубоких минимумов при направлениях магнитного поля, приводимых к возникновению открытых траекторий [44].

В работе [86] исследовалась температурная зависимость эффекта Холла в монокристалле иттрия при температурах от 4,2° К до комнатной (рис. 70). По указанным данным, для значений коэффициентов Холла поли- и монокристаллического иттрия справедливо соотношение

$$R_{пк} = \frac{1}{3}R_{||} + \frac{2}{3}R_{\perp},$$

где $R_{пк}$ — коэффициент Холла для поликристалла; $R_{||}$ и $R_{\perp}$ — значения этого коэффициента для монокристалла, когда магнитное поле соответственно параллельно оси c или перпендикулярно к ней.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Термоэлектрические свойства элементов характеризуются такими величинами, как интегральная, дифференциальная и абсолютная термоэлектродвижущая сила (т. э. д. с.), коэффициент Пельтье и др.

С точки зрения современной электронной теории термоэлектродвижу-

щая сила возникает в результате диффузии электронов под действием температурного градиента (диффузионная т. э. д. с.). При этом в проводнике более холодный конец будет заряжаться отрицательно. Заряд будет накапливаться до тех пор, пока не уравнивается электрическим полем, возникающим в результате разделения зарядов. Величина диффузионной термоэлектродвижущей силы определяется электронной структурой металла (плотностью электронных состояний в зависимости от энергии), типом проводимости (электронный, дырочный), числом зон проводимости, а также рассеянием электронов фононами, дефектами решетки и примесями. Согласно работам Мотта и Джонса [45], Вильсона [46] т. э. д. с. за счет диффузии электронов определяется уравнением

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi} \left(\frac{d \lg N(E) V^2(E)}{d \lg E} + \frac{d \lg \tau(E)}{d \lg E} \right)_{E=\xi},$$

где S — диффузионная т. э. д. с.; $N(E)$ — плотность электронных состояний на поверхности Ферми; $V(E)$ — скорость электронов, $\tau(E)$ — время релаксации для электронов с энергией E ; ξ — энергия Ферми; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана. Формула справедлива для высоких температур, когда преобладает рассеяние электронов фононами, и для низких, при которых преобладает примесное рассеяние. Дополнительная т. э. д. с. при наличии температурного градиента может возникать в результате увлечения электронов фононами. Величина импульса, приобретаемого электронами проводимости при столкновении с фононами, определяется отношением числа столкновений электронов с фононами к общему числу столкновений между фононами и всеми центрами рассеяния и зависит также от относительной эффективности отдельных столкновений [47—49]. При наличии в твердом растворе ионов переходных металлов возникает т. э. д. с. в результате того, что ионы магнитных примесей по-разному рассеивают электроны проводимости с положительными и отрицательными спинами.

Природа термоэлектрических явлений, их связь с электронной структурой элементов подробно изложена в монографиях [45, 46, 48]. Величина т. э. д. с. помимо природы металла, т. е. его кристаллической решетки и электронной структуры, определяется рассеянием электронов проводимости примесями, дефектами решетки, а также термоэлектрическими эффектами, характерными для присутствующих примесей [48, 49]. Термоэлектродвижущая сила — величина обратимая, т. е. может менять свой знак. Она стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю.

Различные элементы могут увеличивать или уменьшать абсолютную величину т. э. д. с. сплава и менять ее знак. Действие микропримесей сказывается лишь при низких температурах, так как даже при комнатной их влияние становится малозаметным из-за рассеяния электронов тепловыми колебаниями решетки.

Наиболее полные данные о величинах абсолютных т. э. д. с. для различных чистых металлов были получены теоретическим путем Борелиусом [50] (табл. 13).

Экспериментальные данные по дифференциальной и интегральной т. э. д. с. многих металлов приведены в работе [51]. Среди тугоплавких металлов самой высокой т. э. д. с. обладают вольфрам и молибден. Эти металлы, а также рений благодаря большой т. э. д. с. и высокой температуре плавления, малой диффузионной подвижности используются при создании высокотемпературных термопар.

Большинство имеющихся по термоэлектрическим свойствам данных относится к поликристаллическим металлам. К настоящему времени лишь отдельные работы посвящены исследованию термоэлектрических

Т а б л и ц а 13
Значения абсолютной т. э. д. с. некоторых металлов при температурах до 2400° К, мкВ/°С

Температура, °К	Cu	Ag	Au	Pt	Pd	W	Mo
100	1,19	0,73	0,82	4,29	2,0		
300	1,83	1,51	1,94	—5,28	—9,99	1,07	5,57
500	2,83	2,82	2,86	—9,89	—16,03	7,53	11,12
700	3,83	4,72	3,43	—13,31	—22,09	12,66	14,94
1000	5,36	7,95	3,85	—17,86	—31,18	17,57	17,16
1400				—23,41	—43,30	19,60	14,94
2000				—31,23	—61,48	15,05	6,67
2400						8,39	2,87

свойств монокристаллов. Для кристаллов с гексагональной, тригональной и тетрагональной решетками наблюдается значительная анизотропия термоэлектрических свойств, которая в общей форме, как и для электросопротивления, может быть выражена формулой

$$e = e_{\perp} + (e_{\parallel} - e_{\perp}) \cos^2 \varphi,$$

где e — величина т. э. д. с. В работе [52] проводилось определение абсолютной т. э. д. с. монокристалла скандия.

Она вычислялась по формуле

$$E_{Sc} = - \frac{\Delta E_a}{\Delta E_C} e_C + E_{Cu},$$

где E_{Sc} — абсолютная т. э. д. с. скандия; ΔE_a — т. э. д. с., возникающая в исследуемом образце в паре с медью при $\Delta T = T_2 - T_1$; ΔE_C — т. э. д. с. термопары медь — константан при $\Delta T = T_2 - T_1$; e_C — дифференциальная т. э. д. с. термопары медь — константан, соответствующая средней температуре $(T_1 + T_2)/2$; E_{Cu} — абсолютная т. э. д. с. меди, соответствующая средней температуре.

Результаты измерения абсолютной т. э. д. с. поли- и монокристаллического скандия следующие [52]:

Образец скандия	E , мкВ/°С
Поликристаллический	—5,32
Монокристаллический, в направлении оси c	—2,65
Монокристаллический, в направлении оси a	—8,04

Из этих данных следует, что монокристалл скандия характеризуется высоким значением анизотропии т. э. д. с. в направлениях, параллельном оси c и перпендикулярном к ней. Взаимосвязь т. э. д. с. поли- и монокристаллического образцов хорошо удовлетворяет уравнению

$$E_n = \frac{E_{\perp} + E_{\parallel}}{2}.$$

Абсолютная т. э. д. с. поли- и монокристаллического иттрия характеризуется следующими данными [15]:

Иттрий	Абс. т. э. д. с., мкВ/град
Поликристаллический	0,44
Монокристалл по оси c	0,46
Монокристалл по оси a	0,41

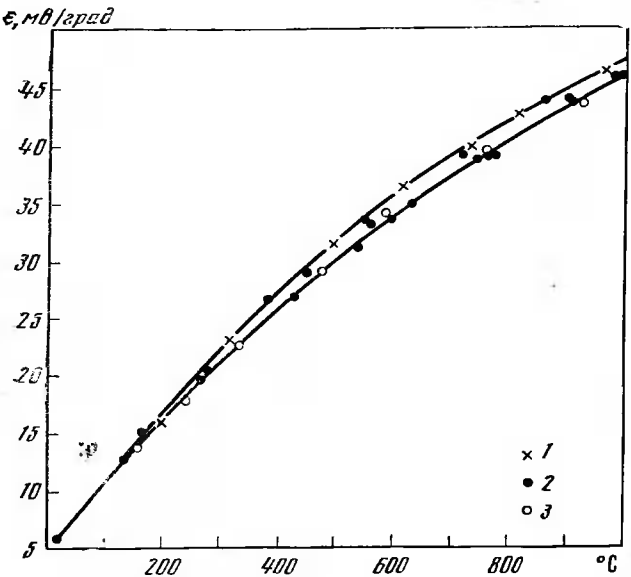


Рис. 71. т. э. д. с. монокристалла вольфрама в паре с платиной

Направления:
 1 — [111];
 2 — [100];
 3 — [110]

Увеличение температуры приводит к возрастанию абсолютной т. э. д. с. Большой интерес представляет изучение термоэлектрических свойств монокристаллов вольфрама, молибдена и благородных металлов в связи с применением этих металлов для термопар. Интересно проверить наличие анизотропии т. э. д. с. у металлов с кубической решеткой. Первые результаты по измерению т. э. д. с. монокристалла вольфрама свидетельствуют о существовании небольшой анизотропии т. э. д. с. у металлов с ОЦК-решеткой (рис. 71).

ТЕРМОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА

В зависимости от источника возбуждения различают следующие виды электронной эмиссии [92]:

- 1) термоэлектронная эмиссия (источник возбуждения электронов — тепловая энергия кристаллической решетки);
- 2) фотоэлектронная эмиссия (испускание электронов вследствие облучения тела светом);
- 3) вторичная электронная эмиссия (возбуждение электронов за счет кинетической энергии пучка первичных электронов);
- 4) кинетическая ионно-электронная эмиссия (испускание электронов при бомбардировке тела ионами);
- 5) эмиссия горячих электронов (испускание электронов полупроводником при наличии в нем электрического поля);
- 6) экзоэлектронная эмиссия (испускание электронов после воздействия на поверхность тела механической обработки, газового разряда, облучения ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами).

Различают также виды эмиссии без предварительного возбуждения электронов при наложении поля или комбинированные: авто- и термоавтоэлектронная, фотоавтоэмиссия и потенциальная ионно-электронная [92].

Работа выхода электрона ϕ — одна из главных характеристик эмиттера. Она определяется прежде всего внутренней структурой материала (кристаллическим строением и электронной структурой). Значительное влияние на эмиссионные свойства оказывает состояние поверх-

ности эмиттера. Работа выхода электрона является также одной из характеристик сил межатомной связи, которая находится в корреляционной взаимозависимости с другими физическими свойствами металлических систем (плотность, сжимаемость, модуль упругости, критическое скалывающее напряжение и др.).

Для тугоплавких металлов с точки зрения их технического применения наибольший интерес представляет термоэлектронная и вторичная электронная эмиссии.

Вторично-эмиссионные свойства изучены пока очень мало. Можно сослаться на одну из последних работ [93], в которой изучалась анизотропия вторичноэмиссионных характеристик граней (100), (110) и (111) монокристаллов вольфрама и молибдена.

В связи с широким применением вольфрама, молибдена, рения, ниобия, тантала, платины и других тугоплавких и редких металлов в электронной технике их эмиссионные свойства изучены довольно подробно. Однако они изучались в основном на поликристаллических образцах, которые в ряде случаев были недостаточно чисты по примесям внедрения. Работы последних лет с высокочистыми монокристаллическими материалами дали новые результаты.

Как известно, плотность тока насыщения термоэлектронной эмиссии определяется из формулы [53]

$$i = A T e^{\frac{\phi}{kT}},$$

где i — плотность термоэлектронного тока, a/cm^2 ; T — абсолютная температура; A — константа Ричардсона, $a/cm^2 \times град$; ϕ — работа выхода электронов, эв; k — постоянная Больцмана. Зависимость работы выхода от температуры проявляется при высоких значениях последней (примерно на два порядка выше комнатной), когда будут сказываться не квантовые эффекты, а максвелловское распределение электронов по различным уровням:

$$f = e^{-\frac{\epsilon}{kT}},$$

где f — среднее число электронов на определенном энергетическом уровне; ϵ — энергия электрона. Работа выхода электронов тугоплавких металлов в вакууме характеризуется следующими данными (в эв) [53]:

Титан	3,95	Молибден	4,29	Вольфрам	4,51
Ванадий	4,13	Рутений	4,52	Рений	4,99
Хром	4,59	Родий	4,75	Осмий	5,93
Цирконий	4,16	Гафний	3,53	Иридий	5,5
Ниобий	3,99	Тантал	4,10	Платина	5,5

Анализируя эти данные, можно заметить определенную закономерность в изменении работы выхода электронов тугоплавких металлов. Она увеличивается вдоль больших периодов с увеличением заряда ядра; в третьем большом периоде из общей закономерности выпадает иридий, у которого работа выхода несколько уменьшается по сравнению с осмием. По-видимому, это отклонение объясняется недостаточной чистотой материала.

Большой теоретический и практический интерес представляет резкое возрастание термоэлектронного тока при расплавлении металлов. Эмиссионные свойства жидких металлов изучены еще очень слабо. В зарубежной литературе есть сообщение о попытке использовать жидкие вольфрамовые катоды для работы в специальных приборах и конструк-

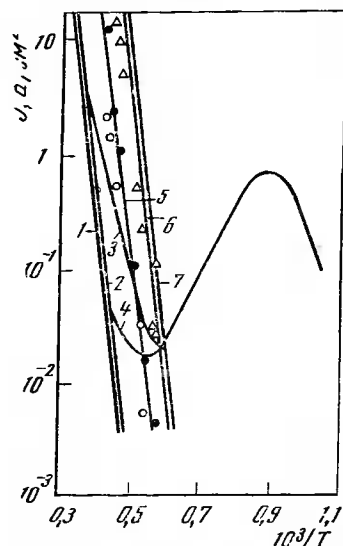


Рис. 72. Термоэмиссионные свойства некоторых тугоплавких металлов и металлических соединений в парах цезия

Кривая	Катод	P, мм рт. ст.
1	W	0
2	Ta	0
3	Ta	0,4
4	W	0,05
5	ZrC	0
5○	ZrC	{ 0,002
5●	ZrC	{ 0,08
6	(UC) _{0,2} (ZrC) _{0,8}	{ 0,3
6△	(UC) _{0,2} (ZrC) _{0,8}	{ 0
7	(UC) _{0,2} (ZrC) _{0,8}	{ 0

циях, в которых поверхность вольфрамового катода оплавляется лучами лазеров [54]. Значительно большие плотности тока и меньшие работы выхода электронов можно получить, если покрыть тугоплавкие металлы тонкой пленкой щелочных или щелочноземельных металлов и измерение этих характеристик проводить не в вакууме, а в парах соответствующих металлов. В этом случае работа выхода снижается весьма существенно (например, для цезия на вольфраме может достигать 1,36 эв). Обнаруженный эффект открывает широкую перспективу для применения тугоплавких металлов и их сплавов в качестве термокатодов в различного рода преобразователях тепловой энергии в электрическую.

По величине работы выхода в парах цезия тугоплавкие металлы могут быть расположены в следующий ряд: иридий (минимальная работа выхода), рений, вольфрам, молибден, цирконий, тантал, ниобий, гафний. Таким образом, большей работе выхода тугоплавких металлов в вакууме соответствует при прочих равных условиях меньшая эффективная работа выхода в парах цезия. Это обуславливается лучшей адсорбционной способностью материалов с высокой работой выхода по отношению к парам цезия [55, 56]. Как следует из рис. 72, плотности анодного тока при измерении в парах цезия оказались значительно выше, чем в вакууме [57].

Отмеченные закономерности в изменении эмиссионных свойств в равной степени справедливы как для поли-, так и для монокристаллов. Но металлы в монокристаллическом состоянии характеризуются заметной анизотропией эмиссионных свойств по различным кристаллографическим направлениям. Анизотропия хорошо объясняется различной плотностью упаковки атомов на разных гранях металлического кристалла [58]. Большой интерес представляет анизотропия термоэлектронной эмиссии на различных гранях монокристалла вольфрама. Минимальное значение работы выхода (4,39 эв) получается с плоскости октаэдра (111), а максимальное — с плоскости (110) [58]. Разными авторами указывается различное значение максимальной работы выхода (от 4,69 до 6 эв). По данным Смита [59], для грани (110) она составляет 5,26 эв, а по Шуппе [98], 5,30 эв. Работа выхода, определенная нами совместно с И. В. Буровым на крупных монокристаллах вольфрама с плоскости (110), составляет $5,3 \pm 0,07$ эв (температурный интервал испытания 1700—2000° К, вакуум 10^{-9} мм рт. ст.). Большой интерес

представляет изучение электронной эмиссии вольфрама в сферическом электронном проекторе. В работе [60] с помощью сферического проектора получены картины эмиссии и измерены работы выхода с трех граней по методу Ричардсона. Результаты этих испытаний $\Phi_{(110)} = 5,33 \pm 0,03$ эв, $\Phi_{(100)} = 4,40 \pm 0,03$ эв, $\Phi_{(111)} = 4,3 \pm 0,03$ эв. С. Смолуховский [61], теоретически рассчитав работу выхода электронов с различных граней монокристалла вольфрама, дает следующее распределение плоскостей в порядке убывания работы выхода: (110), (100), (112) и (111). Это согласуется с экспериментальными результатами. При введении поправки на неоднородное расположение зарядов порядок убывания будет таким: (110), (112), (100) и (111). Теоретические значения работы выхода несколько выше экспериментальных [98].

Анизотропия работы выхода монокристаллического молибдена изучалась нами совместно с И. В. Буровым [62]. Для этого готовились монокристаллические образцы размером $2 \times 2 \times 0,15$ мм определенной кристаллографической ориентации. Исходной заготовкой служил зонноочищенный монокристаллический молибденовый пруток. Монокристаллы содержали менее 0,001% кислорода, менее 0,0001% водорода и азота и около 0,01% углерода; количество других примесей (железа, вольфрама, кремния) составляло менее 0,01%. Образцы готовились в несколько стадий. Сначала из массивных монокристаллов с помощью абразивных кругов вырезались образцы размером $2 \times 20 \times 1$ мм путем механической шлифовки и полировки. Для снятия поверхностного наклепа они подвергались окончательной электрополировке, после чего для контроля кристаллографической ориентировки снимались рентгенограммы по методу Лауэ. Измерения проводились в отпаянных лампах в вакууме при остаточном давлении 10^{-8} мм рт. ст., измеренном по датчику ЛМ-2. Первоначальная откачка ламп проводилась на вакуумном посту паромасляными насосами. После длительного прогрева стекла (20 час при 400° С), катода (10 час при 1900—2000° К) и других металлических частей производилась отпайка измерительной лампы вместе с лампой ЛМ-2 и системой геттерных ламп. В откачанном приборе дальнейшее снижение давления остаточных газов достигалось путем распыления геттера феба, иодидного титана и измерялось лампой ЛМ-2. В вакуумной системе откачки были предусмотрены электроразрядный и сорбционно-ионный насосы. Схема установок для определения работы выхода, разработанной в нашей лаборатории, представлена на рис. 73. Температура катода измерялась вольфрам-иридиевой термопарой. Перед измерением эмиссионного тока проводилась вспышка катода при 2200° К. Были измерены плотности эмиссионного тока в интервале 1600—1900° К (через каждые 50°). Работа выхода электронов определялась по прямым Ричардсона. На рис. 74 показана температурная зависимость электронных токов, установленная на основании серии измерений. По наклонам прямых на графике была определена эффективная работа выхода электронов ϕ с граней (110) и (100), которая оказалась равной $4,9 \pm 0,076$ и $4,35 \pm 0,07$ эв соответственно; для поликристалла она составляет $4,26 \pm 0,05$ эв [62]. Полученные данные о работе выхода электронов с чистых

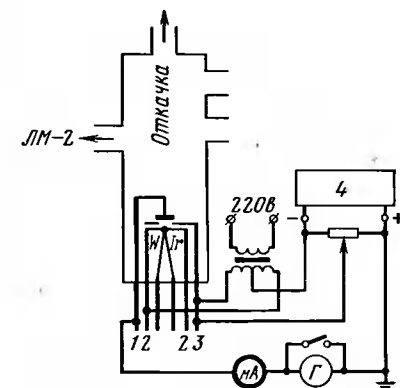


Рис. 73. Схема прибора для определения работы выхода электронов

1 — анод (+400 в); 2 — катод; 3 — диафрагма (+50 в); 4 — источник постоянного тока

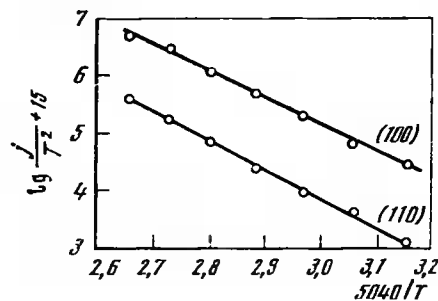


Рис. 74. Прямые Ричардсона для граней (110) и (100) монокристалла молибдена

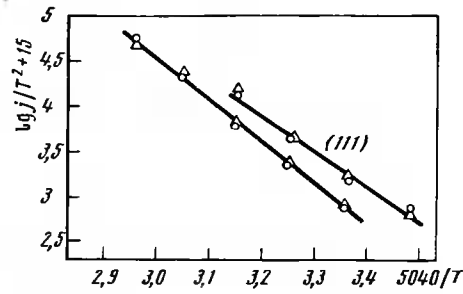


Рис. 75. Прямые Ричардсона для граней (110) и (111) монокристалла ниобия

поверхностей монокристалла молибдена свидетельствуют о значительной анизотропии эмиссионных свойств по различным кристаллографическим направлениям монокристаллического молибдена. При участии И. В. Бурова с помощью термоэлектронного проектора была получена термоэмиссионная картина монокристалла молибдена. По аналогичной методике определялась работа выхода на различных гранях монокристалла ниобия [63]. Содержание примесей: 0,008% кислорода и 0,0008% водорода. Точность выведения кристаллографических граней составляла 2—3°. Во время опыта измерение парциального давления остаточных газов в отпаянной экспериментальной лампе с помощью измерителя ИПДО-1 показало, что основными составляющими остаточных газов являлись водород и гелий. Измеренный вакуум был во всех случаях не хуже $3\text{--}5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Плотность эмиссионного тока снималась в интервале температур 1450—1750° К. Были построены прямые Ричардсона для граней (110) и (111), представленные на рис. 75. Работа выхода этих граней, определенная по наклону прямых, составляет $\varphi_{(110)} = 4,65 \pm 0,07$ эв и $\varphi_{(111)} = 3,88 \pm 0,07$ эв; для поликристаллического ниобия $\varphi = 4,02 \pm 0,07$ эв. Постоянные Ричардсона равны: $A_{110} = 3150$ а/см²·град², $A_{111} = 30$ а/см²·град², $A_{Nb} = 250$ а/см·град². До сих пор мы рассматривали термоэмиссионные свойства в вакууме металлов с ОЦК-решеткой. В работе [64] изучались термоэмиссионные свойства иридия (металла с ГЦК-решеткой) в приборе с плоской геометрией, как для молибдена и ниобия, а также в термоэмиссионном проекторе. Для термоэмиссионного проектора использовался образец в виде поллой сферы с внешним диаметром 6,4 мм, внутренним 4,0 мм и высотой 5 мм. Термоэмиссионное изображение монокристалла иридия приведено на рис. 76, а. В центре сферы расположено светлое пятно, соответствующее грани (311). Сопоставление данных лауэграмм и относительной яркости эмиссионных пятен показало, что у иридия соблюдается следующий порядок расположения граней с увеличением работы выхода: (311), (110), (100), (111). На рис. 76, б представлено термоэмиссионное изображение монокристалла рутения [64].

Значение работы выхода для грани (100) Ir, рассчитанное по уравнению Ричардсона—Дэшмана, равно $5,37 \pm 0,05$ эв (при $A = 120,4$ а/см²·град² и температуре 1900° К). Построение прямых Ричардсона дало следующие значения: $\varphi_{(100)} = 5,5 \pm 0,05$ эв при $A = 315$ а/см²·град². Температурный коэффициент работы выхода на грани (100) отрицателен в интервале температур 1700—1900° К и равен $d\varphi/dT = -1,5 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Работа выхода для грани (110), рассчитанная из уравнения Ричардсона—Дэшмана, при $A = 120,4$ а/см²·град² составляет 4,83 эв. Из прямой Ричардсона $\varphi_{110} = 4,85 \pm 0,05$ эв, $d\varphi/dT =$

$= -3 \cdot 10^{-5}$ эв/град. Экспериментальные значения работы выхода электрона для монокристаллов некоторых металлов с ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-решетками приведены в табл. 14. На термоэмиссионные свойства металлических монокристаллов, так же как и поликристаллов, оказывают значительное влияние элементы замещения и примеси внедрения.

Последние заметно влияют на термоэмиссионные свойства монокристаллов молибдена. Ухудшение вакуума с 10^{-9} до 10^{-7} мм рт. ст. резко меняет термоэмиссионное изображение в проекторе. Измерения работы выхода монокристаллов иридия, загрязненных примесями внедрения, дали заниженные значения: $\varphi_{(100)} = 4,8\text{--}4,9$ эв при 1750° К, $\varphi_{(110)} = 4,2$ эв при 1600° К. Прогрев и обезгаживание образцов в течение 20 час при 2000° К привели к окончательным результатам, о которых уже упоминалось. При отгазовке образцов с помощью омегатрона было обнаружено большое количество водорода. В ряде работ показано, что кислород повышает работу выхода металлов и снижает эмиссию. Однако для таких металлов, как титан, цирконий, гафний, это влияние незначительно из-за летучести соответствующих окислов. Большое влияние оказывает кислород на эмиссию вольфрама.

Термоэмиссионные свойства монокристаллов тугоплавких металлов в вакууме сильно зависят от легирования, что в первую очередь определяется изменением сил межатомной связи. Изменение работы выхода в области твердых растворов замещения, по-видимому, можно объяснить изменением параметров кристаллической решетки при легировании и связанного с этим потенциального барьера на границе металла. Согласно работе [65], потенциальный барьер на границе металла связан с параметром кристаллической решетки соотношением

$$\bar{W}_a = C \frac{e^2}{2a},$$

где a — параметр решетки. Определенный интерес представляло бы исследование влияния легирования на термоэмиссию тугоплавких металлов (поли- и монокристаллов) в парах щелочных металлов. Судя по закономерностям, полученным для чистых металлов, по-видимому, здесь будут соблюдаться аналогичные зависимости, т. е. увеличение работы выхода в вакууме при легировании будет соответствовать умень-

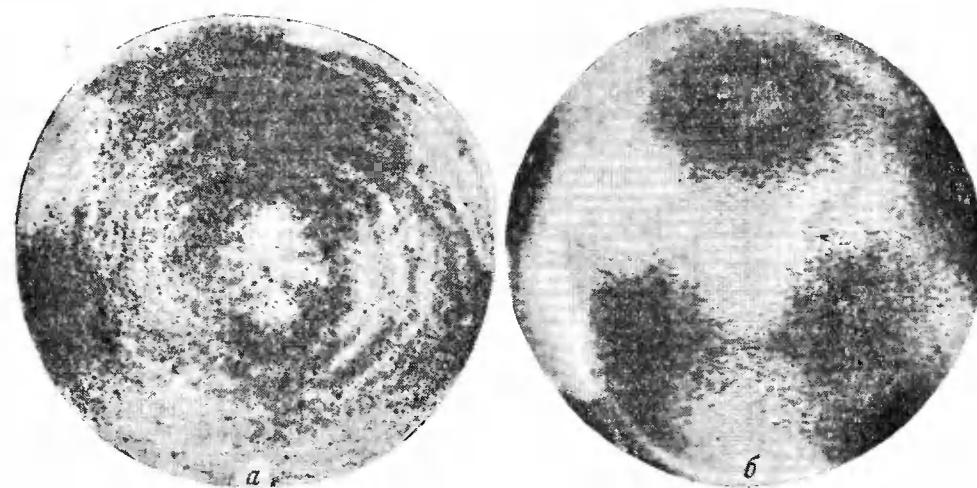


Рис. 76. Термоэмиссионное изображение монокристалла иридия (а) и рутения (б)

шению работы выхода при измерении тех же образцов в парах щелочных металлов.

Исследования термоэмиссии сплавов только начинают развиваться. Для получения достоверных результатов особенно плодотворными могут оказаться метод физико-химического анализа и установление корреляции между термоэмиссионными и другими физическими свойствами металлов и сплавов. Термоэмиссия вольфрама, молибдена, тантала, ниобия, рения в парах щелочных металлов изучалась с помощью термоэлектронных проекторов [66—69]. Объемноцентрированные металлы в парах цезия дают самую сильную эмиссию при высоких температурах катода с наиболее плотно упакованной плоскости (110), которая в вакууме имеет самую высокую работу выхода [66].

Зависимость плотностей электронного и ионного токов от обратной температуры для разных кристаллографических граней вольфрама в парах цезия показана на рис. 77 [66]. В случае гранецентрированных металлов самая высокая эмиссия в парах цезия также наблюдается с наиболее плотно упакованной плоскости (111), работа выхода с которой наиболее высока в вакууме. Гексагональный рений в парах цезия дает сильную эмиссию с трех плотноупакованных плоскостей. Измерение плотности электронного и ионного токов монокристалла рения в парах цезия проводилось в работе [70] (рис. 78).

Таблица 14

Анизотропия работы выхода тугоплавких металлов и соединений в вакууме 10^{-9} мм рт. ст. [58, 62—65, 72, 98, 101, 102]

Металл	Тип решетки	Кристаллографическая ориентировка	Работа выхода по Ричардсону, эВ		Температура, °К
			монокристалл	полнокристалл	
Ниобий	ОЦК	[110]	4,67	4,03	1450—1750
		[100]	4,00		
		[111]	3,88		
Тантал	ОЦК	[110]	4,80	4,10	2000—2150
		[100]	4,15		
		[111]	4,00		
Молибден	ОЦК	[110]	4,90	4,02	1600—1900
		[100]	4,35		
		[111]	4,10		
Вольфрам	ОЦК	[110]	5,30	4,50	1700—2000
		[100]	4,60		
		[111]	4,40		
Иридий	ГЦК	[111]	5,80(?)	5,40	1700—1900
		[100]	5,37		
		[110]	4,85		
Рутений	ГПУ	[0001]	5,40	4,68	1600
		[10 $\bar{1}$ 0]	5,14		
		[11 $\bar{2}$ 4]	4,52		
Рений	ГПУ	[0001]	5,53	4,99	2500
		[10 $\bar{1}$ 0]	5,14		
		[21 $\bar{1}$ 3]	4,84		
MoRh (ϵ -фаза)	ГПУ	[0001]	4,87	4,50	1500—1900
		[10 $\bar{1}$ 2]	4,46		1500—1800
		[11 $\bar{2}$ 4]	4,30		1300—1500

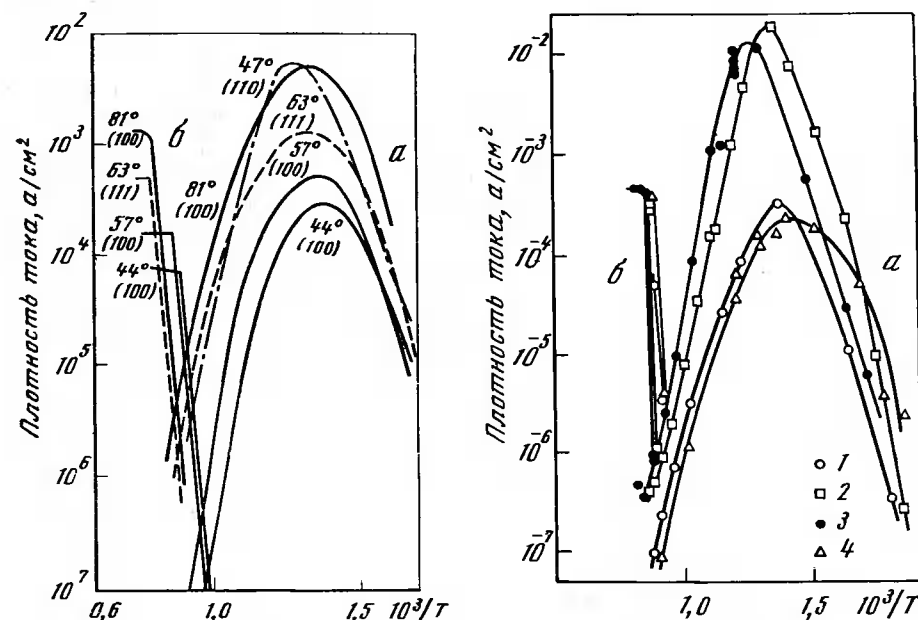


Рис. 77. Плотность электронного (а) и ионного (б) токов в зависимости от температуры для различных кристаллографических плоскостей вольфрама; указана температура цезия в ампуле (в °С)

Рис. 78. Плотность электронного (а) и ионного (б) токов в цезиевой плазме для эмиттирующих поверхностей монокристалла рения

1 — плоскость (10 $\bar{1}$ 0); 2 — (1001); 3 — (12 $\bar{2}$ 1); 4 — (1231).

Во всех случаях работа выхода на плотноупакованных плоскостях в парах цезия превосходит потенциал ионизации цезия, составляющий 3,89 эВ [67]. Эмиссия от других кристаллографических плоскостей незначительная. Эмиссионная картина, полученная на молибдене в парах калия, была совершенно иной, чем в парах цезия. В первом случае наблюдались пятна и от других кристаллографических плоскостей с высокими индексами. В вакууме работа выхода с этих плоскостей низкая. Потенциал ионизации калия составляет 4,32 эВ.

Рядом исследований [66—69] удалось установить, что если работа выхода плоскости основного металла больше потенциала ионизации паробразующего щелочного металла, то при высоких температурах эмиссия может быть только с плоскостей с высокой работой выхода. В случае соизмеримости этих величин наблюдается сложная эмиссионная картина.

Соотношение работы выхода и потенциала ионизации в значительной мере определяет адсорбцию щелочных металлов на поверхности эмиттера. Адсорбированные соли обычно поляризуются, и дипольный момент вычитается из работы выхода электрона [66, 71] или складывается с ней.

Большое влияние на электронную эмиссию в парах щелочных металлов могут оказывать примеси, попадающие на поверхность эмиттера [100]. Влиянием примесей объясняют эффект значительного увеличения эмиссии с плоскости (112) для ОЦК-металлов (вольфрам и молибден) в процессе их работы в качестве эмиттеров. Авторы работы [66, 67] предполагают, что в процессе электронной бомбардировки из стекла выделяются атомы фтора и хлора, которые внедряются в поры атомной упаковки плоскости (112) и делают эти плоскости плотноупакованными с высокой работой выхода, что приводит к изменению их адсорбционной способно-

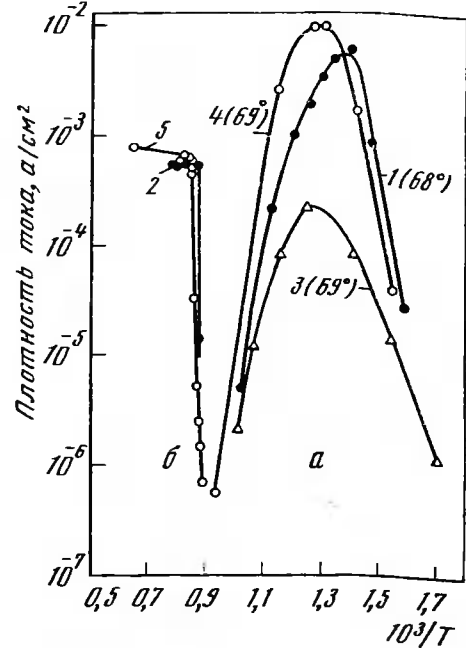


Рис. 79. Плотность электронного (а) и ионного (б) токов в зависимости от температуры молибдена (в скобках указана температура цезия в плазме)

1, 2 — плоскость (110); 3 — плоскость (112) до загрязнения фтором и хлором; 4, 5 — то же после загрязнения

адсорбционной способностью (как отмечалось, адсорбция определяется в данном случае соотношением работы выхода в вакууме для основного металла и потенциалом ионизации щелочного металла). Указанная закономерность дает возможность говорить о какой-то корреляции между явлением термоэлектронной эмиссии и пластической деформации металлических кристаллов, так как последняя тоже проходит по наиболее плотно упакованным атомным плоскостям. По-видимому, обратная зависимость между работами выхода электрона в вакууме и в парах щелочных металлов будет сохраняться и для металлических соединений.

Анизотропия термоэмиссионных свойств металлических кристаллов достигает в вакууме 25—30%, а в парах щелочных металлов 70%; в последнем случае она определяется и потенциалом ионизации среды. Анизотропия работы выхода для монокристаллов молибдена в парах цезия выражается величиной 1,7. На термоэмиссионные свойства металлических монокристаллов в вакууме и в парах щелочных металлов значительное влияние оказывают примеси внедрения, действие которых, по-видимому, можно объяснить их внедрением в междоузлия кристаллической решетки металла-основы, что изменяет плотность упаковки кристаллографических плоскостей, а также химическим взаимодействием с металлом-основой и средой (при работе эмиттера в парах щелочных металлов). Эмиссионные свойства зависят также и от субструктуры монокристаллов. Чем мельче блочная структура и больше угол разориентировки между блоками, тем ближе значение работы выхода при данной кристаллографической плоскости к среднему значению работы выхода для поликристалла.

сти. На рис. 79 показана электронная эмиссия с плоскости (112) до и после загрязнения, а также с плоскости (110) в парах цезия для молибдена. Очевидно, влияние примесей на термоэмиссию в парах щелочных металлов можно объяснить также химическим взаимодействием примеси с эмиттером и щелочными металлами. В случае тантала сильная эмиссия в парах цезия после продолжительной работы эмиттера наблюдалась только с плоскости (110) [67, 68]. Аналогичная картина была получена на ниобии [68]. Анализ результатов исследования термоэмиссионных свойств монокристаллов тугоплавких и редких металлов дает основание заключить, что максимальная работа выхода в вакууме должна быть с плоскостей, наиболее плотно упакованных атомами: (110) — для ОЦК, (111) — для ГЦК и (1000) — для гексагональных металлов. В парах щелочных металлов, наоборот, работа выхода по этим граням монокристаллов будет минимальной, а термоэлектронный ток — максимальным. По-видимому, плотноупакованные грани обладают лучшей

Рассмотрение физических свойств металлических монокристаллов в сравнении с соответствующими поликристаллическими металлами позволяет сделать некоторые обобщения. На физические свойства монокристаллов металлов решающее влияние оказывают природа металла, уровень содержания примесей, кристаллографическая ориентация, тонкая структура (концентрация вакансий, плотность дислокаций, величина блоков мозаичной структуры и их угловая разориентировка), масштабный фактор. В случае поликристаллов эти свойства зависят в основном от примесного и масштабного факторов. Влияние тонкой структуры на свойства поликристаллов сказывается в значительно меньшей степени, чем на свойства монокристаллов. Ориентационная зависимость свойств проявляется на нагартованных поликристаллических металлах (текстуры деформации, в ряде случаев — текстуры рекристаллизации).

Исследование физических свойств монокристаллов тугоплавких и редких металлов позволило установить их значительную анизотропию, что, по-видимому, непосредственно связано с особенностями топологии поверхности Ферми, а также с плотностью атомной упаковки кристаллографических плоскостей.

У монокристаллов металлов с гексагональной, тетрагональной и ромбоэдрической решетками проявляется анизотропия всех физических свойств, кроме ядерных и термодинамических. При этом анизотропия некоторых свойств (магнитные, электрические, коэффициент термического расширения) может достигать 300% и более. В значительной мере она определяется степенью тетрагональности кристаллической решетки. Анизотропия эмиссионных свойств определяется прежде всего плотностью атомной упаковки плоскостей.

У монокристаллов металлов с ОЦК- и ГЦК-решетками при обычных температурах и давлениях, а также при отсутствии магнитного поля удалось установить анизотропию термоэмиссионных и механических свойств, которые помимо электронной структуры определяются плотностью упаковки атомов в различных кристаллографических плоскостях. Анизотропия работы выхода может достигать 25, прочности 30, а пластичности 90—100%. Анизотропия упругих свойств (модули упругости и сдвига), отражающих величину межатомного сцепления, проявляется в равной мере на кубических и гексагональных кристаллах. Коэффициент термического расширения, как отмечалось, является изотропным свойством для кубических металлических кристаллов, что следует уже из чисто геометрических соображений. Отсутствие анизотропии других физических свойств (электрических и теплофизических) у монокристаллов кубических металлов, по-видимому, можно объяснить значительным рассеянием электронов тепловыми колебаниями кристаллической решетки (фононами) наряду с примесями и дефектами. Принимая во внимание сложную форму поверхности Ферми металлов группы VIA, можно, в частности, предположить у них анизотропию электрических свойств при температурах, близких к абсолютному нулю, и при условии высокого совершенства структуры. Однако это предположение нуждается в тщательной экспериментальной проверке. Как и в случае поликристаллов, для монокристаллов металлов наблюдается взаимосвязь физических свойств, определяемых электронной структурой кристаллической решетки. Однако для монокристаллов в ряде случаев необходима определенная поправка, учитывающая ориентационную зависимость свойств. Важно подчеркнуть установленную для монокристаллов взаимосвязь механических и термоэмиссионных свойств (пластичности и работы выхода). Такая взаимосвязь не проявлялась на поликристаллах, так как эти свойства, как уже отмечалось, определяются плотностью атомной упаковки плоскостей кристалла.

На физические свойства монокристаллов металлов оказывают боль-

шое влияние примеси и масштабный фактор, как и для поликристаллических образцов. Особенно сильно это сказывается при низких температурах, близких к абсолютному нулю. Представляет интерес исследование влияния примесей на анизотропию свойств металлических монокристаллов. Систематических данных по этому вопросу пока нет. По-видимому, для гексагональных монокристаллов примеси, увеличивающие отношение c/a , будут увеличивать и ориентационную зависимость свойств. В случае кубических кристаллов влияние примесей на величину анизотропии свойств, очевидно, будет определяться их влиянием на электронную структуру металла и плотность упаковки отдельных кристаллографических плоскостей (как это наблюдалось при исследовании термоэмиссионных свойств). Мало исследована и анизотропия распределения примесей по разным граням металлических монокристаллов.

Таким образом, появляются дополнительные способы управления свойствами монокристаллических металлических материалов — получение монокристаллов заданной кристаллографической ориентации и с определенной плотностью и расположением вакансий, дислокаций и других дефектов. К сожалению, для металлических монокристаллов (в отличие от полупроводниковых кристаллов) пока не выявлено четкой зависимости между физическими свойствами и тонкой структурой. Существуют лишь качественные представления о влиянии концентрации вакансий и плотности дислокаций в металлических кристаллах на электропроводность и прочность. Получены некоторые качественные представления о влиянии величины и разориентировки блоков на термоэмиссионные свойства. Работы по установлению зависимостей (качественных, полукорреляционных и количественных) физических свойств от тонкой структуры металлических монокристаллов необходимо всемерно развивать.

Фундаментальное значение будет представлять получение и исследование свойств высокочистых и совершенных (бездислокационных) металлических кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. М., «Наука», 1967.
2. I. I. Gilman. The physics and chemistry of ceramics. N. Y., 1963.
3. Е. Шмид, В. Боас. Пластичность кристаллов, в особенности металлических. Объединенное науч.-техн. изд-во НКТП СССР, 1938.
4. G. E. R. Schulze. Metallphysik. Berlin, Akademie-Verlag, 1967.
5. Дж. Гилман. Атомный механизм разрушения. Металлургиздат, 1963.
6. Физико-химические свойства элементов, Справочник под ред. Г. В. Самсонова. Киев, «Наукова думка», 1965.
7. К. С. Александров, Г. В. Рыжова. — Кристаллография, 1961, 6, 289.
8. Р. Бозорт. Ферромагнетизм (пер. с англ.). ИЛ, 1956.
9. А. С. Займовский, Л. Л. Чудновская. Магнитные материалы. Госэнергоиздат, 1957.
10. Б. Г. Лившиц. Физические свойства металлов и сплавов. Машгиз, 1960.
11. Сб. «Теория ферромагнетизма металлов и сплавов». Под ред. С. В. Вонсовского. ИЛ, 1963.
12. G. Urbain, P. Weiss, F. Trombe. — C. r. Acad. sci. Paris, 1935, 200, 2134.
13. T. F. Elliot, S. Legvold, F. H. Spedding. — Phys. Rev., 1953, 91, 28—30.
14. К. П. Белов, Р. Э. Левитин. — Сб. «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов». М., «Наука», 1964, 42.
15. В. Ф. Терехова, Е. М. Савицкий. Иттрий. М., «Наука», 1969.
16. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding. — Phys. Rev., 1957, 106, 723.
17. В. И. Чечерников, И. Поп, О. П. Наумкин. — ЖЭТФ, 1963, 44, 1826.
18. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. П. Наумкин, И. В. Буров. — Сб. «Рост кристаллов». М., «Наука», 1965, 301.
19. C. R. Tottle. — Nucl. Engng, 1958, 3, 26, 212.
20. G. L. Miller. Tantalum and niobium. London, 1952.
21. K. A. Gschneidner. Physical properties and interrelationships of metallic and semi-metallic. N. Y., 1964.

22. C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1931, 196, 129.
23. C. A. Hampel. Rare metals handbook. N. Y., 1961.
24. В. Э. Пелецкий, В. П. Дружинин, Я. Г. Соболев. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 85.
25. A. Matthiessen. — Ann. Phys. und Chem., 1864, 7, 761, 892.
26. D. K. C. MacDonald. Handbuch der Physik. Springer-Verlag, 1956, S. 137.
27. Дж. Канцлер. — Сб. «Сверхчистые металлы». Изд-во «Металлургия», 1966, 153.
28. K.-H. Berthel. — Phys. status solidi, 1964, 5, 159.
29. E. Rexer. — Experimentelle Technik der Physik, 1963, Jahrg. XI, 6, 381.
30. Б. Н. Александров. — ЖЭТФ, 1962, 43, 399.
31. E. R. Andrew. — Proc. Phys. Soc., 1949, A62, 77.
32. F. Montariol, R. Reich. — C. r. Acad. sci. Paris, 1962, 254, 3357.
33. K.-H. Berthel. — Phys. status solidi, 1964, 5, 399.
34. T. L. Olsen. — Helv. phys. Acta, 1958, 31, 713.
35. F. J. Blatt, H. G. Satz. — Helv. phys. acta, 1960, 33, 1007.
36. Н. Е. Алексеевский, В. С. Егоров, Б. Н. Казак. — ЖЭТФ, 1963, 44, 3, 1116.
37. Е. М. Михеева, О. Д. Протопопов, Б. Н. Шейнберг, Г. И. Шунне. — Катодная техника, 1968, 4, 181.
38. И. М. Лившиц, В. Г. Песчанский. — ЖЭТФ, 1960, 38, 188.
39. A. V. Pippard. — Trans Roy. Soc., 1957, A250, 325.
40. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков. — ЖЭТФ, 1959, 36, 447.
41. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков. — ЖЭТФ, 1962, 43, 2094.
42. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков, И. Н. Лившиц, В. Г. Песчанский. — ЖЭТФ, 1960, 39, 1201.
43. W. A. Reed, I. A. Marcus. — Phys. Rev., 1962, 126, 1298.
44. В. Н. Качинский. Исследование эффекта Холла на монокристаллах олова и вольфрама в больших эффективных магнитных полях. — Автореф. канд. дисс. Изд-во МГУ, 1964.
45. N. F. Mott, H. Tones. Theory of properties of metals and alloys. Oxford, Clarendon Press, 1936.
46. A. H. Wilson. Theory of metals. Cambridge Univ. Press, 1936; 2 ed., 1953.
47. J. M. Ziman. — Philos. Mag., 1959, 4, 371.
48. Дж. Займан. Электроны и фононы. ИЛ, 1962.
49. У. Б. Пирсон. — Сб. «Сверхчистые металлы». Изд-во «Металлургия», 1966, 181.
50. G. Borelins, W. H. Keesom, C. H. Tohaussan, T. O. Linde. — Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1932, 35, 10.
51. А. А. Рудницкий. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. Изд-во АН СССР, 1956.
52. О. П. Наумкин, В. Ф. Терехова, Е. М. Савицкий. — Сб. «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов». М., «Наука», 1969, 71.
53. Б. М. Царев. — Радиотехника и электроника, 1957, 2, 6, 675.
54. Сб. «Термоэмиссионные преобразования энергии». М., Атомиздат, 1964.
55. L. K. Hausen, N. S. Rasor. Evaluation of metal emitters for thermionic converters. Metallurgic semiconductive materials. N. Y. — London, 1962, p. 381.
56. «Thermionic efficiencies increases». — Nucleonics, 1962, 20, 5.
57. C. G. Linde, G. K. Karpetcher. — J. Electrochem. Soc., 1961, 108, 1079.
58. Г. Н. Шунне. Электронная эмиссия металлических кристаллов. Ташкент, Изд-во Средне-азиатского гос. ун-та, 1959.
59. G. Smith. — Phys. Rev., 1954, 94, 295.
60. H. F. Webster, P. L. Read. — Report N 63-RL-3347 F General Electric Research Lab., Schenectady, N. Y., 1963.
61. S. Smoluchowski. — Phys. Rev., 1941, 60, 661.
62. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Л. Н. Литвак, Г. С. Бурханов, Н. Н. Бокарева. — ЖТФ, 1966, 7, 1310.
63. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Л. Н. Литвак, Г. С. Бурханов, И. В. Мальцева. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 81.
64. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Л. Н. Литвак, В. П. Полякова, Е. М. Хорлин. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 81.
65. Л. Н. Добрецов. Электронная и ионная эмиссия. М. — Л., Тектеоретиздат, 1952.
66. H. Webster. — J. Metals, 1963, 72.
67. H. Webster. — J. Appl. Phys., 1961, 32, 1802.
68. W. R. Savage. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1963, 8, 2, 198.
69. M. Drechsler, R. Vannelow. — Z. Kristallogr., 1956, 107, 161.
70. N. Orangeburg. Amer. Metals Market, 1963, 65, 107, 14.
71. J. Bardcen. — Phys. Rev., 1936, 49, 653.
72. О. Д. Протопопов, Е. В. Михеева, Б. Н. Шейнберг, Г. Н. Шунне. — Физика твердого тела, 1966, 8, 4, 1140.
73. Rg. Ross, W. Hume-Rothery. — Less-Common Metals, 1963, 5, 25.
74. Б. М. Васютинский, Г. Н. Карпмазов, Ю. Н. Смирнов и др. Физика металлов и металловедение, 1966, 620.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

75. Сб. «Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов». М., Металлургиздат, 1966.
76. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, М. И. Бычкова, Л. Ф. Мызенкова. Металловедение сверхпроводящих материалов. М., «Наука», 1969.
77. Б. Н. Александров. Труды физико-технического института низких температур АН УССР. Физика конденсированного состояния, 1970, вып. VI, 52.
78. G. W. Well. — Phys. Rev., 1969, 181, N 3, 1127.
79. L. I. Van Torne. — Phys. status solidi, 1966, 13, N 2, 345.
80. В. М. Амоненко, В. М. Ажжа, Г. П. Ковтун. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971.
81. W. J. Nellis, S. Legvold. — Phys. Rev., 1969, 180, 581.
82. P. M. Hall, S. Legvold, F. H. Spedding. — Phys. Rev., 1961, 117, 971.
83. R. W. Green, S. Legvold, F. H. Spedding. — Phys. Rev., 1961, 122, 827.
84. P. M. Hall, S. Legvold, G. H. Spedding. — Phys. Rev., 1959, 116, 1446.
85. Е. М. Савицкий, Г. Е. Чуприков. — Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1962, 4, 137.
86. Н. В. Волкенштейн, Э. В. Галошина. — Физика металлов и металловедение, 1967, 24, 6, 1105.
87. D. K. Finnemoze, T. F. Stromberg. — Phys. Rev., 1966, 149, 233.
88. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Л. Ф. Мызенкова, Л. Ф. Мартынова. — Сб. «Проблемы сверхпроводящих материалов». М., «Наука», 1970, 148.
89. G. W. Goodrich, J. N. Lange. — Phys. Rev., 1969, 188, 2.
90. Е. М. Савицкий. — Вестник АН СССР, 1970, 7, 44.
91. Е. М. Савицкий. — Изв. АН СССР, Металлы, 1970, 2.
92. Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова. Эмиссионная электроника. М., «Наука», 1966.
93. М. В. Гомоюнова, Б. З. Алиев. — Изв. АН СССР, серия физика, 1971, 35, 2, 231.
94. В. С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Киев, «Наукова думка», 1970.
95. А. А. Бочвар. Металловедение. Металлургиздат, 1956.
96. В. С. Нейшпор. — Физика металлов и металловедение, 1959, 8, 4, 559.
97. В. А. Финкель, М. И. Палатник, Г. П. Ковтун. — Физика металлов и металловедение, 1971, 32, 1, 212.
98. Г. Н. Шунне. — Сб. «Эмиссионная электроника». Институт «Электроника», 1970, 7, 23.
99. M. Hoch, C. K. Jan, S. Ebrahim. — Therm. Conductivity. Proc. 80th Conf., West Lafayette, Ind., 1968; N. Y., 1969, 673.
100. D. L. Adams, L. H. Germer. — Surface Sci., 1971, 27, 1, 21.
101. Е. М. Савицкий, Л. Н. Литвак, И. В. Буров, В. И. Полякова, Г. Д. Шнырев. — Докл. АН СССР, 1970, 192, 4, 783.
102. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Л. Н. Литвак. — Тезисы докладов Всесоюзной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений, Львов, 1971, 50.
103. J. L. Feron, G. Hug, R. Pauthenet. — Z. angew. Phys., 1970, 30, 1, 61.
104. P. Krug Marion, B. E. Davis. — J. Less — Common Metals, 1970, 22, 3, 363.
105. Сб. «Физико-химия редких металлов». «Наука», 1972.
106. Е. М. Савицкий. Перспективы развития металловедения. «Наука», 1972.

Механические свойства материалов являются структурно-чувствительными. Помимо природы металла они прежде всего определяются уровнем содержания примесей, а также структурным состоянием материала. Металлические монокристаллы высокой чистоты существенно отличаются по своим механическим свойствам от соответствующих поликристаллических материалов. Границы зерен, их протяженность, концентрация, вид и характер распределения примесей на них оказывают решающее влияние на прочность и пластичность материала. Последние зависят также от деталей тонкой структуры монокристаллов (плотность дислокаций, угловая разориентировка, размер блоков и др.) и кристаллографической ориентации.

Механические свойства материалов изучаются при испытаниях с определенным способом приложения сил (растяжение, сжатие, изгиб, кручение, деформация, отличающаяся сложным напряженным состоянием), скоростью нагружения (например, испытания на изгиб при ударном нагружении), характером приложения нагрузки (длительное воздействие постоянного напряжения, циклическое приложение нагрузки и т. д.).

Рассмотрим механические свойства металлических монокристаллов при испытании на растяжение с постоянно возрастающей нагрузкой. Максимальная нагрузка, отнесенная к исходной площади поперечного сечения образца, называется пределом прочности. При этом существование максимума на кривой нагрузка — удлинение связано с непрерывным уменьшением поперечного сечения образца в процессе растяжения. Величина $\sigma_b = F_{\text{макс}}/S_{\text{исходн}}$ определяется напряжением, при котором начинается локальное уменьшение площади поперечного сечения образца (образование шейки). В упругой области связь между деформацией и приложенным напряжением является линейной и описывается законом Гука, который является первым приближением зависимости между напряжением и деформацией в упругой области $\left(\epsilon = \frac{\sigma}{E}\right)$. Более точно

эта зависимость выражается кривой высшего порядка. Упругая деформация металлов является функцией не только напряжения, но и температуры, степени упорядоченности твердого раствора, магнитного поля и др. [1]. Эти факторы могут вызывать неупругие явления в предпластичной области.

За пределами упругой области материал испытывает деформацию, которая сохраняется после снятия нагрузки (остаточная деформация). Начало перехода материала в пластичное состояние характеризуется пределом текучести. Если общая деформация, достигаемая к моменту разрушения образца, будет значительно больше упругой составляющей, то такой материал является пластичным, в противном случае он будет хрупким. Процесс пластической деформации может происходить только в упругонапряженном теле. Если напряженное состояние вызывает пластическую деформацию, то результатом ее будет необратимое изменение не только формы образца, но и его структуры и свойств. На рис. 80 представлены типичные кривые деформационного упрочнения (напряжение—деформация) для ГЦК- и ОЦК-металлов в моно- и поли-

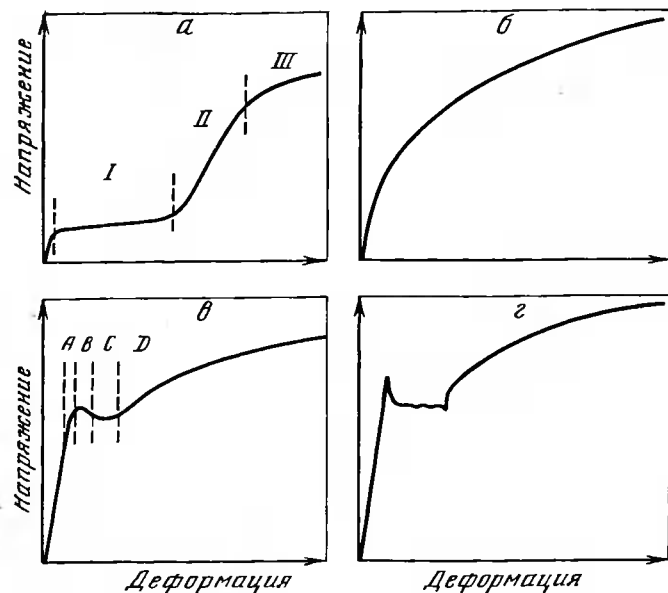


Рис. 80. Кривые деформационного упрочнения

а, б — ГЦК-металлы соответственно в моно- и поликристаллическом состоянии; в, г — ОЦК-металлы в моно- и поликристаллическом состоянии

кристаллическом состоянии [2]. Характер деформационного упрочнения зависит от типа кристаллической решетки и структурного состояния испытуемого материала. Для монокристаллов ГЦК-металлов различают следующие стадии деформационного упрочнения (рис. 80, а): I — легкое, или простое, скольжение, II — линейное упрочнение и III — упрочнение по параболическому закону. На стадии простого скольжения постепенно происходят поворот кристаллографических плоскостей и рост искажений кристаллической решетки. Это способствует активации других плоскостей скольжения. В результате возникает сложное скольжение (стадия II). Переход стадии II в стадию III, когда скорость деформационного упрочнения уменьшается, связывается с возникновением поперечного скольжения дислокаций [2, 44]. Продолжительность стадий I и III зависит от температуры и ориентации кристаллов; модуль упрочнения второй стадии находится в пределах $G/200 \div G/400$. ГЦК-металлы в поликристаллическом состоянии не имеют стадии легкого скольжения (рис. 80, б). Границы зерен приводят к резкому начальному упрочнению, так как скольжение не может непрерывно переходить через границу в соседнее зерно [44]. В поликристалле оно носит более сложный характер, чем в монокристалле; почти во всех зернах наблюдается сложное скольжение и неоднородное напряженное состояние. Характер деформационного упрочнения гексагональных металлов практически аналогичен таковому для ГЦК-металлов. Кривая деформационного упрочнения ОЦК-металлов может быть разбита на 4 стадии: A — микродеформация до предела текучести (в предпластичной области); B — зуб текучести; C — пластическое течение; D — однородное упрочнение (рис. 80, в). На поликристаллических образцах зуб текучести выражен более четко (рис. 80, г). Предел текучести, характеризующий начало пластического течения, зависит от кристаллографической ориентации монокристалла. Такая зависимость, установленная ранее для гексагональных металлов, теперь подтверждена для ОЦК-металлов. Как будет показано, форма кривой деформационного упрочнения зависит от кристаллографической ориентации. Пластическая деформация при испытании на растяжение осуществляется скольжением и двойникованием по определенным кристаллографическим системам. Возможные кристалло-

графические системы скольжения и двойникования для различных типов кристаллических решеток приведены в табл. 15. Кристаллографический сдвиг, как известно, начинается при достижении критического скалывающего напряжения (τ_0). На основании работ [3—5], проведенных в основном на металлических монокристаллах с гексагональной решеткой, считалось, что критическое скалывающее напряжение является физической постоянной, не зависящей от ориентации. Есть данные об анизотропии τ_0 для металлических соединений [51]. В настоящее время по этому вопросу нет единого мнения из-за экспериментальных трудностей, связанных с точностью определения τ_0 , которое является структурно-чувствительным свойством, сильно зависящим от примесей и дефектов. Так как пластическая деформация осуществляется в результате движения дислокаций, критическим будет напряжение, необходимое для движения дислокаций. Зегер [6] применительно к ОЦК-металлам показал, что напряжение сдвига τ_0 , необходимое для начала пластического течения в сравнительно совершенной кристаллической решетке, состоит из трех компонент:

$$\tau_0 = \tau_{\text{П}} + \tau_{\text{Г}} + \tau_{\text{С}}$$

где $\tau_{\text{П}}$ — компонента напряжения Пайэрлса, необходимая для движения дислокации в совершенной решетке; $\tau_{\text{Г}}$ — напряжение, необходимое для преодоления дальнедействующих упругих напряжений в плоскости скольжения; $\tau_{\text{С}}$ — термически активируемая компонента напряжения, необходимая для преодоления сильных местных напряжений, создаваемых препятствиями в плоскости скольжения. По дислокационным представлениям, $\tau_{\text{Г}}$ определяется упругим взаимодействием почти параллельных дислокаций, а $\tau_{\text{С}}$ — пересечением дислокаций, движущихся в различных кристаллографических плоскостях скольжения; $\tau_{\text{С}}$ сильно зависит от температуры. Напряжение Пайэрлса определяется упругими константами материала. Торможение движения дислокаций может происходить в результате упругого взаимодействия с полями напряжений отдельных дислокаций и их скоплений, дислокационных сеток и переплетений, с примесями и вакансиями. Кроме, того, действуют силы притяжения, которые дают независимый от температуры вклад в напряжение течения.

Анализ кривых деформационного упрочнения для металлов с различными кристаллическими решетками показывает, что они во многом подобны. Во всех случаях существует определенное напряжение, при котором начинается пластическая деформация. Эффективное напряже-

Таблица 15

Кристаллографические системы скольжения металлических кристаллов

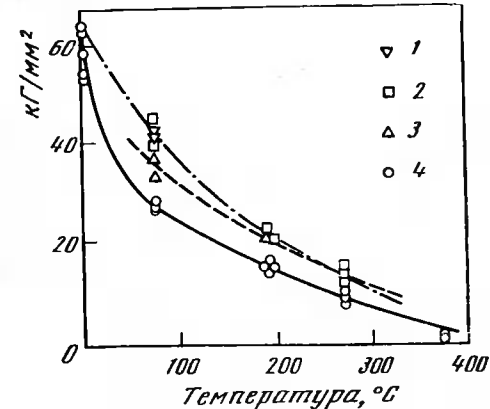
Тип решетки	Возможные элементы скольжения и двойникования		Тип решетки	Возможные элементы скольжения и двойникования	
	плоскость	направление		плоскость	направление
ОЦК	(110) (112) (123)	[111]	Тетрагональная	(110) (100) (112)	[100] [111]
ГЦК	(111) (100)	[110]	Тригональная	(111)	[110]
ГПУ	(0001) (1011) (1012)	[1120]			

ние, действующее на дислокацию, должно быть достаточным для преодоления внутренних напряжений, препятствующих этому движению. Во всех случаях, кроме растяжения поликристаллических гранецентрированных металлов, имеется стадия легкого скольжения. Для ОЦК-металлов она расположена непосредственно за зубом текучести. Стадия легкого скольжения характеризуется малой скоростью деформационного упрочнения. На этой стадии деформация вначале локализуется в определенных зонах, в которых действуют максимальные касательные напряжения (линии Чернова). Тонкие линии расширяются в полосы, число которых растет. Постепенно весь объем образца оказывается охваченным деформацией. Поликристаллические образцы по сравнению с монокристаллами характеризуются на этой стадии более однородной деформацией. Для гранецентрированных и гексагональных кристаллов деформация на стадии легкого скольжения более однородна, чем для кристаллов ОЦК-металлов. Эта стадия при деформации растяжением обеспечивает относительно равномерное уменьшение сечения по длине образца из-за переменной локализации процесса деформации и интенсивного развития его то в одной, то в другой части деформируемого объема. Сильное упрочнение, наступающее после стадии легкого скольжения, также характерно для всех металлов и связано с однородной деформацией. Если на этой стадии наблюдается действие одной кристаллографической системы скольжения, то деформационное упрочнение связано со сложным скольжением. Согласно дислокационным представлениям, сильное деформационное упрочнение достигается здесь в результате взаимодействия дислокаций на пересекающихся системах скольжения. В результате образуется устойчивая дислокационная сетка [7]. Для монокристаллов ГЦК-металлов деформационное упрочнение сначала происходит по линейному (стадия II), а затем по параболическому (стадия III) закону. Снижение интенсивности деформационного упрочнения связывается с «динамическим возвратом» — перегруппировкой дислокаций путем полигонизации и поперечного скольжения, а также их взаимной аннигиляции [2]. Для ОЦК-металлов деформационное упрочнение сразу происходит по параболическому закону. Гексагональные металлы, согласно многим исследованиям, характеризуются меньшим по сравнению с ОЦК- и ГЦК-металлами деформационным упрочнением. Однако эти данные относятся к легкоплавким гексагональным металлам, у которых скольжение идет преимущественно по базисным плоскостям. Как установлено, в монокристаллах тугоплавких гексагональных металлов интенсивное скольжение происходит по плоскостям призмы и пирамиды (рений, титан, рутений). Эти металлы характеризуются очень сильным деформационным упрочнением.

По-видимому, на интенсивность деформационного упрочнения оказывают влияние не только геометрия кристаллографических сдвигов и взаимодействие дислокаций, но и характер и сила межатомной связи. Замечено, что интенсивность деформационного упрочнения тугоплавких металлов (гексагональных и кубических) находится в прямой зависимости от величины модуля упругости [8]. Обращает на себя внимание то, что металлы, наиболее склонные к упрочнению, характеризуются высокими значениями упругих модулей. По мнению авторов работы [9], упругие константы являются важнейшим фактором, оказывающим влияние на скорость упрочнения рения. В этой же работе показано, что последняя зависит от исходной кристаллографической ориентации. В работе [10] большое упрочнение рения связывают со склонностью к двойникованию. На стадии деформационного упрочнения металла или сплава при растяжении появляется сосредоточенная деформация, приводящая к образованию шейки. Стадия деформационного упрочнения характеризуется местным растяжением и сужением площади попе-

Рис. 81. Температурная зависимость критического скалывающего напряжения для зонноочисщенных монокристаллов молибдена [21]:

- 1 — исходный материал;
- 2 — после одного прохода расплавляющей зоны;
- 3 — после трех проходов;
- 4 — после шести проходов



речного сечения и заканчивается разрушением образца. В работе [11] местное растяжение связывается с тем, что на стадии деформационного упрочнения условия для локализации пластического процесса примерно одинаковы во всем объеме растягиваемого образца. Поэтому локализация пластической деформации находится в зависимости от влияния зажимов, формы образца и др. Эти причины создают благоприятные условия для местной деформации на каком-то участке образца.

Характерным для кривых напряжение — деформация ОЦК-металлов является наличие зуба текучести, предшествующего стадии пластического течения. Замечено, что так называемый зуб текучести наиболее четко выражен у ОЦК-металлов технической чистоты, а также находящихся в поликристаллическом состоянии. С повышением температуры он становится менее заметным и при определенной температуре исчезает совсем. В работе [12] отмечается, что при определенных условиях, в частности при легировании, на монокристаллических и поликристаллических образцах ГЦК- и ГПУ-металлов получают кривые деформационного упрочнения, аналогичные кривым для ОЦК-металлов. Большинство исследователей связывает существование зуба текучести с влиянием примесей. Наличие неметаллических включений по границам зерен (в случае поликристаллического материала), скоплений примесей внедрения по границам блоков мозаичной структуры и вокруг дислокаций (атмосферы Коттрелла) сильно затрудняет пластическое течение и резко повышает критическое скалывающее напряжение (рис. 81). Известно, что для поликристаллического ОЦК-металла зависимость предела текучести от величины зерна выражается уравнением Петча [13]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}},$$

где σ_T — нижний предел текучести; d — диаметр зерна; σ_0 — напряжение трения в решетке; K — константа для данного материала. По-видимому, размеры субзерен и областей когерентного рассеяния также оказывают определенное влияние на значение предела текучести. При этом следует учитывать также влияние угловой разориентировки: чем больше угловая разориентировка блоков, тем выше предел текучести материала. Субграницы в известной степени тормозят движение дислокаций. По-видимому, в очень чистом металле тормозящее действие субграницы будет определяться разориентировкой или плотностью дислокаций в субгранице. В загрязненном металле упрочнение будет вызываться в основном сегрегацией примесей на субграницах. Существование сильной температурной зависимости предела текучести для ОЦК-металлов,

а также наличие зуба текучести (верхнего и нижнего пределов текучести) на кривой напряжение — деформация являются результатом взаимодействия дислокаций с примесями. В результате небольшой пластической деформации, предшествующей верхнему пределу текучести, происходит группировка дислокаций, которые скапливаются у барьеров (границы зерен, субзерен и другие дефекты) и обуславливают концентрацию напряжений [14—16]. При понижении температуры эти напряжения возрастают, что может привести к образованию трещин критического размера, удовлетворяющих условию Гриффитса. Сокращение расстояния между барьерами, где скапливаются дислокации, из-за измельчения структуры уменьшает зуб текучести и увеличивает сопротивление металлов разрушению. В металлах высокой чистоты зуб текучести может не наблюдаться или проявляться очень слабо. По Коттреллу, верхний предел текучести отвечает повышенному напряжению, необходимому для того, чтобы вырвать дислокации из примесных атмосфер. Освободившиеся от примесей дислокации перемещаются более свободно, что на диаграммах растяжения проявляется в снижении напряжения за «зубом» текучести. Взаимодействие примесей с дислокациями обуславливается скоростью движения последних и диффузией атомов примесей. При определенных температурах скорость диффузии может быть настолько большой, что атомы примесей при пластическом течении успевают следовать за дислокациями, т. е. занимать позиции с минимальной энергией. Такая миграция атомов повышает напряжение, необходимое для движения дислокаций [17]. В результате наблюдается деформационное старение. В работе [18] отмечается, что дислокации могут двигаться вместе с образовавшимися вокруг них примесными атмосферами. В области высоких температур скорость диффузии атомов внедрения возрастает настолько, что взаимодействие с дислокациями прекращается. Джонсон и Гилман [19] считают, что предел текучести не определяется напряжением, необходимым для вырыва дислокаций из атмосферы Коттрелла; по их мнению, предел текучести определяется напряжением, необходимым для движения вновь образовавшейся дислокации. Согласно представлениям Джонсона и Гилмана, появление площадки текучести при растяжении ОЦК-металлов связано с увеличением количества подвижных дислокаций по мере увеличения степени деформации. Атмосферы Коттрелла играют роль в начальной стадии деформации до верхнего предела текучести. Высказывается также мнение, что явление текучести в ОЦК-металлах связано со скоростью движения дислокаций. Принимая, что движение дислокаций и распространение упругих волн контролируются одними и теми же факторами, авторы работы [20] связывают нижний предел текучести с соотношением $(E/P)^{1/2}$, которое представляет собой продольную скорость волны (E — модуль упругости; P — плотность металла):

$$\sigma_y = \text{const} \left(\frac{E}{P} \right)^{1/2} \cdot \frac{T_{пл}}{T}.$$

Таким образом, на вид кривых напряжение — деформация и механические свойства при растяжении (пределы прочности и текучести, удлинение и сужение), характеризующих прочность и пластичность испытуемого материала, оказывают влияние кристаллическая решетка, уровень содержания примесей, особенности тонкой структуры и кристаллографическая ориентировка. Мы рассмотрели основные известные закономерности, выявленные при растяжении металлических монокристаллов в основном легкоплавких металлов.

Ниже приводятся данные о механических свойствах и некоторых особенностях в поведении монокристаллов молибдена, вольфрама и

Таблица 16

Механические свойства монокристалла молибдена при растяжении (20° С)

Ориентировка оси растяжения	σ_B , кг/мм ²	σ_T , кг/мм ²	δ , %	ψ , %	$\tau_{кр}$, кг/мм ²
[100]	47	16	17	70	6,5
[110]	32	18	22	100	7,3
[111]	32	20	20	100	5,5

других тугоплавких металлов при их растяжении, а также данные о влиянии кристаллографической ориентировки на механические свойства и вид кривых напряжение — деформация.

Механические свойства при растяжении монокристаллов молибдена, полученных зонной плавкой, исследовались в работах [21—24]. Для монокристаллов ОЦК-металлов найдена ориентационная зависимость пластичности [22, 24—27]. При изменении ориентации оси растяжения наблюдается переход от хрупкости к высокой пластичности кристаллов. С повышением чистоты материала, понижением скорости и ростом температуры деформации область ориентаций кристаллов с хрупкими свойствами сужается вплоть до полного ее исчезновения.

Исследование кристаллографического и атомного механизмов пластического течения кристаллов в зависимости от ориентации, чистоты и условий их деформации представляет научный интерес для понимания природы пластичности и хрупкости тугоплавких металлов и имеет большое практическое значение для изыскания путей улучшения их обрабатываемости и механических свойств.

Испытания на растяжение монокристаллов молибдена проводились на микроразрывной машине Шевенара с фотозаписью кривой растяжения [41]. Скорость движения захватов 0,5 мм/мин. Микрообразцы с рабочим диаметром 1,5 мм и рабочей длиной 15 мм приготавливались из монокристаллов молибдена механической обработкой.

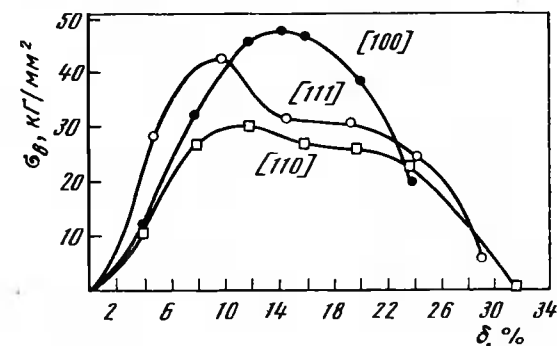


Рис. 82. Анизотропия механических свойств при растяжении монокристаллов молибдена

Выявлена сильная ориентационная зависимость свойств при растяжении. На рис. 82 представлены кривые напряжение — деформация в зависимости от ориентировки монокристаллов молибдена. В табл. 16 приведены данные (средние из 2—5 испытаний) о механических свойствах монокристаллов молибдена.

Кристаллы с ориентацией оси вдоль [110] и [111] показали высокую пластичность и деформировались с образованием шейки со 100%-ным сужением (ножевой излом) после общего удлинения на 20—22%. Кристаллы с ориентацией оси вдоль [100] имели более низкую пластич-

ность, сильнее наклепывались и разрушались сколом по плоскости куба после 70%-ного сужения и 17%-ного удлинения. Анизотропия по σ_v составляет 30%, по δ — 20% и по ψ — 30%.

Ход кривых деформации для различных ориентировок, как и анизотропию пластичности, можно объяснить, исходя из предположения об ориентационной зависимости пересекающегося скольжения в ОЦК-решетке и вероятности реакции образования дислокаций $a<100>$, высказанного в работах [28, 29].

При ориентации оси растяжения вдоль $<110>$ деформация кристалла протекала весьма локально с падением нагрузки, связанным с образованием шейки, уже после 6%-ного удлинения. В деформации этих кристаллов участвовали четыре системы $\{110\} <\bar{1}\bar{1}1>$, каждая из которых содержит только одно действующее направление скольжения $<\bar{1}\bar{1}1>$ [30, 31]. Высокая локализация деформации в области шейки и течение с падением нагрузки и небольшим упрочнением указывают на то, что пересечение дислокаций, движущихся в данных четырех системах, не приводит к заметной блокировке скольжения. Это подтверждается и рентгенографически. На эпиграмме, снятой у места разрыва с плоскости шейки, совпадающей с плоскостью (100), наблюдается сильный астеризм. Пятна Лауэ сильно вытянуты вдоль оси кристалла, что можно связать с поворотами решетки вокруг четырех осей $<112>$. Эти повороты обусловлены сложным скольжением по четырем системам $\{110\} <\bar{1}\bar{1}1>$. Непрерывные обширные области отражения в кристаллах с осью $<110>$ свидетельствуют об отсутствии значительных локальных скоплений дислокаций в плоскостях скольжения и о более или менее равномерном их распределении.

Кривая деформации для ориентировки оси образца вдоль $<111>$ имеет несколько отличный ход по сравнению с кривыми для $<100>$ и $<110>$. Ее можно разбить на четыре стадии. На первой стадии (до 3%-ного удлинения) наблюдается сильный рост напряжения при деформации. После 3%-ного растяжения деформация до 8—10% идет с падением напряжения (вторая стадия). Затем до 16—18% она происходит практически при постоянном напряжении (третья стадия), после чего наблюдается опять его спад (четвертая стадия) до момента разрушения. Для выяснения причины такого вида кривой была сделана прерывистая деформация растяжением микрообразца молибдена $<111>$. Растянув образец на 3%, деформацию приостанавливали, образец разгружали и исследовали рентгенографически и металлографически. Затем тот же образец подвергали дальнейшей деформации до 10%-ного суммарного удлинения, и еще одна остановка была в конце третьей стадии.

После первой стадии растяжения были сняты эпиграммы в нескольких точках вдоль рабочей длины в двух положениях образца (угол поворота вокруг оси образца 90°). Рассмотрение эпиграмм приводит к выводу, что на первой стадии отсутствует однородное растяжение и деформация уже локализуется в области образования будущей шейки. На эпиграмме, снятой с места будущей шейки, отмечается двойной астеризм, т. е. скольжение по двум системам: ось $<\bar{1}2\bar{1}>$ соответствует скольжению по системе $<111>$ (10 $\bar{1}$), а ось $<112>$ — по системе $<\bar{1}\bar{1}1>$ (110). При металлографическом анализе поверхности растянутого образца на первой стадии не удалось обнаружить заметных линий скольжения.

После второй стадии растяжения на образце начала появляться шейка. Астеризм двойной, но преимущественно вокруг оси $<\bar{1}2\bar{1}>$. Металлографический анализ следов скольжения, локализованных в области шейки, также подтвердил, что скольжение идет по плоскостям

$<101>$. Анализ эпиграмм, снятых вдоль рабочей длины образца, показал, что деформация на второй стадии локализована также преимущественно в области образования шейки.

Сложный астеризм и расщепление пятен на эпиграмме, снятой с плоскости шейки на третьей стадии деформации, говорит о распространении скольжения из первоначальных плоскостей сдвига в параллельные плоскости. На этой стадии наряду с локальной деформацией наблюдается и однородное удлинение. Ориентация оси растяжения смещается после деформации к направлению $<011>$ в результате поворотов вокруг нескольких осей $<112>$, лежащих в разных плоскостях скольжения. Эпиграмма, снятая с плоскости шейки у места разрыва образца, аналогична эпиграмме, снятой с плоскости шейки образца с осью растяжения вдоль $<110>$: сильный астеризм вокруг $<\bar{1}\bar{1}2>$, плоскость шейки (100), ось растяжения совпадает с $<110>$.

Таким образом, спад напряжения на второй стадии деформации при растяжении образца вдоль $<111>$, очевидно, обусловлен скольжением преимущественно по плоскостям $\{101\}$ зоны $<111>$ и вызванной этим локализацией деформации в области образования шейки. Только на третьей стадии скольжение из первоначальных плоскостей сдвига распространяется в параллельные и поперечные плоскости. Наличие сложного астеризма и фрагментации областей отражения от кристалла на третьей стадии деформации свидетельствует о блокировке пластического течения при взаимодействии дислокаций из различных систем скольжения. Новые дислокации $a <100>$, образовавшиеся при пересекающемся скольжении, лежат в той же плоскости, что и исходные $1/2a <111>$, но перемещение их возможно только при возрастании приложенного напряжения в 1,5 раза [30].

Очевидно, спад напряжения в результате продолжающегося образования шейки перекрывается возрастанием напряжения для осуществления перемещения малоподвижных дислокаций $a <100>$, в результате деформация на третьей стадии протекает при практически постоянном напряжении. Блокировки, однако, преодолеваются с ростом напряжения течения и с изменением ориентации кристалла к $<011>$, вследствие чего деформация на четвертой стадии идет с понижением напряжения из-за интенсивного образования шейки.

Деформация кристаллов с ориентировкой оси растяжения вдоль $<100>$ идет с высокими напряжениями и сильным упрочнением. Это объясняется тем, что в кристаллах с осью $<100>$ пересекающееся скольжение возможно во всех активных плоскостях скольжения, а возникающие при этом дислокации $a <100>$ неподвижны, так как направлены под углом 90° по отношению к оси растяжения. В случае стабилизации, например, примесями внедрения дислокации $a <100>$ могут приводить к полной блокировке деформации по всем активным плоскостям скольжения $\{110\}$ и к образованию на них заторможенных групп дислокаций $1/2 a <111>$ с высокой локализацией внутренних напряжений. Это будет стимулировать скольжение по системам, требующим более высоких приложенных напряжений сдвига.

На эпиграмме, снятой с плоскости шейки (100) у места разрыва, наблюдается расщепление пятен, что свидетельствует о фрагментации кристалла под действием высоких внутренних напряжений. Некоторая вытянутость фрагментов вдоль $<110>$ говорит об искривлении решетки из-за накопления дислокаций $a <100>$ в плоскости скольжения $\{110\}$.

Таким образом, установлено, что для монокристаллов молибдена деформация при растяжении носит локальный характер; при этом минимальное упрочнение наблюдается при деформации вдоль $<110>$.

Аналогичный характер имеют кривые напряжение—деформация и для монокристаллов вольфрама (содержание примесей: 0,005% С, 0,001% О, 0,0001% N). Монокристаллы вольфрама с кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$ показали наименьшую пластичность (удлинение—2%, сужения практически не наблюдалось) и максимальное деформационное упрочнение. Наибольшую пластичность имели образцы с кристаллографическим направлением $\langle 110 \rangle$. При относительном удлинении 10—15% наблюдалось 100%-ное сужение площади поперечного сечения этих образцов. Место разрыва имело ножеобразный вид, как и у монокристаллов молибдена и других тугоплавких металлов (рис. 83). Влияние кристаллографической ориентировки на механические свойства монокристаллов вольфрама приведено в табл. 17.

Таблица 17

Механические свойства монокристаллов вольфрама в зависимости от кристаллографической ориентировки *

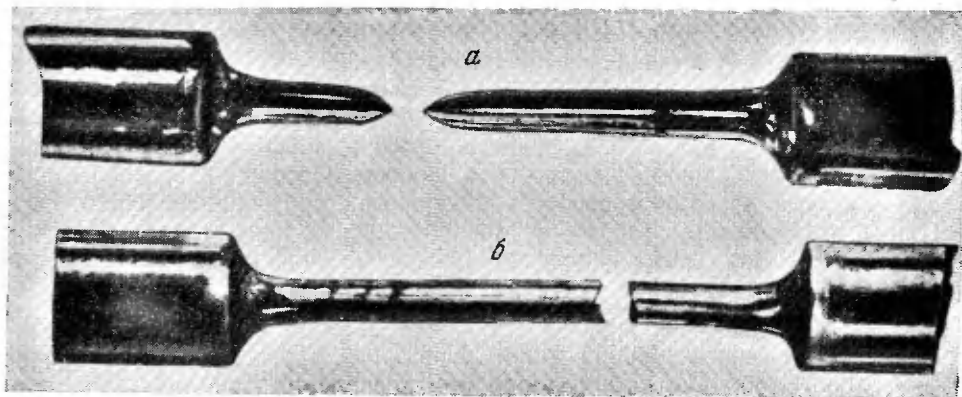
Ориентировка	$\sigma_{0.2}$, кг/мм ²	δ , %	ψ , %
$\langle 100 \rangle$	110	2	0
$\langle 110 \rangle$	98	15	100

* Диаметр образцов 1,5 мм.

Наблюдаемая при растяжении значительная анизотропия механических свойств монокристаллов ОЦК-металлов связана с ориентацией кристаллографических систем скольжения по отношению к растягивающему усилию. Эта ориентация определяет число активных систем скольжения и их поворот по отношению к действующей силе, т. е. в конечном итоге интенсивность искажения кристаллической решетки в процессе деформации растяжением. С дислокационной точки зрения анизотропия механических свойств при растяжении может быть объяснена образованием подвижных и малоподвижных дислокаций в результате дислокационных реакций, протекающих при пересечении плоскостей скольжения. Есть и чисто геометрическое объяснение анизотропии ме-

Рис. 83. Монокристалл вольфрама после испытания на растяжение

а — ось образца совпадает с кристаллографическим направлением $[110]$; б — то же с направлением $[100]$



ханических свойств монокристаллов ОЦК-металлов, в частности наличия зуба текучести. В работе [22] такое различие связывается с анизотропией пространственной упаковки атомов. На рис. 84 [22] представлено расположение атомов в плоскости (110) ОЦК-решетки. Направление наиболее плотной упаковки атомов — $\langle 111 \rangle$ и $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. Упаковка атомов в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ различна. Предполагается, что примесные атомы расположены в пустотах между металлическими. При растяжении в направлении $\langle 100 \rangle$ металлические атомы удаляются один от другого и сближаются в перпендикулярном

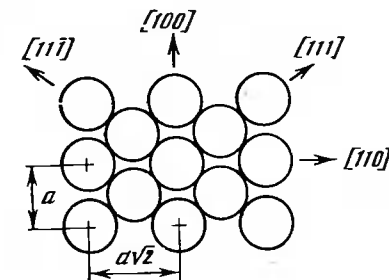


Рис. 84. Расположение атомов в плоскости (110) ОЦК-решетки

направлении. Атомы примесей оказываются в большем объеме и меньше влияют на ход деформации при растяжении. При растяжении в направлении $\langle 110 \rangle$ примесные атомы как бы сжимаются металлическими и оказывают вследствие этого большее влияние на их перемещение. Поэтому в направлении $\langle 110 \rangle$ наблюдается образование четко выраженных верхнего и нижнего пределов текучести. Хотя в монокристаллах вольфрама, молибдена, ниобия и других тугоплавких металлов примеси располагаются главным образом по границам субзерен, а также вокруг дислокаций и других дефектов, по мнению Р. Пальме [22], приведенная схема справедлива и для этих случаев. Еще большая анизотропия механических свойств при растяжении наблюдается у монокристаллов рения, рутения и других гексагональных металлов. Механические свойства при растяжении монокристаллов рения приведены в работе [32]. Здесь анизотропия механических свойств помимо приведенных факторов для ОЦК-металлов определяется еще отношением c/a . Сильное деформационное упрочнение рения, как уже отмечалось, связано с высокими упругими характеристиками этого металла, а также с появлением двойникования при деформации наряду со скольжением. Из тугоплавких металлов с ГЦК-решеткой большой интерес представляет исследование механических свойств монокристаллов благородных металлов группы VIIIA (платина, палладий и особенно иридий). В работе [33] исследовались кривые напряжение—деформация для монокристаллов иридия, полученных электронно-лучевой зонной плавкой. Характер кривых для монокристаллов иридия, а также для меди, серебра и никеля оказался аналогичным. Были определены критическое напряжение сдвига (как функция температуры) и скорость деформационного упрочнения. Примеси внедрения оказывают исключительно сильное влияние на механические свойства тугоплавких и редких металлов. Увеличение чистоты зонноочищенного молибдена по примесям внедрения существенным образом снижает его сопротивление пластической деформации. Так, предел прочности монокристалла молибдена равен 30—35 кг/мм² против 50—60 кг/мм² при дуговой вакуумной плавке; при растяжении монокристалл молибдена может образовывать 100%-ную шейку при удлинении 20—25% (табл. 18). Испытания монокристаллов молибдена на ударную вязкость (образец без надреза) выявили, что при комнатной температуре она составляет больше 15 кг/см², в то вре-

Т а б л и ц а 18
Механические свойства молибдена разной степени чистоты

Материал	Газовые примеси, вес. %			Механические свойства при растяжении			Твердость НВ, кг/мм²	Температура начала рекристаллизации, °С	Температура перехода в хрупкое состояние, °С
	кислород	водород	азот	σ_B , кг/мм²	δ , %	ψ , %			
Металлокерамический молибден после сварки	0,02	—	0,004	50—100	—	—	150—200	1260—1390	200—300
Молибден дуговой плавки (2 переплава)	0,003	0,0003	0,001	50—60	20—30	<1	170—200	950—1050	25
Монокристаллический молибден *	0,0008	0,0004	0,0006	30—35	20—25	100	160—170	650	—196

* Монокристаллы с ориентациями [110] и [111] вдоль осн роста.

мя как при тех же условиях ударная вязкость молибдена дуговой плавки не превышает 1—2 кг/см². Снижение содержания углерода от 0,01 до 0,001% в монокристаллах вольфрама приводит к резкому повышению пластичности (удлинение увеличивается с 2 до 10%, а сужение — от 0 до 100%) и снижению температуры перехода от комнатной до —196°С. Ориентация монокристалла — середина стереографического треугольника. Увеличение степени чистоты монокристаллов вольфрама значительно снижает критическое скалывающее напряжение при температуре —196°С (на 2,8 кг/мм²) [34]. Авторы этой работы приводят различные теоретические расчеты, объясняющие упрочняющее действие примесей внедрения, основанное на взаимодействии дислокаций с примесными атомами, находящимися в твердом растворе. Однако теоретически вычисленные величины скалывающего напряжения оказались на порядок ниже экспериментально определенных. Это обстоятельство, по-видимому, следует объяснить решающим влиянием на прочность и пластичность металлических монокристаллов ОЦК-металлов примесей внедрения, находящихся в структуре металла в виде неметаллических включений, хотя при этом было бы несправедливым отрицать и роль примесей, находящихся в твердом растворе. Интересно отметить, что повышение чистоты монокристаллов тугоплавких ОЦК-металлов увеличивает их способность к двойникованию, причем в определенном температурном интервале. Например для монокристаллов вольфрама при растяжении процесс двойникования наблюдается в интервале температур от —95 до —178°С. Двойникования уже не происходит (при заданных скоростях растяжения) ни при комнатной температуре, ни при —196°С. Этот экспериментальный факт, наблюдавшийся многими исследователями, пока не находит теоретического объяснения.

Приведенные в табл. 19 данные показывают, что монокристаллы тугоплавких металлов высокой чистоты с ОЦК-решеткой характеризуются большей пластичностью по сравнению с соответствующими поликристаллами. Для монокристаллов тугоплавких ОЦК-металлов характерно сильное развитие при растяжении локальной пластической дефор-

мации. При 100%-ном сужении площади поперечного сечения их относительное удлинение составляет 10—20%.

Место разрыва имеет свойственный монокристаллам ножеобразный вид вследствие анизотропии. Пожалуй, самым важным при исследовании механических свойств монокристаллов тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой является установление резкого снижения порога хладноломкости в сторону низких температур при глубокой очистке этих металлов от примесей внедрения. Зоннорафинированные монокристаллы вольфрама и молибдена проявили высокие пластические свойства в жидком азоте, а ниобий и тантал — в жидком гелии. Отметим, что высокие пластические свойства монокристаллов вольфрама и молибдена, а также ванадия, ниобия, тантала позволили получить из них различные полуфабрикаты путем холодной пластической деформации. Металлы группы VA уже после электронно-лучевой переплавки (без зонной рафинировки) становятся высокопластичными благодаря очистке от примесей путем испарения низших окислов. Плита толщиной 100 мм из ниобия электронно-лучевой плавки может быть вхолостую без промежуточного отжига прокатана в фольгу толщиной 0,1 мм. По силе влияния на склонность к хрупкому разрушению металлов группы VA примеси внедрения могут быть расположены в следующий ряд: водород, азот, кислород, углерод. Монокристалл молибдена диаметром 12 мм при комнатной температуре может быть завязан двойным узлом (рис. 85, а), прокатан в фольгу (рис. 85, б) и протянут в проволоку микронных сечений (рис. 85, в). Фольга также может быть подвергнута холодной штамповке с вытяжкой, что очень важно для получения ряда ответственных деталей электровакуумных приборов [24]. Наиболее вредной примесью (с точки зрения влияния на пластичность) для металлов группы VIA является углерод, далее следуют кислород, азот и водород. Надо отметить, что полуфабрикаты (проволока, фольга, плющенко), полученные из монокристаллов молибдена и вольфрама, также сохраняют высокие пластические свойства (табл. 20), хотя уже находятся в поликристаллическом состоянии. Например, проволока диаметром 0,3 мм, полученная волочением монокристалла вольфрама, после вакуумного рекристаллизационного отжига характеризовалась 10%-ным удлинением при испытании на растяжение (температура испытания 20°С), выдерживала 10 изгибов на 180°, не расслаивалась при намотке на керн. В то же время металло-керамическая вольфрамовая проволока при тех же условиях

Т а б л и ц а 19
Механические свойства моно- и поликристаллов тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой при растяжении и изгибе

Металл	Предел прочности, кг/мм²		Удлинение, %		Сужение, %		Угол изгиба при —196°С, град	
	полнокристалл	монокристалл	поликристалл	монокристалл	поликристалл	монокристалл	поликристалл	монокристалл
Хром	80—120	100	0	10—15	0	40	0	180
Вольфрам	20—25	10	5	20—25	25—50	100	0	180
Ванадий	50—100	30—35	20—30	20—25	<1	100	0	180
Молибден	30—35	15	50	12	64—90	100	0	180
Ниобий	35—40	20—25	70		95	100	180	180
Тантал								

испытания практически не удлиняется и выдерживает не более одногогиба на 180°. Монокристаллы иридия и родия выдерживают значительную холодную пластическую деформацию (иридий — 25%, родий — 95%), тогда как в поликристаллическом состоянии эти металлы, полученные дуговой плавкой, могут деформироваться только при 1500° С. Уменьшение содержания примесей внедрения, и в первую очередь кислорода, резко повышает пластические свойства рения. Предел прочности и

Таблица 20
Механические свойства полуфабрикатов из монокристаллов молибдена *

Вид полуфабриката	Размеры	Предел проч-ности, кг/мм²	Удлинение, %
Проволока	Ø 80 мк	70	14
	Ø 15 мк	85	8—9
Плющенко	0,2×0,3 мм	68	20—25
Фольга	100 мк		

* После деформации и рекристаллизационного отжига.

удлинение при растяжении в условиях комнатной температуры монокристаллического рения с ориентацией оси растяжения между направлениями [1020] и [1120] стереографического треугольника составляют 42,5 кг/мм² и 41% соответственно [32]. Твердость на плоскости базиса равна 100 кг/мм² против 200—250 кг/мм² для исходного рения. В табл. 21 приведены механические свойства монокристаллического рения указанной ориентации в сравнении с металло-керамическим и вакуумноплавленным рением.

Резюмируя имеющиеся данные, следует отметить, что монокристаллы тугоплавких металлов с ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-решеткой характеризуются анизотропией механических свойств (прочности и пластичности) и высокой пластичностью по сравнению с поликристаллическими тугоплавкими металлами. Анизотропия механических свойств в конечном итоге определяется ориентацией плотноупакованных плоскостей, по ко-

Рис. 85. Монокристалл молибдена, завязанный узлом (а), фольга (б) и проволока (в)



Таблица 21
Физико-механические свойства рения разной степени чистоты [32]

Рений	Газовые примеси, вес. %			Механические свойства при растяжении		Твердость НВ, кг/мм²	Температура начала рекристаллизации, °С
	кислород	водород	азот	$\sigma_{0.2}$, кг/мм²	δ , %		
Металло-керамический	0,07	0,008	0,006	115	12	250—280	1500—1800
Дуговой плавки	0,01	0,001	0,002	75	19	200—250	1250—1750
Монокристаллический	0,001	0,0001	0,0001	42	41	120—100	1000

торым осуществляется скольжение, по отношению к приложенному напряжению. Высокая пластичность монокристаллов связана с пониженным содержанием примесей внедрения и отсутствием большеугловых границ с находящимися на них неметаллическими включениями, являющимися очагами возникновения трещин.

С влиянием степени чистоты тесно связано влияние дефектов структуры на прочность и пластичность металлов, так как совершенство структуры в значительной мере определяется уровнем содержания примесей в металле. В настоящее время установлено, что прочность сильно зависит от плотности дефектов в кристалле. При отсутствии дефектов она очень велика и приближается к теоретически рассчитанной на основе электростатической теории. Примером могут служить нитевидные кристаллы (усы), полученные для ряда металлов, с очень малым числом дислокаций. Для кремния и германия удалось получить бездислокационные кристаллы [35]. При незначительном увеличении плотности дефектов прочность резко падает, а затем постепенно возрастает. Однако пока нет достаточных экспериментальных данных о влиянии тонкой структуры (величина блоков и их угловой разориентировки, средней плотности дислокаций в пределах блоков, концентрации вакансий и др.) на механические свойства металлов. Но и имеющийся материал уже позволяет наметить два пути повышения прочности металлических материалов: выращивание высокочистых и бездислокационных (или с очень малой плотностью дислокаций) кристаллов и получение в кристаллах повышенной плотности дислокаций и упрочняющих (тормозящих пластическую деформацию) примесных включений. В ряде работ подчеркивается необходимость получения путем соответствующей термомеханической обработки устойчивой сетки дислокаций и других дефектов [45].

На механические свойства металлических монокристаллов оказывают влияние масштабный фактор (рис. 86) и наклеп металла. Прочность кристаллов может быть увеличена в несколько раз при уменьшении их размеров.

Согласно статистической теории прочности [52], вероятность отсутствия дефектов в объеме V определяется как $W = e^{-\tilde{n}V}$, где $\tilde{n}$ — среднее число дефектов в единице объема. Прочность образца убывает с возрастанием его объема по формуле

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\tilde{n}V}.$$

Было исследовано влияние масштабного фактора на механические свойства при растяжении проволоки из монокристаллов молибдена зонной очистки (табл. 22). В первом приближении эта зависимость носит экспоненциальный характер. В нагартованном состоянии с уменьшением диаметра проволоки от 80 до 15 мк наблюдается повышение предела прочности от 180 до 203 кг/мм². Такое сильное повышение предела прочности объясняется как влиянием масштабного фактора, так и увеличением степени наклепа проволоки. Действие наклепа проявляется наиболее сильно при деформациях 95—99%, что открывает перспективу в применении молибдена, вольфрама и их сплавов для изготовления упругих элементов приборов и для армирования вязких матриц.

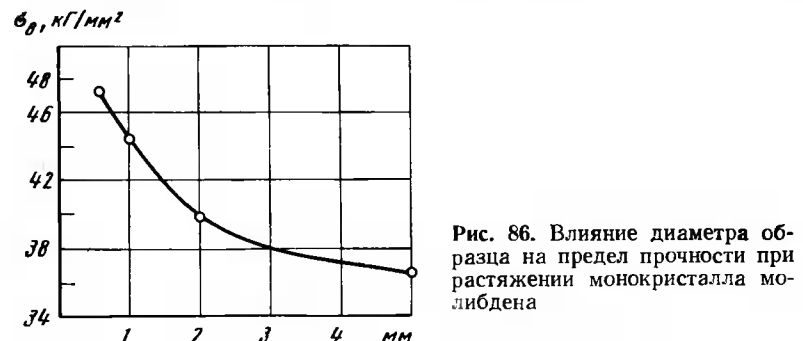


Рис. 86. Влияние диаметра образца на предел прочности при растяжении монокристалла молибдена

Влияние диаметра образца на изменение прочности и пластичности молибденовой проволоки можно связать также с поверхностным фактором, который характеризуется отношением S/V , где S — площадь поверхности образца; V — его объем. С уменьшением диаметра проволоки это отношение растет. С увеличением отношения S/V возрастает роль поверхностного натяжения. Влияние последнего на сопротивление разрыву начинает заметно сказываться на образцах микронных сечений. В первом приближении можно представить, что сопротивление растягиваемого образца микронных сечений разрушению определяется не только силой межатомной связи и структурой, но и сопротивлением поверхностных слоев, определяемым силой поверхностного натяжения.

При рассмотрении влияния размеров образца на механические свойства металлических материалов необходимо учитывать также связь масштабного фактора со структурой (структурный фактор). Обычно различают совершенство кристаллов в макро- и микромасштабе. К макронесовершенствам относят, например, наличие двойниковых границ или границ блоков с большой угловой разориентировкой, полосча-

той структуры и др. Микронесовершенства — дислокации и различные точечные дефекты (вакансии, междоузельные атомы). В случае крупных образцов влияние масштабного фактора может быть в значительной мере связано с макронесовершенствами. Например, давно известно, что крупные слитки вследствие большей структурной неоднородности проявляют меньшую технологическую пластичность по сравнению с более мелкими. Влияние масштабного фактора, определяемого структурными макронесовершенствами, четко проявилось при испытании на растяжение образцов, вырезанных из монокристаллов вольфрама диаметром 40 мм с сильно выраженной полосчатой структурой и диаметром 10—15 мм без нее. При одинаковом содержании примесей внедрения крупные монокристаллы вольфрама, характеризовавшиеся большей примесной и структурной неоднородностью, показали меньшую пластичность. Например, для кристаллографического направления $[110]$ удлинение составило 18% и сужение площади поперечного сечения — 40% против 15—18 и 100% соответственно для кристаллов диаметром 10—15 мм [40]. Нитевидные металлические монокристаллы имели прочность, близкую к теоретической. Большинство исследователей видит причину этой прочности в совершенстве кристаллической структуры металлических усов. Предполагают, что усы представляют собой совершенные монокристаллы вдоль оси роста; линейные дислокации почти отсутствуют. Ограниченность размеров усов является основным препятствием для их широкого внедрения в качестве высокопрочного конструкционного материала. Для оценки влияния только масштабного фактора на механические свойства при растяжении Мо-проволоки испытания проводились на рекристаллизационных образцах. Здесь также наблюдается рост предела прочности, хотя и в меньшей степени, чем в нагартованном состоянии, и снижение пластичности (табл. 22). В описанных опытах образцы после рекристаллизационного отжига характеризовались однородностью химического состава и структуры. Чтобы наиболее полно исключить влияние структурной и химической неоднородности, нами совместно с Е. В. Оттенбергом изучалось влияние масштабного фактора на механические свойства монокристаллического молибдена. Диаметр образцов изменялся от 5 до 0,5 мм. При таких сечениях образцов поверхностное натяжение практически не сказывается. С целью исключить влияние поверхностных дефектов образцы приготавливались электрополировкой. Как показали результаты испытаний, уменьшение диаметра в 10 раз (с 5 до 0,5 мм) привело к росту σ_b от 36 до 48 кг/мм², т. е. на 18%; $\sigma_{0,2}$ и σ_p повышались на 18 и 22% соответственно. Все образцы разрушались пластично со 100%-ным сужением площади поперечного сечения. Таким образом, наряду с чистотой по примесям, совершенством структуры и кристаллографической ориентацией масштабный фактор может быть эффективно использован для придания необходимых механических свойств монокристаллическим материалам.

Влияние масштабного фактора на механические свойства металлов и сплавов определяется прежде всего вероятностью встречи с дефектом критического размера в объеме образца, структурной и химической неоднородностью образца и поверхностным натяжением (отношением поверхностных сил к объемным). По-видимому, резко увеличивает прочность сверхбыстрое охлаждение и вообще переход к аморфному состоянию металла. Это одно из первоочередных направлений исследования. Тонкие металлические пленки относительно очень прочны, по-видимому, из-за того, что высокая поверхностная энергия препятствует выходу дислокаций на поверхность.

Большой интерес представляет исследование влияния температуры на механические свойства металлических монокристаллов. В результа-

Таблица 22

Механические свойства проволоки разного диаметра из монокристаллов молибдена (расчетная длина образца — 500 мм)

Диаметр проволоки, мк	Нагартованное состояние		Отожженное состояние	
	предел прочности, кг/мм ²	относительное удлинение, %	предел прочности, кг/мм ²	относительное удлинение, %
300	120	1,5	68	20
80	180	1,5	70	14
60	190	1,5	74	7
40	199	1,5	77	6
15	203	1,5	85	8—9

те проведенных исследований [39] были установлены принципиально важные закономерности в температурном ходе механических свойств металлических материалов в зависимости от типа кристаллической структуры, характера межатомной связи, типа диаграммы состояния и природы физико-химического взаимодействия компонентов. Показана экспоненциальная зависимость характеристик сопротивляемости деформации и прочностных свойств чистых монокристаллических металлов от температуры, так как нагревание не вызывает качественных изменений кристаллической структуры этих металлов. Пластичность при этом монотонно увеличивается с температурой. У металлов гексагональной сингонии, которые при комнатной температуре проявляют большее сопротивление деформации по сравнению с металлами кубической сингонии, наблюдается резкое возрастание пластичности при нагревании в определенных температурных интервалах. Это в равной степени относится как к легкоплавким гексагональным металлам — цинку, кадмию, магнию, так и к тугоплавким — рению, рутению, осмию (при условии нагрева в инертной среде).

Для полиморфных металлов характерно наличие скачков в изменении механических свойств при температурах превращений, связанных с появлением новых кристаллических модификаций. При этом переход к высокотемпературной модификации сопровождается резким возрастанием пластичности [39]. Наличие скачков особенно четко проявляется при изображении температурной зависимости механических свойств в полулогарифмических координатах. Исследование закономерностей изменения механических свойств с температурой для полиморфных металлов позволило сформулировать одному из нас правило пластичности высокотемпературных модификаций, о котором уже упоминалось [39].

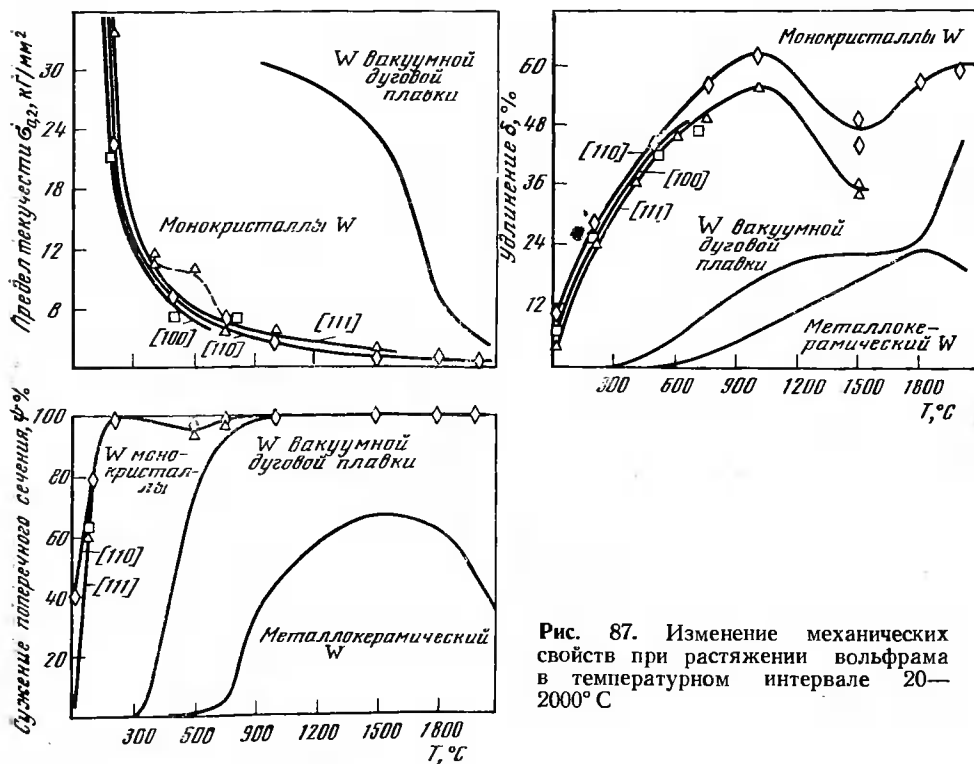


Рис. 87. Изменение механических свойств при растяжении вольфрама в температурном интервале 20—2000°С

Нами совместно с Н. Н. Раскатовым и Г. Д. Шныревым исследовалось влияние температуры на механические свойства монокристаллов вольфрама при растяжении [40] в диапазоне температур 20—2000°С. Этот интервал был выбран с учетом возможных условий работы изделий из монокристаллического вольфрама в различных конструкциях: МГД-генераторах, термоэмиссионных преобразователях энергии и др. Для испытаний были выбраны монокристаллы с ориентацией [110] и [111]. Использовались стандартные образцы с диаметром рабочей части 5 мм и расчетной длиной 30 мм. Испытания проводились на машине ПРВ-303 с применением косвенного нагрева. Скорость деформации составляла 2 мм/мин.

Основные результаты кратковременных температурных механических испытаний в сравнении с данными для поликристаллического вольфрама представлены на рис. 87.

Рост температуры уменьшает анизотропию прочности и пластичности монокристаллов вольфрама, как и других металлов, что связано с увеличением числа активных систем скольжения. Однако анизотропия механических свойств сохраняется и при высоких температурах, так как кристаллографический механизм пластической деформации в значительной степени определяется исходной ориентацией монокристаллического образца по отношению к прикладываемым напряжениям. При высоких температурах для образцов с направлением растяжения [110] характерно равномерное скольжение преимущественно по плоскостям {112}. С ростом температуры происходит постепенный переход от кристаллографической системы скольжения <111> {110} к системе <111> {112}. При температурах 1500° и выше преобладает скольжение по плоскостям семейства {112}.

При действии растягивающего напряжения вдоль кристаллографического направления [111] уже на ранних стадиях деформации начинается развитие сложного скольжения. При этом деформация происходит непрерывно по объему образца: наблюдается образование пачек скольжения в основном по плоскостям {112}. Между пачками видны следы более тонкого и равномерного скольжения по плоскостям {321}. Более равномерная деформация по системе <111> {112} характерна для монокристаллических образцов с исходной ориентацией [110] по отношению к растягивающему напряжению. Образцы с такой ориентацией имели и более высокую пластичность во всем исследованном интервале температур.

Нами совместно с Н. Н. Раскатовым показано, что температурная зависимость предела прочности для монокристаллов вольфрама, как и для поликристаллических металлов, подчиняется экспоненциальному закону $\sigma_b^T = m_n \sigma_b^0 e^{-\alpha_n T}$, где m_n , α_n — коэффициенты упрочнения, а σ_b^0 — экстраполированная величина, — и может быть выражена для различных кристаллографических направлений в интервале температур (0,1—0,45) $T_{пл}$ следующими эмпирическими уравнениями:

$$\begin{aligned}\sigma_b^{[110]} &= 25e^{-0.585T}; \\ \sigma_b^{[111]} &= 37e^{-0.585T}.\end{aligned}$$

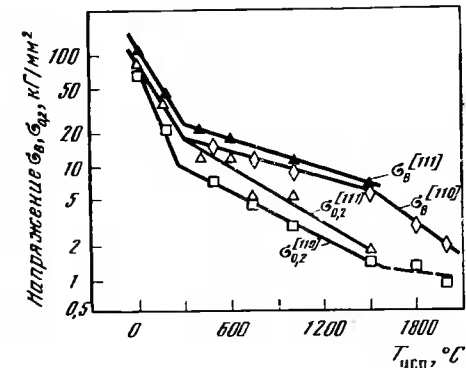


Рис. 88. Зависимость пределов прочности и текучести монокристалла вольфрама от температуры (в полулогарифмических координатах)

Если рассмотреть зависимость пределов прочности и текучести монокристалла вольфрама от гомологической температуры, то наиболее резкое разупрочнение наблюдается до $0,1 T/T_{пл}$, что соответствует температурному интервалу до 400°C (рис. 88).

Изменение прочностных и пластических свойств с температурой на монокристаллическом вольфраме происходит более интенсивно, чем на поликристаллическом. Это, по-видимому, связано с большей чистотой монокристаллов и отсутствием большеугловых границ, являющихся препятствиями для движущихся в поле дислокаций. При 2000°C предел прочности монокристалла вольфрама в направлении $[110]$ составляет $1,9 \text{ кГ/мм}^2$, а предел текучести — $0,9 \text{ кГ/мм}^2$ [40]. В то же время для металлокерамического вольфрама и вольфрама дуговой вакуумной плавки эти величины примерно в 3 раза выше.

Таким образом, с ростом температуры сохраняется анизотропия механических свойств монокристаллов вольфрама, наблюдается более сильная температурная зависимость прочности и пластичности по сравнению с поликристаллами. Вопросы разрушения материалов рассмотрены в гл. VI.

ПОЛЗУЧЕСТЬ И ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

В литературе практически отсутствуют данные о ползучести монокристаллов тугоплавких металлов. Естественно, в первую очередь представлял интерес данные о высокотемпературной ползучести и длительной прочности, так как в большинстве случаев монокристаллы тугоплавких металлов должны работать при высоких температурах и напряжениях, близких к пределу текучести. На рис. 89 приведены данные ползучести монокристаллов вольфрама, полученные нами совместно с В. С. Ивановой, Н. Н. Раскатовым и В. А. Ермишкиным. Выявилась значительная анизотропия ползучести и длительной прочности. Минимальная скорость ползучести и максимальная длительная прочность наблюдаются при растяжении монокристаллов вольфрама в направлении $[111]$. Кривые ползучести монокристаллов вольфрама характеризуются большими значениями мгновенной деформации ϵ_0 , что может быть объяснено их высокой чистотой и наличием большого числа подвижных дислокаций. Зависимость установившейся скорости ползучести от приложенных напряжений при растяжении в направлениях $[110]$ и $[111]$ достаточно точно описывается уравнениями

$$\dot{\epsilon}_{[110]} = B_1 \sigma^{3.7} \text{ и } \dot{\epsilon}_{[111]} = B_2 \sigma^{5.8} \text{ для } 0,45 T_{пл}$$

$$\text{и } \dot{\epsilon}_{[110]} = B_3 \sigma^{3.6} \text{ для } 0,5 T_{пл}.$$

B_1 , B_2 и B_3 — константы; σ — напряжение, которое изменяется в пределах $1—6 \text{ кГ/мм}^2$.

Процесс ползучести, как известно, на стадии установившейся ползучести сопровождается полигонизацией или рекристаллизацией [47]. В случае поликристаллических образцов скольжение по границам зерен вносит вклад в удлинение ползучести. Общее удлинение является суммой удлинений, связанных с кристаллографическим скольжением и смещением по границам зерен. Вклад каждого из этих процессов определяется состоянием материала, степенью его чистоты и условиями испытания (напряжение, температура, среда). Для поликристаллического вольфрама скорость установившейся ползучести при $0,45—0,5 T_{пл}$ меньше, чем для монокристаллического, что связано с упрочнением за счет границ зерен и примесей. Однако упрочняющее действие последних снижается с уменьшением скорости деформации и ростом температуры.

Так, кратковременная прочность при 1500°C поликристаллического вольфрама в 3—4 раза выше, чем монокристаллического, 10-часовая прочность — только в 1,5 раза, 100-часовая — практически для того и другого одинакова, 1000-часовая — выше у монокристаллов вольфрама [42]. При высоких температурах, особенно близких к плавлению, когда атомы на границах зерен характеризуются высокой диффузионной подвижностью, монокристаллы также получают очевидные преимущества в длительной прочности по сравнению с соответствующими поликристаллическими материалами.

Исследование ползучести монокристаллов молибдена с ориентировкой $[110]$ в температурном интервале $(0,5—0,76) T_{пл}$ показало, что скольжение осуществляется по двум кристаллографическим системам: $(112) [111]$ и $(110) [111]$ [47]. На боковых поверхностях образцов наблюдались равномерно расположенные группы линий скольжения. По данным работы [48], в субструктуре монокристаллов молибдена после испытания на ползучесть отмечаются краевые дислокации. При испытании на ползучесть и длительную прочность поликристаллических материалов в ходе скольжения по границам зерен возникают поры, оказывающие влияние на разрушение металла при ползучести [46]. При этом разрушение монокристаллов вольфрама и молибдена, в отличие от поликристаллов, носит чисто вязкий характер с ножевидным местом разрыва (100%-ное сужение поперечного сечения) без образования пор и клиновидных трещин.

В результате проведенных исследований установлены некоторые закономерности в изменении механических свойств монокристаллов тугоплавких и редких металлов в зависимости от содержания примесей, кристаллографической ориентировки, температуры и масштабного фактора. Примеси внедрения играют решающую роль в этом процессе. Например, при снижении содержания углерода в монокристаллах вольфрама с 0,01 до 0,001 % увеличивается пластичность (удлинение и площадь поперечного сужения) в 5—10 раз, порог хладноломкости сдвигается в сторону более низких температур на $300—400^\circ\text{C}$.

Проведенные рентгенографические исследования показали, что анизотропия механических свойств металлических монокристаллов с ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-решетками объясняется ориентационной зависимостью кристаллографических систем скольжения. Ориентация определяет число активных систем скольжения и их поворот по отношению к растягивающему усилию, т. е. интенсивность искажения кристаллической решетки. Для ОЦК-металлов анизотропия прочностных свойств в зависимости от кристаллографического направления может достигать 30—40 %, а пластических свойств — 100 %. Деформация при растяжении ОЦК-металлов имеет локальный характер, при этом минимальное упрочнение и максимальная пластичность наблюдаются при деформации вдоль направления $[110]$, а максимальное упрочнение и минимальная пластичность — вдоль $[100]$. Анизотропия механических свойств увеличивается с увеличением содержания примесей внедрения. Для монокристаллов гексагональных металлов она определяется еще отношением c/a .

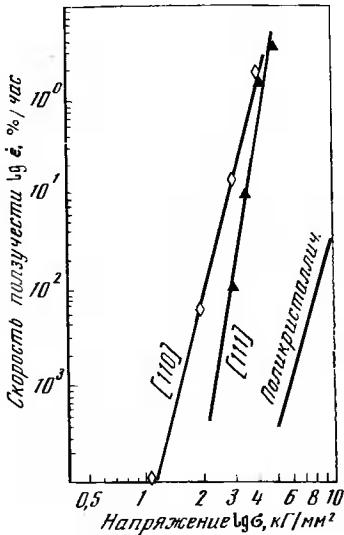


Рис. 89. Сопротивление ползучести монокристаллов вольфрама при температуре 1500°C (для поликристалла данные Гилберта и др.)

В зависимости от температуры прочностные свойства металлических монокристаллов изменяются, как и у поликристаллических материалов, по экспоненциальному закону. Однако рост пластичности и падение прочности происходят более интенсивно у монокристаллов, что связано с большей их чистотой. Масштабный фактор заметно влияет на механические свойства монокристаллов в макро- и микросечениях. Это связано с различного рода макронесовершенствами (неоднородным распределением примесей, двойников и др.). Пластичность металлических монокристаллов в макросечениях увеличивается с уменьшением диаметра, что связано с уменьшением степени неоднородности структуры; в дальнейшем в микросечениях пластичность с уменьшением диаметра падает. Отсутствие границ зерен увеличивает сопротивление металлических монокристаллов ползучести при высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Губкин. Пластическая деформация металлов. Металлургиздат, 1960.
2. Д. Халл. Введение в дислокации. М., Атомиздат, 1968.
3. Е. Шмид, В. Боас. Пластичность кристаллов, в особенности металлических. ГОНТИ, 1938.
4. D. C. Jilison. — Trans. AIME, 1950, 188, 1129.
5. P. Haasen. — Philos. Mag., 1958, 3, 384.
6. A. Seeger. Dislocations and mechanical properties of crystals. N. P., Wiley, 1957.
7. Ж. Фридель. Дислокации. Изд-во «Мир», 1967.
8. Р. В. Армстронг, Дж. Х. Бехтольд, Р. Т. Белли. — Сб. «Свойства тугоплавких металлов и сплавов». Изд-во «Металлургия», 1968, 145.
9. Г. Т. Ган, А. Гилберт, Р. И. Джаффи. — Сб. «Свойства тугоплавких металлов и сплавов». Изд-во «Металлургия», 1968, 28.
10. A. T. Churchman. — Trans. AIME, 1960, 21, 8, 262.
11. С. И. Губкин. Теория обработки металлов давлением. Металлургиздат, 1946.
12. Р. В. Хоникомб. Влияние температуры и легирующих элементов на деформацию монокристаллов. Изд-во «Металлургия», 1964.
13. Н. Дж. Петч. Атомный механизм разрушения. Металлургиздат, 1965.
14. Дж. Г. Бехтольд, Е. Т. Вассель. — Сб. «Молибден». ИЛ, 1962, 159.
15. E. T. Wessel. — J. Metals, 1957, 9, 930.
16. N. Mott. The Rutherford Memorial Lecture. Atomic physics and strength of metals. 1962.
17. A. H. Cottrell. — Trans. AIME, 1964, 46 A, 13.
18. A. Seeger. — Philos. Mag., 1955, 46, 1194.
19. W. G. Gohnson, P. S. Gilman. — J. Appl. Phys., 1959, 30, 129.
20. L. L. Seiste, Dickinson. Refractory metals and alloys. Chicago, 1962, 17, April, 65.
21. Р. Смит, А. Гендриксон. — Сб. «Сверхчистые металлы». Изд-во «Металлургия», 1966, 78.
22. P. Palme. Planseeberichte fur Pulvermetallurgie. Metallwerk Plansee, A. G. Reutte/Tyrol, April, 1965, 13, 30.
23. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Ч. В. Копецкий, Г. Е. Чуприков. — Сб. «Труды совещания по росту кристаллов». М., «Наука», 1965, 6, 308.
24. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1971.
25. D. F. Stein. — Canad. J. Phys., 1967, 45, 2, pt 3, 1063.
26. D. Hyll, J. F. Byron, F. W. Nobl. — Canad. J. Phys., 1967, 45, 2, pt 3, 1091.
27. R. G. Davies, A. Gilbert. — Acta metallurg., 1967, 4, 665.
28. А. Х. Коттрелл. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Металлургиздат, 1958.
29. R. H. Richman. — Trans. AIME, 1963, 227, 159.
30. А. А. Бабарэко. — ФММ, 1966, 21, 2, 257.
31. N. K. Chen, R. Maddin. — J. Metals, 1957, October, 937.
32. Е. М. Савицкий, Г. Е. Чуприков. — Сб. «Рений». М., «Наука», 1964, 110.
33. H. Hreber, B. L. Mordike, P. Hassen. — Platinum Metals Rev., 1964, 8, 3, 102.
34. R. C. Koo. — Acta metallurg., 1963, 11, 1083.
35. W. Dash. — J. Phys. Appl., 1959, 30, 459.
36. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Е. В. Оттенберг, В. А. Кузьмищев. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 112.
37. Б. Б. Чегулин. Масштабный фактор и статистическая природа прочности металлов. М., Металлургиздат, 1963.
38. И. А. Розов, Е. М. Шевандин, А. Е. Ефимов. — Физика металлов и металловедение, 1959, 8, 6, 927.
39. Е. М. Савицкий. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1957.
40. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, Г. Д. Шнырев. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 139.
41. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Бокарева. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 171.
42. Н. Н. Раскатов. — Автореф. канд. дисс. М., Ин-т металлургии АН СССР, 1971.
43. Е. М. Савицкий. — Металлы, 1970, 2, 3.
44. Д. Мак Лин. Механические свойства металлов. Изд-во «Металлургия», 1965.
45. Л. К. Гордиенко. — Докт. дисс. М., ИМЕТ АН СССР, 1970.
46. A. A. Blackburn, A. F. Brown. — J. Inst. Metals, 1962, 91, N 3, 10.
47. A. H. Claver, B. A. Wilcox, J. P. Hirth. — Acta metallurg., 1970, 18, 367.
48. A. H. Claver, B. A. Wilcox, J. P. Hirth. — Acta metallurg., 1970, 18, 381.
49. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Е. В. Оттенберг. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 119.
50. И. Г. Полоцкий, Г. И. Прокопенко, В. И. Трефилов. — Физика металлов и металловедение, 1971, 31, 2, 410.
51. Н. Т. Травина, А. А. Никитин. — Физика металлов и металловедение, 1970, 30, 6, 1291.
52. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. Гостехиздат, 1960.
53. Сб. «Физико-химия редких металлов». «Наука», 1972.
54. Е. М. Савицкий. Перспективы развития металловедения. «Наука», 1972.

ХЛАДНОЛОМКОСТЬ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Получение тугоплавких и редких металлов в монокристаллическом и высокочистом по примесям состоянии позволило не только выявить «истинные» свойства этих металлов, но и в известной мере изучить причины хрупкого разрушения металлов (хладноломкости) при низких температурах, оценить влияние химической связи, примесей, границ зерен, различного рода дефектов кристаллической структуры на процессы деформации и разрушения.

Хладноломкость тугоплавких металлов наряду с окисляемостью и плохой свариваемостью является главным препятствием при внедрении в новую технику. При понижении температуры в узком интервале происходит переход тугоплавких металлов из пластичного состояния в хрупкое. Склонны к потере пластичности при охлаждении тугоплавкие металлы группы VA и особенно VIA с ОЦК-решеткой. Температуры перехода этих металлов (технической чистоты) приблизительно равны следующим значениям: -196°C для тантала и ниобия, $20-300^{\circ}\text{C}$ для молибдена, $250-400^{\circ}\text{C}$ для хрома, $400-600^{\circ}\text{C}$ для вольфрама. Таким образом, температура перехода в хрупкое состояние металлов группы VIA, и прежде всего вольфрама, наиболее высокая. Классическим примером хладноломкого материала, как известно, служит железо, также имеющее ОЦК-решетку. Хладноломкими являются и некоторые гексагональные металлы: цинк, кадмий, магний, рутений, осмий (два последних тугоплавкие), а также металлические соединения и некоторые полупроводниковые элементы (германий, кремний).

Хладноломкость — одна из узловых проблем физико-химии, металловедения, металлофизики и механики материалов.

В настоящее время намечены четыре подхода для изучения природы хладноломкости, которые можно приблизительно классифицировать следующим образом: механический, энергетический, металлофизический, физико-химический.

Механический, или феноменологический, подход исходит из соотношения между σ_T и σ_s , которое изменяется с температурой (с понижением температуры σ_T растет значительно быстрее σ_s). Этот подход развивается школой Н. Н. Давиденкова [1, 2].

Энергетический подход связан с подсчетом энергии разрушения [3].

Металлофизический подход исходит из решающей роли дефектов кристаллов [3—5]. Он развивается в зарубежных и наших металлофизических институтах. С точки зрения современных металлофизических представлений возникновение трещин, которые определяют хрупкое разрушение, вызвано сопротивлением движению дислокаций. Развитие этого направления от качественных описаний, которые преобладают в литературе, к установлению количественных зависимостей очень важно, так как позволяет ответить на вопрос, какой должна быть дислокационная структура (вид и количество дислокаций и других дефектов, их расположение в металле или сплаве) для обеспечения необходимого минимума пластических свойств при обычной и низких температурах.

Физико-химическая теория исходит из решающего влияния на пластичность особенностей металлической связи и чистоты металлов

и сплавов по примесям внедрения. Это направление развивается в лаборатории редких металлов и сплавов ИМЕТ-АН СССР и ряде других отечественных и зарубежных научно-исследовательских организаций [6—10].

Все перечисленные подходы дополняют друг друга и подчеркивают важность всестороннего исследования весьма сложного явления хладноломкости. Пластичность, как и прочность, кристаллических твердых тел, в том числе металлов и сплавов, является сложной функцией ряда слагаемых, к важнейшим из которых относятся природа межатомной связи, макро- и микроструктура, различного рода дефекты, внешние факторы (температура, давление, состав), условия испытания (схема напряженного состояния, скорость деформации, наличие или отсутствие надрезов, состояние поверхности, масштабный фактор и др.). Таким образом, пластичность не только свойство, но и состояние вещества.

Рассмотрим более подробно важнейшие положения физико-химической теории пластичности. Современная физико-химия металлов исходит из положения, что любые свойства металлических материалов целиком определяются их природой, структурой и условиями испытания или работы.

Наличие свободных электронов и металлический тип связи определяют специфические для металлов в твердом состоянии («металлические») свойства: высокую пластичность, металлический блеск, электропроводность, в том числе и сверхпроводимость, положительный температурный коэффициент электросопротивления, термоэлектронные и термоэлектрические свойства. Еще Ломоносов говорил: «Металлами называются светлые тела, которые ковать можно». В соответствии с достижениями современной квантовой теории теперь можно добавить: металл есть твердое тело, обладающее поверхностью Ферми. Следовательно, разделяемые некоторыми авторами представления о наличии «природнохрупких» металлов (вольфрам, молибден, хром) принципиально неправильны и свидетельствуют о непонимании природы металлов. Выражение «природнохрупкий металл» — такая же бессмыслица, как, например, выражение «круглый квадрат» или «холодная теплота». По этой же причине неправильно, как это, к сожалению, делают некоторые авторы, относить германий к металлам. Еще не решен вопрос, каким должен быть идеальный металлический кристалл — идеально прочным или идеально пластичным. Дело в том, что, согласно теории дислокаций, идеальный кристалл должен быть абсолютно прочен (но это никем еще экспериментально не доказано), а с другой стороны, повседневная жизнь на тысячах примеров убеждает нас в том, что всегда по мере очистки металла его критическое скалывающее напряжение непрерывно убывает и составляет десятки граммов на 1 мм^2 . Образцы некоторых чистых металлов изгибаются даже под влиянием собственного веса.

Совершенно очевидно, что даже небольшие примеси возмущают электронно-ионную структуру металла, связывают какую-то часть свободных электронов и тем самым приводят к возникновению помимо чисто металлической других типов межатомной связи. В результате происходит частичная «порча» металлических свойств (уменьшение электропроводности, ковкости и т. п.). При больших содержаниях и расположении по границам зерен в виде самостоятельных фаз, например в виде пленок, примеси уже механически отделяют металлические кристаллиты один от другого и уменьшают силу их сцепления.

Материалы с ковалентной связью, когда валентные электроны принадлежат только данному атому и его ближайшим соседям, наиболее хрупки. Такой тип связи наблюдается у алмаза, кремния, германия, полупроводниковых соединений при обычной и низких температурах. Если

ковалентная связь разрушена, то она восстанавливается с трудом. Аналогично ведут себя кристаллы с ионной связью, например окислы металлов, и природные соли. Однако при нагревании до относительно высоких температур (близких к плавлению) и при условии приложения усилий по схеме всестороннего неравномерного сжатия ковалентные и ионные кристаллы приобретают способность к пластической деформации [6, 51].

В чистом виде металлы по своей природе должны быть пластичными при всех температурах. Речь может идти только о хрупком или вязком состоянии металла и сплава, определяемом количеством и структурным расположением примесей внедрения, а также внешними факторами. Так, известно, что у металлов с гранецентрированной (ГЦК) структурой не наблюдается хрупкого разрушения даже при охлаждении до температур, близких к абсолютному нулю, при условии достаточной чистоты. Например, иридий и родий технической чистоты хрупки, а после зонной рафинировки проявляют свойственную металлам высокую пластичность. Высокая пластичность вплоть до гелиевых температур наблюдается и у щелочных металлов с ОЦК-структурой [1, 6]. У мономорфных тугоплавких металлов групп VA и VIA с ОЦК-решеткой не изменяется тип кристаллической решетки и сохраняется металлический характер связи с понижением температуры вплоть до абсолютного нуля. Следовательно, с физической точки зрения нет оснований предполагать существование у этих металлов температурных зон хрупкости. Хрупкость — свойство металлов технической чистоты, она связана с трудностями их получения в чистом виде и сохранения чистоты при дальнейшей обработке [8]. Предположение некоторых авторов, что хладноломкость металлов с ОЦК-решеткой является их природной характеристикой, недостаточно обосновано и противоречит природе металлического состояния вещества. По-видимому, хладноломкость присуща ОЦК-металлам лишь в том случае, если в них присутствуют примеси, образующие твердые растворы внедрения, а также располагающиеся в виде неметаллических включений главным образом по границам зерен и блоков. Экспериментальные данные подтверждают, что такие металлы, как тантал, ниобий, молибден, в состоянии высокой чистоты, а также калий и натрий, не имеют признаков хладноломкости вплоть до гелиевых температур [6—10]. Вольфрам с пониженным содержанием углерода проявляет высокую пластичность в жидком азоте [9], а совершенно свободный от углерода и других примесей внедрения, он, бесспорно, будет деформироваться в жидком гелии. Мы не разделяем также взгляда о том, что тугоплавкие металлы должны быть хладноломкими в силу какой-то доли ковалентной связи. В этом утверждении нет ничего нового, так как известно, что реальные вещества чаще всего характеризуются смешанной межатомной связью, а наличие ковалентной составляющей вытекает из самого определения переходных металлов. Важно подчеркнуть, что у металлов всегда преобладает металлическая связь и именно она определяет их механические и электрические свойства. Ковалентная составляющая, по-видимому, определяет их особую чувствительность к примесям. В настоящее время одна из главных задач физико-химии металлов заключается в том, чтобы перейти от качественных представлений к количественному определению распределения электронов в металлах и сплавах. Для этого должны быть привлечены современные физические методы: исследование распределения электронной плотности с помощью рядов Фурье [12], исследование рентгеновских эмиссионных спектров [13], нейтронографическое определение спиновой сверхструктуры, резонансные методы, экспериментальное определение поверхности Ферми в металлах [14—16], измерение различных физических свойств и др.

В металлах переход из пластичного состояния в хрупкое, характеризующий критической температурой хрупкости, связывается с измене-

нием механизма разрушения. Выше критической температуры разрушение происходит после значительной пластической деформации, осуществляемой путем сдвига, ниже температуры перехода — благодаря развитию хрупких трещин по плоскостям спайности или по границам зерен без предшествующей незначительной пластической деформации либо после нее [17].

Пластическая деформация сопровождается двумя параллельными процессами: образованием трещин и их залечиванием. Преобладание одного из них определяется характером химической связи, уровнем содержания примесей, а также внешними факторами: температурой, схемой напряженного состояния, скоростью деформации и др. Процесс хрупкого разрушения можно разделить на две стадии: зарождение микротрещин и их развитие в трещины, приводящие к хрупкому разрушению. Источниками микротрещин являются скопления дислокаций. Однако не всегда эти скопления могут вызвать зарождение трещин. Это определяется прежде всего уровнем содержания примесей, которые блокируют движение дислокаций в поле напряжений. Наиболее вероятными источниками возникновения микротрещин могут быть скопления дислокаций вокруг неметаллических включений, а также вокруг мест повышенной концентрации примесей в твердом растворе. Незначительная растворимость примесей внедрения в тугоплавких ОЦК-металлах и наличие в них неметаллических соединений, действующих как надраз, значительно облегчают процесс трещинообразования. Как показали исследования, проведенные на бикристаллах молибдена и вольфрама, зарождение трещин, как правило, происходит на границах кристаллов вследствие концентрации в этих местах примесей, а развитие трещины может происходить как по границе, так и по телу зерна. Последнее определяется ориентацией границы по отношению к схеме действующих напряжений. Если межзеренная граница расположена параллельно по отношению к действующей силе, трещина распространяется вдоль границы, если перпендикулярно — наиболее вероятен скол по плоскости спайности кристалла. Поэтому в поликристаллическом образце разрушение носит чаще смешанный характер. В случае крупнокристаллического материала с повышенной концентрацией примесей по границам разрушение может быть межкристаллитным вследствие слабой связи между отдельными зернами. Неметаллические включения по границам зерен, а также скопление примесей по границам блоков мозаичной структуры и вокруг дислокаций (атмосферы Коттрелла) сильно затрудняют пластическое течение и резко повышают критическое скалывающее напряжение. Повышение предела текучести ОЦК-металлов в области перехода из пластичного состояния в хрупкое иллюстрируется рис. 90. Существование узкой области перехода из пластичного состояния в хрупкое для тугоплавких ОЦК-металлов и сильная температурная зависимость предела текучести в области этого перехода — несомненно, связанные явления. По дислокационной теории существование сильной температурной зависимости предела текучести элементов, а также наличие нижнего и верхнего пределов текучести на кривой напряжение — деформация являются результатом взаимодействия дислокаций с примесями, находящимися на границах и растворенных в кристаллах основного металла. В результате небольшой пластической деформации, предшествующей верхнему пределу текучести, происходит группировка дислокаций, которые скапливаются у границ зерен и обуславливают концентрацию напряжений, необходимую для начала скольжения в соседних зернах. С понижением температуры напряжения повышаются и становится возможным образование микротрещин. Если трещина достигает критических размеров, соответствующих условию Гриффитса, происходит хрупкое разрушение. Повышение температуры способствует залечиванию трещин. В туго-

плавких ОЦК-металлах, характеризующихся резким температурным переходом от пластичного состояния к хрупкому, ниже температуры перехода преобладает процесс третинообразования, выше — процесс заличивания трещин. В случае ГЦК-металлов переход от пластичного состояния к хрупкому, как правило, постепенный. По-видимому, такое различие в поведении ОЦК- и ГЦК-металлов может быть объяснено наличием большей доли ковалентной связи в переходных ОЦК-металлах, которая исчезает с ростом температуры, что значительно облегчает процесс заличивания трещин.

Кратко остановимся на методе определения температуры (или, точнее, температурного интервала) перехода из пластичного состояния

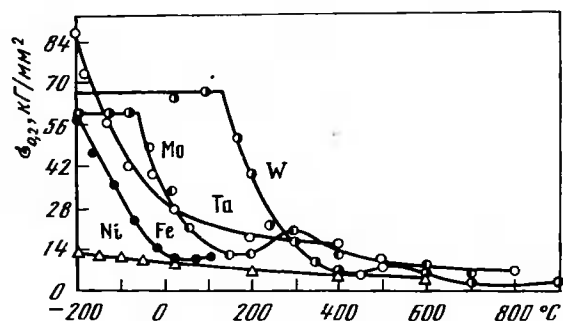


Рис. 90. Зависимость предела текучести тугоплавких металлов от температуры испытания

и возникает трехосное напряженное состояние, приводящее к увеличению отношения нормального напряжения к касательному.

Обработка экспериментальных данных и точное определение температурного интервала переходной зоны, основанное на методах математической статистики, рассматриваются в работе [19]. Графический метод определения температуры перехода описывается в работе [20].

Таким образом, температура перехода из пластичного состояния в хрупкое не является постоянной физической характеристикой металла и определяется рядом факторов: чистотой металла, скоростью и схемой деформации, окружающей газовой средой и др.

По современным воззрениям физико-химической теории пластичности, реальный металл или сплав представляет собой физико-химическую систему, состоящую из кристаллов основного металла, внутри и по границам которых распределены примеси и легирующие элементы, а также кристаллографические дефекты. Механические и другие физические свойства такой системы помимо природы металла-основы в первую очередь определяются свойствами и взаимным расположением структурных составляющих, металлоидных и металлических примесей и кристаллографических дефектов. Это расположение может быть благоприятным или неблагоприятным для пластической деформации кристаллов металла или сплава [7]. В настоящее время уже нет сомнений в том, что степень чистоты металла является одним из основных факторов, влияющих на температуру перехода из пластичного состояния в хрупкое [6]. При этом наибольшее влияние оказывают примеси внедрения; чем чище металл, тем ниже температура перехода [6—10].

Не все примеси внедрения в одинаковой степени влияют на пластические свойства тугоплавких металлов. Изучение взаимодействия примесей с металлами группы VIA позволило недавно составить следующий «ряд охрупчивания» в порядке уменьшения воздействия: углерод (охрупчивает в наибольшей степени), кислород, азот, водород [6, 9]. Наиболее сильное охрупчивающее действие углерода на вольфрам и молибден связано с его чрезвычайно малой растворимостью в этих металлах и образованием стабильных карбидов. Термодинамические расчеты [27] показывают, что предельная растворимость углерода в вольфраме при комнатной температуре составляет всего 10⁻²²%, а для молибдена — 10⁻²³%. Образующаяся карбидная фаза является концентратором напряжений и источником возникновения трещин, вызывающих охрупчивание. Для металлов VA группы, по данным Джаффи и сотрудииков [21], этот ряд можно записать в следующем порядке: водород (охрупчивает в наибольшей степени), азот, кислород, углерод (влияет меньше всего). В этих металлах растворимость углерода (область существования твердого раствора внедрения) значительно больше остальных примесей внедрения и составляет примерно 10⁻²%. Для рения, по данным нашей лаборатории, наиболее вредной примесью является кислород [22].

Особенно вредны неметаллические соединения, характеризующиеся высокой твердостью и хрупкостью, в виде пленок или оболочек по границам зерен металла. В этом случае резко ослабляется связь между кристаллитами, в результате чего происходит хрупкое разрушение материала по границам зерен. Например, в молибдене достаточно присутствия 0,006% кислорода, чтобы все границы кристаллов были окружены его окислами. Если суммарное содержание примесей внедрения не превышает предела растворимости в твердом состоянии, металлы групп VA и VIA пластичны при низких температурах. Глубокая очистка металлов резко снижает температуру перехода. Уменьшение содержания углерода в вольфраме от 0,01 до 0,001% снижает температуру перехода от комнатной до —196° С [9]. Влияние содержания углерода на температуру перехода молибдена показано на рис. 91 [21].

в хрупкое. На основе измерения твердости в зависимости от температуры, как это делают некоторые авторы, невозможно сделать правильное заключение о температуре перехода, так как материал при этом не доводится до разрушения. Зоны хрупкости обнаруживаются главным образом по тем показателям пластичности, которые получаются при механических испытаниях, связанных с растягивающими напряжениями. Это — удлинение или поперечное сужение при испытании на одноосное растяжение, ударная вязкость, угол изгиба при испытании на изгиб и др. Величина энергии разрушения образца при испытании на удар и чувствительность к надрезу являются, пожалуй, наиболее объективными и жесткими критериями хладноломкости материалов. Наиболее жесткие условия создаются при испытании на ударную вязкость надрезанных образцов. Для стали иногда температурой перехода считают такую, при которой ударная вязкость хотя бы одного из образцов будет ниже 2 кгм/см². При таком методе отмечена наивысшая температура перехода из пластичного состояния в хрупкое. По данным Семчишена и Барра, для рекристаллизованных молибденовых прутков температура перехода при ударном испытании приблизительно на 350—450° С выше, чем при испытании на растяжение. Влияние типа нагружения на температуру перехода находится в согласии с изменением соотношения касательных напряжений к нормальным: при растяжении оно составляет 1:1, при кручении — 1:2, а при сжатии — 1:4. Поэтому, например, для технического хрома, по данным работы [18], температура перехода при испытании на растяжение, кручение и сжатие составляет соответственно 355, 250 и 0° С. При изгибе, как известно, максимальное растягивающее напряжение действует на внешней поверхности образца. Поэтому во избежание получения случайных результатов из-за загрязнений необходима предварительная полировка поверхности. Растяжение надрезанных образцов четко выявляет основные параметры вязко-хрупкого перехода материалов. Введение надреза приводит при растяжении к двум эффектам: увеличивается скорость деформации в локализованном участке образца

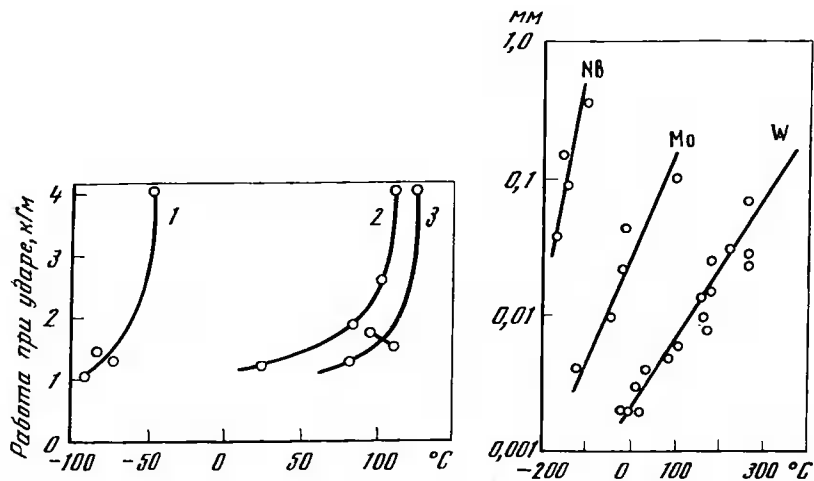


Рис. 91. Влияние содержания углерода на температуру перехода молибдена из пластичного в хрупкое состояние (испытания на удар, по Шарпи; образцы без надреза из прокатанных прутков)

1 — 0,004% C; 2 — 0,008% C; 3 — 0,017% C

Рис. 92. Влияние величины зерна на температуру перехода тугоплавких металлов групп VA и VIA из пластичного в хрупкое состояние

Поскольку такое резкое охрупчивание металлов прежде всего вызывается примесями внедрения, которые располагаются по границам зерен, большое значение имеет протяженность межзеренных границ. Площадь межзеренной поверхности на единицу объема является важным фактором, определяющим пластичность тугоплавких металлов [23]. Поэтому при любом заданном содержании примесей внедрения желательно иметь максимальную площадь межзеренной поверхности, т. е. мелкое зерно, чтобы уменьшить относительную концентрацию примесей внедрения и понизить температуру перехода [24]. На рис. 92 показано влияние размера зерна на температуру перехода некоторых тугоплавких металлов групп VA и VIA. По-видимому, размеры субзерен и областей когерентного рассеяния также оказывают влияние, хотя и в меньшей степени, чем величина зерна, определенное влияние на пластичность металлов.

При межзеренном охрупчивании не всегда удается обнаружить пограничную пленку второй фазы. Зарождение и развитие трещины в этом случае происходит в результате межзеренной сегрегации примесей из твердого раствора [48]. Примеси, понижающие поверхностную энергию, скапливаются в поверхностных слоях кристалла на глубину 2—3 атомных диаметров, и их концентрация здесь может превышать среднее содержание. Применяв метод Оже-электронной спектроскопии к исследованию хромо-никелевой стали с микродобавками сурьмы, авторы работы [49] установили в поверхностных слоях кристаллов хрупко разрушенных образцов повышенную концентрацию сурьмы; в то же время при вязком поведении образцов пики сурьмы в энергетическом спектре отсутствовали. Нами с Т. В. Тетюевой и А. И. Наконечниковым методом автордиографии была обнаружена повышенная концентрация углерода в поверхностных слоях и на малоугловых границах монокристалла молибдена.

Примеси, сегрегирующие на границах зерен, нарушают межатомную связь через поверхность раздела и понижают прочность сцепления кристаллов [48].

Таким образом, в случае поверхностноактивных добавок межкуристаллитная хрупкость металлов возможна и при содержании их несколько ниже среднего значения предела растворимости.

Следует отметить благоприятное действие наклепа и особенно текстурованности на пластичность тугоплавких металлов. Известно, что после волочения проволока из тугоплавких металлов при определенной для каждого металла «критической» величине деформации легко выдерживает последующее холодное волочение для получения тонких размеров.

До сих пор мы рассматривали влияние на хладноломкость тугоплавких металлов примесей внедрения при концентрации, превышающей предел растворимости, когда примеси находятся в виде неметаллических включений по границам зерен.

Примеси внедрения, находящиеся в твердом растворе, также значительно ухудшают пластические свойства тугоплавких металлов, главным образом в результате торможения движения дислокаций и уменьшения сопротивления распространению трещин [25, 26].

Существует и чисто геометрический подход к объяснению влияния примесей внедрения, находящихся в твердом растворе, на хладноломкость ОЦК-металлов. Атомы примесей, располагаясь в октаэдрических или тетраэдрических порах ОЦК-решетки, искажают ее кубическую симметрию и придают тетрагональность в определенном кристаллографическом направлении. Это обстоятельство вызывает резкое повышение сдвиговых напряжений при деформации, что создает благоприятные условия для зарождения и развития трещин.

Надо подчеркнуть, что рассматриваемые примеси внедрения оказывают меньшее влияние на хладноломкость тугоплавких металлов по сравнению с примесями, находящимися в виде неметаллических включений. Например, перевод карбидных включений W_2C в твердый раствор путем нагрева монокристалла вольфрама до температуры, близкой к эвтектической ($2700^\circ C$), и последующее быстрое охлаждение его вызывали резкое возрастание пластичности и сдвиг порога хладноломкости с 400 до $200^\circ C$.

Повышение пластичности монокристалла вольфрама в результате закалки означает, что закрепление дислокаций в большей степени производится карбидами, а не атомами углерода в твердом растворе. Именно карбиды прежде всего ответственны за хрупкость вольфрама.

Влияние элементов замещения на порог хладноломкости тугоплавких металлов связано с особенностями их взаимодействия с металлом-основой и находящимися в нем примесями. Легирование тугоплавких металлов элементами групп IVA—VIA, образующих широкие области твердых растворов, приводит, как правило, к повышению температуры перехода их в хрупкое состояние, что связано, по-видимому, с дополнительными искажениями кристаллической решетки, возникающими при легировании. В случае высокой чистоты по примесям внедрения это повышение было меньше. Существенное снижение температуры перехода, наблюдаемое при раскислении тугоплавких металлов небольшими добавками термодинамически активных элементов, таких, как цирконий, титан, лантан, церий, иттрий, связано с их рафинирующим воздействием [8, 28, 29]. Значительное повышение температуры перехода в хрупкое состояние при легировании тугоплавких металлов технической чистоты является серьезным препятствием для создания новых сплавов на базе наиболее тугоплавких металлов. Современные вакуумноплавленные сплавы на основе молибдена и вольфрама пока нельзя считать сплавами в полном смысле этого слова, они представляют собой раскисленные и модифицированные металлы (вольфрам и молибден) технической чистоты.

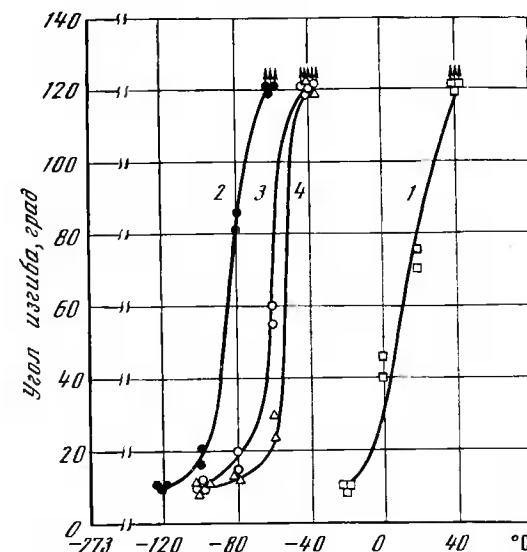
Такое положение сохранится до тех пор, пока тугоплавкие металлы — хром, молибден, вольфрам — не будут получены достаточно чистыми, для использования преимуществ увеличения их прочности путем легирования за счет создания твердых растворов замещения значительной концентрации. Соответствующий путь был пройден при исследовании сплавов титана: после разработки методов очистки от кислорода и водорода титан приобрел свойственную всем чистым металлам пластичность, что позволило создавать на его основе конструкционные и жаропрочные сплавы, относящиеся по составу к высоколегированным композициям. Аналогичные исследования проведены в настоящее время для ниобия и его сплавов. Ниобий электронно-лучевой вакуумной плавки допускает высокие степени легирования, сохраняя при этом необходимый минимум технологической пластичности. Путем легирования предел прочности ниобия может быть увеличен на 500% [24].

Для металлов группы VIA — молибдена и вольфрама — возможность сохранения достаточно высокой технологической пластичности при высокой концентрации легирующих добавок была показана на примере монокристаллов соответствующих сплавов в области твердых растворов замещения. Температура перехода в хрупкое состояние монокристаллов сплавов молибден — ниобий, полученных методом зонной плавки в вакууме, была, по результатам испытания на растяжение, ниже комнатной. В то же время эти сплавы в поликристаллическом состоянии испытывали при комнатной температуре хрупкое разрушение. Однако до конца проблема создания высоколегированных сплавов на основе металлов группы VIA (хром, молибден, вольфрам) в промышленном масштабе пока не решена. Единственным исключением является легирование этих металлов рением и, по-видимому, рутением и осмием [7, 23]. Наряду с перечисленными металлами снижение температуры хладноломкости и рост технологической пластичности наблюдается при раскислении вольфрама и молибдена, а также других тугоплавких металлов термодинамически активными элементами — титаном, цирконием, редкоземельными металлами. Нами установлено значительное повышение технологической пластичности молибдена при легировании его элементами группы железа. Сдвиг порога хладноломкости в сторону низких температур при легировании вольфрама, молибдена и других тугоплавких металлов перечисленными элементами связан с нейтрализацией вредного влияния примесей внедрения. Особенно резко снижается порог хладноломкости при легировании хрома, вольфрама и молибдена рением. По мнению одного из нас, главной причиной такого эффекта является увеличение растворимости карбидов в твердой фазе этих металлов [28]. Наряду с этим понижение температуры перехода в хрупкое состояние и повышение пластичности при легировании молибдена и вольфрама рением могут быть связаны с перераспределением кислорода и образованием сложных окислов, располагающихся благодаря высокому поверхностному натяжению в виде глобул по границам и внутри зерен [30], с появлением дополнительного механизма деформации — двойникования [7, 23, 31—34].

Исследование систем молибден — железо — углерод, молибден — никель — углерод и молибден — кобальт — углерод показало, что железо, кобальт и никель увеличивают растворимость дикарбида молибдена в твердой фазе, не образуя при этом с молибденом сложных карбидов и способствуя образованию более развитой субструктуры [46—47]. По-видимому, модифицирование структуры, увеличение растворимости карбидной фазы и более равномерное ее распределение и являются основными причинами повышения пластичности молибдена при легировании его элементами группы железа. На рис. 93 показан сдвиг порога хладноломкости молибдена в сторону низких температур при легиро-

Рис. 93. Влияние железа, кобальта и никеля на порог хладноломкости молибдена (по данным авторов совместно с Р. С. Катаевым и Н. Н. Моргуновой)

- 1 — Mo;
- 2 — Mo+0,1% Ni;
- 3 — Mo+0,1% Co;
- 4 — Mo + 0,1% Fe



вании его железом, кобальтом и никелем. Анализируя особенности взаимодействия тугоплавких металлов и находящихся в них примесей внедрения с элементами, снижающими порог хладноломкости металла-основы, можно заключить, что в данном случае нейтрализации вредного влияния способствуют:

- 1) увеличение растворимости неметаллических включений в твердой фазе металла-основы при легировании. Примером может быть увеличение растворимости карбидной фазы при легировании молибдена и вольфрама рением, рутением, элементами групп железа и платины;
- 2) перевод неметаллических включений в более благоприятную с точки зрения сохранения пластичности форму (сфероидизация) путем образования сложных соединений (сложных карбидов в ниобиевых сплавах, коагуляция окислов в сплавах вольфрама и молибдена с рением).

Плотность дислокаций также оказывает значительное влияние на пластичность. Очень малая плотность дислокаций в ультрачистых металлах (например, в металлических «усах») значительно повышает критическое напряжение сдвига, но в то же время увеличивает способность металла к пластической деформации после перехода через верхний предел текучести [35]. Пластическая деформация, как известно, происходит путем размножения и движения дислокаций. При малой плотности дефектов и малом содержании примесей дислокации не встречают существенного сопротивления своему движению.

Скорость деформации оказывает значительное влияние на характеристики пластичности и сопротивление деформации тугоплавких металлов [6]. Повышение ее вызывает смещение порога хладноломкости к более высоким температурам и некоторое расширение температурного интервала переходной зоны. Большой интерес представляет исследование поведения материала при деформациях, скорость которых соизмерима со скоростью звука. По нашему мнению, в области сверхвысоких скоростей прямо пропорциональной зависимости температуры перехода в хрупкое состояние от скорости деформации материала не существует, так как в таком случае деформация сопровождается большим тепловым эффектом, а следовательно, и разупрочняющими процессами [36, 37]. Разогрев при взрывном деформировании связывается не только с динамической пластической деформацией, но и с мгновенной упругой деформа-

цией всестороннего сжатия [38]. По-видимому, в области сверхвысоких скоростей для каждого металла или сплава существует некоторое критическое значение скорости деформации, которому отвечает максимум температуры перехода, что связано как с тепловым эффектом, так и, очевидно, с особенностями напряженного состояния и природой этого процесса.

Окружающая среда обычно оказывает очень сильное химическое воздействие на поведение металлов и сплавов при их пластической деформации. Это особенно относится к тугоплавким металлам, отличающимся большой химической активностью. Окружающая среда может вызвать растворение поверхностных и пограничных слоев деформируемого тела, их коррозию, изменение химического состава вещества вследствие адсорбции, а также облегчить или, напротив, затруднить процесс деформации. Последний значительно усиливает воздействие окружающей среды на металл. Коррозия обычно ускоряется под влиянием напряженного состояния; «разрыхление» металла в процессе деформации способствует проникновению газов. Коррозия, порча границ зерен, изменение химического состава под влиянием агрессивной окружающей среды приводят к столь глубоким структурным изменениям, что пластическая деформация становится невозможной вследствие резкого охрупчивания материала. Возникают так называемые зоны хрупкости, или горячеломкости [6]. Эти обстоятельства вынуждают по возможности снизить температуру деформации тугоплавких металлов и сплавов или проводить деформацию в инертной среде или в защитных оболочках.

Необходимо подчеркнуть, что при открытом хранении происходит избирательное поглощение тугоплавкими металлами газов из окружающей атмосферы; например, титаном — водорода, хромом — азота и т.д. Однако эти процессы еще недостаточно исследованы. Нами показано, что при применении углеродсодержащей смазки даже при холодном волочении проволоки из вольфрама и молибдена происходит значительное насыщение их углеродом.

Схема напряженного состояния, как уже говорилось, также относится к важнейшим факторам, определяющим поведение металла при деформации. Пластичность металлов тем больше, чем большую роль играют в схеме главных напряжений сжимающие напряжения. Наиболее неблагоприятной для пластической деформации является схема объемного растяжения, наиболее благоприятной — схема всестороннего неравномерного сжатия. При деформации по первой схеме даже высокопластичные материалы могут испытывать хрупкое разрушение. Наоборот, переход к объемной схеме всестороннего неравномерного сжатия создает возможность для деформации тугоплавких металлов технической чистоты и металлических соединений путем прессования через матрицу. Эти материалы при деформации по другим схемам напряженного состояния испытывают хрупкое разрушение [6]. Влияние схемы напряженного состояния на пластичность веществ убедительно было показано Курнаковым и Жемчужным, Карманом в их известных опытах с мрамором, красным песчаником и природными солями. Эти хрупкие вещества с добавлением бокового давления пластически деформируются, и тем больше, чем выше боковое давление [39, 40, 50, 51].

Положительное влияние схемы всестороннего сжатия на пластичность хрупких материалов, в том числе тугоплавких металлов, объясняется следующими физико-химическими причинами: 1) объемное сжатие препятствует межкристаллитной деформации, которая быстро приводит к разрушению поликристалла и усиливает внутрикристаллические сдвиги; 2) объемное сжатие уплотняет металл и восстанавливает внутрикристаллитные и межкристаллитные связи, нарушенные в процессе пластической деформации; 3) полностью или частично обезвреживается

отрицательное влияние неметаллических включений и жидких фаз, которые опасны в случае действия растягивающих напряжений. Неметаллические включения сдавливаются сжимающими напряжениями и не оказывают влияния на пластичность; 4) всестороннее сжатие снижает эффект охрупчивающего действия растягивающих напряжений, возникающих в результате неоднородной пластической деформации.

Зависимость температуры перехода в хрупкое состояние от масштабного фактора исследована недостаточно. Влияние этого фактора неразрывно связано со структурой и состоянием поверхности.

Существующие методы борьбы с хладноломкостью тугоплавких металлов можно классифицировать на химические и физические. К химическим относится очистка от примесей внедрения на различных этапах технологического процесса получения чистых металлов, раскисление и модифицирование металлов при вакуумной плавке, создание оптимальной структуры путем легирования элементами замещения. Приведем некоторые примеры резкого повышения пластичности тугоплавких металлов благодаря глубокой очистке от примесей внедрения или нейтрализации их вредного влияния путем взаимодействия с легирующими добавками, термодинамически более активными по сравнению с металлом-основой. В работе [8] указывалось на возможность значительного повышения пластичности хрома вследствие рафинирующего действия иттрия или других редкоземельных металлов, связывающих в нитриды находящийся в хrome азот. Дело в том, что теплота образования нитрида иттрия (72 ккал/моль) почти в 3 раза больше, чем нитрида хрома (25 ккал/моль).

Экспериментальные работы, проведенные в лаборатории тугоплавких и редких металлов ИМЕТ АН СССР [41] и в других научно-исследовательских организациях, подтвердили эффективность этого метода. В. И. Трефиловым и другими [42] был выплавлен хром с добавками редкоземельных металлов, который показал высокие пластические свойства. Образцы в виде пластин выдерживали изгиб на 180° при комнатной температуре. Установлено также положительное влияние редкоземельных металлов на пластичность молибдена. Раскисление молибдена редкоземельными металлами снижает температуру перехода из пластичного состояния в хрупкое примерно на 300° [43]. Молибден, раскисленный боридом лантана, после предварительнойковки и прокатки при 700°C удалось раскатать при комнатной температуре в ленту толщиной 0,15 мм, общая степень деформации составила 98% [29]. Повышение пластичности молибдена связано здесь с раскисляющим действием лантана (теплота образования La_2O_3 равна 457 ккал/моль, а MoO_3 — 120 ккал/моль).

Феноменальную пластичность проявляют монокристаллы молибдена в результате глубокой очистки от примесей внедрения в процессе зонной электронно-лучевой плавки в вакууме [7]. Металлы групп IVA и VA (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал) становятся достаточно пластичными при низких температурах в результате вакуумного электронно-лучевого переплава, так как они имеют более широкие пределы растворимости примесей внедрения, чем металлы группы VIA. При этом, как сравнительно недавно установлено, основная масса кислорода удаляется в виде низших окислов. Для металлов группы VIA, по-видимому, перспективен так называемый дуплекс-процесс: электронно-лучевая плавка с активным раскислителем и последующая дуговая плавка с модификаторами для измельчения зерен. В целях борьбы с загрязнением металла при плавке углеродом перспективно создание разряжения в вакуумном пространстве не откачкой паромасляными насосами, а путем поглощения газов в замкнутом пространстве химически активными веществами — геттерами, такими, как цирконий, титан, бор, и различными ионообменными смолами, например цеолитом и др.

Пожалуй, наиболее интересным примером эффективности химических методов при решении проблемы хладноломкости тугоплавких металлов может служить резкое повышение пластичности вольфрама вследствие глубокой очистки от углерода (до 0,001%) путем термодиффузионной обработки в среде, содержащей сотые доли процента кислорода [44].

Монокристалл вольфрама, полученный зонной электронно-лучевой вакуумной плавкой из заготовок, обезуглероженных указанным способом, изгибался на 180° в жидком азоте. Углерод, образующий с вольфрамом тугоплавкие карбиды, по-видимому, является наиболее вредной и трудноудаляемой примесью, тогда как кислород, азот и водород, образующие с вольфрамом легко диссоциирующие легкоплавкие соединения, почти полностью удаляются путем испарения при плавке или нагревании вольфрама в вакууме. Многочисленные включения карбидов служат препятствием для движения дислокаций, а также зародышами микротрещин и поэтому на сотни градусов повышают температуру перехода вольфрама в хрупкое состояние [9]. Получение чистого от углерода вольфрама и сохранение его чистоты при дальнейшей обработке и службе возможно при условии, что в решении этой задачи будут приниматься участие химики, металлурги, технологи и потребители. Таким образом, борьбу за пластичность тугоплавких металлов надо вести, начиная с первых стадий передела рудного сырья и по всему химико-металлургическому и технологическому циклу.

К физическим методам борьбы с хладноломкостью тугоплавких металлов можно отнести создание схемы всестороннего неравномерного сжатия при пластической деформации (экструзия), создание оптимальной текстуры деформации, оптимальной дислокационной структуры и структуры субзерен путем термомеханической обработки и наклепа, воздействие ультразвука, очистку от растворенных газов путем пластической деформации в вакууме и т. д. Надо отметить, что из перечисленных методов до последнего времени наибольшее применение находил наклеп металлов, получаемый при деформации ниже их температуры рекристаллизации. В настоящее время получает распространение обработка тугоплавких металлов по схеме всестороннего неравномерного сжатия путем экструзии, в том числе и с противодавлением, а также гидроэкструзии. Методы повышения пластичности тугоплавких металлов путем термомеханической обработки еще только начинают развиваться. В настоящее время можно рекомендовать необходимую чистоту металлов, величину зерен, оптимальный вид межзеренных границ, необходимую структуру деформации, но дать рекомендации по оптимальной тонкой структуре и методам ее достижения пока не представляется возможным.

Рассмотренные примеры повышения пластичности тугоплавких металлов химическими и физическими методами свидетельствуют о плодотворности физико-химического подхода к решению проблемы хладноломкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Давиденков, Г. Н. Чучман. — Сб. «Исследования по жаропрочным сплавам». Изд-во АН СССР, 2, 9.
2. Н. Н. Давиденков. — Сб. «Исследования по жаропрочным сплавам». Изд-во АН СССР, 1959, 4, 13.
3. В. С. Иванова, Р. И. Рагозин. — Неорганические материалы, 1965, 1, 10, 1684.
4. И. А. Одинг. Теория дислокаций в металлах и ее применение. Изд-во АН СССР, 1959.
5. Сб. «Физическая природа хрупкого разрушения металлов». Киев, «Наукова думка», 1965, 22.

6. Е. М. Савицкий. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1957.
7. Е. М. Савицкий. — Изв. АН СССР, Металлы, 1965, 5, 3.
8. Е. М. Савицкий. — Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1960, 5, 52.
9. Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Изв. АН СССР, 1965, 2, 84.
10. G. T. Hahn, A. Gilbert, R. I. Gaffee. The effects of solutes on the ductile-to-brittle transition in refractory metals. — Proc. Chicago Refractory Metals Sympos., April 15, 1962.
11. М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. 1, Изд-во АН СССР, 1950.
12. Н. В. Агеев. Природа химической связи в металлических сплавах. Изд-во АН СССР, 1947.
13. М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин. — Изв. АН СССР, серия физ., 1964, 28, 5, 832.
14. Дж. Е. Канцлер. Сб. «Сверхчистые металлы». Изд-во «Металлургия», 1966, 153.
15. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Изд-во «Мир», 1966.
16. Сб. «Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов». Изд-во «Металлургия», 1966.
17. Ж. Ган, Р. Джаффи. Экспресс-информация «Металловедение и термообработка», изд. ВИНТИ, 1965, № 4.
18. M. A. Leinstein. Sympos. Refractory Metals and Alloys 11, Chicago, Illinois, N. Y. — London, April 12—13, 1962, 269.
19. Е. М. Швецова. — Заводская лаборатория, 1935, 4, 6, 694.
20. Г. И. Погодин-Алексеев. Свойства металлов при ударном нагружении. М., Металлургиздат, 1953.
21. R. I. Jaffee. — J. Metals, 1964, May, 410.
22. Е. М. Савицкий, Г. Е. Чуприков. — Сб. «Рений». М., «Наука», 1964, 110.
23. Е. М. Савицкий. Редкие металлы и сплавы. М., Изд-во Дома техники, 1959.
24. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Ч. В. Конецкий. — Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1963, 6, 12.
25. А. Х. Коттрелл. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., Металлургиздат, 1958.
26. A. H. Cottrell, B. A. Bilby. — Proc. Roy. Soc., 1949, 62A, 49.
27. E. Gebhardt, E. Fromm, U. Roy. — Z. Metallkunde, 1966, 57.
28. Е. М. Савицкий. Металловедение и термообработка металлов. 1967, 9, 19.
29. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, В. А. Фролов. — Сб. «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов». М., «Наука», 1964, 25.
30. Р. И. Джаффи, Д. Дж. Мейкат, Р. У. Дуглас. Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы. ИЛ, 1963.
31. Е. М. Савицкий, Тао Цзу-цун. Физика металлов и металловедение, 1962, 14, 1, 148.
32. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова. Сплавы рения. Изд-во АН СССР, 1965.
33. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова. — Докл. АН СССР, 1958, 119, 2, 274.
34. Е. М. Савицкий, К. Б. Поварова, М. А. Тылкина. — ЖНХ, 1960, 5, 11, 2458.
35. Р. Бернер, Г. Кронмюллер. Пластическая деформация монокристаллов. Изд-во «Мир», 1969.
36. С. И. Губкин. Теория обработки металлов давлением. М., Металлургиздат, 1947.
37. С. И. Губкин, Е. М. Савицкий. — Изв. Сектора ФХА, 1946, 14, 235.
38. Э. С. Атрошенко, П. О. Пашков, И. М. Родинская. — Физика металлов и металловедение, 1965, 19, 4, 619.
39. Н. С. Курнаков. Избр. труды, 1, 2. Изд-во АН СССР, 1960, 1961.
40. С. И. Губкин. Пластическая деформация металлов, 2. М., Металлургиздат, 1960.
41. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров, И. А. Маркова, О. П. Наумкин. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во АН СССР, 1962.
42. Сб. Научных трудов, № 20. Ин-т металлофизики АН УССР. Киев, 1964, 3.
43. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Тао Цзу-цун. — Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1962, 1, 151.
44. Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Сб. «Рост кристаллов». Киев, «Наукова думка», 1966, 290.
45. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, М. Н. Агеев. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких металлов и сплавов». М., «Наука», 1970, 135.
46. Е. М. Савицкий, А. М. Захаров, Г. С. Бурханов, Р. С. Катаев. — Изв. вузов, Цветная металлургия, 1970, 6, 113.
47. Е. М. Савицкий, А. М. Захаров, Г. С. Бурханов, Р. С. Катаев. — Изв. вузов, цветная металлургия, 1971, 2, 91.
48. J. R. Low. — Trans. Amer. Soc. AIME, 1969, 245, 2481.
49. H. Marcus, P. W. Palmberg. — Trans. TMS—AIME, 1969, 245, 1664.
50. O. Masanobu, Y. Yoshitoyo, S. Kazuya, M. Yoshiaki. — J. Soc. Mater. Sci. Jap., 1971, 20, 215, 937.
51. Е. М. Савицкий. — Сб. «Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии». М., «Наука», 1971.

МОНОКРИСТАЛЛЫ СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Одним из механизмов изменения свойств металлов при их сплавлении служит образование твердых растворов замещения. Для металлов групп VA, VIA, рения и металлов платиновой группы этот путь управления их свойствами является одним из наиболее важных, принимая во внимание существование широких областей твердых растворов между ними.

Металлы, образующие твердые растворы замещения, как известно, упрочняют металл-основу (увеличение прочности может достигать 500%) и изменяют другие его свойства в соответствии с законами Курнакова, но вместе с тем повышают температуру перехода металла-основы из пластичного состояния в хрупкое. Ухудшение технологической пластичности — основное препятствие для применения в технике сильнолегированных твердых растворов замещения на основе металлов групп VA и VIA, а также некоторых платиновых металлов (иридий, рутений, осмий) [1]. По-видимому, основной причиной ухудшения технологической пластичности металла-основы при легировании элементами замещения является в данном случае взаимодействие примесей внедрения с металлом-основой и легирующими добавками. В результате этого взаимодействия сужается область существования твердых растворов внедрения и увеличивается количество неметаллических включений в структуре сплава. Как установлено, одна из главных причин увеличения пластичности вольфрама и молибдена при легировании их рением заключается в увеличении растворимости карбидной фазы и сфероидизации ее с ростом концентрации рения. Пока рений является единственной легирующей добавкой, резко сдвигающей порог хладноломкости в сторону более низких температур и повышающей технологическую пластичность образующихся сплавов.

Как показывает научный и промышленный опыт, накопленный по металлам группы IVA (титан, цирконий, гафний) и в некоторой степени группы VA (ванадий, ниобий, тантал), все возможности значительного легирования сплавов могут быть использованы только при условии получения металла-основы и легирующей добавки в состоянии высокой чистоты по примесям внедрения [1]. Высокая чистота этих сплавов должна обеспечить получение заданных физических свойств в сочетании с хорошей технологической пластичностью, а монокристаллическая структура — большую (по сравнению с поликристаллами) стабильность этих свойств при различного рода внешних воздействиях. Монокристаллы сплавов и металлических соединений являются интереснейшим объектом исследований как в практическом, так и в теоретическом аспектах. Систематическое исследование структуры и свойств монокристаллов сплавов тугоплавких металлов позволит глубже разобраться в природе хладноломкости этих металлов, оценить роль примесей, границ зерен, легирующих добавок, элементов тонкой структуры и т. п. Кроме того, это позволит проверить правильность теоретических расчетов физических свойств сплавов на основе представления об электронной структуре металлов (площадь и топология поверхностей Ферми и т. д.).

С точки зрения исследования природы хладноломкости и проверки теоретических расчетов свойств большой научный интерес представляет

также получение и исследование монокристаллов металлических соединений.

Следует отметить, что получение монокристаллов сильнолегированных сплавов без затравок оказалось невозможным, что, по-видимому, связано со значительными искажениями кристаллической решетки и возникающими при этом напряжениями в сплаве. Только применение затравки, а также исходных высокочистых компонентов дало возможность получить монокристаллы высоколегированных сплавов (в качестве затравки служил монокристалл одного из компонентов сплава или монокристалл сплава).

Рассмотрим структуру и свойства монокристаллов сплавов некоторых тугоплавких систем.

СИСТЕМА МОЛИБДЕН — НИОБИЙ

Все сплавы исследованной системы выращивались с кристаллографическими ориентировками $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Отклонение ориентировки от заданного направления при выращивании с затравкой составляло $1-5^\circ$ [2].

На рис. 94 показано расположение фигур травления монокристаллов сплавов молибден — ниобий по плоскости (100). Видны единичные фигуры травления в форме квадратов, а также прерывистые границы блоков мозаики, состоящие из фигур травления. Тонкая структура монокристаллов сплавов со стороны молибдена характеризуется некоторым увеличением плотности дислокаций, измельчением блочной структуры и увеличением разориентировки блоков с увеличением содержания легирующего элемента. На рентгенограммах Лауэ, снятых с монокристаллов сплавов, наблюдается дробление пятен, что подтверждает наличие мозаичной структуры и увеличение степени разориентировки блоков при взаимном легировании. Особенности структуры монокристаллов сплавов требуют дальнейшего, более углубленного исследования.

Твердость и удельное электросопротивление монокристаллов сплавов молибден — ниобий изменяются в функции состава, как и для поликристаллических образцов, в соответствии с законом Н. С. Курнакова. Значения этих свойств возрастают по мере легирования и достигают максимальной величины при 50%-ной концентрации твердого раствора. Максимальному значению твердости и удельного электросопротивления соответствуют максимальная плотность фигур травления и наибольшая разориентировка субзерен. На рис. 95 нижняя кривая показывает изменение твердости монокристаллов сплавов системы молибден — ниобий, а верхняя — этих же сплавов, полученных методом дуговой вакуумной плавки. Благодаря высокой чистоте по примесям внедрения монокристаллические образцы сплавов характеризуются меньшим значением твердости и лучшей обрабатываемостью по сравнению с соответствующими сплавами, полученными дуговой вакуумной плавкой.

Большой интерес представляет анизотропия механических свойств монокристаллов молибдена и сплавов молибден — ниобий. Механические испытания (см. рис. 95) проводились при комнатной температуре на прессе Гагарина с записью диаграмм растяжения. Образцы готовились электролитической полировкой в 10%-ном растворе NaOH на установке, описанной в работе [3]. При этом полностью удаляется наклепанный слой и поверхность микрообразцов получается гладкой, блестящей; образцы сохраняли свою монокристаллическость.

Установлена существенная анизотропия механических свойств монокристаллов сплавов молибден — ниобий. Наибольшую пластичность, как

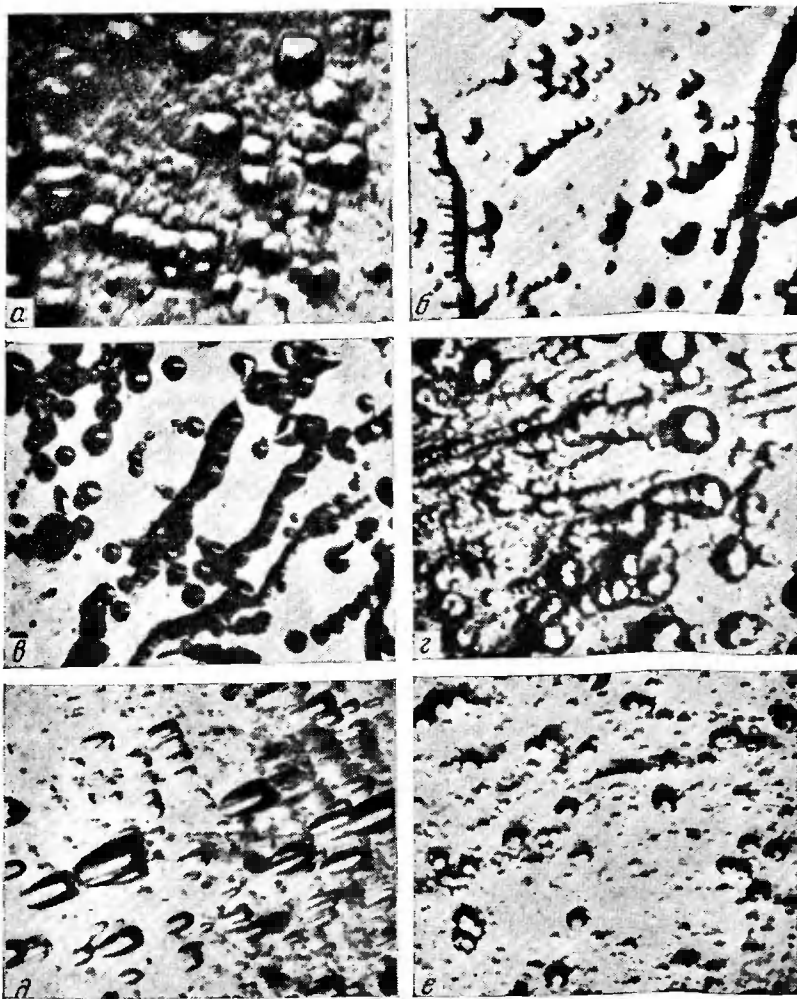


Рис. 94. Субструктура монокристаллов сплавов молибден — ниобий, плоскость (100), $\times 500$

а — молибден; б — молибден + 4% ниобия; в — молибден + 10% ниобия; г — молибден + 40% ниобия; д — молибден + 60% ниобия; е — молибден + 90% ниобия

и в случае исходных компонентов, имеют монокристаллы сплавов с ориентировкой $\langle 110 \rangle$.

С увеличением содержания ниобия предел прочности монокристаллов сплавов молибден — ниобий растет, а пластичность снижается, оставаясь при этом на достаточно высоком уровне. При растяжении монокристаллов сплава молибден + 20% ниобия с ориентировкой $\langle 110 \rangle$ обнаружено сужение шейки до 25—30%, а удлинение 13% (комнатная температура); в случае кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$ сужение шейки при растяжении этого же сплава составило 19%, а удлинение — 6%. Разница в значениях прочности и пластичности монокристаллов с ориентировками $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ достигает 50%. При этом для любых кристаллографических ориентировок монокристаллы сплавов молибден — ниобий проявляют заметную пластичность во всем интервале концентраций. В то же время поликристаллические сплавы молибден — ниобий технической чистоты, полученные вакуумной дуговой плавкой

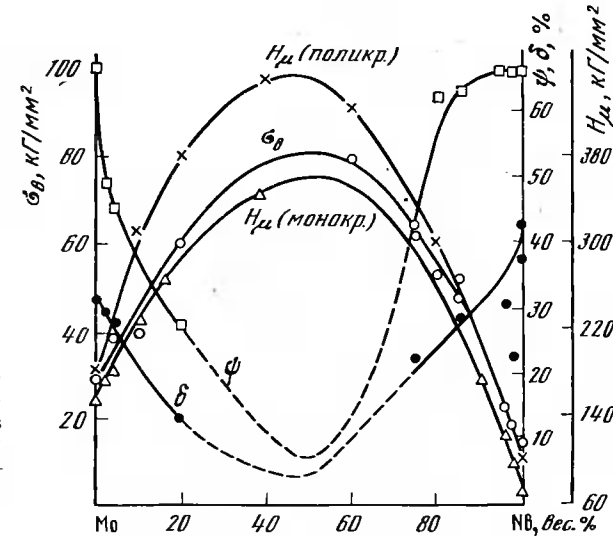


Рис. 95. Механические свойства при растяжении и микротвердость монокристаллов сплавов молибден — ниобий (кристаллографическая ориентировка $\langle 110 \rangle$)

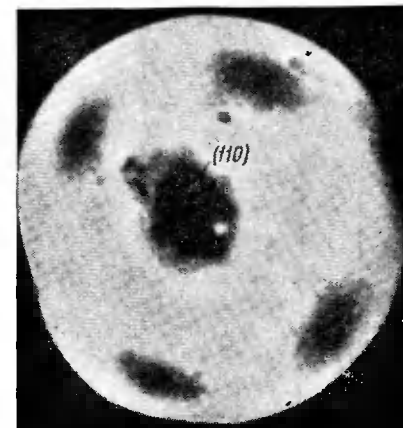
в области высоких концентраций (40—60%), являются хрупкими и показывают при испытаниях на растяжение при 20°С нулевые удлинение и сужение поперечного сечения. Пластичность монокристаллов сплавов молибден — ниобий наряду с кристаллографической ориентировкой определяется уровнем содержания примесей внедрения. Более глубокая очистка этих сплавов в монокристаллическом состоянии от углерода путем специальных технологических приемов способствует дальнейшему повышению их пластических свойств. Так, степень деформации до разрушения монокристалла сплава молибден + 20% ниобия (кристаллографическая ориентировка $\langle 110 \rangle$) после снижения содержания углерода с 0,02 до 0,005% при осадке возрастает с 20 до 60%.

Представляется интересным изучение других физических свойств системы молибден — ниобий, особенно термоэмиссионных [4]. Работа выхода монокристаллов сплавов молибден — ниобий измерялась с грани (111), которая характеризуется минимальной работой выхода и наибольшей плотностью тока в ОЦК-металлах [5, 6]. Это облегчало проведение измерений и уменьшало относительную долю рассеянных электронов в экспериментальном приборе. Образцы исследовались в приборе с плоской геометрией [7] и в проекторе типа Мартина [8]. В термоэмиссионном проекторе был исследован сплав молибдена с 42% ниобия (рис. 96). Наглядно видна анизотропия работы выхода сплава, которая имеет полное сходство с таковой молибдена. Четко выявляется выход направлений (110) в виде отдельных темных пятен.

Измерение термоэмиссионных токов проводилось в области температур 1350—1700°К. Для сплавов обнаружено значительное увеличение эмиссионного тока с повышением температуры.

При определении работы выхода по прямым Ричардсона оказалось,

Рис. 96. Термоэмиссионное изображение сплава молибдена + 42% ниобия



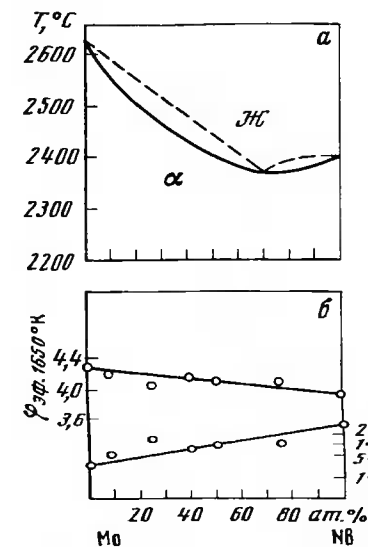
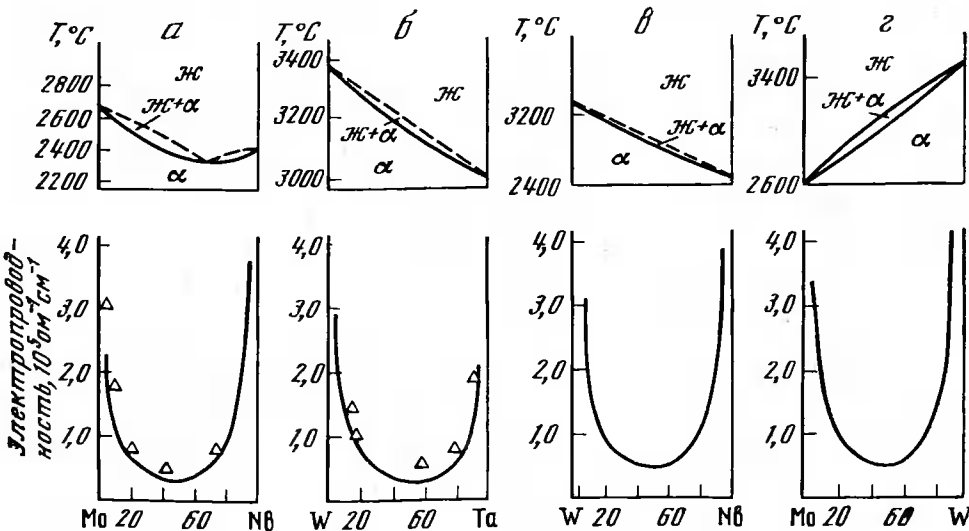


Рис. 97. Работа выхода монокристаллов сплавов молибден — ниобий
а — диаграмма состояния; б — работа выхода и плотность тока

Рис. 98. Электропроводность сплавов системы молибден — ниобий (а); вольфрам — тантал (б); вольфрам — ниобий (в); молибден — вольфрам (г). Сплошная линия — теоретический расчет, треугольники — экспериментальные данные [11, 15]



что постоянная A имеет значения выше, чем у компонентов сплава для грани (111) (табл. 23). Для ряда других сплавов значения постоянной A еще более высокие.

Результаты исследования показали, что легирование молибдена ниобием приводит к плавному, монотонному изменению работы выхода (рис. 97), что характерно и для других твердых растворов замещения (молибден — рений, титан — гафний) [9, 10]. Таким образом, работа выхода, отражающая энергию связи электрона с металлом, изменяется монотонно в двойных равновесных твердых растворах [10]. Эта закономерность справедлива как для моно-, так и для поликристаллов. Исследование эмиссионных свойств монокристаллов сплавов в электронном проекторе качественно показало наличие значительной анизотропии работы выхода, которая, по-видимому, в сплавах не меньше, чем в исходных компонентах.

Е. М. Савицким, И. В. Буровым, С. В. Пироговой [11] была измерена электропроводность монокристаллов сплавов молибден — ниобий вблизи абсолютного нуля температур (4,2° К) в целях проверки теоретического расчета электропроводности, который проводился, исходя из следующих предположений: 1) площадь поверхности Ферми сплавов, определенная экспериментально, на порядок меньше, чем для сферической поверхности

Таблица 23

Термоэмиссионные параметры монокристаллов сплавов системы молибден — ниобий на грани (111)

Химический состав	Работа выхода, по Ричардсону, ф, эВ	Постоянная A , а/см²·град	Эффективная работа выхода при 1650° С, эВ
Молибден	4,10	25	4,35
Мо + 5% Nb	4,20	560	4,05
Мо + 42% Nb	4,12	87	4,20
Ниобий	3,88	39	4,00

Ферми, выраженной числом электронов в единице объема сплава; 2) поперечное сечение рассеяния равно $2\pi(\sqrt{2}\Lambda_F)^2$, где Λ_F — длина волны электрона проводимости на уровне Ферми. Электропроводность экспериментально определялась также при температуре 293° К. Она измерялась бесконтактным методом на цилиндрических образцах и рассчитывалась по моменту закручивания во вращающемся магнитном поле:

$$\sigma = 1/10^{-9} \frac{3\pi^2 H^2 R^4 l}{8MT} \left[1 - \frac{10}{3} \frac{R^2}{l^2} + \frac{35}{3} \frac{R^4}{l^4} + \dots \right],$$

где H — напряженность магнитного поля; R — радиус цилиндрического образца; l — длина образца; T — период вращения магнитного поля; M — момент, действующий на образец в магнитном поле. Характер изменения электропроводности монокристаллов сплавов молибден — ниобий при температуре 293° и 4,2° К представлен на рис. 98. Он находится в полном соответствии с законом Курнакова. На этом же графике нанесены данные теоретического расчета электропроводности этой системы, которые показали хорошее соответствие с экспериментальными значениями. Кратко изложим принципы теоретического расчета электропроводности сплавов молибден — ниобий, примененного авторами работы [11]. Уравнение электропроводности для кристаллов кубической симметрии имеет вид [12]

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{12\pi^2 \hbar} \int \bar{v} dS_F, \quad (1)$$

где $\bar{v}$ — скорость электронов; τ — время релаксации; dS_F — элемент поверхности Ферми металла; e — заряд электрона; $\hbar$ — постоянная Планка. Если длина свободного пробега электронов $\Lambda = \tau v$,

$$\sigma = \frac{e^2 \Lambda S_F}{12\pi^2 \hbar}. \quad (2)$$

Формула (2) и была использована для расчета электропроводности сплавов двойной системы. Длина свободного пробега электронов Λ обратно пропорциональна числу центров рассеяния N_i , которое происходит на примесях, дефектах и фононах, и эффективному поперечному сечению $Q(\theta)$ для рассеяния на примеси [13]:

$$\frac{1}{\Lambda} = N_i; \quad Q(\theta) = N_i 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \left[\frac{2mZe^2}{4\pi^2 \hbar^2} \right]^2 \left[\frac{1}{(\bar{k} - \bar{k}')^2 + q^2} \right]^2 \sin \theta d\theta,$$

где θ — угол между двумя волновыми векторами — до и после рассеяния;

Z — разность числа свободных электронов между основными и растворенными атомами; $\frac{1}{q}$ — экранирующая длина, т. е. область влияния возмущения на электрон проводимости. Вычисление $\frac{1}{q}$ требует применения метода парциальных волн и правила сумм Фриделя для точного решения проблемы рассеяния на возмущении. Однако хорошее приближение для экранирующей длины может быть получено из рассмотрения осцилляционного поведения плотности заряда как функции расстояния от примесного атома. Экранирующая длина связана с изменением плотности заряда (δG):

$$\delta G \approx \frac{\cos(2K_F r + \eta_1)}{r^3},$$

где K_F — волновой вектор электрона на поверхности Ферми; η_1 — сдвиг фаз. δG является периодической функцией с периодом около $\Lambda_F/2$. Принимая $\sqrt{2}\Lambda_F$ за экранирующую длину, получаем для суммарного сечения рассеяния

$$Q = 2\pi(\sqrt{2}\Lambda_F)^2.$$

Тогда длина свободного пробега на уровне Ферми выразится

$$\Lambda = \frac{1}{N_i 2\pi (\sqrt{2}\Lambda_F)^3}.$$

Площадь поверхности Ферми S_F , входящая в расчетную формулу, в случае сферической поверхности определяется через число электронов в единице объема сплава:

$$S_F = 4\pi (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

По указанной методике [15] были рассчитаны значения электропроводности еще в трех системах: вольфрам — тантал, вольфрам — молибден и вольфрам — ниобий (см. рис. 98).

СИСТЕМА МОЛИБДЕН — ТАНТАЛ

Структура и свойства монокристаллов сплавов молибден — тантал исследованы в работе [14]. Изменение электросопротивления при температурах 273, 77 и 4,2° К и механических свойств при растяжении происходит в этой системе в соответствии с законами Курнакова, как и монокристаллов системы молибден — ниобий. Однако в области составов молибден + 19% тантала и молибден + 58% тантала наблюдается хрупкий скол по плоскости (100). Методом электронной дифракции, а также измерением интенсивности x -дифракционных рефлексов {200} и {220} обнаружены локальные области, в которых соотношение компонентов сплава отличается от среднего соотношения атомов во всем объеме кристалла. Ближним упорядочением и анизотропией упругих коэффициентов монокристаллов сплавов автор работы [14] объясняет хрупкое разрушение сплавов в области высоких концентраций. По нашему мнению, наряду с предполагаемым упорядочением одной из главных причин хрупкого разрушения монокристаллов молибден — тантал в области высоких концентраций являются примеси внедрения, растворимость которых в твердом состоянии уменьшается по мере увеличения концентрации твердого раствора. Возможно, что неметаллические включения в структуре сплавов, а также неоднородное распределение примесных атомов в твердом растворе создают препятствия для движения дислокаций и вызывают хрупкое разрушение по плоскости скола (100).

Монокристаллы сплавов системы вольфрам — тантал были получены электронно-лучевой зонной плавкой во всем интервале концентраций. Металлографическим исследованием обнаружены те же закономерности в изменении тонкой структуры, которые наблюдались в системах молибден — тантал и молибден — ниобий и которые, по-видимому, справедливы для всех твердых растворов изоморфных металлов. Они заключаются в дроблении блочной структуры и увеличении угловой разориентировки

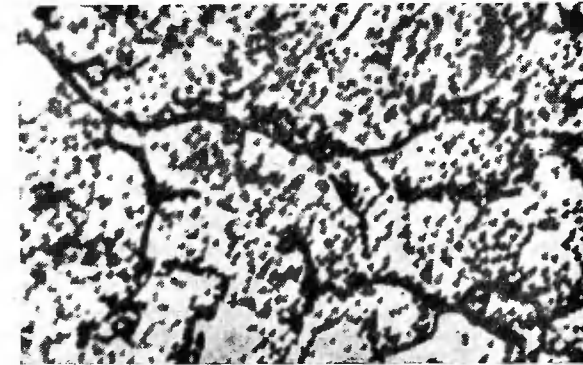


Рис. 99. Субструктура монокристалла сплава вольфрам + 20 вес. % тантала, $\times 200$

блоков по мере легирования. Одновременно возрастает плотность дислокаций. Субструктура монокристалла сплава системы вольфрам — тантал представлена на рис. 99. В работе [15] по моменту закручивания во вращающемся магнитном поле была определена электропроводность монокристаллов сплавов вольфрам — тантал во всем интервале концентраций при температурах 293 и 4,2° К (рис. 98 б). Результаты измерения достаточно точно совпадают с данными теоретического расчета [15]. Механические испытания монокристаллов сплавов вольфрам — тантал на сжатие показали хрупкое разрушение в области концентраций 10—70% тантала. Как уже отмечалось, главной причиной такого разрушения является, по нашему мнению, высокая чувствительность монокристаллов высоколегированных сплавов к примесям внедрения. Более глубокая очистка сплавов от этих примесей несомненно повысит их пластичность. Безусловный интерес представляет проверка существования ближнего порядка в тугоплавких изоморфных системах, образующих непрерывные ряды твердых растворов замещения.

СИСТЕМА ВОЛЬФРАМ — МОЛИБДЕН

По комплексу физико-механических свойств сплавы вольфрам — молибден перспективны для электротехнической, электронной, машиностроительной и других отраслей промышленности. Однако низкая технологическая пластичность сдерживает применение этих сплавов. Получение сплавов вольфрам — молибден в высокочистом и монокристаллическом состоянии позволило бы существенно повысить их пластичность и, возможно, выявить ряд новых свойств.

Изоморфность кристаллических решеток компонентов, небольшая разница в атомных диаметрах (около 3%), низкая упругость пара обоих компонентов создают все необходимые предпосылки для получения монокристаллов системы вольфрам — молибден во всем интервале концентраций. Однако пока методом электронно-лучевой зонной плавки уда-

лось получить лишь монокристаллы слаболегированных растворов (до 5% легирующей добавки). По-видимому, росту кристалла в данном случае препятствует присутствие в структуре сплавов тугоплавких неметаллических включений, служащих центрами кристаллизации. Сравнительно небольшие кристаллы (диаметром 5 мм и длиной до 10 мм) выращивались путем собирательной рекристаллизации при циклических нагревах проходящим током прутков сплавов вольфрам — молибден.

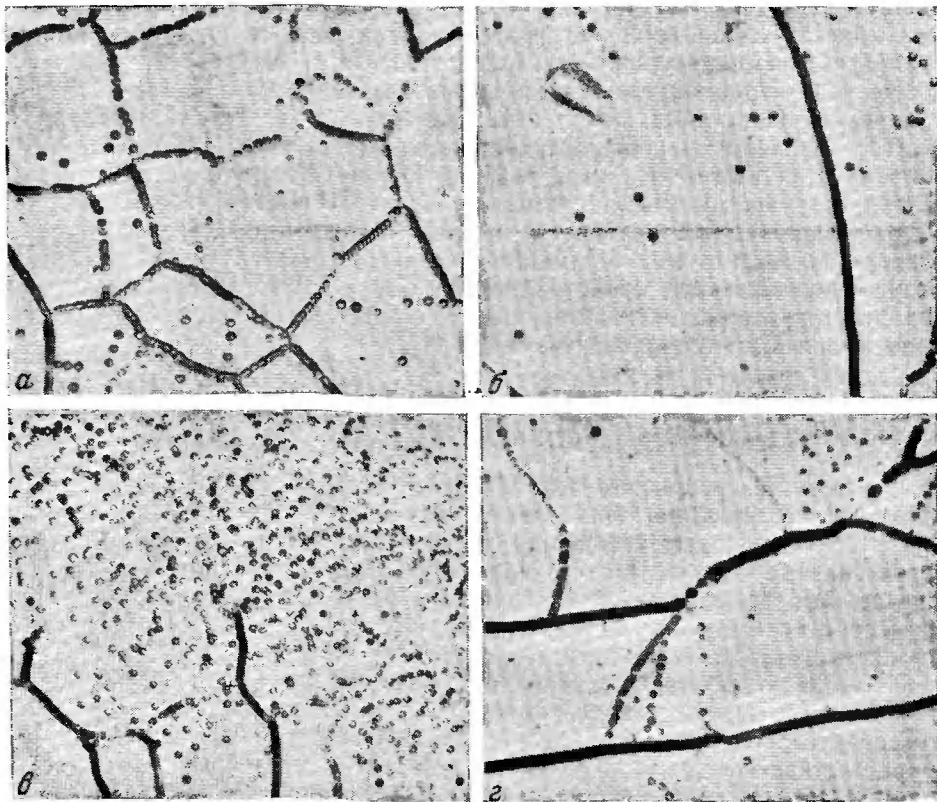
До сих пор мы рассматривали структуру и свойства монокристаллов сплавов с непрерывными твердыми растворами. Безусловно, интересно проследить изменение тонкой структуры и свойств металлических монокристаллов при легировании их металлами, образующими ограниченные твердые растворы.

СИСТЕМА МОЛИБДЕН — РЕНИЙ

Среди сплавов тугоплавких металлов особое место занимают сплавы вольфрама и молибдена с рением, что связано с особенностями их взаимодействия и влиянием рения на физико-механические свойства этих металлов. Рений одновременно повышает прочность [16, 17] и пластичность вольфрама и молибдена («ренийевый эффект»). Есть несколько причин, объясняющих такое явление. В конечном итоге они сводятся к нейтрализации вредного влияния примесей внедрения, а также к появлению дополнительного механизма деформации — двойникования

Рис. 100. Субструктура монокристаллов сплавов системы молибден — рений, $\times 200$

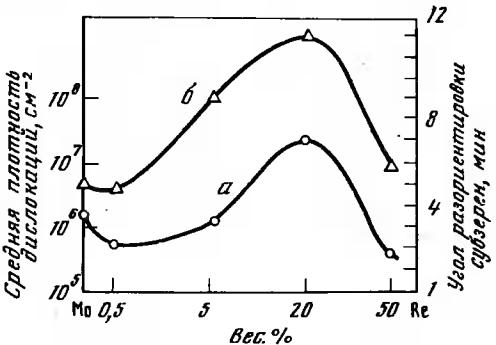
а — молибден; б — молибден + 0,5 вес. % рения; в — молибден + 20 вес. % рения; г — молибден + 47 вес. % рения



[16—19]. Особенности взаимодействия рения с молибденом и вольфрамом, а также находящимися в них примесями должны сказываться на деталях тонкой структуры этих сплавов.

Нами совместно с Т. В. Тетюевой методами металлографического, электронномикроскопического и рентгеновского анализов исследовалась тонкая структура монокристаллов сплавов молибден—рений в области твердых растворов замещения [15 а]. Объектами исследования были монокристаллы молибдена и сплавов молибден + 0,5 вес. % рения,

Рис. 101. Зависимость средней плотности дислокаций (а) и угла разориентировки блоков (б) монокристаллов сплавов молибден — рений от содержания рения



молибден + 5 вес. % рения, молибден + 20 вес. % рения, молибден + 40 вес. % рения и молибден + 47 вес. % рения, полученные электронно-лучевой зонной плавкой.

Характер влияния рения на тонкую структуру монокристаллов молибдена отличается от влияния изоморфных молибдену легирующих добавок — ниобия, вольфрама, тантала и др. Как известно, при легировании молибдена этими элементами происходит увеличение плотности дислокаций, дробление субзерен, увеличение их угловой разориентировки [2, 25]. Это связано с дополнительными внутренними напряжениями, вызванными разными величинами радиусов атомов растворителя и растворенного элемента. Для непрерывных твердых растворов замещения эти изменения достигают максимальных значений в области 40—60% концентрации. Соответственно (по закону Курнакова) изменяются микротвердость, удельное электросопротивление и другие свойства.

При легировании молибдена рением (рис. 100) наблюдаются две области аномального изменения тонкой структуры. Небольшие добавки рения (0,5 вес. %) резко увеличивают размер субзерен, несколько уменьшая при этом их угловую разориентировку. Одновременно уменьшается плотность дислокаций с $2 \cdot 10^6$ до $4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. В дальнейшем по мере повышения содержания рения в твердом растворе происходит дробление субзерен, увеличение их угловой разориентировки и средней плотности дислокаций. При содержании рения в молибдене 20 вес. % средняя плотность дислокаций достигает $4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ (рис. 101). Однако при приближении к пределу насыщения твердого раствора (47—50 вес. %) плотность дислокаций и угол разориентировки блоков вновь уменьшаются и составляют у сплава молибден + 47 вес. % рения $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и 6° соответственно.

Такое своеобразное влияние рения на тонкую структуру монокристаллов молибдена, по-видимому, связано с особенностями его взаимодействия с молибденом и углеродом. Согласно представлению одного из нас, рений увеличивает растворимость углерода в молибдене, и карбиды, расположенные по субграницам и внутри субзерен, переходят в твердый раствор. Этим и объясняется «ренийевый эффект» [29]. В результате частичного

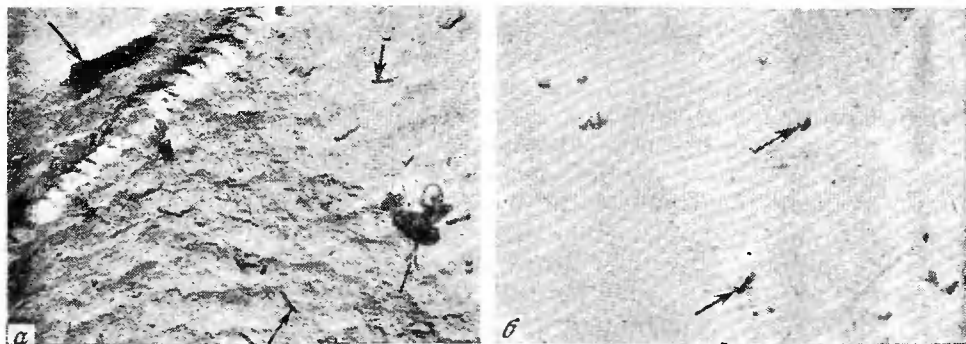


Рис. 102. Карбиды в монокристаллах молибдена (а) и сплавах молибден + 47 вес. % рения (б). Электронная микроскопия, $\times 10\,000$

растворения карбидов при небольших добавках рения (в пределах 1—2 вес. %) происходит размытие субграниц высоких порядков, уменьшение плотности и неравномерности распределения дислокаций. Но одновременно рений вносит значительные искажения в кристаллическую решетку молибдена, что вызывает внутренние напряжения, способствующие увеличению плотности дислокаций и угловой разориентировки субзерен. Поэтому с дальнейшим увеличением содержания рения плотность дислокаций и угловая разориентировка блоков заметно возрастают по сравнению с исходным молибденом. Уменьшение плотности дислокаций и угловой разориентировки блочной структуры вблизи предела насыщения твердого раствора, по-видимому, можно объяснить увеличением силы межатомной связи и уменьшением диффузионной подвижности атомов насыщенного твердого раствора замещения. Как показали электронномикроскопические исследования, легирование молибдена рением существенно меняет характер распределения, количество и форму карбидных включений. В монокристалле молибдена карбиды расположены как по субграницам, так и в поле субзерен. Наряду с редко встречающимися крупными включениями имеется большое количество мелких карбидов пластинчатой формы. В монокристалле сплава молибден + 47 вес. % рения по субграницам карбиды не наблюдались. Они располагались равномерно в форме глобулей в пределах субзерен, причем количество их значительно уменьшилось по сравнению с исходным молибденом (рис. 102).

Результаты электронномикроскопического анализа монокристаллов молибдена и сплава молибден + 47 вес. % рения подтверждаются данными авторадиографического исследования этих же образцов [36]. Имеется большое соответствие между представленными автордиограммами и структурами, полученными методами световой и электронной микроскопии.

На автордиограмме сплава Mo + 47% Re обращает на себя внимание более однородное почернение пленки по сравнению с исходным Mo (рис. 103), что указывает на относительно равномерное распределение углерода в структуре. Можно предположить, что большая часть его находится в твердом растворе, а избыток — в виде очень мелкодисперсных, равномерно расположенных по образцу карбидов.

Таким образом, по данным авторадиографического и электронномикроскопического исследований, легирование молибдена рением приводит к равномерному распределению углерода по образцу, увеличению рас-

творимости углерода, сфероидизации оставшейся карбидной фазы и уменьшению ее размеров и количества. Все это значительно облегчает движение дислокаций, снижает концентрацию напряжений и вероятность образования микротрещин вблизи включений.

Таблица 24

Коэффициент диффузии углерода (D) в сплавах системы молибден—рений, $\text{см}^2/\text{сек}^{-1}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Молибден	Mo + 47% Re	Рений
1200	$1,58 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$
	$1,34 \cdot 10^{-8}$	$5,58 \cdot 10^{-8}$	$1,79 \cdot 10^{-9}$
1300	$3,23 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,11 \cdot 10^{-9}$
	$4,06 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,92 \cdot 10^{-9}$
1400	$7,96 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$
	$7,45 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$9,58 \cdot 10^{-9}$
1500	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$3,41 \cdot 10^{-8}$
	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^{-8}$
1600	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$8,36 \cdot 10^{-8}$
	$3,82 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$7,44 \cdot 10^{-8}$

Наряду с неметаллическими включениями подвижность дислокаций и вероятность образования различного рода дислокационных скоплений определяются также в значительной степени и диффузионной подвижностью примесей внедрения (в нашем случае атомов углерода в твердом растворе). В связи с этим нами совместно с Т. В. Тетюевой и А. И. Наконечниковым изучалась подвижность углерода в монокристаллах сплава молибден + 47 вес. % рения с использованием β -излучения радиоактивного углерода C^{14} в температурном интервале 1200—1600 $^{\circ}\text{C}$ [36]. Значение коэффициента диффузии углерода в молибден было определено ранее одним из нас в работе [37]. В табл. 24 и на рис. 104 видно, что диффузионная подвижность углерода в сплаве молибден + 47 вес. % рения превышает скорость диффузии углерода в молибдене

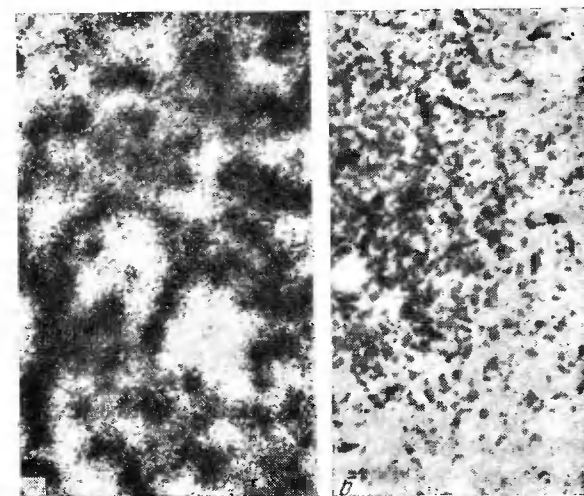


Рис. 103. Влияние рения на распределение углерода в монокристалле молибдена (автордиограмма)

а — молибден; б — молибден + 47% Re

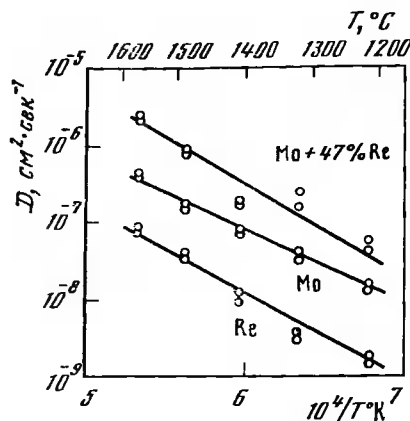


Рис. 104. Температурная зависимость коэффициентов диффузии углерода в монокристалле сплава молибден + +47% рения и в поликристаллических рений и молибдене

примерно на один порядок, а в рении — на два порядка. Значения коэффициентов диффузии для молибдена и рения получены на поликристаллических образцах. Для монокристаллической структуры они были бы еще ниже. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии углерода могут быть представлены в виде следующих уравнений:

$$D_{\text{Mo}}^{\text{C}} = 3,14 \cdot 10^{-2} \exp(-41\,000/RT);$$

$$D_{\text{Mo}+47\% \text{Re}}^{\text{C}} = 2,56 \cdot \exp(-52\,600/RT);$$

$$D_{\text{Re}}^{\text{C}} = 5,62 \cdot 10^{-1} \exp(-58\,500/RT).$$

Значения частотного фактора и энергии активации были рассчитаны с использованием метода наименьших квадратов.

Низкая диффузионная подвижность углерода в молибдене способствует образованию атмосфер Коттрелла на дислокациях. Значительное увеличение его подвижности в монокристалле сплава молибден + +47 вес. % рения препятствует образованию дислокационных скоплений при пластической деформации и термоциклическом воздействии [42]. Видимо, легкостью прохождения дислокаций из-за отсутствия примесных барьеров можно объяснить прямолинейный характер дислокаций, наблюдавшийся при электронномикроскопическом исследовании структуры сплава молибден + 47 вес. % рения [30]. Измерение внутреннего трения также показало уменьшение энергии взаимодействия примесей внедрения с дислокациями [31].

Таким образом, возрастание пластичности молибдена при легировании его рением можно связать прежде всего с увеличением растворимости углерода, сфероидизацией оставшейся мелкодисперсной карбидной фазы, уменьшением ее количества, а также с увеличением диффузионной подвижности углерода.

Легирование монокристаллов молибдена рением приводит к изменению дислокационной структуры границ субзерен [15 а]. В исходном монокристалле молибдена субграницы состоят в основном из ямок травления конической формы, соответствующих краевым дислокациям. В монокристалле сплава молибден + 47 вес. % рения они образуются преимущественно ямками травления прямоугольной, резко ограниченной формы, соответствующими винтовым дислокациям. Топограммы, снятые с монокристаллической структуры этого сплава, также свидетельствуют о наличии большого количества субграниц кручения. Относительная плотность винтовых дислокаций в поле субзерна по мере легирования молибдена рением также возрастает и достигает максимального значения в сплаве молибден + 47 вес. % рения. Одновременно уменьшается доля краевых дислокаций. Винтовые дислокации в значительно меньшей степени по сравнению с краевыми взаимодействуют с примесями внедрения, находящимися в твердом растворе [30].

Легирование молибдена рением приводит к увеличению плотности состояний на поверхности Ферми и, следовательно, к уменьшению энергии образования дефектов упаковки, которая обратно пропорциональна температурному коэффициенту электронной теплоемкости [32]. Современная дислокационная теория рассматривает дефект упаковки как

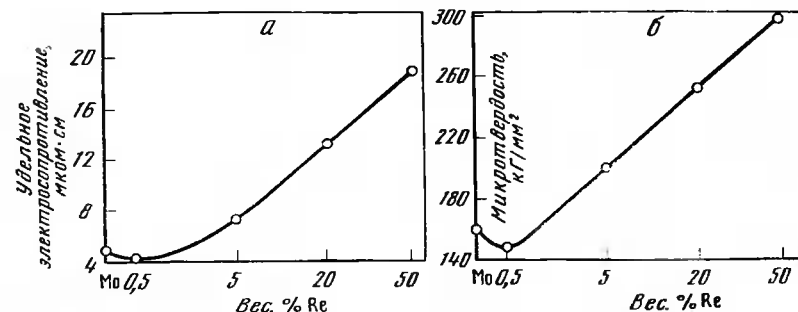


Рис. 105. Изменение удельного электросопротивления (а) и микротвердости (б) сплавов молибден — рений в области твердых растворов замещения

микродвойник [33]. Чем меньше энергия образования дефектов упаковки, тем больше склонность к двойникованию металла или сплава. Электронномикроскопические исследования показали заметное возрастание количества дефектов упаковки при легировании молибдена рением [34, 35]. Поэтому в сплавах молибден — рений пластическая деформация осуществляется как скольжением, так и двойникованием. Причем узкие прямолинейные двойники могут возникать уже при небольших термических напряжениях в процессе роста кристаллов.

Измерение микротвердости и удельного электросопротивления монокристаллов сплавов молибден — рений в области твердых растворов происходит в соответствии с законами Курнакова (рис. 105). При содержании 0,5 вес. % рения наблюдается некоторое уменьшение микротвердости и удельного электросопротивления, что, по-видимому, связано с уменьшением плотности дислокаций.

СИСТЕМА ВОЛЬФРАМ — РЕНИЙ

Сплавы системы вольфрам — рений благодаря комплексу физико-механических свойств являются одним из наиболее интереснейших объектов исследования. Они характеризуются наибольшей тугоплавкостью из всех известных металлических систем, минимальными значениями коэффициентов термического расширения, высокими прочностными и упругими свойствами в сочетании с высокой пластичностью, хорошей совместимостью со многими материалами и средами. Подробно о структуре и свойствах этих сплавов написано в монографии Е. М. Савицкого, М. А. Тылкиной и К. Б. Поваровой [16].

Характер взаимодействия рения с вольфрамом и находящимися в нем примесями во многом аналогичен взаимодействию в системе молибден — рений. Нами и В. А. Кузьмищевым исследовалась тонкая структура монокристаллов сплавов вольфрам — рений в области твердых растворов замещения методами световой микроскопии и рентгеновского топографического анализа. Объектами исследования были вольфрам и сплавы вольфрам + 5% рения, вольфрам + 10% рения, вольфрам + 25% рения с ориентацией оси роста [100]. По мере легирования происходит дробление субзерен, увеличение их угловой разориентировки. В пределах же субзерен плотность ямок травления несколько уменьшается. В сплавах, близких к пределу растворимости (25 вес. % рения), угловая разориентировка субзерен уменьшается, как это наблюдалось и в системе молибден — рений. Субграницы здесь носят четко выраженный прерывистый характер (рис. 106). По данным рентгеновского топографического анализа, при легировании вольфрама рением особенно заметно изменение

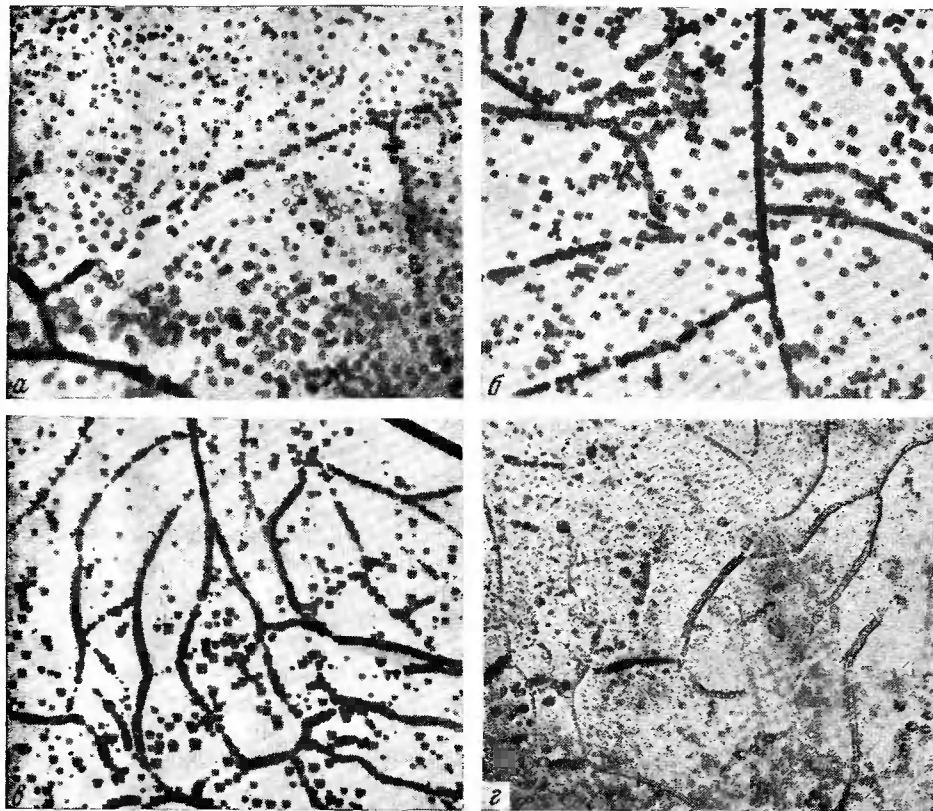


Рис. 106. Субструктура монокристаллов сплавов вольфрам — рений
а — W; б — W+5% Re; в — W+10% Re; г — W+25% Re

разориентировки субзерен 1-го порядка, в то время как разориентировка субзерен 2-го и более высоких порядков практически остается постоянной. Уменьшение плотности ямок травления, а также угловой разориентировки субзерен и прерывистый характер субграниц в монокристаллах сплавов, близких к пределу насыщения, можно связать с увеличением растворимости карбидной фазы и увеличением подвижности углерода, как и в системе молибден — рений. Эти эффекты в значительной мере определяют возрастание пластичности и снижение температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние вольфрама при его легировании рением. Наряду с перечисленными действуют и другие механизмы, повы-

Т а б л и ц а 25

Микротвердость H_{μ} сплавов системы вольфрам—рений, кг/мм²

Химический состав	Поли- кристалл	Монокри- сталл, плоскость (100)
Вольфрам	380	330
Вольфрам + 5% рения	440	315
Вольфрам + 10% рения	450	320
Вольфрам + 25% рения	510	420
Рений	280	240 [плос- кость (0001)]

шающие пластичность вольфрам-рениевых сплавов, — образование сложных окислов глобулярной формы, двойникование и др. [2, 16]. Более глубокая очистка от примесей и получение сплавов вольфрам — рений в монокристаллическом состоянии увеличивают их пластичность и снижают сопротивление пластической деформации. Для сравнения в табл. 25 приведены значения микротвердости сплавов вольфрам — рений в области твердых растворов в поли- и монокристаллическом состоянии.

СИСТЕМА НИОБИЙ — ЦИРКОНИЙ

Сплавы ниобий — цирконий наряду с хорошей технологичностью обладают значениями критического магнитного поля до 80 кГс, плотностью критического тока $4\text{--}6 \cdot 10^4 \text{ а/см}^2$ и температурой перехода в сверхпроводящее состояние 11° К. Исследование их представляет интерес в первую очередь с точки зрения изучения сверхпроводящих свойств этих сплавов в высокочистом и монокристаллическом состоянии. Это позволит точнее установить влияние примесей на сверхпроводящие свойства, а также проверить влияние кристаллографической ориентации на параметры, характеризующие сверхпроводимость.

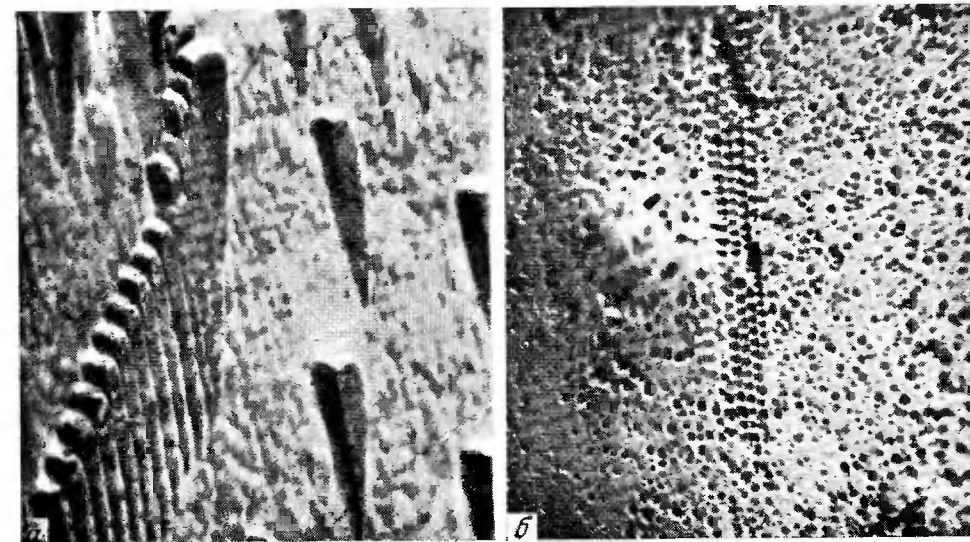
В работе [20] электронно-лучевой зонной плавкой были выращены монокристаллы сплавов ниобия с 5 и 10% циркония, структура которых представлена на рис. 107.

Изготовленные монокристаллы были подвергнуты газовому и химическому анализу в целях проверки распределения циркония и примесей внедрения по высоте монокристаллического прутка. В табл. 26 приведены данные химического и газового анализов и измерений температуры перехода в сверхпроводящее состояние сплавов ниобия с цирконием.

На рис. 108 показаны кривые перехода в сверхпроводящее состояние монокристаллов сплавов системы Nb—Zr.

Для оценки H_{K1} (первое критическое поле, выше которого начинается проникновение магнитного потока внутрь образца) и H_{K2} (второе критическое поле, при котором восстанавливается электросопротивление

Рис. 107. Субструктура монокристаллов сплавов ниобий — цирконий
а — ниобий + 5% циркония, плоскость (115); б — ниобий + 10% циркония, плоскость (100)



Состав исследованных сплавов системы ниобий—цирконий

Состав по шихте, вес. % Zr	Часть образца	Химический анализ	Газовый анализ		$T_K, ^\circ K$
		вес. % Zr	вес. % O ₂	вес. % H ₂	
5%	Верхняя	5,69	0,005 0,006	<0,0001 0,0016	9,7
	Середина	4,90	0,028	0,0019	9,6
	Нижняя	5,21	0,041	0,0019	9,4
8,8%	Верхняя	8,80	0,008	0,0004	10,5
	Нижняя	8,59	0,01	0,0001	10,45

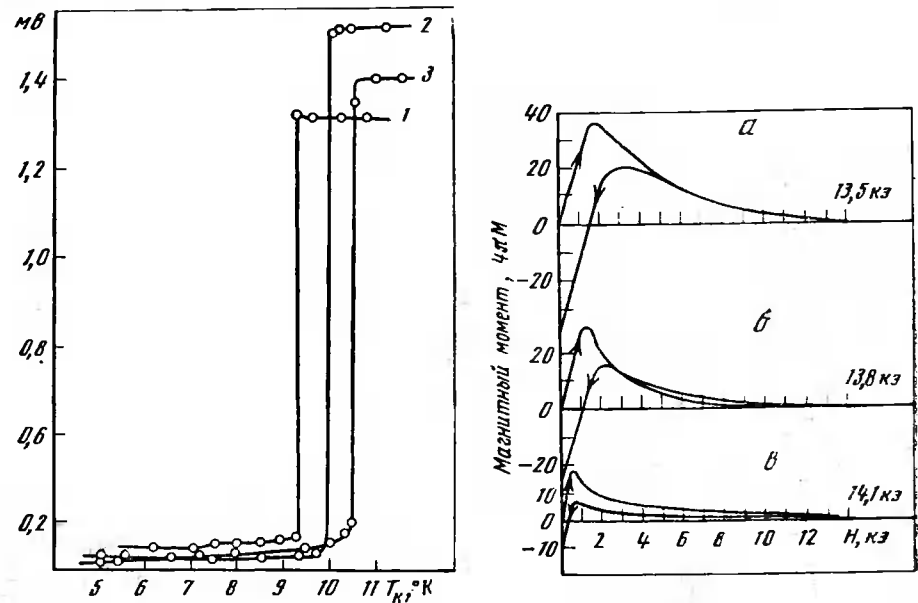
образца) снимались кривые намагничивания монокристаллических образцов, содержащих 5% циркония [20].

В целях выявления возможной анизотропии сверхпроводящих свойств использовались монокристаллические образцы с различной кристаллографической ориентировкой. Методика измерений, основанная на известном эффекте Мейснера, описана в работе [20]. Внешнее магнитное поле было параллельно одному из основных кристаллографических направлений.

На рис. 109 представлены кривые намагничивания монокристаллических сплавов ниобий +5% циркония, отличающихся кристаллографиче-

Рис. 108. Кривые перехода монокристалла в сверхпроводящее состояние
1 — ниобий, $T_K = 9,2^\circ K$; 2 — ниобий+5% циркония, $T_K = 10^\circ K$; 3 — ниобий+8,8% циркония, $T_K = 10,45^\circ K$

Рис. 109. Влияние кристаллографической ориентации на намагничивание монокристаллов сплавов ниобий +5% циркония
а — направление [100]; б — [110]; в — [111]



ской ориентировкой, полученные при участии В. В. Барон и Л. Ф. Мызенковой. Как видно на рисунке, для измеренных образцов характерно наличие некоторой анизотропии как H_{K1} , так и H_{K2} . Однако в первом случае требуется, по-видимому, более детальное и точное исследование. Поля H_{K1} и H_{K2} для образца, имеющего осевую ориентировку [100], равны соответственно 750 и 13 500 э, для [110] — 650 и 13 800 э, для [111] — 350 и 14 100 э. Поле H_{K1} определялось путем снятия прямого и обратного хода кривой намагничивания на диамагнитном участке по отсутствию гистерезиса, поле H_{K2} — по отсутствию отброса гальванометра. Наиболее анизотропными оказались остаточный магнитный момент и H_{KM} — величина максимального «диамагнитного» момента. Величины остаточного магнитного момента и максимального «диамагнитного» момента находятся в прямой взаимной связи, а анизотропия их указывает на анизотропное распределение дефектов в образцах.

Интересно отметить, что наблюдаемая анизотропия критических магнитных полей H_{K2} у сплавов ниобий +5% циркония аналогична анизотропии H_{K2} высокочистых образцов ниобия [26, 28], т. е. величина H_{K2} максимальна, когда внешнее магнитное поле параллельно [100], и минимальна, когда оно параллельно [111].

Намагничивание поликристаллического образца того же состава показало увеличение как второго критического магнитного поля (до 15 300 э), так и остаточного магнитного и максимального диамагнитного моментов, что закономерно в связи с более дефектной структурой поликристаллического образца — в этом случае свой вклад в магнитные свойства вносят границы зерен.

Аналогичные результаты были получены на монокристаллических образцах сплавов ниобия с 8,8% циркония [20].

СИСТЕМА МЕДЬ — ЦИНК

Исследование монокристаллов сплавов системы медь — цинк проведено Е. М. Савицким и Н. И. Новохатской. Хотя эти металлы не принадлежат к редким, их система интересна как первый и яркий пример плодотворности изучения сплавов цветных металлов на монокристалльном уровне.

Исследование монокристаллов сплавов медь — цинк (α -латуни) представляло интерес с точки зрения выяснения природы зон хрупкости, которые наблюдаются для α -латуни в интервале температур 300—700° С. В различных работах по-разному излагались причины образования зон хрупкости. Е. М. Савицким [38, 44] высказано предположение, что наличие зон хрупкости у меди и α -латуни связано с окислением границ зерен при горячей обработке давлением. Механические испытания на растяжение монокристаллов меди и α -латуни с различным содержанием цинка, проведенные в вакууме, показали отсутствие зон хрупкости во всем температурном интервале испытаний от комнатной до 700° С [21]. При этом во всех случаях наблюдалось 100%-ное сужение площади поперечного сечения. Единственным критерием пластичности явилось удлинение. На величину пластичности монокристаллов медь — цинк оказывали влияние чистота и анизотропия. Наибольшую прочность и наименьшую пластичность показали образцы с ориентировкой $\langle 111 \rangle$, наименьшую прочность — с ориентировкой $\langle 110 \rangle$.

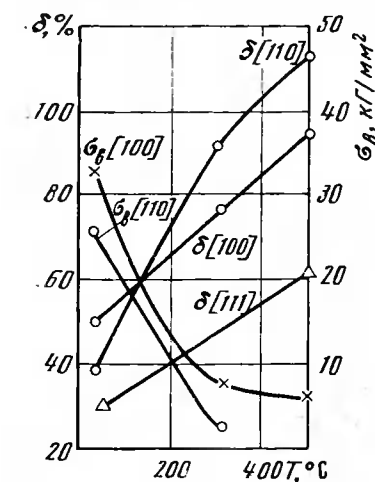
Таким образом, при растяжении монокристаллов меди и латуни в интервале 20—700° С тепловые зоны хрупкости отсутствуют. Как и для тугоплавких металлов, основной причиной охрупчивания являются примеси внедрения, в данном случае кислород, который присутствует в виде окислов по границам зерен поликристаллов. По-видимому, даже в состо-

янии высокой чистоты границы зерен поликристаллического материала могут быть причиной снижения пластичности при определенных условиях напряженного состояния (например, линейное растяжение) и в определенном интервале температур. Снижение пластичности может быть вызвано деформационным старением — выделением примесей из твердого раствора в виде неметаллических включений по границам зерен.

МОНОКРИСТАЛЛЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Металлические соединения обладают смешанной межатомной связью, что и определяет у них наличие новых свойств по сравнению со свойствами компонентов, из которых они образованы. Хрупкость большинства металлических соединений при комнатной температуре ограничивает возможность изучения их физических свойств и затрудняет применение в технике. Исследование этих соединений в высокочистом и монокристаллическом состоянии позволит выяснить влияние природы химической связи и примесей на пластичность и прочность этих фаз, выявить новые свойства [38]. Е. М. Савицкий и Н. И. Новохатская [22] изучали свойства монокристаллов β - и γ -фаз системы медь — цинк (β -фаза — твердый раствор на основе соединения с ОЦК-решеткой и электронной концентрацией 3/2; γ -фаза — твердый раствор на основе соединения Cu_5Zn_8 со сложной кубической решеткой и электронной концентрацией 21/13). Монокристаллы этих соединений выращивались по методу Бриджмена путем медленного охлаждения из расплава. В интервале температур 20—500°С установлена высокая пластичность монокристаллов β -латуни с ориентацией [110] (рис. 110). Относительное удлинение в этом кристаллографическом направлении достигает 110% [22]. В этом же направлении при температуре 400°С наблюдается перегиб на кривых термического расширения и удельного электросопротивления, связанный с переходом β -латуни из упорядоченного в неупорядоченное состояние. В меньшей степени этот перегиб проявляется в направлении $\langle 111 \rangle$ и совсем незначительно — в направлении $\langle 100 \rangle$. Монокристаллы γ -латуни, хрупкие при комнатной температуре, оказываются пластичными при высоких температурах [21]. При этом переход из хрупкого в пластичное состояние при нагреве не сопровождается перестройкой кристаллической решетки. Исследование температурной зависимости твердости, электросопротивления, коэффициента термического расширения на монокристаллических образцах γ -латуни показало, что эти свойства монотонно изменяются с температурой.

Рис. 110. Механические свойства монокристаллов β -латуни при температурах 20—500°С



Е. М. Савицкий, И. В. Буровым, С. В. Пироговой [23] установлено, что электросопротивление монокристаллов металлического соединения Al_3Mg_4 в температурном интервале 20—400°С характеризуется линейной зависимостью от температуры. Это свидетельствует о преобладании металлической связи в этом соединении, которая преобладает также и в электронных соединениях системы медь — цинк.

В последнее время начались интенсивные исследования магнитных свойств

металлических соединений, в том числе в монокристаллическом состоянии. Установлена значительная анизотропия этих свойств. Изучались [39] магнитные свойства монокристаллов соединений редкоземельных металлов с Со (табл. 27) [45]. Внимание исследователей стали привлекать также металлические соединения с эффектом механической памяти, который заключается в том, что материал в виде прутка, ленты, проволоки, принявший определенную форму в результате пластического изгиба, при нагреве до температуры выше критической восстанавливает исходную форму. «Запоминание формы» было впервые обнаружено на соединении $NiTi$ [40], а затем на $AuCd$, Cu_3Al и других соединениях [41]. Эффект механической памяти связывается с бездиффузионными фазовыми превращениями мартенситного типа. Получение и исследование монокристаллических соединений, обладающих механической памятью, во многом позволило бы окончательно выяснить природу этой уникальной способности.

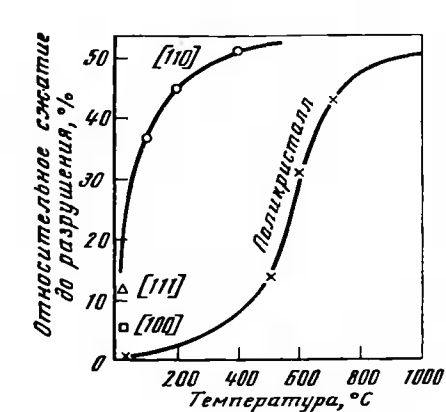
Таблица 27

Магнитные свойства металлических соединений РЗМ с Со

Соединение	Точка Кюри $T_K, ^\circ K$	Магнитный момент в направлении легкого намагничивания ($\parallel c$), μ_B	Магнитокристаллические константы анизотропии	
			$K_1(0), \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$	$K_2(0), \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$
Y_3Co_5	978	7,9	6,5	0
$CeCo_5$	673	6,6	5,5	0
$PrCo_5$	921	10,4	—7	18
$NdCo_5$	913	10,4	—40	19
$SmCo_5$	984	7,7	10,5	0

Известно, что среди металлических соединений многие характеризуются высокой жаропрочностью, но вместе с тем температура перехода их из пластичного в хрупкое состояние высокая. К числу таких жаропрочных соединений относится $NiAl$ с ОЦК-решеткой (кристаллическая структура типа $CsCl$), характеризующееся смешанным типом межатомной связи с преобладанием доли металлической. В поликристаллическом состоянии соединение $NiAl$ испытывает хрупкое разрушение даже после испытания на сжатие при температуре 0,45 $T_{пл}$ [24]. По данным Бола и Смолмана [24], монокристаллы этого соединения проявляют высокую пластичность в кристаллографическом направлении $\langle 110 \rangle$. Однако при деформации вдоль направления $\langle 100 \rangle$ происходит хрупкое разрушение, аналогичное разрушению ионных кристаллов CsJ , $CsBr$, $TeBr$, TeJ . Пластичность монокристаллов $NiAl$ при сравнительно низких температурах — косвенное доказательство того, что границы зерен являются одной из главных причин хрупкого разрушения вследствие разной ориентации зерен и концентрации примесей на межзеренных границах. Электронная микроскопия на просвет деформированных образцов из поли- и монокристаллической фольги показала значительное количество клубковых дислокаций, петель и диполей [24]. После деформации при 600°С обнаруживались также дислокационные сетки.

В работе с И. М. Заливиным нами исследовано влияние примесей внедрения на хладноломкость металлического соединения $NiAl$, а также зависимость механических свойств монокристаллов этого соединения от кристаллографического направления. Механические свойства определялись при испытании сжатием на цилиндрических образцах диаметром



6 мм и длиной 6 мм в температурном интервале от комнатной до 700°С при скорости деформации $5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ (0,20 мм/мин).

Как видно на рис. 111, получение соединения NiAl в монокристаллическом состоянии и с меньшим содержанием примесей внедрения приводит к возрастанию пластичности и смещению порога хладноломкости при испытании на сжатие с температуры 400—500°С (для поликристалла) до комнатной (для монокристалла с ориентацией [110]). Сжатие при комнатной температуре поликристаллического образца вызывает хрупкое разрушение его по границам зерен. Пластической деформации при этом практически не наблюдалось. В то же время величина осадки до разрушения монокристаллических образцов составляла в направлении осаживания с ориентировкой [110] — 12%; [111] — 12%, [100] — 5%.

Исследование механических свойств монокристаллов NiAl показало их более сильную ориентационную зависимость по сравнению с ГЦК- и ОЦК-металлами. Так, анизотропия предела прочности на сжатие составила примерно 200 против 30% у ОЦК-металлов. Максимальная прочность наблюдалась в направлении [100] (140 кг/мм 2), минимальная — в направлении [111] (40 кг/мм 2). Предел прочности для направления [110] составил 55 кг/мм 2 (табл. 28).

Исследование механических свойств монокристаллов NiAl показало их более сильную ориентационную зависимость по сравнению с ГЦК- и ОЦК-металлами. Так, анизотропия предела прочности на сжатие составила примерно 200 против 30% у ОЦК-металлов. Максимальная прочность наблюдалась в направлении [100] (140 кг/мм 2), минимальная — в направлении [111] (40 кг/мм 2). Предел прочности для направления [110] составил 55 кг/мм 2 (табл. 28).

Таблица 28

Механические свойства при деформации сжатием моно- и поликристаллов металлического соединения NiAl при $T=25^\circ\text{C}$

Монокристалл	Содержание примесей внедрения, вес. %			Относительное сжатие, %	Предел текучести при сжатии, кг/мм 2	Разрушающее напряжение при сжатии, кг/мм 2
	углерод	кислород	водород			
[100]	0,01	—	—	5	100	140
[110]	0,01	0,0009	0,0003	12	30	55
[111]	—	—	—	12	15	40
Поликристалл	0,08	0,0010	0,0004	<1	70	70

В последнее время в нашей лаборатории были получены монокристаллы σ -фазы системы молибден — рений, характеризующиеся сложной кубической решеткой. Тонкая структура монокристаллов соединения MoRe состоит из отдельных фигур травления, плотность которых составляет $10^4 \cdot \text{см}^{-2}$. Границы субзерен вследствие малой угловой разориентировки блоков проявляются менее четко, чем в случае монокристаллических металлов и твердых растворов. Пониженная плотность дислокаций по сравнению с исходными компонентами свойственна многим металлическим соединениям, что, по-видимому, связано с ограниченной пластической деформацией из-за смешанного характера связи. На рис. 112 приведена тонкая структура монокристаллов металлических соединений, полученных в нашей лаборатории и авторами работы [43].

Анализ собственных экспериментальных данных, а также результаты исследований других авторов позволяют сделать следующие выводы.

Физико-химические свойства монокристаллов сплавов металлических систем, как и поликристаллов, меняются в соответствии с законами Курнакова.

Природа сплавов и примеси внедрения оказывают решающее влияние на хладноломкость высоколегированных монокристаллических сплавов. В высокочистом монокристаллическом состоянии сплавы тугоплавких металлов проявляют высокую пластичность.

Уменьшение содержания примесей внедрения сказывается и на повышении пластичности металлических соединений. В высокочистом и монокристаллическом состоянии многие соединения приобретают заметную пластичность, свойственную всем веществам, у которых преобладает металлическая связь. Это объясняется прежде всего уменьшением количества неметаллических включений в структуре металлических соедине-

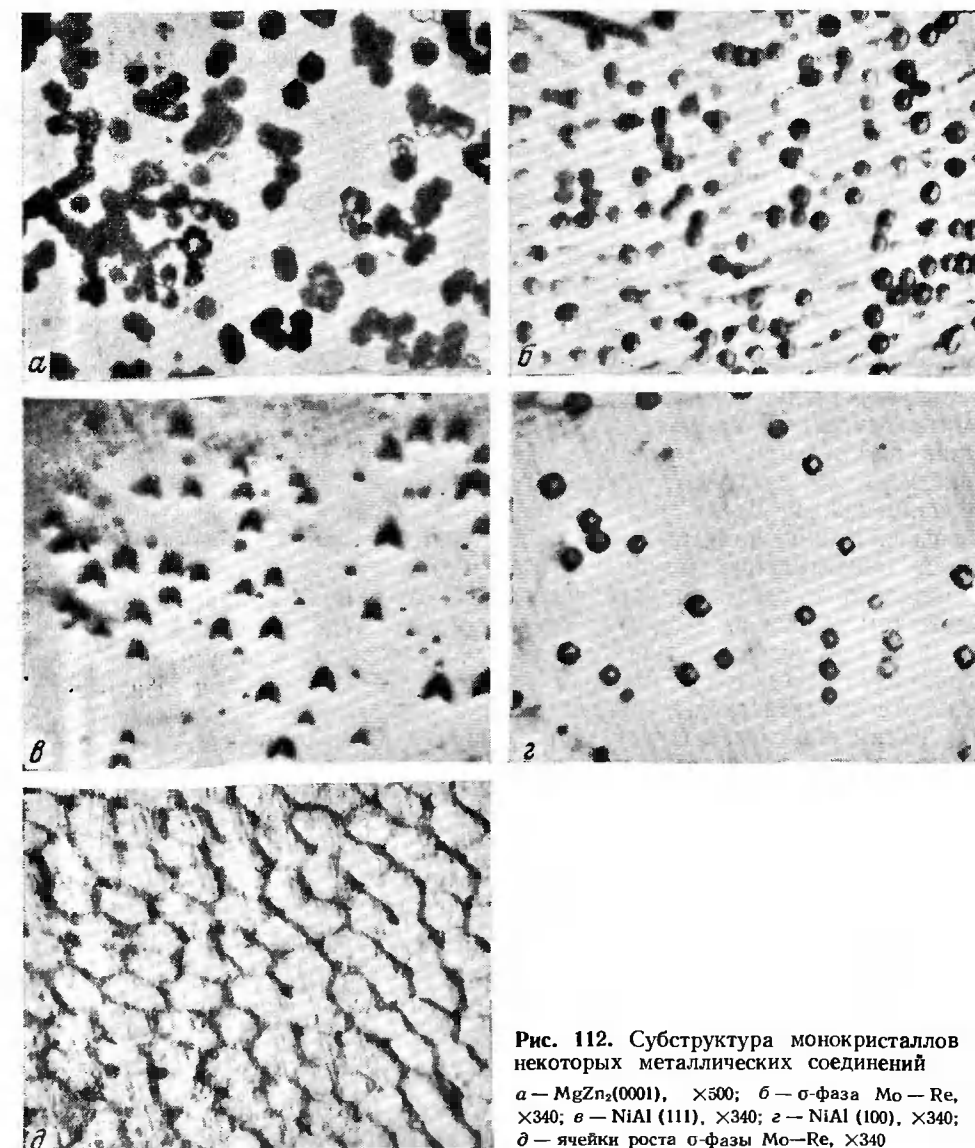


Рис. 112. Субструктура монокристаллов некоторых металлических соединений
а — $\text{MgZn}_2(0001)$, $\times 500$; б — σ -фаза Mo-Re , $\times 340$; в — $\text{NiAl}(111)$, $\times 340$; г — $\text{NiAl}(100)$, $\times 340$; д — ячеики роста σ -фазы Mo-Re , $\times 340$

ний. Можно предположить также, что примеси внедрения, находящиеся в твердом растворе, оказывают влияние на степень проявления ковалентной связи.

Наблюдаются некоторые общие закономерности в изменении тонкой структуры монокристаллов сплавов с изменением их химического состава. В случае изоморфных компонентов, образующих твердые растворы замещения, происходит дробление мозаичной структуры, увеличение угловой разориентировки блоков и средней плотности дислокаций с увеличением содержания легирующих добавок. Для непрерывных твердых растворов эти изменения достигают максимального значения в области концентраций 40—60%.

При легировании монокристаллов ОЦК-металлов (молибден, вольфрам) гексагональным рением установлены две области аномального изменения тонкой структуры: при небольших добавках рения (до 1%), а также при его содержании, близком к пределу насыщения твердого раствора, угловая разориентировка блоков и средняя плотность дислокаций уменьшаются. При небольших добавках рения происходит также увеличение субзерен. Эти аномалии связаны с уменьшением количества карбидной фазы при легировании молибдена и вольфрама рением, увеличением диффузионной подвижности углерода.

Сфероидизация карбидной фазы, уменьшение ее количества, увеличение диффузионной подвижности углерода при легировании вольфрама и молибдена рением облегчают движение дислокаций под действием приложенных напряжений и являются одной из важнейших причин повышения пластичности.

Физико-химические свойства монокристаллов сплавов, как и чистых металлов, в значительной степени зависят от кристаллографической ориентировки. Для монокристаллов сплавов с ОЦК-решеткой установлена анизотропия прочности (до 30%), пластичности (50—100%), упругости и термоэмиссионных свойств (25%).

Анизотропия физических свойств характерна и для монокристаллов металлических соединений с кубической решеткой. При этом у соединений она выражена значительно сильнее, чем у ОЦК-металлов, что, по-видимому, можно объяснить смешанным характером связи металлических соединений и более четко выраженной направленной ковалентной связью. Важно подчеркнуть, что при благоприятной кристаллографической ориентировке монокристаллы металлических соединений могут проявлять высокую пластичность, несмотря на смешанный характер межатомной связи.

У монокристаллов сплавов — твердых растворов и соединений с тетрагональной или гексагональной решеткой — анизотропия физических свойств определяется отношением c/a кристаллической решетки.

Таким образом, в случае сплавов с монокристаллической структурой создание определенной кристаллографической ориентации может быть дополнительным способом управления свойствами, как и для чистых металлов.

Принципиально важным является дальнейшее экспериментальное подтверждение на большем числе примеров правильности теоретических расчетов электропроводности и других физических свойств монокристаллов сплавов на основе представлений физики и химии твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1971.
2. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Бокарева. — Сб. «Рост и несовершенства металлических кристаллов». Киев, «Наукова думка», 1966, 297.

3. Е. М. Савицкий, Н. И. Новохатская. — Сб. «Рост и несовершенства металлических кристаллов». Киев, «Наукова думка», 1966, 144.
4. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Л. Н. Литвак, Г. С. Бурханов, Н. Н. Бокарева. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1970, 74.
5. H. Webster. — J. Metals, 1963, 72.
6. Г. Н. Шунне. — Изв. АН СССР, серия физ., 1966, 30, 12, 1935.
7. О. Д. Протопопов, И. В. Стригущенко. — ФТТ, 1962, 10, 3, 943.
8. H. F. Webster, P. L. Read. Report N°63-PL-33471. General Electric Research Lab., Schenectady, N. Y., 1963.
9. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Л. Н. Литвак. — ЖТФ, 1969, 39, 4, 713.
10. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Л. Н. Литвак. — Сб. «Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем». М., «Наука», 1969, 214.
11. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, С. В. Пирогова. — Докл. АН СССР, 1968, 182, 3, 562.
12. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М., Изд-во «Мир», 1966.
13. Дж. Займан. Электроны и фононы. ИЛ, 1962.
14. L. I. Van Torne. — Acta metallurg., 1966, 14, 5, 621.
15. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, С. В. Пирогова. Физика металлов и металловедение, 1970, 30, 4, 873.
- 15а. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Т. В. Тетюева. Физика металлов и металловедение, 1971, 32, 2, 396.
16. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова. Сплавы рения. М., «Наука», 1965.
17. Р. И. Джаффи, Д. Дж. Мейкат, Р. У. Дуглас. Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы. ИЛ, 1963.
18. D. T. Maykuth, F. C. Holden, R. I. Jaffee. Rhenium. Amsterdam — N. Y., 1962, p. 114.
19. М. А. Тылкина, К. Б. Поварова, Е. М. Савицкий. — Журн. неорг. химии, 1960, 11, 2458.
20. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Л. Ф. Мызенкова, Л. Ф. Мартынова. — Сб. «Проблемы сверхпроводящих материалов». М., «Наука», 1970, 148.
21. Е. М. Савицкий, Н. И. Новохатская. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 112.
22. Е. М. Савицкий, Н. И. Новохатская. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 139.
23. Е. М. Савицкий, И. В. Буров, С. В. Пирогова. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 161.
24. A. Ball, R. E. Smallman. — Acta metallurg., 1966, 14, 10, 1399.
25. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Бокарева, Н. П. Хазов. — Докл. АН СССР, 1966, 171, 3, 577.
26. D. K. Finnemore, T. F. Stromberg. — Phys. Rev., 1966, 149, 231.
27. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, М. И. Бычкова, Л. Ф. Мызенкова. Металловедение сверхпроводящих материалов. М., «Наука», 1969.
28. S. J. Williamson. — Phys. Letters, 1969, 28, 7, 665.
29. Е. М. Савицкий. — Сб. «Физико-химические исследования жаропрочных сплавов». М., «Наука», 1968, 23.
30. Ю. И. Демкин. — Докл. АН СССР, 1966, 166, 1.
31. F. G. Morin, G. P. Maita. — Phys. Rev., 1967, 129, 3, 115.
32. Н. И. Носкова, В. А. Павлов, С. А. Немнов. — ФММ, 1965, 20, 6, 920.
33. Пластическая деформация металлических монокристаллов. Изд-во «Мир», 1969.
34. K. Ogawa, R. Maddin. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, Suppl. I, 81.
35. E. Vatava. — Acta metallurg., 1964, 10, 747.
36. Е. М. Савицкий, А. И. Наконечников, Г. С. Бурханов, Т. В. Тетюева. — Докл. АССР, 1971, 200, 6.
37. А. Наконечников, Л. В. Павлинов, В. Н. Быков. — ФММ, 1966, 22, 2.
38. Е. М. Савицкий. — Вестник АН СССР, 1966, 5, 12.
39. E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue. — Proc. Internat. Conf. on Magnetism, Grenoble, May 1970.
40. F. E. Wang, W. J. Bucher, S. I. Pickart. — J. Appl. Phys., 1965, 36, 10, 3232.
41. K. Otsuka, K. Shimizu. — Scripta metallurgica, 1970, 4, 6, 469.
42. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Т. В. Тетюева, В. А. Кузьмищев. — Докл. АН СССР, 1971, 198, 2, 373.
43. P. Paufler, G. E. R. Schulze. — Kristall und Technik, 1968, 3, 113.
44. Е. М. Савицкий. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1957.
45. Сб. «Физико-химия редких металлов». М., «Наука», 1972.

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Природа пластической деформации материалов, основные закономерности этого процесса изучались в различных аспектах математиками, механиками, физиками, физико-химиками.

Пластическая деформация является эффективным методом изменения формы, размеров, структуры и свойств вещества. Чтобы управлять этим процессом, важно знать основные его закономерности. Механизм пластической деформации определяется особенностями строения вещества (аморфное или кристаллическое).

Как уже отмечалось, в аморфных телах пластическая деформация под действием приложенных напряжений происходит вследствие теплового обмена атомами [1]. С ростом температуры аморфное тело размягчается и переходит из хрупкого в вязкое состояние. Полная деформация аморфного тела складывается из двух составляющих — упругой и вязкой. Это соответствует двойному характеру движения частиц в реальных аморфных телах, которое складывается из колебаний около неизменного положения равновесия и из перескоков из одного положения равновесия в другое [1, 50]. Сопротивление сдвигу при пластической деформации аморфных тел зависит от ее скорости и не зависит от степени деформации [1]. В процессе течения, как правило, отсутствуют необратимые изменения структуры и свойств. Однако в ряде случаев они могут быть. Например, в процессе пластической деформации высокомолекулярных полимеров может наблюдаться их кристаллизация [1].

Пластическая деформация поли- и монокристаллических тел управляется следующими специфическими законами: сдвигающих напряжений, постоянства объема, наименьшего сопротивления, подобия, дополнительных напряжений и неоднородности пластической деформации. Несмотря на свою кажущуюся простоту, пластическая деформация кристаллических тел является сложным физико-химическим процессом, который приводит к глубоким изменениям кристаллической структуры и свойств деформируемого тела.

Процесс пластической деформации поликристаллического вещества сопровождается образованием текстуры в результате изменения формы и ориентации зерен, накоплением потенциальной энергии (остаточные напряжения), возникновением внутрикристаллитных и межкристаллитных дефектов [1, 2, 51]. Физическая природа пластической деформации поликристалла неразрывно связана с особенностями пластической деформации отдельного кристалла (монокристалла). В то же время важно подчеркнуть, что условия деформации зерен поликристаллического вещества иные, чем монокристалла. Причина этого отличия в неоднородном напряженном состоянии зерен поликристалла, их разной ориентации, разнородности свойств, в различном состоянии межзеренных границ. Сказываются и особенности изменения структуры и свойств металлического монокристалла в процессе его пластической деформации. Рассмотрим существующие представления о механизме пластической деформации металлических монокристаллов, а также наши экспериментальные данные о структурных изменениях, происходящих при пластической деформации монокристаллов некоторых тугоплавких металлов.

В зависимости от природы кристаллов и характера их напряженного состояния пластическая деформация может осуществляться или путем скольжения, или путем механического двойникования, или тем и другим одновременно [1, 2].

Скольжение и двойникование кристаллов происходит по определенным кристаллографическим системам (плоскости и направления). В ОЦК-металлах скольжение наблюдается только в направлениях $[111]$, соответствующих минимальному межатомному расстоянию, но плоскостей скольжения может быть несколько. Скольжение в ОЦК-металлах, как правило, идет по наиболее плотноупакованной плоскости (101) , но может происходить по плоскостям (112) , (123) . Эти плоскости последовательно становятся активными с повышением температуры. Всего для ОЦК-решетки насчитывают 48 систем скольжения. К ним относятся 6 плоскостей ромбического додекаэдра (110) с двумя направлениями скольжения в каждой плоскости, 12 плоскостей (112) и 24 плоскости (123) с одним направлением скольжения в каждой. Из-за наличия 48 систем скольжения ОЦК-металлы потенциально должны проявлять высокую пластичность. Это и на самом деле так, если они являются чистыми по примесям внедрения или обрабатываются при высоких температурах. При низких температурах и высоких скоростях деформации скольжение ограничивается только плоскостями (110) .

В металлах с ГЦК-решеткой скольжение происходит по плоскостям октаэдра (111) в направлении $[110]$; так как таких плоскостей в ГЦК-решетке 3, а направлений 4, то общее число возможных систем скольжения 12 [56].

В гексагональных металлах скольжение возможно по трем плоскостям: базиса, призмы и пирамиды. При комнатной температуре у гексагональных металлов группы II скольжение идет по плоскости базиса (0001) . В этой плоскости имеются три плотноупакованных направления (ребра призмы) и, следовательно, действуют три системы скольжения. Плоскость призмы содержит одно плотноупакованное направление, но таких плоскостей три, значит, есть еще три дополнительные системы скольжения. То же относится и к плоскости пирамиды (шесть плоскостей, одно направление, шесть систем скольжения). У гексагональных металлов сильно развита также способность к двойникованию по плотноупакованным плоскостям. Пластичность металлов с гексагональной плотноупакованной решеткой определяется числом вовлекаемых в деформацию систем скольжения и двойникования. В многочисленных работах последних лет показано, что при деформации монокристаллов с гексагональной решеткой наряду со скольжением по плоскости базиса большую роль играют и другие кристаллографические системы. При деформации монокристаллов магния при температуре выше 498°K скольжение может происходить по плоскости пирамиды по системе $(10\bar{1}1)$ $[11\bar{2}0]$ [4]. В монокристаллах цинка наряду с двойникованием было обнаружено скольжение по системе $(11\bar{2}2)$ $[11\bar{2}3]$. Гилман [5] при сжатии монокристаллов с гексагональной решеткой (при 20°C) наблюдал скольжение по плоскости $(1\bar{1}22)$. Сжатие проводилось параллельно плоскости базиса. В тугоплавких металлах с гексагональной решеткой скольжение на плоскости базиса не является преобладающим, что связано с меньшей величиной осевого числа (в этом случае плотноупакованными являются плоскости призмы и пирамиды, а не плоскость базиса). В рении, титане, цирконии преобладает скольжение по системе (1010) $[11\bar{2}0]$ [6—8], при этом пластическая деформация, особенно рения, сопровождается очень сильным упрочнением [9]. Скольжение по указанной кристаллографической системе наблюдается и для бериллия [10]. Как будет показано в дальнейшем, возможны и другие кристаллографи-

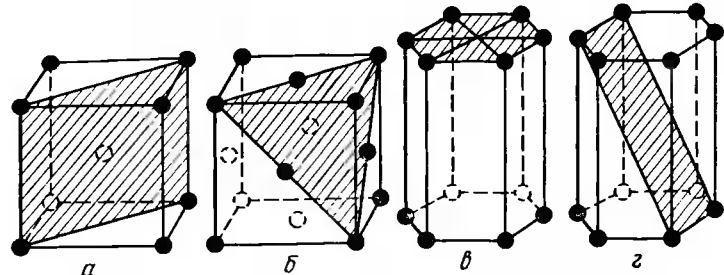


Рис. 113. Кристаллографические плоскости пластической деформации металлов
а — ОЦК; б — ГЦК; в, г — гексагональная (плоскости скольжения и двойникования, соответственно)

ческие системы деформации, особенно при изменении температуры. Это определяется как чистотой металла, так и внешними условиями.

Действующие при пластической деформации кристаллографические системы (рис. 113) определяются кристаллической структурой вещества, уровнем содержания примесей и условиями деформации — температурой, скоростью деформации, схемой напряженного состояния, окружающей средой. Пластическая деформация путем скольжения возникает под действием сил, лежащих в плоскости скольжения, т. е. касательных напряжений; нормальные к этой плоскости напряжения могут или способствовать пластической деформации, или затруднять ее. Скольжение начинается только тогда, когда в плоскости, по которой осуществляется скольжение, достигнута определенная величина скалывающего напряжения [2]. Пока неясно, зависит ли критическое скалывающее напряжение от кристаллографической ориентировки [11]. Величина его невелика и для большинства технически чистых металлов составляет несколько десятых долей одного килограмма на 1 мм². Это объясняется наличием дислокаций, из-за которых в каждый данный момент в процесс скольжения вовлечен только небольшой участок кристалла (группа атомов). Для осуществления скольжения одновременно по всему кристаллу потребуются напряжения в сотни и тысячи раз больше, что и наблюдается на нитевидных кристаллах (усах), характеризующихся совершенной кристаллической структурой. Экспериментально определенный на нитевидных металлических кристаллах предел текучести приближается к теоретической прочности, рассчитанной на основании электростатической теории кристаллической решетки.

Исходя из представлений дислокационной теории, пластическая деформация протекает путем размножения и движения дислокаций, которые взаимодействуют между собой и с примесями [3]. Наиболее важной при пластической деформации ОЦК-металлов является дислокационная реакция

$$\frac{1}{2}a[1\bar{1}1] + \frac{1}{2}a[1\bar{1}\bar{1}] = a[100].$$

Дислокации типа $a[100]$ обычно наблюдаются в сетках.

Зарождение, движение и взаимодействие дислокаций в процессе пластической деформации подробно рассмотрены в работах [3, 12, 13]. Здесь же в качестве справочного материала приведем основные положения дислокационной теории пластичности. В процессе пластической деформации направленное перемещение через кристалл одних дислокаций неразрывно связано с зарождением других. Одним из механизмов зарождения дислокаций при пластической деформации был механизм, предложенный Франком и Ридом [14]. Сущность его заключается в том, что прямолинейная дислокация под действием напряжения начинает

перемещаться, при этом крайние точки ее закреплены и происходит выгибание дислокации. Величина напряжения, необходимого для движения дислокации, обратно пропорциональна радиусу ее кривизны. Когда дислокация приобретает форму полуокружности (этот момент соответствует наименьшему радиусу), сдвигающее напряжение достигает критического значения. Дальнейшее расширение дислокационной петли вдоль плоскости скольжения может происходить при напряжениях меньшей величины. В результате изгиба меняется ориентация дислокаций по отношению к кристаллической решетке и появляются участки, где искажение кристаллической решетки приобретает характер винтовой дислокации, направление перемещения которой перпендикулярно к сдвигающему напряжению. В результате образуется замкнутая дислокационная петля, которая под действием напряжения будет расширяться, и прямолинейный внутренний отрезок под действием напряжения будет вновь выгибаться. Крайние точки выгибающейся дислокационной линии могут быть закреплены примесями, пересекающимися дислокациями и другими дефектами кристаллической решетки. Таким образом, примеси и дефекты кристаллической решетки способствуют образованию источников генерирования дислокаций в процессе пластической деформации. Чем выше уровень содержания примесей и дефектов в исходном кристалле, тем интенсивнее возрастает плотность дислокаций при пластической деформации. Но, с другой стороны, примеси препятствуют движению дислокаций, создавая дислокационные скопления, которые могут быть источниками зарождения трещин, приводящих к хрупкому разрушению.

Концентрация напряжений около дефектов является другой причиной образования дислокаций в металле при его деформации. Величина напряжений вокруг дефектов и примесей может на несколько порядков превышать среднее значение напряжений. Поэтому при наличии флуктуации тепловой энергии в этих местах могут возникать дислокации. Процесс образования дислокационных петель у карбидного включения в железе рассматривается в работе [15]. Чем сложнее форма включения, тем соответственно сложнее распределение напряжений и дислокаций. Образование винтовых и краевых дислокаций, порогов и сверхпорогов вблизи карбидных включений было обнаружено при электронномикроскопическом просвечивании монокристаллической вольфрамовой фольги [16].

Рассматривается также возможность так называемого гомогенного зарождения дислокаций, когда они образуются в области кристалла, свободной от дефектов [15]. Для протекания процесса необходимы очень большие напряжения, метод оценки которых был дан Коттреллом [13].

Это напряжение равно $\tau = \frac{G}{30}$, где G — модуль сдвига при неоднородном напряженном состоянии. Такой уровень может достигаться лишь в локальных объемах.

Новые дислокации возникают также в процессе движения и взаимодействия уже имеющихся дислокаций. Взаимодействие краевых дислокаций противоположного знака, расположенных на двух смежных параллельных плоскостях, может привести к образованию или ряда дислоцированных атомов, или ряда вакансий. Пересечение двух краевых или винтовых дислокаций приводит к образованию порогов, ограничивающих дальнейшее их движение и, следовательно, вызывающих упрочнение. В случае взаимодействия дислокаций, находящихся в трех пересекающихся системах скольжения, образуется неподвижный узел, закрепляющий эти дислокации [12, 15]. Это объясняется тем, что перемещение узла вместе с одной из дислокаций не будет совпадать с направлением возможного перемещения двух других. Такое закрепление может привести

к образованию объемной дислокационной сетки (ячеистой структуры деформации). что, как будет показано, и наблюдается при пластической деформации монокристаллов вольфрама и молибдена.

В специальной литературе рассматривается размножение дислокаций путем многократного поперечного скольжения, с помощью призматических петель, а также при переползании дислокаций.

Пластическое изменение формы и размеров металлических монокристаллов происходит макроскопически, т. е. тонкие слои кристалла смещаются один относительно другого. Разбиение монокристалла на подобные слои наблюдается при всех видах деформации: растяжении, сжатии, изгибе, кручении, срезе. Такого рода скольжение проявляется на шлифах в виде характерной штриховки в одном или нескольких направлениях (линии Чернова — Людерса).

Кратко рассмотрим существующие представления о механизмах пластической деформации металлических монокристаллов. Простейшим механизмом является трансляционное скольжение, которое происходит по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям. При этом отсутствуют такие явления, как изгиб, скручивание плоскостей, образование блоков двойникования, двойное скольжение. В случае металлических монокристаллов трансляционное скольжение наблюдается на начальных стадиях пластической деформации. При трансляционном скольжении сместившиеся атомные слои приходят в положение полного соответствия, т. е. кристаллическая решетка не нарушается, при этом в результате происходящих сдвигов на поверхности деформируемого образца должны возникать выступы в виде ступенек. С увеличением степени пластической деформации трансляционное скольжение преобразуется в сложное. Этот момент соответствует появлению астеризма на лауэграммах. Степень деформации, при которой трансляционное скольжение переходит в сложное, определяется рядом факторов, важнейшим из которых является кристаллографическая ориентировка монокристалла. Предполагается, что изгиб и скручивание плоскостей скольжения при сложном скольжении происходят в результате несимметричной переориентировки [1]. Частный случай сложного скольжения — двойное скольжение, наблюдаемое в металлах с кубической решеткой. В последнее время поперечное скольжение обнаружено и у монокристаллов с гексагональной решеткой [1, 11, 17]. Оно начинается в плоскости, обеспечивающей наименьшую величину касательного напряжения и наиболее благоприятно ориентированной по отношению к действующей силе. Начиная с некоторого момента, соответствующего определенной степени упрочнения, создается возможность скольжения по второй системе плоскостей; в действие попеременно вступают две системы скольжения. Благодаря процессу двойного поперечного скольжения полосы скольжения расширяются. Пересечение плоскостей значительно упрочняет металл и повышает сопротивление пластической деформации. Касательное напряжение, осуществляющее сдвиг при скольжении, в случае пластичных металлов не зависит от величины и знака нормального напряжения, так как скольжение происходит с помощью дислокационного или ориентированного диффузионного механизма [1]. При скольжении винтовые дислокации движутся медленнее краевых. В малопластичных материалах наблюдается жесткое скольжение, при котором атомные слои одновременно смещаются один относительно другого. Отличительной особенностью жесткого, или механического, скольжения является зависимость касательного напряжения от величины и знака нормального напряжения [1].

Линии скольжения охватывают пачку плоскостей скольжения. Вблизи этих линий отмечаются искажения кристаллической решетки, которые увеличиваются по мере развития процесса скольжения; появляются до-

полнительные напряжения (остаточные третьего рода). Так как в процессе пластической деформации происходит выделение тепла, эти напряжения частично релаксируют, являясь одной из причин образования дислокаций, действующих вдоль плоскостей скольжения. Таким образом, области вблизи линий скольжения представляют собой сильно искаженные объемы решетки с большой плотностью дислокаций и других дефектов. В полосах скольжения (особенно при сложном скольжении) могут наблюдаться трещины, что указывает на возможность нарушения целостности при сдвиге путем сложного скольжения [1]. Высказывается также мнение, что на внутренних плоскостях скольжения возникают слои, термодинамически подобные жидкости и обладающие ее подвижностью [18—21]. В этом смысле может быть проведена аналогия между явлениями плавления и пластической деформации.

На сегодняшний день пока нет единой точки зрения на строение вещества в плоскостях скольжения.

Скопление большого числа линий трансляционного скольжения может проявляться в виде полос или пачек скольжения. При деформации до 20% толщина каждой линии или следа скольжения составляет около 0,25 мк [2]. Пачка или полоса скольжения состоит из 4—5 линий с расстоянием того же порядка. В свою очередь, линия скольжения состоит из отдельных субмикроскопических следов шириной 200—250 Å с такими же расстояниями между ними [2]. Высказывается предположение, что скольжение по атомным плоскостям происходит на величину, соизмеряемую с параметром решетки [2]. С возрастанием величины деформации количество линий скольжения резко увеличивается. Полосы скольжения разбивают монокристалл на отдельные разориентированные области, которые в процессе деформации повертываются, стремясь занять определенное положение по отношению к действующим силам. В результате монокристалл получает ориентированную структуру, называемую текстурой. Процесс скольжения сопровождается значительным выделением тепла. Кратковременное повышение температуры в полосах скольжения настолько велико, что, как уже отмечалось, упорядоченное расположение атомов нарушается и становится подобным состоянию расплава.

Одним из механизмов пластической деформации является поворот и дробление блоков субзеренной структуры [22—27]. Эти процессы связаны со скольжением и будут более подробно рассмотрены нами на примере монокристаллов вольфрама и молибдена. В процессе деформации дислокации перемещаются в направлении действующей силы. Но так как элементарная дислокация обладает наименьшей энергией, когда ее вектор Бюргерса параллелен направлению плотнейшей упаковки в решетке, то преимущественными будут именно эти направления [2, 28].

На рис. 114 представлены микроструктуры монокристалла молибдена в различных стадиях деформации прокаткой через ручьи при комнатной температуре [22]. При рассмотрении микрофотографий можно заметить преимущественное расположение фигур травления вдоль двух пересекающихся направлений, расположенных под углом направления прокатки. Очевидно, эти направления являются следами плоскостей скольжения, вдоль которых движутся дислокации в процессе деформации, причем здесь имеются две пересекающиеся системы скольжения, что характерно для решетки объемноцентрированного куба. Смешанное скольжение на молибдене наблюдали также Маддин и Чен [29] при рассмотрении линий скольжения на поверхности растянутых монокристаллов. Протяженность выявляемых участков следов плоскостей скольжения зависит от числа скопившихся дислокаций, т. е. от чистоты монокристаллов и степени их пластической деформации. С увеличением степени деформации положение следов плоскостей скольжения изменяется, они все больше

приближаются к направлению прокатки — в процессе деформации происходит поворот плоскостей скольжения по направлению действующей силы, что очень наглядно видно на микроструктурах.

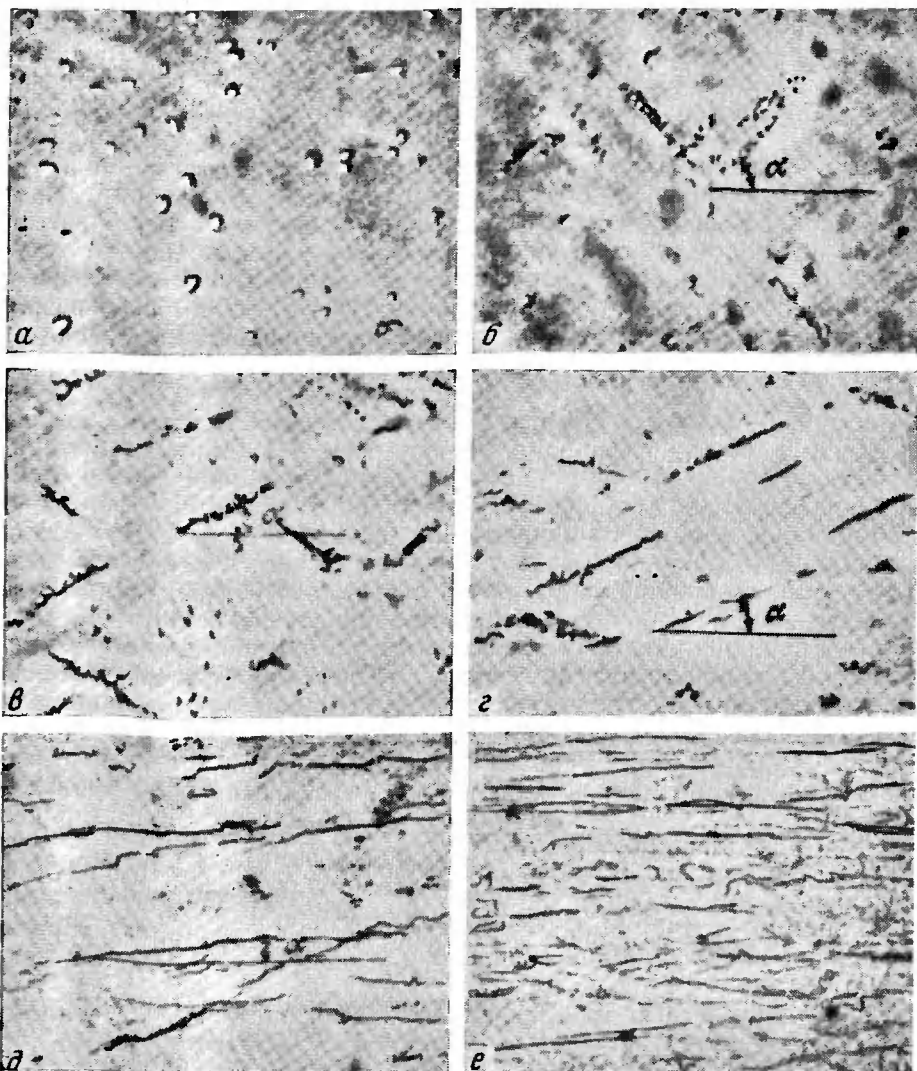
Угол α между направлением прокатки и положением плоскостей скольжения уменьшается с 55 до 10° при увеличении степени деформации по сечению с 30 до 75%. Изменение угла α с увеличением степени деформации можно представить эмпирической формулой

$$\alpha = \frac{1}{K} (c - a),$$

где α — угол между направлением прокатки и положением плоскостей скольжения при данной степени деформации a , C — степень деформации, при которой плоскости скольжения располагаются вдоль направления

Рис. 114. Изменение субструктуры монокристаллов молибдена при деформации ручьежкой прокаткой при комнатной температуре, $\times 200$

a — исходная субструктура монокристалла, ось кристалла [113]; b — деформация на 30%, $\alpha = 55^\circ$; c — на 40%, $\alpha = 40^\circ$; z — на 50%, $\alpha = 30^\circ$; d — на 75%, $\alpha = 10^\circ$; e — 85%, $\alpha = 0^\circ$



прокатки (когда α равно 0); K — эмпирический коэффициент ($град^{-1}$), зависящий от исходной ориентировки монокристалла. В нашем случае формула имеет вид: $\alpha = (85 - a)$ [22]. Таким образом, в процессе деформации молибденовых монокристаллов происходит деление их на разориентированные блоки, границы которых располагаются в действующих плоскостях скольжения. С увеличением степени деформации блоки поворачиваются в направлении действующей силы, разориентировка блоков увеличивается, что в конце концов приводит к образованию волокнистой структуры (текстуры) при большой степени деформации (более 80%).

На рис. 115, по нашим данным, представлены микроструктуры монокристалла вольфрама, деформированного прокаткой через ручки с различными степенями обжатия. В отличие от монокристаллов молибдена вольфрамовые монокристаллы допускали большие обжатия (более 20%) только при условии их подогрева до 500° С. В тонких сечениях (диаметр менее 0,1 мм) протяжка полученных прутков осуществлялась при комнатной температуре. При рассмотрении микроструктур монокристаллов вольфрама, подвергнутых деформации с небольшим обжатием (6—10%), видны ямки травления в местах выхода дислокаций на линии скольжения (см. рис. 115). При дальнейшей деформации происходит образование текстуры. После деформации более чем на 90% образцы приобретают текстуру с малым угловым разбросом.

Следующим механизмом, играющим наряду со скольжением существенную роль в пластической деформации кристаллических веществ, является двойникование. Двойники деформации легко возникают в гексагональных металлах, а при низких температурах и больших скоростях деформации — и в металлах с ОЦК-решеткой. В ГЦК-металлах они не обнаружены и появляются только при последующем нагреве — отжиге [2]. Двойники отжига наблюдаются в структуре ГЦК-металлов в виде полос, пересекающих зерна. Двойникование идет по плоскости (111). Деформация таким способом осуществляется при таком перемещении

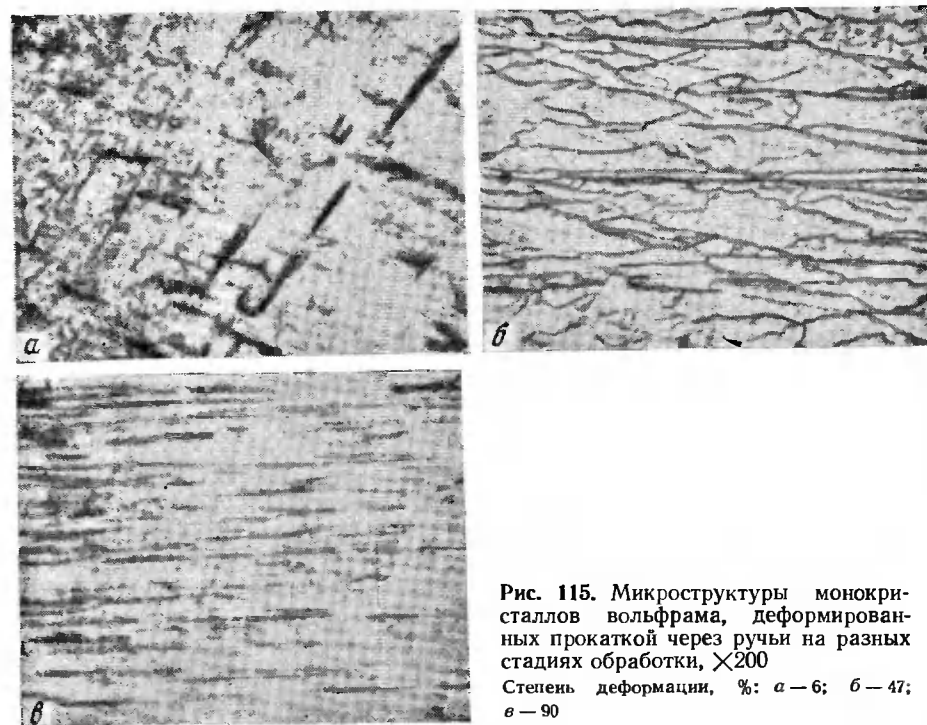


Рис. 115. Микроструктуры монокристаллов вольфрама, деформированных прокаткой через ручки на разных стадиях обработки, $\times 200$
Степень деформации, %: a — 6; b — 47; c — 90

атомов в кристалле, в результате которого они занимают новые позиции, являющиеся зеркальным отражением по отношению к плоскости двойникования [17]. При двойниковании слышен характерный треск, свидетельствующий о скачкообразной деформации [2, 17]. Двойникование, как и скольжение, вызывает макроскопическую остаточную деформацию. Но в кристаллах под действием механических напряжений возможна перестройка кристаллической решетки и без изменения формы образца. Благодаря такой переориентации решетки меняются упругие постоянные деформированного образца. Отмечается еще третий вид двойникования — без изменения формы и упругих постоянных (двойники инверсии). Механизмы двойникования подробно рассмотрены в монографии М. В. Классен-Неклюдовой [17].

По-видимому, частным случаем двойникования является механическое пластинкование [1]. В результате деформации кристалла образуются пластинки, ориентированные иначе, чем кристалл. Однако в отличие от двойникования в данном случае наблюдается несимметричная переориентировка решетки. Переориентировка образца, связанная с появлением пластин, приводит к более благоприятному расположению систем скольжения. В результате в пластинах наблюдаются следы скольжения.

Процесс пластической деформации сопровождается явлением упрочнения, которое заключается в том, что с увеличением степени деформации увеличивается сопротивление деформированию, в частности происходит повышение предела текучести. Для монокристаллов это сопротивление может увеличиться в несколько десятков раз. Интенсивность упрочнения монокристалла оценивается по величине [1]

$$U = \frac{\tau_{к.кр} - \tau_{н.кр}}{a},$$

где U — интенсивность упрочнения (коэффициент упрочнения); $\tau_{н.кр}$ — начальное критическое касательное напряжение; $\tau_{к.кр}$ — конечное (при разрыве) критическое касательное напряжение; a — кристаллографический сдвиг, полученный при растяжении монокристалла. Упрочнение может оцениваться и по увеличению твердости. Физическая сущность этого процесса заключается в искажении кристаллической решетки, измельчении и разориентировке блочной структуры, увеличении плотности дислокаций и торможении их движения под действием приложенных напряжений, вследствие взаимодействия между собой и с примесями внедрения.

Как мы уже отмечали, особенности процесса пластической деформации определяются такими факторами, как содержание примесей, схема напряженного состояния, температура и др. Рассмотрим влияние различных факторов на особенности изменения тонкой структуры и свойств металлических монокристаллов в процессе их пластической деформации.

Примеси внедрения, как известно, вносят значительные искажения в кристаллическую решетку металла и повышают критическое напряжение сдвига (τ_0). Так, для никеля чистотой 99,90% τ_0 равно 1040 Г/мм², а при 99,98% — 330—750 Г/мм² [11]. При загрязнении меди кислородом критическое напряжение сдвига при температуре 20°С повышается со 100 до 200—300 Г/мм² [11]. Величина критического скалывающего напряжения для монокристаллов титана особенно зависит от содержания кислорода и азота.

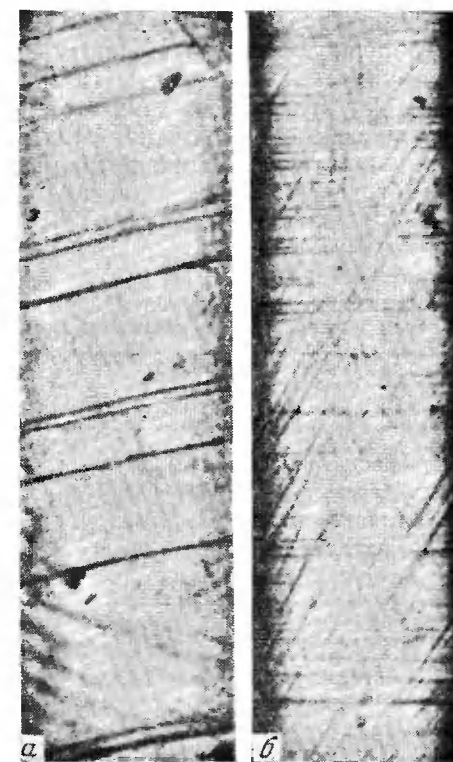
Как известно, скольжение может осуществляться по нескольким кристаллографическим системам; при этом начинается оно с какой-то одной наиболее благоприятной системы. Повышая критическое напряжение сдвига, примеси могут «заклинивать» благоприятные для скольже-

ния плоскости, что вызывает скольжение по другим системам. Активизация дополнительных кристаллографических систем скольжения или двойникования вызывает значительное возрастание сопротивления деформации и упрочнение металла. Заклинивание примесями плоскостей скольжения можно проиллюстрировать на примере рения. Деформация монокристаллов рения в зависимости от исходной ориентировки происходит путем типичных для гексагональной решетки скольжений (рис. 116) по плоскостям базиса (0001) и призмы (1010) в направлении [1120], а также путем двойникования по системе (0001) [1120]. По данным Рабсты [6], повышение содержания кислорода более 0,001% уже при деформации на 2% вызывает заклинивание обычных плоскостей скольжения типа (1010) и появление дополнительной системы скольжения (0001) [1120], требующей более высоких напряжений. Заклинивание плоскостей скольжения приводит к повышению сопротивления деформации и снижению пластичности материала. Аналогичное влияние кислорода наблюдалось при деформации монокристаллов титана [30]. По-видимому, одной из причин изменения механизма пластической деформации рения и титана с увеличением содержания кислорода является изменение размеров кристаллической решетки при внедрении атомов кислорода. Рентгеноструктурный анализ показал, что растворение кислорода в рении вызывает анизотропное искажение кристаллической решетки вдоль оси c при неизменном параметре решетки a (отношение c/a увеличивается от 1,615 до 1,633). В силу этого наиболее благоприятными для пластической деформации становятся уже другие плоскости в кристаллической решетке (с минимальными межатомными расстояниями).

Искажения, вносимые примесями внедрения в кристаллическую решетку металла, и связанное с этим влияние содержания примесей на механизм пластической деформации несомненно сказываются на особенностях изменения структуры монокристаллов в результате деформации.

Рентгеновским методом было изучено влияние примесей на характер искажения кристаллической структуры после деформации монокристаллов молибдена и рения [31, 32]. Для оценки искажения был использован эффект расширения рентгеновских интерференционных максимумов металлов при деформации, объясняемый измельчением областей когерентного рассеяния и наличием остаточной микродеформации ($\Delta a/a$). Для сравнения исследования проводились на монокристаллах и поликристаллических материалах разной степени чистоты. Интерференционные спектры были получены от фильтрованного $K\alpha_1$, α_2 -излучения путем автоматической регистрации на спектро-

Рис. 116. Следы скольжения на поверхности монокристаллов рения после растяжения
 a — действующая плоскость (1010), $\times 250$;
 b — действующая плоскость (0001), $\times 70$



метре УРС-50И. Были вычислены размеры областей когерентного рассеяния D и относительная микродеформация $\Delta a/a$. Исследования показали, что из-за незначительной пластической деформации размер областей когерентного рассеяния и микродеформация для молибдена и рения технической чистоты значительно больше, чем у монокристаллов этих металлов. Дислокации образуют границы блоков и вызывают внутренние напряжения в решетке. Таким образом, плотность дислокаций может быть определена по размерам блоков и величине микродеформации. Было показано, что чем ниже чистота и пластичность молибдена, тем большее число дислокаций находится в скоплениях. В деформированном монокристаллическом образце молибдена наблюдается большая плотность дислокаций по сравнению с молибденом и рением технической чистоты, что обусловлено большей пластической деформацией, происходящей до разрушения. Чем выше чистота и пластичность молибдена, тем меньше размер областей когерентного рассеяния и микродеформация. Установлено, что размер областей когерентного рассеяния технического молибдена приблизительно в 3 раза больше, чем монокристаллического, а микродеформация больше в 1,5 раза. Распределение дислокаций в чистом монокристаллическом молибдене оказалось беспорядочным, а в техническом — в скоплениях. Такой характер распределения дислокаций связан с высокой пластичностью монокристаллов молибдена. Большое количество примесей внедрения в техническом молибдене препятствует движению дислокаций, в результате чего возникают большие скопления дислокаций, что сопровождается концентрацией напряжений. Последние способствуют разрушению металла при малых степенях пластической деформации.

В работе [31] показано, что, как и в случае металлов с ОЦК-решеткой (вольфрам, молибден, ниобий и др.), чистота гексагонального рения в значительной степени определяет величину искажений кристаллической структуры после деформации. Увеличение содержания примесей в рении (в частности, кислорода) вызывает при деформации меньшую степень раздробления кристаллической структуры и более значительное накопление остаточных напряжений. Размеры областей когерентного рассеяния после деформации монокристаллического рения малы и составляют всего $3,3 \cdot 10^{-6}$ см, что сравнимо с величиной D для монокристаллического молибдена. Микродеформация решетки рения технической чистоты примерно в 1,5 раза выше, чем монокристаллического. В табл. 29 приведены величины D и $\Delta a/a$ для молибдена в направлении [110] и рения в направлении [002] с разным содержанием кислорода.

Таблица 29

Области когерентного рассеяния D и относительная микродеформация $\Delta a/a$ для молибдена и рения с различным содержанием кислорода

Металл	O ₂ , вес. %	$D \cdot 10^6$, см	$\Delta a/a$, 10 ³
Поликристаллический молибден вакуумной плавки	0,023	7,8	3,8
То же, раскисленный лантаном	0,002	4,7	3,6
Монокристаллический молибден	<0,001	2,5	2,6
Поликристаллический рений вакуумной плавки	0,020	—	6,4
Монокристаллический рений	<0,001	3,3	4,5

Проведенный нами металлографический анализ структуры деформированных монокристаллов вольфрама и молибдена показал значительное возрастание дислокационных скоплений на примесях (в световом микроскопе наблюдали скопления фигур травления) с увеличени-

ем содержания углерода. Кислород действует на механические и электрические свойства рения примерно в 100 раз сильнее, чем металлические примеси [34]. Таким образом, примеси внедрения в вольфраме, молибдене, рении и других тугоплавких металлах затрудняют скольжение вследствие искажения кристаллической решетки и приводят к возникновению в структуре дислокационных скоплений на примесях, являющихся источниками зарождения трещин. Последним обстоятельством и объясняется разрушение тугоплавких металлов с повышенным содержанием примесей при их деформации.

В случае поликристаллического материала трещины зарождаются по границам зерен — в местах скопления неметаллических включений. Пограничные неметаллические включения значительно облегчают возникновение трещин при межзеренном механизме деформации и затрудняют восстановление нарушенных между зернами связей.

Влияние элементов замещения на механизм пластической деформации металлических монокристаллов изучено пока слабо. По-видимому, влияние легирования на пластическую деформацию монокристаллов металлов может быть связано с изменением сил межатомной связи и искажениями кристаллической решетки растворителя, обусловленными разницей атомных диаметров растворителя и легирующей добавки.

Имеющиеся в литературе сведения о влиянии элементов замещения на критическое скалывающее напряжение относятся, как правило, к области разбавленных твердых растворов. В основном эти данные были получены на монокристаллах меди [11, 33]. С увеличением содержания легирующего элемента в пределах 1—2 ат. % критическое скалывающее напряжение меняется почти линейно [33]. Эта зависимость определяется уравнением

$$\frac{d\tau_0}{dc} = K\theta^n,$$

где τ_0 — критическое напряжение сдвига; c — атомная концентрация; K — постоянная; $n \approx 2$ (экспериментальные данные для твердых растворов меди);

$$\theta = \frac{1}{a} \frac{da}{dc},$$

здесь a — параметр решетки. В случае растворимой добавки атомы тем больше увеличивают критическое скалывающее напряжение, чем больше они отличаются от атомов металла-растворителя и чем, следовательно, больше искажают его решетку [2]. При больших концентрациях легирующих добавок линейная зависимость нарушается. Например, она не соблюдается в твердых растворах систем золото — серебро [28], медь — цинк [33]. По-видимому, это связано с тем, что упрочнение сплава при легировании определяется не только степенью искажения кристаллической решетки, но и увеличением межатомной связи в твердых растворах (возможно, увеличением доли ковалентной составляющей). Элементы замещения, так же как и примеси внедрения, вносят дополнительные искажения в кристаллическую решетку и затрудняют процесс пластической деформации. Однако они вносят значительно меньшие искажения в кристаллическую решетку, чем примеси внедрения, и поэтому в меньшей степени влияют на указанные процессы. В состоянии высокой чистоты по примесям внедрения металлические твердые растворы проявляют высокую пластичность. Но вместе с тем элементы замещения могут значительно повысить сопротивление деформации вследствие резкого увеличения сил межатомной связи. Сопротивление некоторых сплавов деформации может возрасти в десятки раз. Примером сочетания пластичности с высоким сопротивлением деформации могут быть

монокристаллы сплавов молибден — ниобий, молибден — рений, вольфрам — рений, полученные зонной вакуумной рафинировкой при нагреве электронным пучком.

Своеобразное влияние на механизм деформации ОЦК-металлов оказывает рений [32, 46]. Для оценки искажений структуры был использован эффект расширения рентгеновских интерференционных максимумов. Были определены области когерентного рассеяния и величина остаточной микродеформации монокристаллов молибдена и сплава молибден + 35 ат. % рения после пластической деформации. Оказалось, что этот сплав имеет большие области когерентного рассеяния, что связано с особенностями механизма пластической деформации и проявлением двойникования [46]. Двойники в рении и сплавах вольфрама и молибдена с рением предсказаны и обнаружены Е. М. Савицким [52]. Было показано, что легирование рением повышает температуру двойникования вольфрама и молибдена с азотной температуры до комнатной [9, 46, 52]. Особенно легко двойники деформации образуются в сплавах, близких к пределу насыщения твердого раствора (47—50 вес. % рения) по плоскости (112) в направлении [111] [46]. В данном случае это связано с изменением электронной структуры молибдена при его легировании рением.

Дислокационная теория рассматривает микродвойник как дефект упаковки [42]. Чем ниже энергия образования дефектов упаковки, тем больше склонность металла или сплава к двойникованию. В свою очередь энергия образования дефектов упаковки определяется электронным строением металла и изменяется по периодам периодической системы обратно пропорционально температурному коэффициенту электронной теплоемкости (β), связанному с плотностью состояний на поверхности Ферми следующим уравнением [42]:

$$\beta = \frac{2}{3} [k^2 \pi^2 N(E_F)],$$

где k — постоянная Больцмана; N — плотность состояний; E_F — энергия Ферми.

Хром, молибден, вольфрам имеют низкую плотность состояний на поверхности Ферми и соответственно характеризуются высокой энергией образования дефектов упаковки. Поэтому двойники при деформации этих металлов наблюдаются только в области низких температур или при высоких скоростях нагружения. Легирование рением вызывает заполнение зон Бриллюэна хрома, молибдена, вольфрама и увеличение плотности состояний на поверхности Ферми, что снижает энергию образования дефектов упаковки и значительно облегчает процесс двойникования. Электронномикроскопические исследования подтверждают увеличение количества дефектов упаковки в сплавах молибдена с рением по сравнению с исходным молибденом [43, 44].

Согласно ряду работ [44—47], двойникование в ОЦК-металлах происходит по кристаллографической системе $\{112\} \langle 111 \rangle$; допускается также возможность двойникования и по плоскостям $\{310\}$ [17].

Металлографический анализ плоскости шлифа (100) показал, что вид двойниковых прослоек существенно зависит от величины и скорости приложения нагрузки [53]. Исследовались монокристаллы сплава молибден — 47 вес. % рения, в которых двойниковые прослойки возникали по трем различным причинам: 1) вследствие термических напряжений при резком охлаждении в процессе выращивания монокристаллов; 2) при уколе алмазной пирамидкой твердомера; 3) при резком локальном ударе (в условиях комнатной температуры). Углы между двойниками в плоскости (100) составляли 20, 36, 55, 72 и 92°, что соответствует в равной степени двойникованию по плоскости (112) и (310).

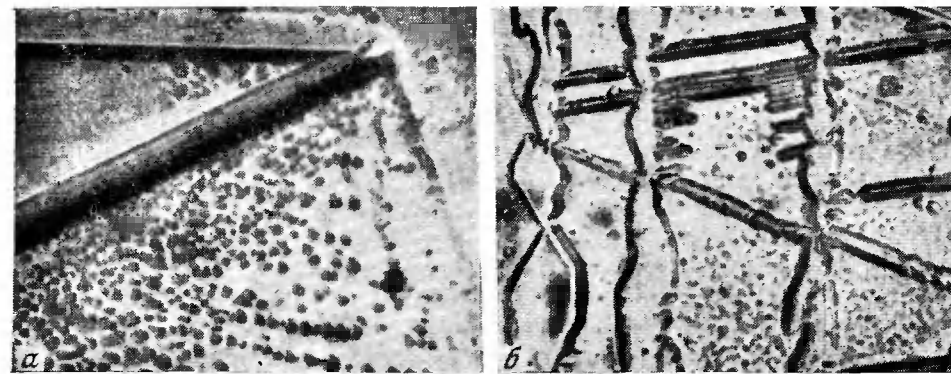


Рис. 117. Вид двойниковых прослоек в монокристаллах сплава молибден + 47 вес. % рения, возникших при охлаждении монокристалла в вакууме, $\times 1000$ (а), и при ударном нагружении с усилием 100 кГ, $\times 500$ (б)

Напряжения, возникающие за счет температурного градиента при выращивании монокристалла зонной плавкой (скорость движения жидкой зоны 2 мм/мин), а также при уколе алмазной пирамидкой (нагрузка 5 кГ), приводили к образованию узких прямолинейных двойниковых прослоек с параллельными границами (рис. 117, а). Ширина таких двойников не превышала 5 мк.

При ударе с нагрузкой 100 кГ наряду с узкими возникли широкие (до 15 мк) прослойки, а также двойники «гребневидной» формы, состоящие из отдельных фрагментов (шириной до 40 мк), соединенных узкими перешейками («зарубками») (рис. 117, б). По-видимому, образование таких зарубок связано со значительными напряжениями, возникающими на границе двойников с матрицей кристалла. Как правило, от зарубок распространяются пачки новых двойников (см. рис. 117, б). Аналогичного вида двойниковые прослойки наблюдались также в структуре монокристалла молибдена после резкого удара в жидком азоте.

Интересно рассмотреть взаимодействие возникающих двойников с дефектами структуры монокристалла. Наличие различного рода дефектов должно повышать сопротивление двойникованию и, следовательно, в известной степени уменьшать величину пластической деформации сплава молибден + 47% вес. рения. Заметное тормозящее действие распространению двойников оказывают границы субзерен. В зависимости от угла разориентировки субзерен и упругой энергии двойника последний может либо остановиться, либо пересечь субграницу.

Как правило, в месте встречи двойника с субграницей вследствие релаксации напряжений возникали пачки линий скольжения в виде дислокационных цепочек (см. рис. 117). При пересечении двойников прослойка, возникшая по другую сторону тормозящей двойниковой полосы, оказывалась смещенной параллельно самой себе. Такой характер взаимодействия двойников наблюдался и в неметаллических кристаллах [17].

Текстуры деформации и рекристаллизации сплава молибден + 35 ат. % рения исследовались в работе [54]. Показано, что текстура деформации проволоки этого сплава представляет собой текстуру [110], которая совпадает с текстурой волочения ОЦК-металлов. Текстура прокатки сплава молибден + 35 ат. % рения описывается как сложная, состоящая из двух главных компонентов — $\{111\}$ [110], $\{112\}$ [110] — и двух слабых — $\{100\}$ [110], $\{111\}$ [112] [54]. От текстуры прокатки исходного молибдена она отличается появлением четкого компонента $\{111\}$

[110] и ослаблением компонента {100} [110], что является следствием различия механизмов деформации молибдена и указанного сплава.

Температура — один из важнейших внешних термодинамических факторов, определяющих физико-химическое состояние вещества [2]. Как отмечает Е. М. Савицкий, пластичность металлов в поли- и монокристаллическом состоянии складывается из двух частей: атермической и термической. Доказательством атермической пластичности, определяемой металлическим характером межатомной связи, является то, что многие металлы, например медь, алюминий, золото, сохраняют свою пластичность вблизи абсолютного нуля. В последние годы это подтверждено для ОЦК-металлов — вольфрама, молибдена, находящихся в высокочистом и монокристаллическом состоянии.

Термическая пластичность связана с ослаблением сил межатомного сцепления, увеличением амплитуды колебания атомов и их диффузионной подвижности при нагревании. Для многофазных сплавов, нагартованных материалов влияние температуры усложняется, так как помимо чисто физического воздействия она влияет на различные физико-химические процессы: растворение и выделение фаз, их коагуляцию, диссоциацию химических соединений, возврат, рекристаллизацию и др.

Температурная зависимость свойств, характеризующих сопротивление материала пластической деформации, определяется уравнением [1, 2]:

$$M_2 = M_1 e^{-\alpha (t_2 - t_1)},$$

где M_2 и M_1 — механические свойства при температурах t_2 и t_1 , соответственно; α — температурный коэффициент свойства. Экспоненциальный закон температурной зависимости сопротивления пластической деформации справедлив при отсутствии в материале физико-химических превращений.

Ослабление межатомной связи и повышение диффузионной подвижности атомов сказываются на уменьшении критического скалывающего напряжения. У монокристаллических металлов с кубической решеткой механические свойства с температурой изменяются монотонно. С ростом температуры все эти металлы становятся еще более пластичными и податливыми при деформации [2]. Пластичность монокристаллических металлов с гексагональной и ромбоэдрической решетками при нагревании резко увеличивается, что связано с действием новых кристаллографических систем скольжения и двойникования. Высокая пластичность гексагональных рений и α -титана связана, как уже отмечалось, с действием дополнительных кристаллографических систем уже при обычных температурах. Для полиморфных металлов характерны скачки в изменении механических свойств с температурой, что связано с появлением новой кристаллической модификации [2]. Наблюдаемые при нагревании некоторых потенциально пластичных металлов и сплавов (медь, латуни) зоны хрупкости связаны с их недостаточной чистотой и присутствием границ зерен, являющихся местами концентрации неметаллических включений [2, 55]. В высокочистых монокристаллах меди и латуни такие зоны отсутствуют [2].

Уменьшение критического сдвигающего напряжения с температурой ведет к увеличению систем скольжения, участвующих в пластической деформации. Возникающие при пересечении плоскостей скольжения напряжения релаксируют при повышенной температуре, и дефекты заживаются благодаря повышенной диффузионной подвижности атомов. Поэтому вовлечение в скольжение дополнительных плоскостей с ростом температуры способствует повышению пластичности и не вызывает заметного упрочнения металла. В то же время при низких температурах и повышенном содержании примесей пересечение систем скольжения и двойникования в процессе деформации способствует сильному упроч-

нению (наклепу). Для магния при температуре выше 200°С после прекращения скольжения по плоскости базиса вступает в действие плоскость пирамиды, что сказывается на повышении пластичности; для алюминия при температуре выше 400°С — плоскости граней куба [2]. Именно в интервале температур 450—550°С для алюминия наблюдается резкое повышение пластичности вследствие одновременного действия двух систем скольжения: плоскостей октаэдра и куба; при 600°С действие октаэдрической системы скольжения прекращается и пластичность снижается [1]. Для металлов с ОЦК-решеткой с ростом температуры последовательно активизируются плоскости (110), (112) и (123) (табл. 30).

Таблица 30

Соотношение между гомологическими температурами и плоскостями скольжения некоторых ОЦК-металлов [45]

Металл, сплав	$T/T_{пл}$	Плоскость скольжения
Вольфрам, молибден, натрий	0,08—0,24	(112)
Молибден, натрий, β -латунь	0,26—0,50	(110)
Натрий, калий	0,80	(123)

На монокристаллах α -железа были установлены при повышенных температурах три активные системы скольжения: $(\bar{1}01) \langle 111 \rangle$, $(312) \langle 111 \rangle$ и $(211) \langle 111 \rangle$.

Температура деформации оказывает существенное влияние на характер полос скольжения. Это, по-видимому, неразрывно связано с числом систем скольжения и двойникования, действующих при данной температуре. С уменьшением температуры полосы скольжения становятся тоньше, так как число действующих систем уменьшается. Например, на монокристаллах алюминия при комнатной температуре полосы скольжения обнаруживались после 80% деформации, а при 78°К — на более поздних стадиях; при 4°К деформация осуществлялась только путем легкого скольжения.

На монокристаллах свинца четко выраженное поперечное скольжение наблюдалось после деформации при комнатной температуре, при температуре ниже комнатной оно отсутствовало.

При низких температурах деформации (температуры жидкого азота и жидкого гелия) монокристаллов ГЦК-металлов (медь, никель, серебро, золото) начинается прерывистое скольжение и двойникование. Физическая сущность первого заключается в том, что на отдельных участках происходит локальная деформация, которая осуществляется путем быстрого возникновения близко расположенных линий сдвига, образующих широкую полосу. При этом выделяется тепло, медленно рассеивающееся из-за низкой теплопроводности металла при температуре 4°К и являющееся как бы активатором для новых локальных деформаций [39].

Как уже отмечалось, в случае гексагональных металлов наряду со скольжением по плоскости базиса могут действовать и другие системы скольжения и двойникования. Это определяется природой металла и особенностями деформации. Авторы работы [10], изучая поведение монокристалла бериллия при сжатии, установили, что при скольжении по плоскости базиса выявляются четкие прямолинейные полосы скольжения с признаками поперечного скольжения. В случае же скольжения по плоскостям $(10\bar{1}0)$ линии приобретают волнистый вид. В обоих случаях

деформация проводилась при комнатной температуре. Условия отличались лишь разной ориентацией кристаллов по отношению к действующей схеме напряжений. Было установлено [10], что при температуре -196°C базисное скольжение проявляется в виде тонких разветвленных волнистых линий. Волнистость линий скольжения может быть объяснена блокообразованием [40]. С повышением температуры полосы приобретают более выраженный кристаллографический характер. Увеличение их ширины и появление поперечного скольжения, как и в случае ГЦК-металлов, соответствуют активизации дополнительных плоскостей скольжения с ростом температуры.

С влиянием температуры на механизм пластической деформации неразрывно связано влияние скорости. Губкин и Савицкий [1, 2, 41] объединяют их в один температурно-скоростной фактор. Увеличение скорости деформации, как и понижение температуры, способствует двойникованию. Последнее особенно проявляется при ударном воздействии сил. По-видимому, с увеличением скорости деформации сопротивление двойникованию растет значительно медленнее, чем сопротивление скольжению. Это связано с тем, что двойникование осуществляется путем гораздо меньшего и более упорядоченного смещения атомов по сравнению со скольжением [1, 17]. Как отмечает Губкин [1], действие большой скорости может быть заменено действием низкой температуры. Двойникование особенно сильно проявляется в металлах с гексагональной решеткой. В них деформация двойникованием (наряду со скольжением) протекает даже при высоких температурах. Двойникование может заметно проявляться и в ОЦК-металлах. Оно наблюдалось в монокристаллах железа в жидком воздухе при статической нагрузке, а также в монокристаллах молибдена и вольфрама при ударном воздействии сил в жидком азоте. В последнем случае происходило разрушение монокристаллов по плоскости скола (100). Надо отметить, что двойникование по сравнению со скольжением несет меньший запас пластичности. При ударном нагружении двойники деформации обнаружены также в ниобии и тантале. При этом их плотность и сопротивление деформации увеличиваются с увеличением давления удара. В значительно меньшей степени двойникование свойственно ГЦК-металлам. Здесь оно может проявляться только при очень низких температурах и высоких скоростях деформации. Обнаружено [11], что при 20°K деформация никеля может осуществляться путем образования двойников.

На механизм пластической деформации металлических монокристаллов наряду с перечисленными факторами (химический состав, температура, скорость), которые в равной мере относятся к поли- и монокристаллам, определенное влияние оказывает кристаллографическая ориентация.

Влияние кристаллографической ориентации на механизм деформации монокристаллов вольфрама и молибдена при волочении и прокатке изучалось в работах [23—26]. Волокнистая структура, образующаяся при волочении металлов, как известно, является простейшим видом текстуры. При волочении металлических монокристаллов все субзерна ориентируются в определенном кристаллографическом направлении, называемом осью текстуры. Для монокристаллов тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой такой осью служит направление [110].

Нами было установлено, что при волочении проволоки из монокристаллов молибдена высокой частоты по примесям внедрения ($0,005\%$ С; $0,001\%$ О; $0,0001\%$ Н; $0,002\%$ N) температура рекристаллизации изменялась в пределах $650\text{—}950^{\circ}$ в зависимости от исходной ориентировки. Наименьшую температуру рекристаллизации (650°) имела проволока, полученная из монокристаллов с ориентацией вдоль оси роста, отвечающая примерно середине стереографического треугольника, максимальную — проволока из монокристаллов с ориентацией [110]. При небольших добав-

ках циркония температура рекристаллизации изменялась в пределах $1200\text{—}1700^{\circ}\text{C}$.

При исследовании молибденовой проволоки, полученной из монокристаллов с различной ориентировкой, оказалось, что она имеет простую текстуру [110], характерную для ОЦК-металлов. Влияние исходной ориентировки монокристалла связывается со степенью рассеяния текстуры. Наименьший разброс наблюдается у проволоки, полученной из монокристаллов с исходной ориентировкой [110]. Разброс текстуры на интерференционном кольце [110] для проволоки диаметром 8 мк , полученной из монокристалла молибдена с ориентировкой оси [110], был около $\pm 10^{\circ}$, для проволоки того же диаметра из монокристалла с ориентировкой [100] — около $\pm 15^{\circ}$. Очевидно, максимум температуры рекристаллизации для проволоки, полученной из монокристаллов с ориентацией [110], совпадающей с ориентацией текстуры волочения ОЦК-металлов, объясняется тем, что в процессе деформации таких монокристаллов поворота плоскостей скольжения почти не происходит. Это дает меньшую степень искажения кристаллической решетки и, следовательно, делает ее более устойчивой к процессу рекристаллизации. Меньшую степень наклепа такой проволоки подтверждают и результаты механических испытаний (табл. 31).

Т а б л и ц а 31

Механические свойства молибденовой проволоки диаметром 80 мк , полученной из монокристаллов

Ориентировка исходного монокристалла	Температура начала рекристаллизации, $^{\circ}\text{C}$	Обработка	Предел прочности, кг/мм^2	Относительное удлинение, %
24° от [100]	1300	Нагартовка Отжиг в вакууме при 1300°C	239 149	1,3 10
[100]	1600	Нагартовка Отжиг в водороде при 1700°C	235 79	1,5 15
[110]	1700	Нагартовка Отжиг в водороде при 1700°C	207 84	1,5 18

Как следует из таблицы, наибольший предел прочности у проволоки, полученной из монокристаллов с ориентацией в центре стереографического треугольника, наименьший — у проволоки, полученной из монокристаллов с ориентацией $\langle 110 \rangle$. Высокие значения предела прочности проволоки, особенно в нагартованном состоянии, объясняются также влиянием масштабного фактора.

Текстуры прокатанных металлов отличаются от волокнистой структуры тем, что в первых фиксируется не только кристаллографическое направление, но и кристаллографическая плоскость, параллельная плоскости прокатки. При прокатке металлов с ОЦК-решеткой направление отвечает кристаллографической ориентировке [110], как и в проволоках; параллельно плоскости прокатки ориентируются плоскости (100).

Рассмотрим влияние кристаллографической ориентации на особенно-сти изменения тонкой структуры и свойств монокристаллов молибдена и вольфрама при прокатке. Объектами исследования являлись образцы в форме параллелепипедов ($4 \times 5 \times 20\text{ мм}$), вырезанные из зонно-рафинированных монокристаллов молибдена.

Было изучено изменение тонкой структуры монокристаллов молибдена двух кристаллографических ориентаций по отношению к системе дей-

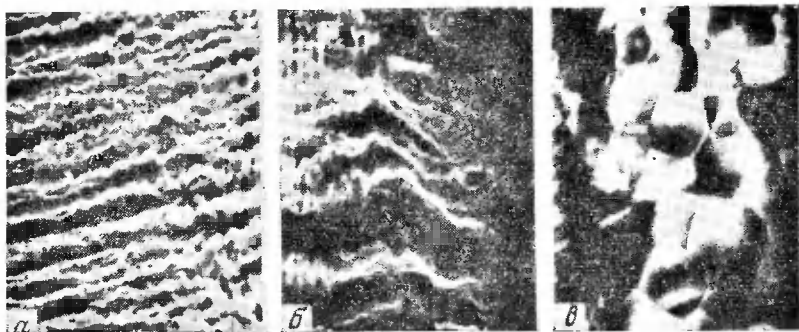


Рис. 118. Субструктура монокристаллов молибдена, возникающая в результате вытягивания и поворота субзерен 1-го порядка в плоскости прокатки при обжатиях 25% (а), 90% (б) и в плоскости, перпендикулярной к направлению прокатки, при обжатии 25% (в). Топограммы отражения (200) для (а) и (б) и (110) для (в), CuK -излучение, $\times 25$

ствующих напряжений: (100) [110] и (111) [110]. Образцы подвергались холодной прокатке с обжатиями 10, 25, 50 и 90%. Тонкая структура прокатанных монокристаллов исследовалась методами металлографического и рентгеновского топографического анализов¹ [48, 49]. Проводилось также измерение микротвердости прокатанных образцов.

Таблица 32

Последовательное изменение угловой разориентировки и величины субзерен, по данным рентгеновских топограмм

Плоскость и направление прокатки	Деформация, %	Поперек прокатки				Вдоль прокатки				Плотность дислокаций, см^{-2}
		размер субзерен, $\mu\text{м}$		разориентация		размер субзерен, $\mu\text{м}$		разориентация		
		I порядок	II порядок	I порядок	II порядок	I порядок	II порядок	I порядок	II порядок	
(100)	10	0,35	0,10	10—20'	2—5'	0,40	0,10	10—15'	2—5'	$2 \cdot 10^7$ 10^8
	25	0,25	0,05	20—40'	10'	0,25	0,05	20—30'	2—5'	
[110]	50	—	—	—	—	0,25	0,05	30—50'	2—5'	$7 \cdot 10^8$ —
	90	0,20	0,05	1—3°	15—30'	0,20	0,05	1—1,5°	10'	
(111)	10	0,30	0,10	20—30'	2—5'	0,30	0,10	15—25'	2—5'	$8 \cdot 10^7$ 10^9
	25	0,20	0,10	1,5—2,5°	2—5'	0,20	0,10	2—3°	2—5'	
[110]	50	0,20	—	2—4°	—	0,20	—	3—6°	—	— —
	90	—	—	5—12°	—	—	—	5—12°	—	

С точки зрения сохранения монокристаллической структуры при прокатке наиболее благоприятной оказалась кристаллографическая система (100) [110], совпадающая с текстурой прокатки ОЦК-металлов. При данной ориентировке монокристаллическая структура не нарушается даже после 90% деформации (рис. 118). В этом случае создаются условия, обеспечивающие минимальные поворот и кручение кристаллографиче-

¹ Рентгеновская топография проводилась на камере типа ДМРК-3 конструкции МИФИ, разработанной А. А. Русаковым, В. Н. Яльцевым.

ских плоскостей скольжения при деформации и, следовательно, минимальные искажения кристаллической решетки. В табл. 31 приведено последовательное изменение угловой разориентировки и величины субзерен, а также средней плотности дислокаций при прокатке монокристаллов молибдена кристаллографической системы (100) [110]. Эти данные получены на основе расчета топограмм. Средняя плотность дислокаций подсчитана по границам субзерен, исходя из представления о преобладании краевых дислокаций с вектором Бюргерса $\vec{b} = \frac{a}{2}$ [111] [49].

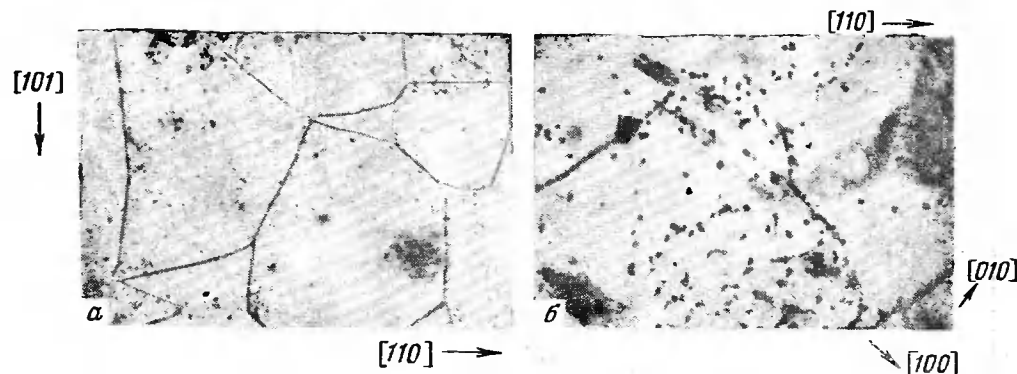
С увеличением степени деформации происходит дробление субзерен, увеличение их угловой разориентировки и средней плотности дислокаций. Установлена анизотропия разориентировки субзерен прокатанных монокристаллов молибдена. Максимум ее наблюдается в плоскости, перпендикулярной к направлению прокатки, минимум — в плоскости прокатки.

Субзерна под действием приложенных напряжений стремятся занять положение, отвечающее минимуму энергии деформации. Этому положению для ОЦК-металлов соответствует текстура прокатки (100) [110]. Поэтому наряду с дроблением и вытягиванием субзерен I порядка вдоль направления прокатки происходит разориентация субзерен кручением вокруг этого направления. На топограммах такому повороту соответствует появление светлых полос, параллельных направлению прокатки. На плоскости прокатки образуется «гофр» из параллельных субзерен I порядка. При больших обжатиях кристалл разбивается на несколько разориентированных лент гофра. Поперечное сечение субзерен, как видно на топограммах, снятых с торцевой поверхности образца, имеет ячеистую форму. С ростом деформации ячеистая структура дробится и размывается. Извилистые границы субзерен в процессе деформации выпрямляются и располагаются соответственно действующим плоскостям скольжения в направлениях [100] и [110] (рис. 119). Одновременно происходит постепенное размытие субграниц, не отвечающих указанным направлениям. Рентгеновский анализ по Лауэ показывает постепенное увеличение внутренних напряжений.

После больших степеней деформации в структуре на плоскости прокатки (100) наблюдается образование цепочек ямок травления в виде «хвостов» (рис. 120). Ямки травления напозают одна на другую, постепенно уменьшаясь к концу хвоста, который, по-видимому, служит местом выхода на поверхность шлифа пучка дислокаций, располагающихся под разными углами к поверхности. Максимальные размеры ямок травления отвечают линии дислокации, располагающейся примерно перпендикулярно к поверхности, с уменьшением угла выхода дислокаций к поверхности

Рис. 119. Спрямление и ориентация субзеренных границ монокристалла молибдена в направлениях [100] и [110], $\times 200$

а — обжатие 25; б — 50%



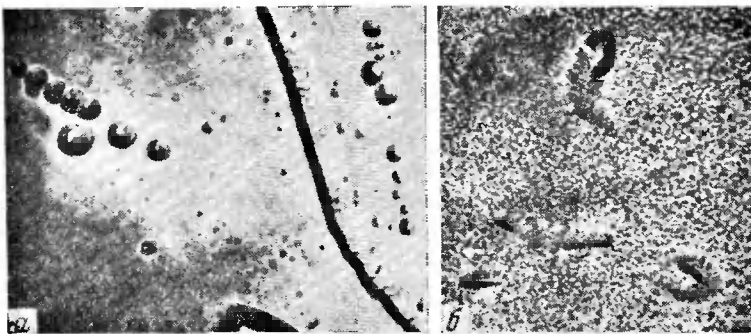


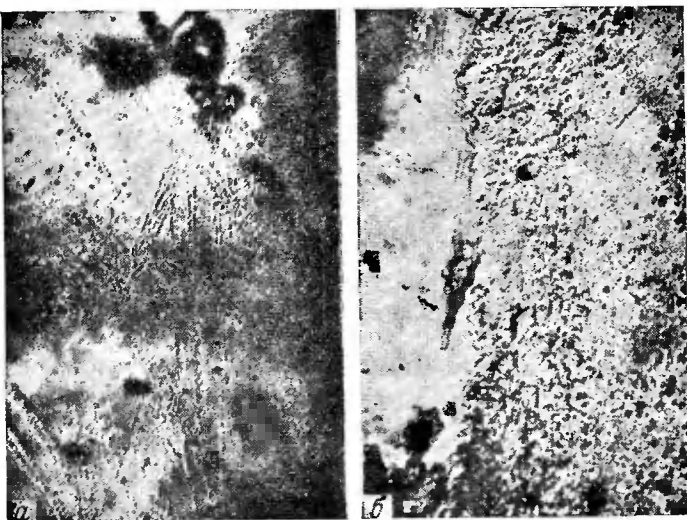
Рис. 120. Образование цепочек, ямок травления в виде «хвостов» и точечного фона при степени обжатия 90%, $\times 1000$

а — исходная структура; б — структура после 90%-ной деформации

размер ямок уменьшается. Образование таких пучков дислокаций, по-видимому, связано с переползанием дислокаций при развороте субзерен. Пластическая деформация монокристаллов молибдена вызывает появление в их структуре своеобразной «сыпи» в виде очень мелких точек, равномерно рассеянных по шлифу (рис. 120). Этот фон усиливался с увеличением степени деформации. По внешнему виду он напоминает структуру облученных металлических кристаллов. Можно предположить, что появление такой сыпи при деформации — результат концентрации точечных дефектов (скоплений вакансий, примесей), как это имеет место при облучении. При прокатке монокристаллов молибдена с ориентировкой (111) [110] рассмотренные структурные изменения происходят значительно быстрее, чем в случае ориентации (100) [110]. Образец с ориентировкой (111) [110] после 90%-ной деформации является типичным поликристаллом. Уже при малых степенях деформации у образцов с такой ориентировкой

Рис. 121. Сложное скольжение и образование поликристалла в результате деформации монокристалла молибдена по системе (111) [110]

а — структура сложного скольжения после 50%-ной деформации; б — образование поликристаллов после 90%-ной деформации



ровкой появляются четкие следы скольжения, число которых увеличивается с ее дальнейшим ростом. При 50% деформации возникает сложное скольжение (рис. 121), увеличивающее степень искажения кристаллической решетки, что и приводит в дальнейшем (90% деформации) к разрушению монокристаллической структуры и образованию поликристалла.

Измерение микротвердости образцов монокристаллического молибдена после прокатки с разными степенями обжатия в общем отражает рассмотренную картину структурных изменений (рис. 122). Твердость образцов, прокатанных с благоприятной для сохранения монокристаллической структуры кристаллографической ориентировки (100) [110] возрас-

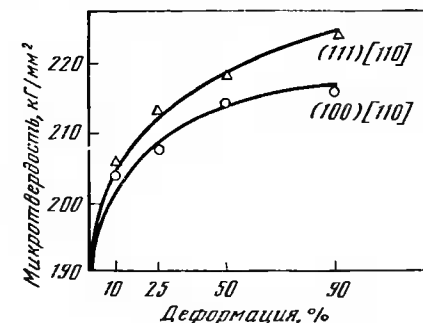


Рис. 122. Зависимость микротвердости от степени пластической деформации при прокатке монокристаллов молибдена в разных направлениях (проявление анизотропии)

тает значительно меньше с увеличением степени пластической деформации, чем образцов с ориентацией (111) [110]. Это свидетельствует о значительно меньшем количестве дефектов, вносимых деформацией в образцы с ориентировкой (100) [110].

Итак, при пластической деформации монокристаллов молибдена наряду с вытягиванием и дроблением субзерен происходит их разворот, в результате которого субзерна занимают положение, отвечающее минимуму энергии деформации. Такой разворот вызывает анизотропию угловой разориентировки субзерен в пространстве, которая достигает 100%.

Упрочнение монокристаллов молибдена, вызванное разориентировкой и дроблением субзерен в процессе пластической деформации, определяется исходной кристаллографической ориентировкой образцов. Для образцов с ориентировкой (100) $\langle 110 \rangle$ упрочнение достигает 25—30%, а для (111) $\langle 110 \rangle$ — 50—60% при 90%-ной деформации.

В зависимости от кристаллографической ориентировки изучалось также изменение тонкой структуры монокристаллов вольфрама [42].

Угловая разориентировка исходного монокристалла вольфрама, определенная металлографически, составляла 4—6', средняя плотность ямок травления не превышала 10^6 — 10^7 см $^{-2}$ (рис. 123, а).

После 10%-ной деформации монокристалла вольфрама, у которого направление [011] совпадало с направлением прокатки, а плоскость (100) — с плоскостью прокатки, обнаруживалось дробление блоков мозаики, увеличение плотности дислокаций до 10^8 см $^{-2}$ (см. рис. 123, б). На эпиграмме наблюдается некоторое размытие рефлексов, что свидетельствует об увеличении разориентировки до 2°. Искажение структуры образцов с плоскостью и направлением прокатки соответственно (110) и $\langle 111 \rangle$ было более сильным при той же степени обжатия (10%). Эпиграмма показывает угловую разориентировку около 3—4°. При этом появляется астеризм, свидетельствующий о некотором повороте вокруг направлений $\overline{112}$ и $\overline{110}$ [42].

При обжатии на 40% кристаллам, прокатанным по системе (100) [011], соответствуют на эпиграмме дуги 10—15° (начало образования дебаевских колец), при этом наблюдается астеризм (см. рис. 123, в). Мик-

роскопический анализ этого образца указывает на появление следов скольжения. Неравномерное распределение их в плоскости шлифа свидетельствует о наличии сильно напряженных областей. Однако можно видеть, что при такой степени деформации сохраняется блочность монокристалла.

Для системы $(100) [\bar{1}11]$ при том же обжатии наблюдаются более сильные изменения в структуре. Дуги дебаевских колец достигают $50-60^\circ$, и астеризм уже не наблюдается.

Рис. 123. Изменение субструктуры монокристалла вольфрама при прокатке по системе $(100) [110]$ после деформации с обжатиями 0 (а), 10 (б), 40 (в), 60 (г), 80% (д) и при прокатке по системе $(111) [11\bar{2}]$ с обжатием 58% (е)

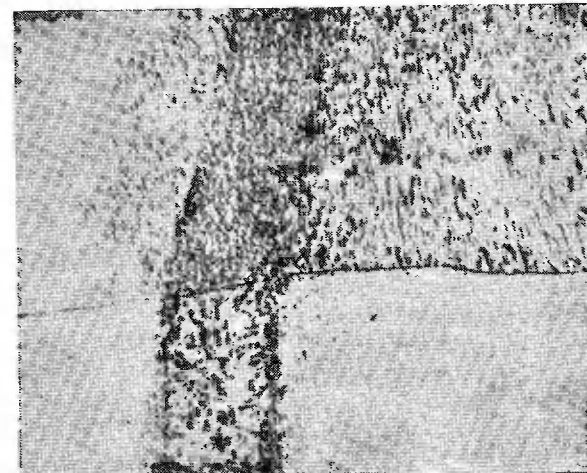
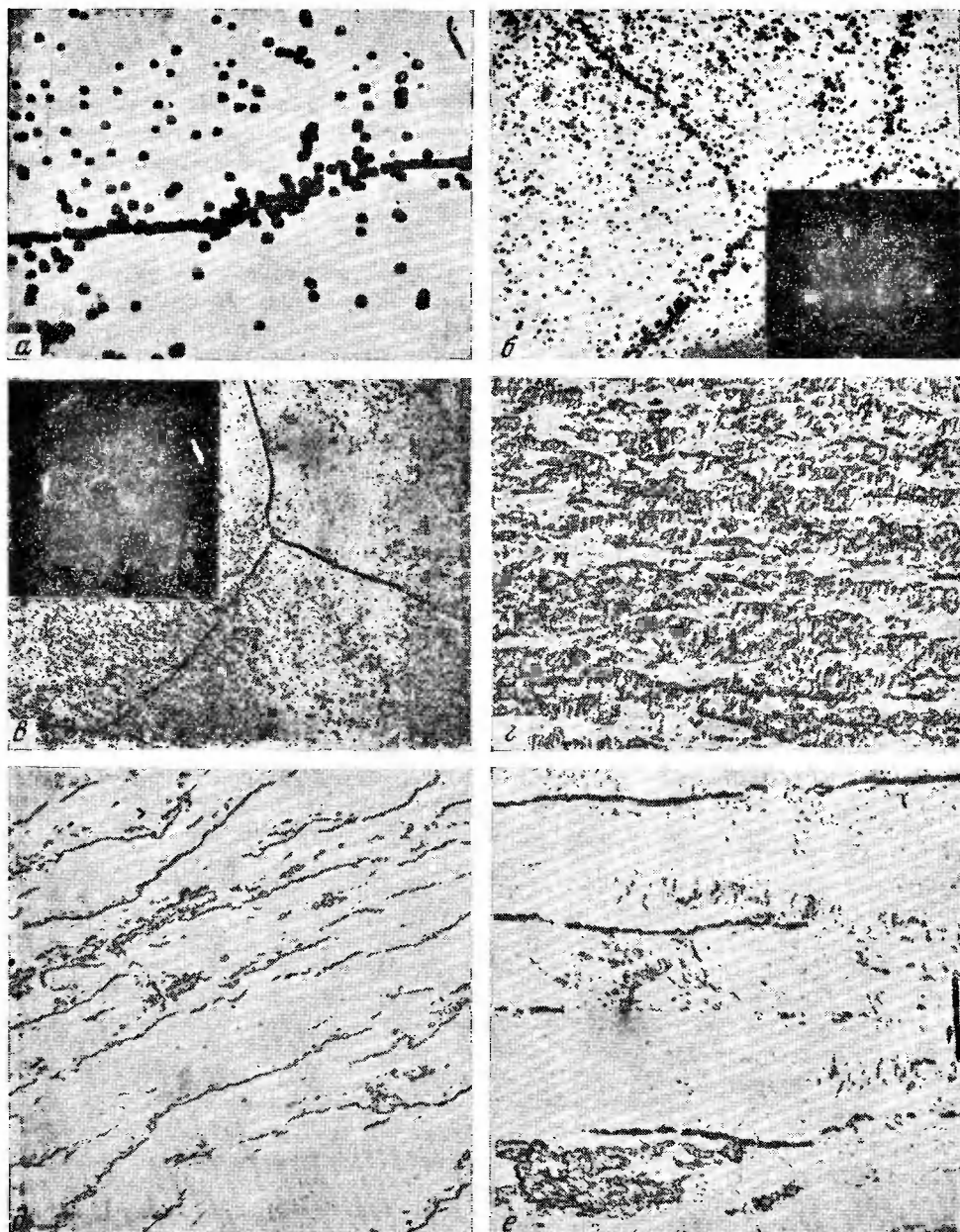


Рис. 124. Процесс «вдавливания» блоков при прокатке монокристаллов вольфрама, $\times 200$

Кристаллы, прокатанные по системам $(\bar{1}10) [110]$, $(111) [11\bar{2}]$, $(011) [100]$, $(110) [\bar{1}12]$ и $(100) [010]$, при обжатии на $40-50\%$ имеют такие же заметные нарушения монокристаллической структуры, как и кристалл $(110) [\bar{1}11]$.

При деформациях от 60 до 85% по системе прокатки $(100) [011]$ наблюдается уже значительное изменение структуры. Линии скольжения собираются в полосы скольжения, которые вытягиваются, приближаясь к направлению прокатки; границ блоков уже нет, а при 80% обжатия полосы скольжения имеют очень грубое строение, свидетельствующее о сильных искажениях в монокристалле (см. рис. 123, д). На эпиграммах образцов, прокатанных по всем изучаемым системам прокатки, при деформации свыше 60% появляются равномерные дебаевские кольца. Образование полос скольжения можно наблюдать на рис. 124. В процессе деформации дислокации, двигаясь, наталкиваются на препятствия; одним из типов препятствий может быть граница блоков со значительной угловой разориентировкой (см. рис. 124). При этом под действием механических напряжений происходит как бы вдавливание одного блока в другой. По мере увеличения степени деформации линии скольжения все более собираются в полосы скольжения, которые вытягиваются вдоль направления прокатки. Процесс образования полос скольжения завершается при различных степенях деформации в зависимости от системы (направления, плоскости) прокатки. Например, для системы $(111) [11\bar{2}]$ грубые полосы скольжения появляются уже при деформации 58% (см. рис. 123, е).

Наиболее благоприятной с точки зрения сохранения монокристаллической структуры для вольфрама, как и для молибдена, оказывается система: $(100) [011]$. По сравнению с другими она допускает большие обжатия, $\sim$ на $20-30\%$ за проход — при сохранении структуры монокристалла (табл. 32). Текстура должна отчетливо проявляться при больших степенях обжатия ($95-98\%$). Чем больше исходная кристаллографическая ориентировка образцов отличается от текстуры волочения или прокатки, тем быстрее происходит нарушение монокристаллической структуры вследствие поворотов и скручиваний кристаллографических плоскостей скольжения. В результате происходит дробление и разориентировка блочной структуры и превращение монокристалла в поликристалл. Величина деформации, при которой происходит нарушение монокристаллической структуры, определяется также содержанием примесей внедрения. При одинаковой кристаллографической ориентировке быстрее нару-

Таблица 33

Влияние исходной кристаллографической ориентации на сохранение монокристаллической структуры при прокатке

Плоскости и направления прокатки	Степень деформации, %	Структура	Плоскости и направления прокатки	Степень деформации, %	Структура
(100) [011]	10	Монокристалл	(011) [100]	40	Текстура с разбросом около 30°
(100) [011]	40	То же	(011) [100]	55	То же
(100) [011]	60	Преимущественная направленность зерен	(011) [100]	77	»
(100) [011]	80	Текстура с разбросом 20°	(110) [110]	65	»
(110) [111]	10	Монокристалл	(110) [100]	78	»
(110) [111]	40	Преимущественная направленность зерен	(111) [112]	58	»
(110) [111]	45	То же	(111) [112]	72	»
(110) [111]	70	Текстура с разбросом около 30°	(110) [112]	63	»
			(110) [112]	81	»
			(100) [010]	50	»
			(100) [010]	78	»
			(100) [010]	75	»

шается монокристалльность у образцов с повышенным содержанием примесей внедрения. При достаточной чистоте монокристаллов тугоплавких металлов и благоприятной кристаллографической ориентировке можно путем прокатки получать полуфабрикаты тонких сечений с монокристаллической структурой.

Таким образом, пластическая деформация ориентированных монокристаллов может быть одним из эффективных путей управления структурой и свойствами металлических материалов.

Кристаллографическое направление [110], отвечающее текстуре волочения ОЦК-металлов, обеспечивает минимальный поворот плоскостей скольжения при деформации и, следовательно, минимальные искажения кристаллической решетки. Проволока, полученная путем волочения монокристаллов молибдена или вольфрама с направлением [110], соответственно характеризуется максимальным сохранением пластичности, минимальным деформационным упрочнением и максимальной температурой рекристаллизации при прочих равных условиях (степень деформации, химический состав и др.).

При прокатке монокристаллов вольфрама и молибдена наряду с вытягиванием и дроблением субзерен происходит их разворот, «корректирующий» ориентировку субзерен по отношению к текстуре прокатки. Такая корректировка приводит к анизотропии угловой разориентировки субзерен в пространстве (относительно направления прокатки), которая в свою очередь должна усиливать анизотропию механических свойств монокристаллов.

Кристаллографическая ориентировка (100) [110], отвечающая текстуре прокатки ОЦК-металлов, может обеспечивать сохранение монокристаллической структуры вплоть до 90% деформации. Прокатываемые монокристаллические образцы с ориентировкой (100) [110] характеризуются наибольшей пластичностью и минимальным деформационным упрочнением.

Резюмируя результаты исследования пластической деформации металлических монокристаллов, отметим следующее.

Пластическая деформация металлических монокристаллов, заключающаяся в необратимом формоизменении образцов, осуществляется либо путем двойникования, либо путем скольжения или тем и другим одновременно. Линии или полосы скольжения разбивают монокристалл на отдельные разориентированные области, которые в процессе пластической деформации стремятся занять определенное положение по отношению к действующей схеме напряженного состояния. В результате образуется текстура. Исследование изменений тонкой структуры показывает, что при пластической деформации происходит постепенный поворот, дробление и вытягивание субзерен, из которых состоит монокристалл. В процессе поворота субзерен возникает анизотропия их угловой разориентировки. Наряду с дроблением блочной структуры и увеличением ее угловой разориентировки по мере увеличения степени деформации возрастает средняя плотность дислокаций. В конечном итоге монокристалл превращается в поликристалл с направленной структурой (текстурой) и высоким уровнем концентрации дефектов (точечных и дислокационных). Эти же процессы наблюдаются и при пластической деформации поликристаллов. Однако в зерне поликристалла они проходят более интенсивно в результате действия соседних зерен. Кроме того, для поликристалла характерен еще один механизм деформации, связанный с наличием межзеренных границ — межзеренная деформация [1, 2]. Она вызывает зарождение микротрещин на границах, залечивание которых затрудняется неметаллическими включениями. Таким образом, наличие границ зерен в материале является фактором, ускоряющим его охрупчивание при пластической деформации. Интенсивность процессов, протекающих при пластической деформации монокристаллов, степень их развития и связанное с этим изменение свойств определяются рядом факторов.

1) уровнем содержания примесей и дефектов, их видом и характером распределения в исходных образцах;

2) температурой и скоростью деформации;

3) кристаллографической ориентировкой монокристаллического образца по отношению к действующей схеме напряженного состояния и видом самой схемы нагружения.

Чем выше уровень содержания примесей в образце, тем быстрее (при меньших степенях деформации) начинается сложное скольжение, раньше нарушается монокристаллическая структура, интенсивнее идет наклеп вследствие действия большего числа пересекающихся систем скольжения и роста концентрации напряжений вокруг примесей и дефектов.

Повышение температуры приводит к ослаблению сил межатомной связи и увеличению диффузионной подвижности атомов, что вызывает залечивание дефектов и увеличение числа действующих систем скольжения. Последнее приводит к увеличению пластичности, так как возникающие при пересечении плоскостей напряжения успевают релаксировать. Надо отметить, что в высокочистых металлах кристаллическим решеткам с большим числом систем скольжения соответствует и более высокая пластичность.

Увеличение скорости деформации, как и понижение температуры, способствует развитию двойникования и торможению скольжения. Способность металла к пластической деформации при этом понижается.

Влияние исходной кристаллографической ориентации на интенсивность протекающих при пластической деформации процессов и сохранение монокристаллической структуры связано с величиной поворота плоскостей кристаллической решетки. Для каждой кристаллической решетки металла характерна определенная текстура. Чем ближе ориен-

тация кристалла к текстуре, тем меньше поворот плоскостей по отношению к приложенным напряжениям и, следовательно, меньше степень искажения кристаллической решетки. Выбрав благоприятную для сохранения монокристаллической структуры ориентировку при данной схеме приложения внешних сил, можно тем самым сохранить свойственную металлам пластичность вплоть до высоких степеней деформации (90% и выше). Кроме того, получение полуфабрикатов (ленты, фольги, проволоки) с монокристаллической структурой значительно повышает стабильность их свойств и формоустойчивость.

Таким образом, задавая определенные условия пластической деформации и, в частности, кристаллографическую ориентировку, можно не только придавать необходимую форму металлу или сплаву, но и эффективно воздействовать на их структуру и свойства.

Наряду с другими параметрами технологического процесса обработки кристаллографическая ориентировка монокристаллов является одним из важнейших факторов, определяющих структуру и свойства деформируемых металлических монокристаллов.

В последнее время большое внимание металлосоведов и технологов привлекает явление сверхпластичности, при котором удлинение достигает 1000% и более, а деформация происходит без наклепа по аморфному типу [57, 58]. Явление сверхпластичности типично для монокристаллов металлов с ГЦК- и ГПУ-решетками, полиморфных металлов при температурах полиморфных переходов, для сплавов в момент фазовых переходов и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Губкин. Пластическая деформация металлов. М., Металлургиздат, 1960, 2.
2. Е. М. Савицкий. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1957.
3. В. Т. Рид. Дислокация в кристаллах. М., Металлургиздат, 1957.
4. E. Schmid, G. Wasserman. Handbuch der physikalische und technische Mechanik, 1931, 4, S. 319.
5. J. J. Gilman. — Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg Engrs, 1956, 206, 998.
6. Е. М. Савицкий, Г. Е. Чуприков. — Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1962, 6, 167.
7. Р. А. Джеффри, Ф. И. Гич, Е. Смит. — Сб. «Проблемы современной металлургии». ИЛ, 1960, № 5, 139.
8. V. Lustman, F. Kerze. The metallurgy of zirconium. McGraw Hill, 1955.
9. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова. Сплавы рения. М., «Наука», 1965.
10. Н. Т. Lee, В. М. Brick. — Trans. Amer. Soc. Metals, 1956, 48, 1003.
11. Р. В. Хонникомб. Влияние температуры и легирующих элементов на деформацию монокристаллов. Изд-во «Металлургия», 1964.
12. Ж. Фридель. Дислокации. Изд-во «Мир», 1967.
13. А. Х. Коттрелл. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., Металлургиздат, 1958.
14. F. C. Frank, W. T. Read. — Phys. Rev., 1950, 79, 722.
15. Д. Халл. Введение в дислокации. М., Атомиздат, 1968.
16. Н. М. Попов, Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Докл. АН СССР, техн. физика, 1965, 162, 64.
17. М. В. Класен-Неклюдова. Механическое двойникование кристаллов. Изд-во АН СССР, 1960.
18. А. В. Степанов, А. В. Донской. — ЖТФ, 1954, 24, 2.
19. F. P. Bowden, P. H. Thomas. — Proc. Roy. Soc., 1954, A223, 1152, 29.
20. W. Späth. Fließen und Kriechen der Metalle. Berlin, 1955.
21. К. А. Осипов. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1960.
22. Е. М. Савицкий, Н. Н. Бокарева. — Докл. АН СССР, 1964, 159, 5, 1137.
23. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, А. С. Грохочинский, Н. Н. Бокарева, Е. В. Оттенберг. — Докл. АН СССР, техн. физика, 1967, 172, 2, 87.
24. E. Rexer. Metall für die Raumfahrt. Metallwerk, Plansee, A. G. Reutte/Tyrol, 1965, S. 394.

25. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, И. В. Мальцева, Н. Н. Раскатов. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 145.
26. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, В. А. Кузьмищев. — Докл. АН СССР, техн. физика, 1971, 200, 5, 1070.
27. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1967.
28. Е. Шмид, В. Боас. Пластичность кристаллов, в особенности металлических. ГОНТИ, 1938.
29. Р. Маддин, И. Н. Чен. Успехи физики металлов. М., Металлургиздат, 1958, 2, 105.
30. A. T. Churchman. — Proc. Roy. Soc., 1954, 226, 1165, 216.
31. Е. М. Савицкий, Г. Е. Чуприков, А. А. Бабарэко. — Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, 1963, 3, 166.
32. Е. М. Савицкий, А. А. Бабарэко, Тао Цзу-цун. — Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, 1964, 1, 176.
33. T. O. Linde. Edwardson. Arkiv Fys., 1954, 8, 51, 511.
34. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, Г. Е. Чуприков. — Журн. неорг. химии, 1962, 7, 9, 2272.
35. Е. М. Савицкий. — Металлы, 1970, 2, 49.
36. D. P. Schadler. — Trans. AIME, 1960, 218, 4, 649.
37. N. P. Allen, B. E. Hopkins, J. E. McLennan. — Proc. Roy. Soc., 1956, A234, 221.
38. J. J. Cox, G. T. Horne, K. F. Mehl. — Trans. Amer. Soc. Metals, 1957, 49, 118.
39. T. S. Nogge, J. J. Koehler. — Appl. Phys., 1957, 28, 53.
40. Р. И. Гарбер, И. А. Гундин, А. И. Ковалев. — ФММ, 1959, 8, 1, 130.
41. С. И. Губкин, Е. М. Савицкий. — Изв. Сектора физико-химического анализа, 1941, 14, 235.
42. Р. Бернер, Г. Кронмюллер. Пластическая деформация монокристаллов. Изд-во «Мир», 1969.
43. K. Ogawa, R. Maddin. — Trans. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, Suppl. I, 81.
44. E. Vatava. — Acta metallurg., 1964, 10, 747.
45. Ч. Баррет. Структура металлов. М.—Л., Металлургиздат, 1948.
46. Е. М. Савицкий, Тао Цзу-цун. — Физика металлов и металловедение, 1962, 14, 1, 148.
47. Ф. Р. Н. Набарро, З. С. Базинский, Д. Б. Холт. — Пластичность чистых монокристаллов. Изд-во «Металлургия», 1967.
48. А. А. Русаков. Рентгенография металлов. — МИФИ, 169, ч. II, 183.
49. А. Тейлор. Рентгеновская металлография. Изд-во «Металлургия», 1965, 410.
50. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1950.
51. Я. Б. Фридман. Механические свойства металлов. М., Металлургиздат, изд. 2, 1952.
52. Е. М. Савицкий. — Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, № 5, 52.
53. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Т. В. Тетюева. Физика и химия обработки материалов, 1971, 12.
54. Е. М. Савицкий, Тао Цзу-цун. — Физика металлов и металловедение, 1961, 12, 6, 879.
55. Е. М. Савицкий, Н. И. Новохатская. — Сб. Рост и несовершенства металлических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1966, 144.
56. Е. М. Савицкий. — Изв. АН СССР, Металлы, 1955, 5, 3.
57. А. А. Бочвар, З. А. Сви́дская. — Изв. АН СССР, ОТН, 1945, 9.
58. А. А. Пресняков. Сверхпластичность металлов и сплавов. М., «Наука», 1969.
59. Сб. «Физико-химия редких металлов». «Наука», 1972.
60. Е. М. Савицкий. Перспективы развития металловедения. «Наука», 1972.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МОНОКРИСТАЛЛОВ

Термическая обработка металлов и сплавов заключается в изменении их структуры, а следовательно, и свойств путем теплового воздействия. Природа происходящих при этом структурных изменений определяется исходным состоянием материала и режимами термического воздействия. До последнего времени этот способ управления структурой и свойствами металлических материалов применялся по отношению к металлам и сплавам в поликристаллическом состоянии.

Термическая обработка наряду с глубокой очисткой от примесей, легированием, пластической деформацией и созданием заданной кристаллографической ориентации может оказывать существенное влияние на изменение тонкой структуры и свойств металлических монокристаллов.

В результате нагрева монокристаллов могут часто происходить явления возврата и полигонизации (при наличии областей с сильно искаженной кристаллической решеткой). Металлические кристаллы, выращенные из жидкой или газовой фазы, несовершенны и содержат определенное количество примесей, точечных дефектов и дислокаций. Их концентрация и равномерность распределения в кристаллах определяются условиями выращивания и содержанием примесей в исходном материале.

При описании тонкой структуры металлических монокристаллов нами уже отмечалось, что монокристаллы металлов представляют собой сложную физико-химическую систему, содержащую различного рода примеси и кристаллические дефекты. В ходе пластической деформации или какого-либо другого внешнего воздействия могут также возникать дополнительные дефекты: дробление мозаичной структуры, увеличение угловой разориентировки блоков, повышение плотности дислокаций и точечных дефектов и др. Дислокации взаимодействуют одна с другой и с примесями, что приводит к упрочнению кристалла.

Отжиг кристаллов уменьшает в них концентрацию точечных дефектов и плотность дислокаций и по крайней мере частично восстанавливает пластичность. Дислокации при этом перестраиваются в стабильные группы, представляющие малоугловые границы блоков [1].

Рассмотрим более подробно существующие представления о характере структурных изменений, происходящих в процессе отжига монокристаллов металлов. Уже при небольшом нагреве начинается процесс возврата электросопротивления (для деформированных монокристаллов молибдена эта температура составляет 150°C) [2]. Уменьшение удельного электросопротивления связано с исчезновением избыточных точечных дефектов, возникших в результате предварительной пластической деформации или облучения монокристалла. Аналогичный процесс при невысоких температурах нагрева наблюдается для всех тугоплавких металлов. В табл. 34 приводятся данные, характеризующие подвижность вакансий в тугоплавких металлах [3—8]. Вакансии могут исчезать в процессе отжига путем рекомбинации с междоузельными атомами, в результате аннигиляции на различных стоках (субграницы, дислокации, поверхности кристалла), а также путем слияния вакансий

и образования более устойчивых дефектов (дивакансии, тривакансии и т. д.). На кривых зависимости электросопротивления от температуры отжига обнаруживается несколько горизонтальных участков, так как процесс возврата идет в несколько стадий. Положение участков определяется скоростью нагрева; по этой зависимости или изотермическим методом [1] можно определить соответствующие энергии активации (U_c). Стадии возврата, протекающие при более высоких температурах, характеризуются и более высокой энергией активации. Например, для монокристаллов меди было установлено четыре стадии. Две первые связаны с исчезновением точечных дефектов: первая стадия (U_1) — с исчезновением междоузельных атомов вследствие рекомбинации с вакансиями, вторая (U_2) — с исчезновением междоузельных атомов, захваченных другими дефектами, или немногочисленных оставшихся вакансий [1]. Кинетика возврата электросопротивления определяется предварительной обработкой монокристаллов и режимами отжига. Возврат электросопротивления при отжиге деформированных или облученных металлов VA и VIA связан не только с уменьшением концентрации точечных дефектов, но и с перераспределением примесей внедрения [9—10]. При этом только первые (низкотемпературные) стадии возврата можно объяснить уменьшением концентрации точечных дефектов, а более высокотемпературные вызваны перераспределением примесей, точнее, захватом внедренных атомов вакансиями и сегрегацией их на дислокациях. Значения энергии активации этих стадий совпадают с величинами энергии активации примесей внедрения. Показано, что уменьшение удельного электросопротивления при отжиге пропорционально содержанию кислорода и азота для ниобия и тантала [10] и углерода — для молибдена и вольфрама [9] (рис. 125).

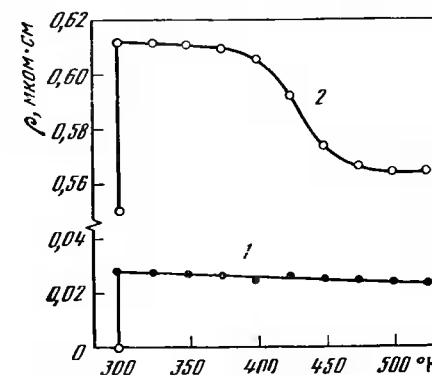


Рис. 125. Влияние содержания кислорода на электросопротивление ниобия при отжиге

1 — 0,005 вес. % O; 2 — 0,195 вес. % O

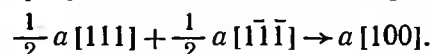
Таблица 34

Эффективная пороговая энергия и электросопротивление пары вакансия—междоузельный атом для различных металлов

Тип кристаллической решетки	Металл	U , эв	ρ , мком $\times$ см/ат. %
ГЦК	Серебро	28	1,4
	Медь	22	1,3
	Никель	24	3,2
	Алюминий	32	3,4
	Золото	35	
ОЦК	Железо	24	12,5
	Молибден	37	4,5
	Вольфрам	35	
ГПУ	Титан	29	42

Важно подчеркнуть, что возврат электросопротивления в результате низкотемпературного отжига не сопровождается разупрочнением кристалла [1]. Это объясняется тем, что точечные дефекты, возникшие в результате облучения или пластической деформации и ответственные за приращение удельного электросопротивления, слишком подвижны и малочисленны [1]. Разупрочнение наблюдается при более высоких температурах, при которых происходит старение, а также изменение дислокационной структуры, заключающееся в аннигиляции и перегруппировке дислокаций в более стабильные конфигурации — малоугловые границы субзерен. Для монокристаллов вольфрама этот процесс начинается уже при температуре 400° С.

В исходных металлических монокристаллах, подвергнутых пластической деформации, дислокации расположены беспорядочно в следах скольжения. Наблюдаются клубковые сплетения дислокаций, образующих стенки ячеек [1, 11]. При отжиге дислокации частично аннигилируют одна с другой, а оставшиеся перераспределяются, образуя стенки дислокаций одного знака. При этом клубковые дислокации образующие стенки ячеек, взаимодействуют с дислокациями внутри ячеек, притягивая их к себе. В результате возникают новые субграницы, разделяющие весьма совершенные, но разориентированные области кристалла. При этом плотность дислокаций внутри субзерен снижается. Образование малоугловых границ в процессе отжига приводит к релаксации дальнедействующих напряжений, связанных с клубковыми сплетениями, и снижению упругой энергии кристалла. Процесс дробления мозаичной структуры при отжиге, связанный с образованием новых малоугловых границ, называется полигонизацией. Он был открыт С. Т. Конобеевским. Полигонизация сопровождается разупрочнением кристалла. Согласно представлениям дислокационной теории, образование малоугловых границ, в которых дислокации расположены на одинаковых расстояниях одна от другой, связано с переползанием дислокаций из своих плоскостей скольжения. В конечном итоге на полигонизацию при отжиге влияет диффузия атомов или точечных дефектов. При отжиге вольфрама в течение 1 час при 900° С наблюдалось образование дислокационной сетки гексагональной формы [2]. Предполагают, что она образуется в результате дислокационной реакции



Хотя малоугловые границы образуются, как правило, путем переползания дислокаций, они могут формироваться и при скольжении [2]. Однако при этом должны соблюдаться определенные геометрические условия в отношении ориентации и характера дислокаций. Полигонизация вследствие переползания дислокаций разделяется на микроскопическую и макроскопическую [1]. В первом случае размеры образующихся блоков имеют порядок 1—10 мк, а относительная разориентировка ячеек находится в пределах 2°. Увеличение времени или температуры отжига может приводить к росту ячеек и увеличению угловой разориентировки. При макроскопической полигонизации кристалл состоит из параллельных пластинок толщиной 10^{-2} — 10^{-3} см, которые проходят через весь кристалл. Субграницы, разделяющие такие пластины, являются субграницами наклона, состоящими из параллельных краевых дислокаций. Такой вид полигонизации встречается, когда предварительная пластическая деформация осуществлялась по одной системе скольжения.

Полигонизационный отжиг приводит также к перераспределению примесей. В процессе отжига возможна сегрегация примесей на дислокациях и субграницах, что повышает критическое напряжение скольжения. Поэтому в материалах технической чистоты полигонизационный

отжиг может вызвать увеличение твердости и прочности и снижение пластичности; в то же время в высококочистых монокристаллах, подвергнутых предварительно пластической деформации или облучению, он приводит к разупрочнению и восстановлению пластичности. При создании определенных режимов деформации и отжига сильного разупрочнения может и не происходить благодаря значительному дроблению блочной структуры и увеличению угловой разориентировки. Рассмотрим изменение тонкой структуры предварительно деформированных монокристаллов молибдена в результате полигонизационного отжига [15].

Деформация монокристаллических образцов молибдена проводилась путем прокатки при комнатной температуре со степенями обжатия 30, 50 и 70%. При этом использовались образцы прямоугольного сечения, вырезанные из монокристаллов молибдена диаметром 16 мм электроно-лучевой зонной плавки, с наиболее благоприятной кристаллографической ориентацией по отношению к данной схеме напряженного состояния (с точки зрения сохранения монокристаллической структуры при деформации). Плоскость прокатки соответствовала кристаллографической плоскости (100), а направление — $\langle 110 \rangle$ [13, 14]. Отжиг проводился ниже температуры рекристаллизации в вакууме 10^{-5} мм рт.ст. и в атмосфере водорода с точкой росы 50° С.

Содержание примесей внедрения в исходных образцах составляло: 0,002% О, около 0,001% N, около 0,0001% Н, 0,01% С.

Исходная структура монокристаллов молибдена состояла из крупных (0,5—1,5 мм) субзерен, вытянутых в направлении роста. Угловая разориентировка составляла 5—15', средняя плотность ямок травления — 10^5 см^{-2} .

Увеличение степени деформации при прокатке приводило к дроблению блочной структуры, появлению полос скольжения, соответствующих плоскостям (110) и (112), увеличению средней плотности дислокаций.

При прокатке с 70%-ным обжатием (два прохода) субзерна вытягивались в направлении прокатки. Наблюдались четко выраженные полосы скольжения. Плотность ямок травления возрастала до 10^9 — 10^{10} см^{-2} . Дуги на эпиграммах достигали 10—15°. Астеризм усиливался. Начиная образовываться поликристаллическая структура.

Образцы, деформированные на 30, 50 и 70%, отжигались при 700, 900 и 1200° С. Структура отожженных образцов исследовалась металлографическим, рентгеновским и топографическим методами.

Для получения рентгеновских топограмм использовалась [15] схема съемки по Бергу—Баррету с характеристическим излучением. Отжиг образцов при 700° С в течение 20 час не привел к заметному изменению микроструктуры. На образцах, деформированных на 30 и 50%, произошло незначительное понижение микротвердости с 210 до 190—195 кг/мм².

На рис. 126 приведены топограммы исходного образца и образцов, отожженных после деформации на 30, 50 и 70% при 900° С в течение 30 час.

Размеры субзерен образца, деформированного перед отжигом на 30%, составляют 0,5—0,7 мм, а угловая разориентировка 20—50'. Внутри крупных субзерен наблюдаются субзерна второго порядка размером 0,05—0,1 мм. Их разориентировка составляет всего 1—2'.

Субзерна образцов, деформированных перед отжигом на 50%, значительно измельчились, а разориентация их увеличилась. Размеры субзерен находятся в пределах 0,2—0,5 мм, разориентировка составляет 40—70'. Размеры и разориентировка субзерен второго порядка примерно такие же, что и первого образца.

Четкой топограммы с образца, деформированного перед отжигом на 70%, получить не удалось, хотя можно сказать, что разориентировка

между субзернами составляла $1,5-2^\circ$. Микроструктура его показывает плотность ямок травления $10^8-10^9 \text{ см}^{-2}$, что на порядок меньше, чем у деформированного образца. Видны сохранившиеся линии скольжения, размеры субзерен $0,2-0,4 \text{ мкм}$. Эпиграмма указывает на сохранение астеризма и напряжений.

В образцах, деформированных на 30 и 50% и отожженных при 900°C в течение 30 час, наблюдается уменьшение плотности ямок травления в пределах отдельных субзерен. На их эпиграммах отмечены также отдельные пятна, состоящие из нескольких четких рефлексов, указывающих на увеличение разориентировки блоков по сравнению с исходным недеформированным образцом.

Повышение температуры отжига для образца, деформированного на 50%, с 900 до 1200°C (время отжига 25 час) привело, как и следовало ожидать, к увеличению разориентировки субзерен и их дальнейшему дроблению. Таким образом, отжиг предварительно деформированных монокристаллических образцов приводил к дроблению блочной структуры и увеличению угловой разориентировки блоков, а также к некоторому снижению плотности дислокаций в объеме блоков.

На рис. 127 показано изменение микротвердости образцов, деформированных на 30, 50 и 70% и отожженных при 900°C , в зависимости от времени отжига. Отжиг в течение 20 час образцов, деформированных на 30, 50 и 70%, приводил к понижению микротвердости с 220 до 182—

183 кг/мм^2 вследствие снятия внутренних напряжений. Дальнейшее увеличение времени отжига не изменяло микротвердость.

Исследовалось также влияние дробности прокатки на полигонизацию монокристаллов молибдена. Для сравнения были взяты образцы, деформированные на 50%, один из которых был, как было указано, деформирован за два прохода, второй — за пять, т. е. деформировался на 10% за каждый проход. Образец при многопроходной деформации удлинялся без уширения. Это указывает на то, что деформация осуществляется

Рис. 127. Изменение микротвердости монокристаллов молибдена, деформированных на 30 (1), 50 (2) и 70 (3) % и отожженных при температуре 900°C , в зависимости от времени отжига

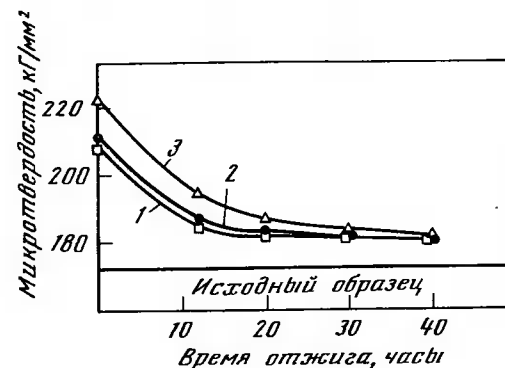
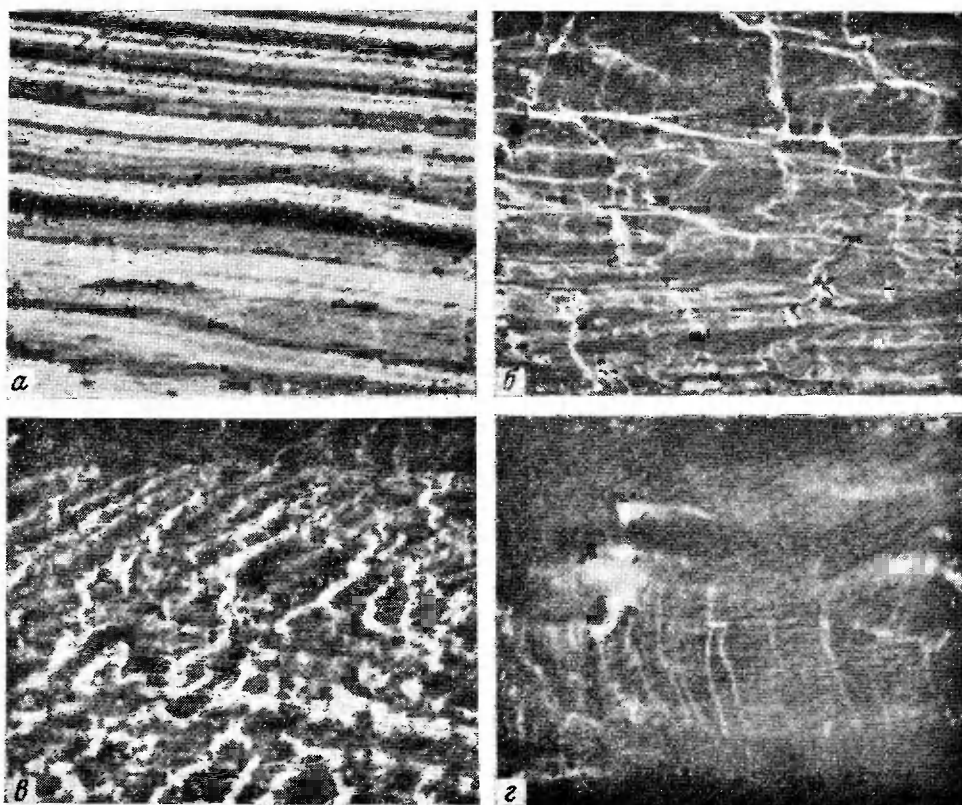


Рис. 126. Топограммы монокристалла молибдена в исходном состоянии и после деформации и последующего отжига при температуре 900°C в течение 30 час: а — исходный монокристалл; б — деформация перед отжигом 30%; в — 50%; г — 70%, $\times 40$



простым скольжением с участием небольшого числа систем скольжения [15]. В первом случае при двухпроходной деформации, когда действует многократная система скольжения, наблюдалось уширение образца. Существенных различий в микроструктурах этих двух образцов после деформации не наблюдалось. Однако эпиграмма, снятая с образца, деформированного за пять проходов, показывала меньший астеризм. Отжиг этого образца при 900°C в течение 30 час привел к образованию мелкоблочной равномерной структуры. Размеры блоков составляли в среднем $0,1 \text{ мкм}$, разориентировка между ними $20-40^\circ$.

Результаты проведенной работы свидетельствуют, что путем подбора определенных режимов прокатки (температура, суммарное обжатие, число проходов и т. д.) и отжига (температура, среда, выдержка) металлических монокристаллов можно получить структуру с заданными размерами блоков и их угловой разориентировки. В известных пределах можно также изменять плотность дислокаций. В связи с этим нами была поставлена задача показать принципиальную возможность сохранения монокристаллической структуры при деформации металлических монокристаллов вплоть до тонких сечений.

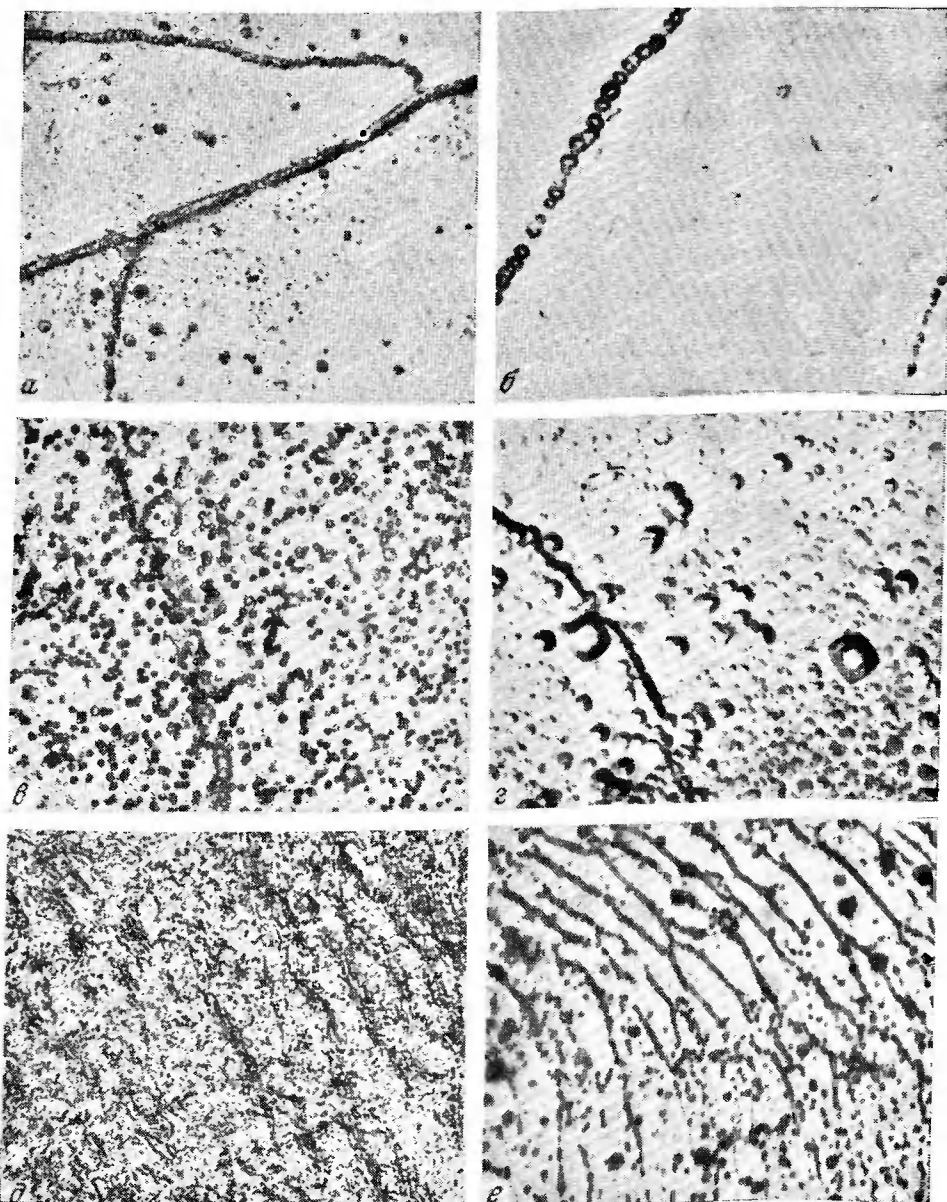
Как было показано, лента, полученная деформацией монокристаллов молибдена, характеризуется более высокой технологической пластичностью [23] и низким газоотделением [36] по сравнению с молибденовой лентой других марок. Однако пластическая деформация и последующий рекристаллизационный отжиг ленты из монокристаллов молибдена приводят к возникновению поликристаллической структуры. Между тем известно, что получение материалов с монокристаллической структурой — один из путей повышения стабильности их свойств и, следовательно, повышения долговечности и надежности работы деталей различных конструкций и приборов, изготовленных из этих материалов [23].

Для получения ленты использовались пластины прямоугольного сечения, вырезанные из монокристаллов молибдена электронно-лучевой зонной плавкой с наиболее благоприятной (с точки зрения сохранения монокристаллической структуры) ориентировкой, соответствующей текстуре прокладки ОЦК-металлов [15]. Плоскость прокатки соответствовала

кристаллографической плоскости (100), а направление — [100]. При такой ориентировке образцов создаются условия, обеспечивающие минимальные поворот и кручение кристаллографических плоскостей скольжения и, следовательно, минимальные искажения кристаллической решетки [15, 23]. Структура монокристаллов молибдена и вольфрама с указанной кристаллографической ориентировкой, как уже отмечалось, сохраняется даже при суммарном обжатии 80—90% [14]. Однако при

Рис. 128. Изменение субструктуры монокристалла молибдена в зависимости от числа циклов обработки (пластическая деформация на 30% и полигонизационный отжиг при 1600°С)

а — исходное состояние; *б* — после 1-го цикла; *в* — после 2-го; *г* — после 3-го; *д* — после 4-го; *е* — после 6-го цикла

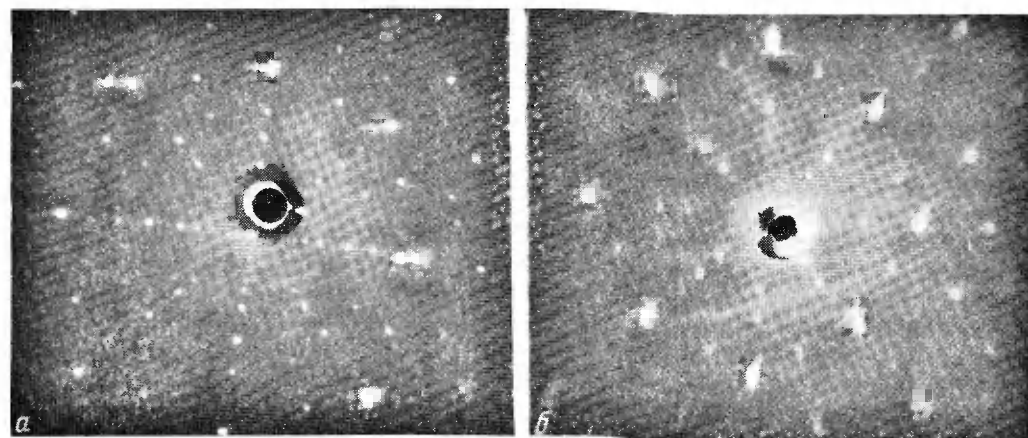


этом возникают большие внутренние напряжения и резко возрастает количество дефектов. Поэтому при получении молибденовой ленты с монокристаллической структурой суммарная степень обжатия не превышала 30%, после чего проводился промежуточный отжиг для снятия внутренних напряжений. Увеличение дробности прокатки, т. е. числа проходов, для достижения суммарного обжатия способствовало лучшему сохранению монокристаллической структуры [15], так как уменьшение величины обжатия за проход обеспечивает более четко выраженное простое скольжение с участием небольшого числа систем скольжения [40].

Полигонизационный отжиг проводился при температуре 1600—1700°С в течение 15—30 мин. Степень снятия напряжений контролировалась измерением микротвердости, которая при выбранном режиме отжига восстанавливалась практически полностью и составляла примерно 180—185 кг/мм². При промежуточных полигонизационных отжигах происходило размытие субграниц и релаксация напряжений в результате образования дислокаций и выстраивания их в стенки (формирование новых субграниц).

Молибденовая лента с монокристаллической структурой получалась в результате многократно повторяющихся циклов пластической деформации и полигонизационного отжига по режиму: прокатка с суммарным обжатием 30% — вакуумный отжиг при 1600—1700°С в течение 15 мин. На рис. 128 показано последовательное изменение структуры монокристаллов молибдена с увеличением количества циклов по указанному режиму. После первого цикла (рис. 128, *б*) появляются наблюдавшиеся уже ранее при пластической деформации монокристаллов молибдена [15] цепочки из ямок травления в виде «хвостов», образовавшихся в процессе деформации и являющихся, по-видимому, местом выхода на поверхность шлифа пучка дислокаций, располагающихся под разными углами к поверхности. Возникает также фон из очень мелких точек, равномерно рассеянных по шлифу, характерных для деформированного молибдена и, вероятно, являющихся скоплением точечных дефектов [40]. В результате второго цикла обработки плотность ямок травления увеличивается; одновременно происходит размытие старых субграниц и возникающих после первого цикла хвостов (рис. 128, *в*). Субграницы размываются в результате переползания дислокаций при отжиге. Образовавшиеся при пластической деформации вакансии ускоряют самодиффузию и, следовательно, процесс переползания дислокаций. Формирова-

Рис. 129. Лауэграммы исходного монокристалла молибдена (*а*) и после многократно повторявшихся циклов пластическая деформация — отжиг (*б*)



ние новых субграниц на этой стадии не наблюдается. После третьего цикла (деформация — отжиг) старые субграницы практически исчезают; средняя плотность дислокаций продолжает увеличиваться, образуются скопления дислокаций (рис. 128, *з*). Последующие четвертый и пятый циклы привели к формированию новых субграниц. Происходит перераспределение примесей и дислокаций в структуре, в результате которого образуются стенки ячеек (рис. 128, *д*). После шестого цикла (деформация 35% и отжиг при 1700°С в течение 30 мин) возникла субструктура, состоящая из четко выраженных мелких вытянутых субзерен — ячеек (рис. 128, *е*) размером несколько микрон. Плотность ямок травления

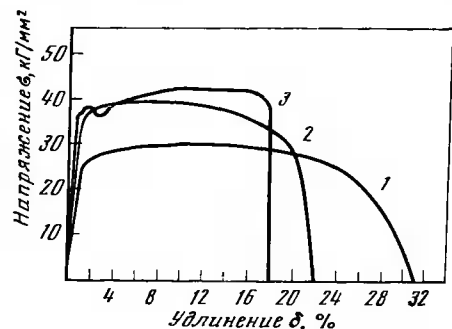


Рис. 130. Механические свойства при растяжении молибденовой ленты с монокристаллической (1), полигонизованной монокристаллической (2) и поликристаллической (3) структурами

внутри ячеек невелика, так как дислокации при отжиге стекаются к стенкам ячеек. Монокристаллическая структура полученной ленты подтверждается также рентгеновским анализом по Лауэ (рис. 129).

Механизм образования ячеистой структуры представляет собой сложную форму полигонизации. В результате данной схемы пластической деформации дислокации движутся по нескольким системам скольжения, и поэтому в дислокационных стенках, возникающих при последующем полигонизационном отжиге, присутствуют дислокации, имеющие различные векторы Бюргерса. В результате дислокационные стенки (новые субграницы) по разному ориентированы по отношению к осям кристалла и могут образовывать отдельные ячейки, а не границы наклона, как в случае простого изгиба [41]. Образование ячеистой структуры на основе дислокационных представлений рассмотрено в работе [42].

Отжиг молибденовой ленты с полигональной монокристаллической структурой при 1900°С в течение нескольких часов не привел к каким-либо структурным изменениям, что указывает на достаточно высокую стабильность полученной структуры.

Итак, многократно повторяющиеся циклы пластической деформации ориентированных монокристаллов и полигонизационного отжига обеспечивают получение молибденовой ленты с монокристаллической полигональной структурой. При этом протекают два параллельных процесса: размытие старых субграниц и формирование новых (образование полигональной ячеистой структуры). На первых стадиях обработки преобладает процесс размытия, а в дальнейшем с увеличением средней плотности дислокаций в основном происходит формирование новой полигональной ячеистой структуры.

Исследование механических свойств молибденовой ленты с монокристаллической полигональной структурой, проведенное нами с Е. В. Оттенбергом показало возрастание прочности на 35% при сохранении высокой пластичности (удлинение $\delta=22\%$; $\Psi=100\%$) по сравнению с исходным монокристаллом (рис. 130). Механизм субструктурного упрочнения ряда металлов и сплавов рассмотрен Л. К. Гордиенко [38].

Сильноразвитая местная пластическая деформация приводит к возникновению ножевидного излома при разрыве, как наблюдается и у исходных монокристаллических образцов. В то же время молибденовая лента с поликристаллической структурой деформировалась при растяжении равномерно и разрушалась хрупко путем отрыва.

Ход кривой растяжения монокристаллической ленты с полигонизованной структурой подобен ходу кривой растяжения исходного монокристаллического образца. Кривая для поликристалла характеризуется наличием зуба текучести, появление которого связано, как известно, с блокировкой пластических сдвигов примесями внедрения. Для высокочистых образцов с монокристаллической структурой зуб текучести на кривой растяжения отсутствует.

Таким образом, создание полигонизованной структуры в монокристаллах молибдена обеспечивает прирост прочности при сохранении достаточно высокой пластичности. Прирост прочности прежде всего должен быть связан с образованием мелких субзерен. Как отмечается в работах, проведенных с алюминием, железом, хромом и другими металлами, при возникновении ячеистой структуры зависимость Холла — Петча: $\sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ остается справедливой, если вместо размера зерна поставить величину ячеек [5—8]. Значительный вклад в прирост прочности должны также вносить увеличение средней плотности дислокаций и наличие остаточных напряжений кристаллической решетки. Сильная зависимость напряжения течения от размеров субзерен отмечается в работе [37].

Образование мелкой субструктуры в процессе полигонизации и связанное с ним уменьшение концентрации примесей внедрения на субграницах способствуют сохранению высокой пластичности, несмотря на возрастание внутренних напряжений и плотности дислокаций.

Процесс полигонизации ускоряется при облучении предварительно деформированных металлических монокристаллов. Эта закономерность была замечена на монокристаллах молибдена, деформированных и облученных нейтронами дозой 10^{19} см^{-2} [19]. Увеличение скорости полигонизации в данном случае связывается с возрастанием концентрации точечных дефектов при облучении [19]. Скорость перемещения дислокаций зависит не только от подвижности, но и от концентрации точечных дефектов. Увеличение температуры и времени отжига приводит к заметному росту образовавшихся при полигонизации субзерен и увеличению их угловой разориентировки. Очевидно, рост субзерен происходит путем их слияния аналогично механизму слияния зерен при собирательной рекристаллизации, предложенному Е. М. Савицким [39]. Сегрегация примесей на дислокациях и присутствие в структуре окислов, карбидов, нитридов и других неметаллических включений заметно сдерживает рост субзерен в процессе отжига. Сегрегацией примесей на дислокациях объясняется появление дефектов упаковки, которые наблюдались с помощью просвечивающего электронного микроскопа на вольфраме и ниобии [21]. Был сделан вывод, что энергия дефектов упаковки может снижаться при сегрегации примесей на дислокациях. Высокотемпературный отжиг (1800—2000°С) монокристаллов вольфрама и молибдена, не подвергнутых какому-либо внешнему воздействию (облучению или пластической деформации), также приводит к росту субзерен и увеличению угловой разориентировки вследствие стекания дефектов и примесей к субграницам. Повышение концентрации точечных дефектов путем облучения монокристаллов ускоряет термически активируемое перемещение дислокаций, вакансий и примесей. Но при этом наряду с ростом субзерен происходит и формирование полигонизованной субструктуры, что предотвращает рекристаллизацию при последующем высокотемпературном отжиге. В работе [22] изучалось влияние рения на процесс полигонизации

в монокристаллах вольфрама и молибдена. Малые добавки рения не приводят к изменению субструктуры с развитием полигонизации по сравнению с чистыми металлами. В сплавах, сильно легированных рением, в результате полигонизации получались более крупные субзерна, чем в чистых металлах, при одинаковых условиях деформации и отжига. Угловая разориентировка субзерен в сплаве была также меньше [22]. Полученные результаты объясняются большей плотностью малоподвижных расщепленных дислокаций в сплаве по сравнению с чистым металлом, а также уменьшением энергии дефектов упаковки при легировании рением молибдена и вольфрама. Нам кажется более правильным физико-химический подход к объяснению полученных результатов. Большой размер субзерен и меньшая их угловая разориентировка в сплавах молибден-рений и вольфрам-рений по сравнению с чистыми молибденом и вольфрамом связана с увеличением растворимости карбидной фазы при легировании рением. Растворение карбидов, расположенных на субграницах, приводит к уменьшению их угловой разориентировки и размытию субграниц высших порядков (последнее обстоятельство и вызывает увеличение размера субзерен). Рений, растворяясь в вольфраме и молибдене, увеличивает силу межатомной связи, что сказывается на скорости протекания диффузионных процессов. Этим можно объяснить уменьшение подвижности дислокаций и уменьшение скорости полигонизации при легировании молибдена и вольфрама рением.

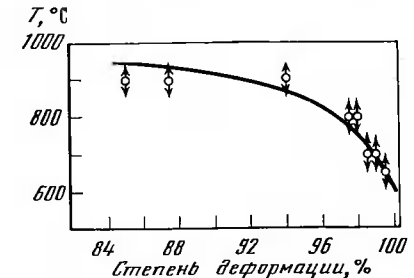
Процесс полигонизации может при определенных условиях подавляться рекристаллизацией, иначе говоря, зарождением и ростом в твердой фазе новых, более совершенных кристаллов. Этот процесс может возникать при наличии сильноискаженных областей кристалла. Физическая сущность рекристаллизации заключается, как известно, в преодолении атомами деформированного металла атомных связей в искаженной решетке, в образовании зародышей новых, неискаженных зерен и их последующем росте вследствие перехода атомов от искаженных к термодинамически более устойчивым неискаженным кристаллам [23]. Первая стадия рекристаллизации, заключающаяся в замене деформированных зерен недеформированными, носит название рекристаллизации обработки. При росте нового зерна дислокации деформированной матрицы частично захватываются мигрирующей границей зерна. Для роста кристаллов в твердой фазе необходимо возникновение зародышей. Устойчивыми являются зародыши, размеры которых больше критического радиуса [1]:

$$R = 2 \frac{E_b}{W},$$

где E_b — поверхностная энергия; W — энергия, накопленная при пластической деформации. Высказывается предположение, что ячейки, возникающие при полигонизации, могут также играть роль зародышей. В этом случае нет истинного зарождения, а просто некоторые участки матрицы в наиболее искаженных областях полигонизуются быстрее [24]. Температура начала рекристаллизации деформированных металлических монокристаллов определяется содержанием примесей и исходной кристаллографической ориентацией образцов. Температура рекристаллизации обработки деформированного монокристаллического молибдена при 98—99% деформации составляет 550—650°С против 935°С для поликристаллического молибдена дуговой плавки (рис. 131). Данные по рекристаллизации получены на монокристаллических образцах молибдена с кристаллографическими ориентациями в середине стереографического треугольника. Чем больше выражена текстура прокатки или волочения, тем выше начальная температура рекристаллизации. Особенно важно подчеркнуть возрастание пластичных свойств нагартованных проволоки и фольги из монокристаллов молибдена после вакуумного рекристалли-

зационного отжига (вакуум 10^{-5} мм рт. ст., температура 700—800°С). Так, фольга толщиной 0,1 мм в нагартованном состоянии выдерживает 4 изгиба на 90° без разрушения (вокруг оправки радиусом 1 мм), а в отожженном состоянии — 25—30 изгибов [25]. Этот факт имеет принципиальное значение. Как известно, металлы группы VIA (хром, молибден, вольфрам технической чистоты), в отличие от других металлов, в рекристаллизованном состоянии становятся хрупкими. Это происходит в результате выделения при отжиге по границам зерен хрупких неметаллических соединений и уменьшения межзеренной поверхности при рекристаллизационном росте зерен, вследствие чего удельная концентрация

Рис. 131. Зависимость температуры начала рекристаллизации от степени деформации монокристаллического молибдена



примесей внедрения возрастает. Как следует из физической сущности рекристаллизации, она не может явиться причиной охрупчивания. Напротив, при рекристаллизации снимаются внутренние напряжения и устраняются напряжения в кристаллической решетке, возникающие при деформации, что должно приводить к увеличению пластичности. Это в действительности наблюдается, если металлы находятся в высококачественном по примесям внедрения состоянии. Существует еще вторая стадия рекристаллизации, при которой происходит слияние пришедших в соприкосновение зерен, т. е. рост крупных зерен за счет более мелких. Скорость этой стадии в значительной мере определяется примесями внедрения, которые сдерживают собирательную рекристаллизацию. В конечном итоге последняя должна привести к образованию монокристаллической структуры, которая термодинамически наиболее устойчива.

Экспериментально обнаружено влияние масштабного фактора на температуру рекристаллизации молибдена (см. табл. 36).

Монокристаллы вольфрама и молибдена часто содержат в своей структуре карбиды, которые являются наиболее стабильными соединениями. Поэтому на структуру и свойства таких монокристаллов можно эффективно воздействовать не только методами термообработки, применимыми к однофазным системам, но и путем закалки. Влияние закалки на тонкую структуру и пластичность монокристаллов вольфрама рассмотрено в работе [26].

При выборе режима термообработки, приводящей к перераспределению углерода, мы исходили из значительной температурной зависимости растворимости углерода в вольфраме, которая может быть представлена уравнением $C = 4,67 - \frac{15,0 \cdot 10^3}{T}$ и составляет при эвтектической температуре (около 2700°С) 0,7 ат. % [27]. Термообработка монокристалла вольфрама, содержащего в качестве примесей 0,01 вес. % С, 0,001 % О и 0,001 % N, заключалась в нагреве и выдержке монокристаллического прутка диаметром 3 мм при эвтектической температуре (2700°С) и последующей резкой закалке со скоростью 3000 град/сек. Весь цикл термообработки проводился в жидком азоте, который обеспечивал не только резкую закалку, но и защиту образца от окисления при нагреве. Образец нагревался пропусканием через него переменного тока.

Для предотвращения образования паровой рубашки жидкий азот перемешивался. Интересно отметить, что высокотемпературный нагрев вольфрама в жидком азоте в течение 2 час не привел к насыщению азотом. Микроструктурным анализом не было обнаружено каких-либо признаков образования нитридов. По данным химического анализа, содержание примесей после закалки не изменилось. Микроскопический анализ полированного шлифа монокристаллического образца (в плоскости (110)) в исходном и закаленном состоянии показал практически полное растворение карбидов в вольфраме в результате закалки. Об образовании пересыщенного твердого раствора внедрения свидетельствует также заметное повышение микротвердости (с 350 до 420 кГ/мм^2).

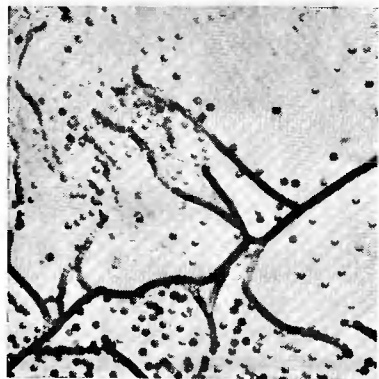


Рис. 132. Субструктура монокристалла вольфрама после высокотемпературной закалки

Перевод карбидов, расположенных как внутри, так и по границам субзерен, в твердый раствор вызывает значительные изменения в тонкой структуре монокристалла вольфрама (рис. 132). Наблюдается уменьшение угловой разориентировки субзерен и их коалесценция. Величина субзерен увеличивается более чем в 10 раз, а угловая разориентировка, по данным топографического рентгеновского анализа, уменьшается с 20—30 до 5'. Одновременно уменьшается средняя плотность дислокаций с $5 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Это результат их раскрепления и аннигиляции при растворении карбидов. Резкое охлаждение монокристалла вольфрама после выдержки при температуре, близкой к эвтектической, препятствует сегрегации растворенных атомов углерода на дислокациях. Таким образом, в результате высокоскоростной закалки монокристаллического вольфрама получается статистически однородный пересыщенный твердый раствор с более совершенной (по сравнению с исходным состоянием) субструктурой (увеличение размеров блоков и уменьшение их угловой разориентировки, а также средней плотности дислокаций в структуре, отсутствуют карбиды).

Одновременно при высокоскоростной закалке возникают большие термические напряжения, которые вызывают локальную пластическую деформацию. Отсутствие в структуре карбидных включений и значительной сегрегации примесей на дислокациях заметно облегчает локальные пластические сдвиги. Наблюдается выстраивание дислокаций вдоль плоскостей скольжения (110) в закаленном монокристаллическом образце.

Изменения в тонкой структуре монокристалла вольфрама вызывают существенное изменение механических свойств. Резко возрастает пластичность, и порог хладноломкости заметно сдвигается в сторону более низких температур, примерно с 400 до 200° К. Повышение пластичности монокристаллов вольфрама в результате закалки означает, что закрепление дислокаций в большей степени производится карбидами, которые

прежде всего ответственны за хрупкость вольфрама, а не атомами углерода в твердом растворе.

Последующий после закалки вакуумный отжиг (10^{-5} мм рт. ст.) при 1500° С в течение 5 час вновь приводил к выделению карбидной фазы. При этом наблюдалось дробление блоков, увеличение их угловой разориентировки, а также средней плотности дислокаций. Эти структурные изменения снижали пластичность вольфрамового монокристалла и сопровождалась сдвигом порога хладноломкости в сторону более высоких температур.

Необходимо остановиться еще на одном виде термической обработки — высокотемпературном отжиге монокристаллов в контролируемой атмосфере, компоненты которой могут взаимодействовать с находящимися в монокристаллических материалах примесями. Такая термообработка имеет цель снизить содержание примесей в монокристаллах тугоплавких металлов. Она была эффективно применена для очистки вольфрама от углерода [27, 28], которая осуществлялась посредством циклической термообработки спеченных вольфрамовых штабиков в среде инертного газа с небольшим содержанием углерода (0,02%). Длительная выдержка вольфрамового штабика, нагреваемого проходящим током до 2700—2900° С в слабоокислительной атмосфере, приводит к обезуглероживанию вольфрама вследствие взаимодействия кислорода с карбидом вольфрама и образования СО и СО₂. Эффективность процесса резко возрастает при циклической термообработке: нагрев до 2700—2900° С, охлаждение до 300—400° С (10 циклов), выдержка при 2700—2900° С в течение 15—20 мин и снова повторение циклов нагрев — охлаждение. При циклической термообработке скорость диффузии углерода резко возрастает, так как в условиях термодинамической неустойчивости любая обработка (механическая обработка, термическая «качка» и т. д.), приводящая к «раскачиванию» структуры металла, очень сильно повышает скорость всех диффузионных процессов и, в частности, подвижность примесей [29, 30]. При циклическом нагреве и охлаждении в вольфрамовом прутке создается избыточная концентрация вакансий. При последующей выдержке идет образование гетерогенных комплексов углерод — вакансии и движение их к границам зерен, являющихся стоками для комплексов [28]. Попав на границы зерен, углерод взаимодействует с кислородом с образованием СО. В результате циклической обработки содержание углерода в заготовке снижалось с 0,04 до 0,001%. Монокристаллы вольфрама, полученные из такой заготовки, исключительно пластичны [28, 31, 32]. Ниже приведены механические свойства при растяжении и температура перехода в хрупкое состояние монокристаллов вольфрама с содержанием углерода до 0,001% после двух проходов жидкой зоны (скорость деформации 0,05 мм/мин):

$$\begin{aligned} \sigma_b &= 102 \text{ кГ/мм}^2; \\ \sigma_T &= 33,8 \text{ кГ/мм}^2; & \psi &= 100\%; \\ \tau_{\text{кр}} &= 15,7 \text{ кГ/мм}^2; & H_{\mu} &= 310 \text{ кГ/мм}^2; \\ \delta &= 10\%; & T_{\text{перех}} &< -196^\circ \text{ С.} \end{aligned}$$

Снижение содержания углерода в исходных заготовках приводит к получению более совершенных монокристаллов с крупными субзернами и малыми углами разориентировок. Снижается плотность дислокаций с 10^7 — 10^8 см^{-2} (для монокристаллов с содержанием 0,025%) до 10^5 — 10^3 см^{-2} (для монокристаллов с содержанием углерода 0,001% и менее). Малоуглеродистые монокристаллы имели $\rho_{300^\circ \text{К}}/\rho_{4,2^\circ \text{К}} = 11\,200$.

Нами совместно с Н. Н. Раскатовым было исследовано влияние 200-часового вакуумного отжига при 2000° С на совершенство структуры

монокристаллов вольфрама. Отжиг по приведенному режиму приводил к образованию довольно больших областей с высоким совершенством структуры в пределах субзерен 2-го порядка. По нашему мнению, это связано с удалением углерода при вакуумном отжиге образца, уменьшением количества карбидной фазы, что ведет к раскреплению дислокаций, их последующей аннигиляции или выходу на поверхность, а также стоку к субграницам 1-го и 2-го порядка. Уменьшение плотности дислокаций в объеме субзерен 2-го порядка в зависимости от времени отжига подчиняется экспоненциальному закону. Активация диффузионных процессов при высокотемпературном отжиге приводит к «растаскиванию» субграниц 3-го порядка, разориентация которых составляет несколько секунд. В результате наблюдается резкое увеличение субзерен. Растаскивание субграниц происходит медленнее вблизи узлов закрепления. На рис. 133 представлена структура монокристалла вольфрама после отжига в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. при температуре 2000°C в течение 200 час. В поле шлифа наблюдаются лишь отдельные фигуры травления. Плотность дислокаций в пределах таких областей снижается по сравнению с исходным состоянием на три порядка и составляет не более 10^3 см^{-2} . При этом угловая разориентировка блоков 1-го и 2-го порядков и их размер практически не изменяются. В данном случае угловая разориентация определяется двумя параллельными процессами: 1) растворением карбидной фазы и последующей миграцией атомов углерода по субграницам к поверхности образца, 2) стоком дислокаций из объема субзерен к субграницам.

Возникновение в процессе длительного высокотемпературного отжига монокристаллов вольфрама областей с высоким совершенством структуры вызвало изменение физико-механических свойств: примерно в 5 раз

увеличилось отношение $\rho_{300^{\circ}\text{K}}/\rho_{4,2^{\circ}\text{K}}$, твердость уменьшилась с 350 до 300 кг/мм^2 , а площадь поперечного сужения при растяжении монокристаллического образца увеличилась с 40 до 100%.

Таким образом, длительный высокотемпературный отжиг может быть одним из эффективных способов повышения совершенства структуры монокристаллов тугоплавких металлов и управления их физико-механическими свойствами.

Температура начала рекристаллизации деформированного монокристаллического вольфрама (после 90%-ной деформации) составляет 850°C . Для металло-керамического вольфрама и вольфрама дуговой вакуумной плавки после деформации на 90% температура начала рекристаллизации в зависимости от степени чистоты находится в пределах $1100\text{—}1400^{\circ}\text{C}$ [33]. Рекристаллизационный отжиг приводит к заметному повышению пластичности деформированного монокристаллического вольфрама, тогда как в случае вольфрама технической чистоты после такого отжига наблюдается охрупчивание [34, 35]. Например, проволока из монокристаллических вольфрамовых прутков после рекристаллизационного отжига имела удлинение до 10—15%. Проволока характеризовалась высокой технологической пластичностью.

Таким образом, термическая обработка может оказывать эффективное воздействие на химический состав, тонкую структуру и свойства монокристаллов тугоплавких металлов. Низкотемпературный отжиг (возврат) вызывает снижение концентрации точечных дефектов и перераспределение примесей внедрения, что сказывается на уменьшении электросопротивления предварительно деформированных или облученных монокристаллов. Полигонизационный отжиг приводит к значительному изменению механических свойств в зависимости от исходного структурного состояния тугоплавких металлов, режимов отжига и в значительной мере от уровня содержания примесей. В высокочистых металлах полигонизация приводит к возрастанию прочности и сохранению достаточно высокой пластичности; в металлах технической чистоты, напротив, пластические свойства могут значительно снизиться в результате диффузии примесей к субграницам и дислокационным скоплениям.

Важно экспериментальное доказательство возможности дополнительной очистки монокристаллов тугоплавких металлов от примесей и увеличения совершенства их структуры путем отжига в контролируемой атмосфере. Многочисленными экспериментальными данными показано, что рекристаллизационный отжиг деформированных монокристаллов вольфрама и молибдена в состоянии высокой чистоты приводит к росту пластичности, а не к охрупчиванию, как утверждалось ранее рядом авторов на основе опытов с технически чистыми вольфрамом и молибденом [25].

Устойчивость монокристаллической структуры против рекристаллизации принадлежит к важным свойствам, предъявляемым к ряду деталей приборов новой техники.

В последние годы начали использовать упрочнение ниобия и молибдена мелкодисперсными тугоплавкими соединениями [23, 43]. Однако, для монокристаллов этот механизм упрочнения пока не исследован.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Фридель. Дислокации. Изд-во «Мир», 1967.
2. С. Вейсман, Б. С. Лемент, М. Кохен. — Сб. «Свойства тугоплавких металлов и сплавов». Изд-во «Металлургия», 1968, 145.
3. A. A. Johnson. — J. Less-Common Metals, 1960, 2, 241.
4. G. H. Kinchin, M. Johnson. — J. Nucl. Energy, 1958, 6, 4, 275.
5. D. G. Martin. — Acta metallurg., 1957, 5, 371.
6. H. Schultz. — Z. Naturforsch., 1959, 149, 361.

Рис. 133. Субструктура монокристалла вольфрама после вакуумного отжига при температуре 2000°C

а — исходное состояние; б — отжиг 50 час;
в — отжиг 200 час

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

В последнее время монокристаллы тугоплавких металлов и сплавов из-за ряда присущих им физических свойств начинают находить применение в ТЭПах, МГД-генераторах, электровакуумных приборах, установках ядерной энергетики. По условиям работы в различных конструкциях и приборах металлические монокристаллы подвергаются различного рода внешним воздействиям, которые могут изменить в процессе службы их структуру и свойства. Между тем одно из главных требований, предъявляемых к материалам новой техники, — высокая стабильность физических свойств в течение длительного срока службы.

На основе наших экспериментов, а также литературных данных рассмотрены влияние термоциклического воздействия, облучения, плазменного потока, ядерного горючего и жидкометаллических сред на стабильность структуры и свойств монокристаллов тугоплавких металлов. Исследованы эффекты, возникающие в металлических монокристаллах при внешних воздействиях, и различные факторы (структура, примеси, легирующие добавки и др.), влияющие на стабильность свойств.

ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Многие детали машин и приборов, как известно, в процессе работы подвергаются термоциклическому воздействию и с течением времени испытывают разрушение в результате необратимых структурных изменений. «Термическая усталость» изучалась в основном на легкоплавких металлах, сталях и радиоактивных материалах [1]. Применительно к тугоплавким металлам и сплавам, особенно в монокристаллическом состоянии, этот вопрос почти не исследован. Поэтому представляло интерес изучить влияние термоциклирования на стабильность структуры монокристаллов вольфрама, молибдена, а также некоторых их сплавов с ниобием, танталом, рением. Особое внимание при этом уделялось поведению углерода в процессе термоциклирования, который является по отношению к вольфраму и молибдену наиболее вредной примесью (с точки зрения охрупчивающего действия) [2, 4].

Монокристаллы вольфрама, молибдена и их сплавов, полученные электронно-лучевой зонной плавкой, содержали 0,01—0,02 вес. % С, 0,001% О, 0,001% N, 0,0001% H.

Все образцы подвергались высокотемпературному термоциклированию на специальной установке с программным устройством для автоматического изменения температуры по заданному режиму в атмосфере гелия, водорода и в вакууме. Монокристаллы вольфрама циклировались в температурном интервале 2500—1000° С при скорости нагрева и охлаждения 1200—1500 град/мин; молибдена — 1600—400° С (скорость нагрева и охлаждения — 600—700 град/мин). Исходными образцами служили монокристаллические прутки диаметром 5—8 мм. Нагрев образцов осуществлялся пропусканием через них переменного тока. Образец мог свободно перемещаться при тепловом расширении, так как исключалось влияние зажимов специальным пружинным захватом.

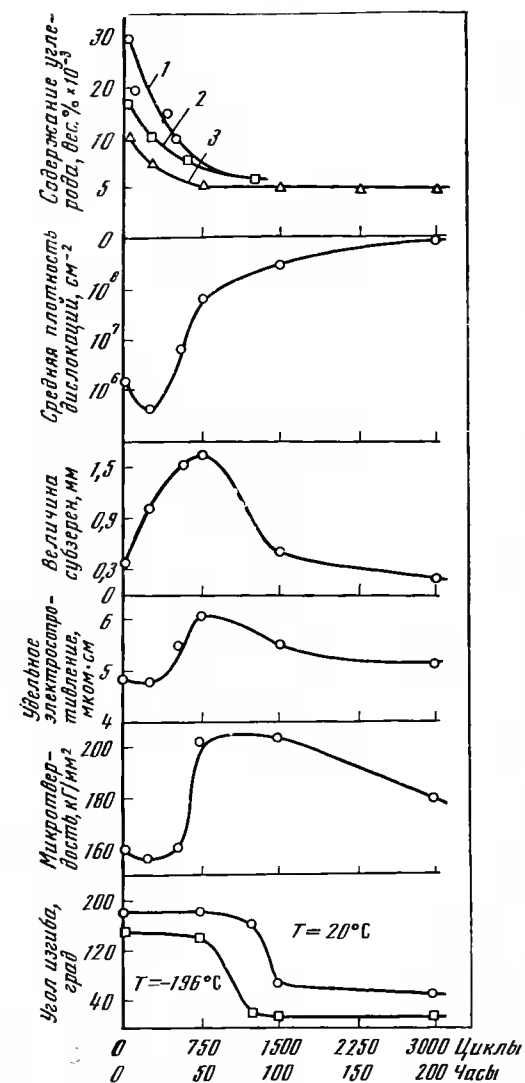


Рис. 134. Влияние продолжительности термоциклической обработки на содержание углерода в монокристаллах вольфрама и молибдена, а также на изменение средней плотности дислокаций, величины субзерен, удельного электросопротивления, микротвердости и угла изгиба монокристаллов молибдена
1 — металлокерамический W; 2 — монокристаллический W; 3 — монокристаллический Mo

дов в этих металлах; при последующем резком охлаждении наблюдается, наоборот, выделение некоторого количества карбидов из твердого раствора, но уже в более дисперсной форме (рис. 135).

Большая часть вновь выделившихся при охлаждении карбидов располагается на субграницах, что, по-видимому, связано с диффузией углерода к субграницам. В дальнейшем происходит диффузия углерода по субграницам к поверхности образца, где он взаимодействует с кислородом или водородом окружающей среды и испаряется в виде двуокиси

Ниже рассматриваются эффекты термоциклирования монокристаллов вольфрама и молибдена.

1. Термоциклирование вольфрама и молибдена сопровождается значительным обезуглероживанием. Наибольшая скорость обезуглероживания была замечена на первых стадиях термоциклирования, в дальнейшем этот процесс замедлялся (рис. 134). Примерно после 750 термоциклов содержание углерода в монокристаллическом молибдене уменьшалось с 0,01 до 0,005 вес. %, а в монокристаллическом вольфраме — с 0,02 до 0,002 вес. %. Для более детального изучения поведения углерода были приготовлены монокристаллы молибдена с повышенным содержанием углерода (0,55 вес. %). На нетравленных шлифах таких монокристаллов наблюдались крупные (первичные) включения дикарида молибдена Mo_2C , а также большое количество мелких (вторичных) дикаридов, выделившихся из твердой фазы. При термоциклировании наряду с обезуглероживанием происходило дробление карбидной фазы (рис. 135). Как известно, растворимость углерода в молибдене и вольфраме при комнатной температуре практически отсутствует (соответственно 10^{-23} и 10^{-22} вес. %) [3]. Поэтому даже наиболее чистые монокристаллы этих металлов содержат некоторое количество включений карбидной фазы. Обезуглероживание и дробление карбидной фазы в процессе термоциклирования молибдена и вольфрама, по-видимому, можно объяснить следующими причинами: при нагреве до температур, близких к эвтектической (температура эвтектики для системы вольфрам — углерод 2700°C , молибден — углерод 2180°C), происходит частичное растворение карби-

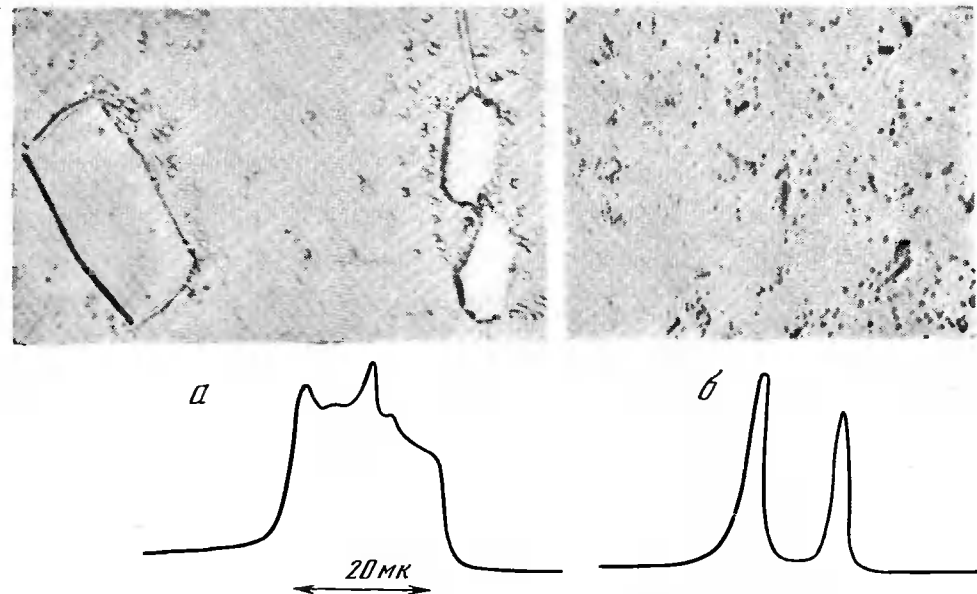
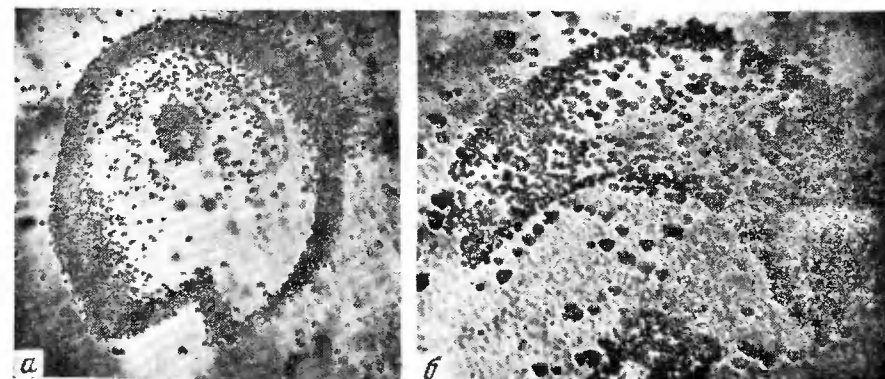


Рис. 135. Дробление карбидной фазы при термоциклировании монокристалла молибдена (0,55 вес. % углерода), $\times 1000$
а — исходное состояние; б — после 150 термоциклов (световая микроскопия и рентгеноспектральный анализ)

углерода или метана [4], что подтверждается результатами масс-спектрометрического анализа. По-видимому, взаимодействие с кислородом и в образце возможно. Включения карбидов служат местами скопления дислокаций. Поэтому с обезуглероживанием в процессе термоциклирования монокристаллов молибдена и вольфрама неразрывно связано и уменьшение плотности дислокаций вследствие их раскрепления примесями и аннигиляции с имеющимися дислокациями противоположных знаков. Одновременно уменьшается угловая разориентировка блоков.

2. Параллельно происходит размножение и движение дислокаций под действием термических напряжений. На рис. 136, а приведен действующий при термоциклировании монокристалла вольфрама источник дисло-

Рис. 136. Действующий источник дислокаций в монокристалле вольфрама при термоциклировании (а) и изотермическом отжиге (б)



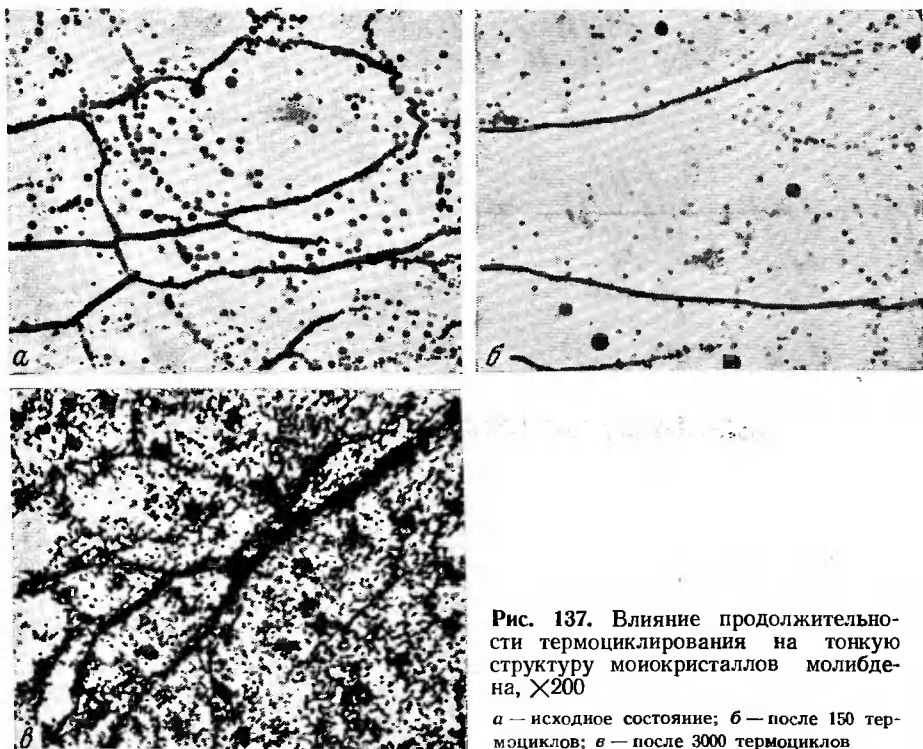


Рис. 137. Влияние продолжительности термоциклирования на тонкую структуру монокристаллов молибдена, $\times 200$

а — исходное состояние; б — после 150 термоциклов; в — после 3000 термоциклов

каций в форме замкнутой петли, внешне напоминающий источник Франка—Рида [5]. Вакуумный отжиг при постоянной температуре 2500°C приводит к появлению источников серповидной формы. По-видимому, локальные напряжения, действующие при изотермическом отжиге, недостаточны, чтобы источник испускал замкнутые петли, как при термоциклировании (рис. 136, б).

Интенсивность указанных процессов кроме природы материала определяется содержанием примесей внедрения и легирующих добавок, температурным режимом и атмосферой термоциклирования. В монокристаллическом Мо на первых стадиях термоциклирования наблюдалось уменьшение плотности дислокаций, размытие субграниц и увеличение размеров субзерен (рис. 137, а, б). После 150 термоциклов плотность дислокаций снижалась с $2 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, размеры субзерен увеличивались с 0,7 до 1,1 мкм, а угол их разориентировки уменьшался с 30 до $10'$. В дальнейшем, когда процесс обезуглероживания замедлялся, преимущественное развитие получал процесс размножения и движения дислокаций (рис. 137, в) [5].

В монокристаллических вольфрамовых образцах, характеризовавшихся по сравнению с молибденом повышенным содержанием углерода (0,02 вес. % против 0,01 %), а также подвергшихся более жесткому режиму термоциклирования, увеличение плотности дислокаций начинается после первых же термоциклов. Действующие при циклической термообработке напряжения приводят к образованию скоплений дислокаций в виде полос или клубков (рис. 138) [5]. Плотность дислокаций в таких скоплениях составляет 10^{12} — 10^{13} см^{-2} , как в сильно деформированном кристалле. Одновременно происходит увеличение угловой разориентировки субзерен вследствие стока к ним образовавшихся дислокаций. Металлографический анализ поверхности кристаллов, подвергнутых термоциклированию, показал ступеньки сдвига (рис. 139), что является

признаком довольно значительной деформации, происходящей в результате генерирования и движения дислокаций под действием термических напряжений.

При низкотемпературном циклировании монокристаллов молибдена (температура нагрева не выше 700°C) увеличение плотности дислокаций начинается после первых же циклов [6]. Это обстоятельство, по-видимому, связано с отсутствием обезуглероживания при данных условиях термоциклирования, обеспечивающего раскрепление и аннигиляцию дислокаций.

3. Наряду с образованием скоплений дислокаций на примесях протекает процесс полигонизации, т. е. формирование новых субграниц вследствие выстраивания в стенки дислокаций одного знака (см. рис. 137, в). У монокристаллов вольфрама процесс дробления блочной структуры из-за образования новых субграниц начинался после первых же термоциклов (как и увеличение плотности дислокаций) и проходил более интенсивно по сравнению с монокристаллами молибдена. С увеличением продолжительности термоциклирования дробление субзерен замедляется, а их угловая разориентировка вследствие стока вновь образующихся дислокаций к субграницам продолжает увеличи-

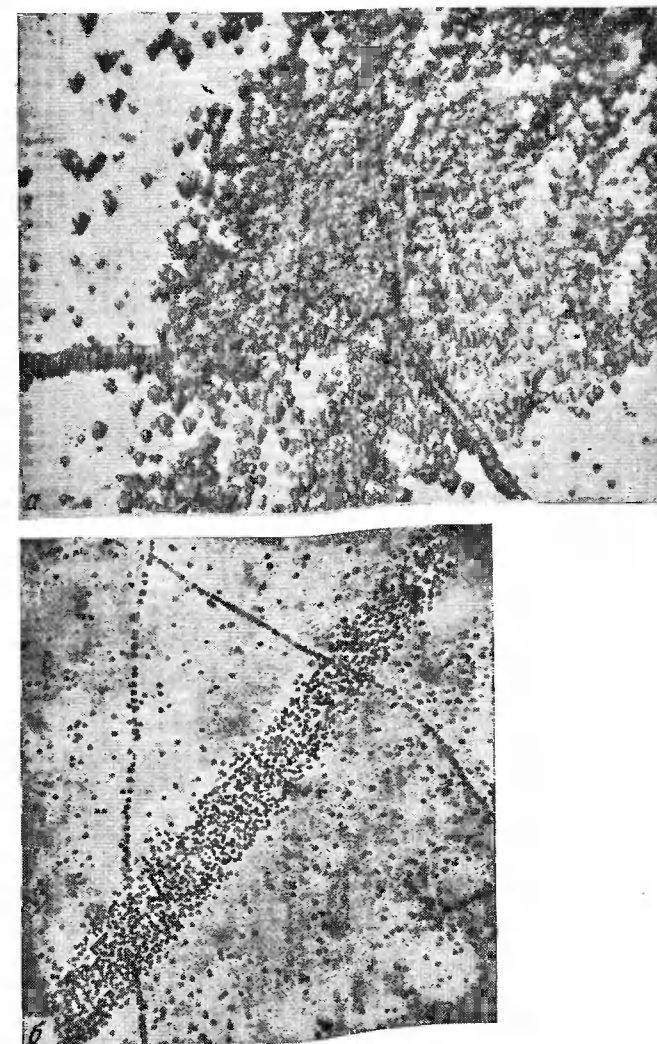


Рис. 138. Скопление дислокаций в виде клубков (а) и полос (б) в монокристалле вольфрама, $\times 1000$



Рис. 139. Поверхность монокристалла вольфрама после термоциклирования в течение 40 час в вакууме 10^{-6} мм рт. ст., $\times 200$

ваться. В монокристаллическом вольфраме после 100-часовой обработки она достигала нескольких градусов.

На образовавшихся границах зерен концентрируются карбиды, оксикарбиды и другие неметаллические примеси, на которых скапливаются дислокации. Вблизи таких скоплений возникают значительные напряжения, приводящие к появлению микротрещин. Происходит выкрашивание отдельных зерен и разрушение образца. Поверхностные слои характеризуются наибольшим числом дислокационных скоплений и примесей. Усталостное разрушение большей частью начинается у поверхности с трещин, образование которых тесно связано с полосами скольжения [7].

Интенсивность процессов, протекающих при термоциклировании монокристаллов вольфрама и молибдена, как уже отмечалось, определяется условиями термоциклирования и уровнем содержания примесей. Так, при циклировании в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. в температурном интервале $400\text{--}1800^\circ\text{C}$ (скорость нагрева и охлаждения $80\text{--}100$ град/мин) монокристаллические образцы молибдена показали более высокую стабильность, чем при циклировании в том же температурном интервале (скорость нагрева и охлаждения — 800 град/мин). После 50-часового вакуумного термоциклирования существенных изменений монокристаллической структуры не наблюдалось.

Снижение содержания углерода в исходных образцах вызывает резкое возрастание стабильности структуры монокристаллов вольфрама и молибдена при термоциклировании. Так, монокристалл вольфрама с содержанием углерода 0,02 вес. % после 3000 термоциклов (температурный интервал $20\text{--}1800^\circ\text{C}$) в вакууме превращался в поликристалл и испытывал хрупкое разрушение. Предварительный отжиг этого же монокристалла в вакууме или инертной атмосфере, содержащей следы кислорода, снижал содержание углерода до 0,001% и соответственно резко повышал стабильность к термоциклическим воздействиям [8]. Например, монокристаллический вольфрамовый стержень после вакуумного отжига при 2200°C в течение 740 час. испытывался на вибростойкость против разрушения при 25 g. После 15 600 циклов нагрева и охлаждения монокристалл вольфрама выдержал 39 000 ударов без разрушения. Изъятый из камеры монокристаллический вольфрамовый стержень был изогнут в двухвитковую спираль. На поверхности не было обнаружено каких-либо дефектов. Металлографический анализ монокристаллов вольфрама после отжига в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. в течение 100 час при 2000°C показал резкое уменьшение количества карбидной фазы. Структура предварительно отожженных образцов оставалась практически неизменной после 30 000 термоциклов.

Структурные изменения, возникающие при термоциклировании монокристаллов вольфрама и молибдена, оказывают сильное влияние на физические свойства (см. рис. 134, $z\text{--}e$). На первых стадиях термоциклирования, когда эффективно происходит обезуглероживание образцов и связанное с этим уменьшение плотности дислокаций, наблюдается некоторое уменьшение удельного электросопротивления и микротвердости (см. рис. 134, e, d), а также заметный рост пластичности (см. рис. 134, e). По мере уменьшения скорости обезуглероживания преобладает процесс размножения и движения дислокаций, приводящий к возрастанию их средней плотности (см. рис. 134, b) соответственно увеличению удельного электросопротивления и микротвердости (см. рис. 134, d). Пластичность практически не изменяется. Для монокристаллов молибдена при заданном режиме термоциклирования максимальные значения удельного электросопротивления и микротвердости достигались после 750 циклов. Дислокации в таком монокристалле равномерно распределены по образцу со средней плотностью дислокаций $6\cdot 10^7\text{ см}^{-2}$ (см. рис. 134, b). При дальнейшем термоциклировании идет полигонизация вследствие выстраивания в субграницы дислокаций одного знака, что вызывает релаксацию внутренних напряжений, некоторое уменьшение микротвердости и удельного электросопротивления (см. рис. 134, z). Одновременно размножение и движение дислокаций приводят к их скоплению на карбидах, что вызывает большие внутренние напряжения в локальных объемах и появление микротрещин. Этому моменту соответствует резкое падение пластичности и охрупчивание образца (см. рис. 134, e).

Мы рассмотрели изменение структуры и свойств монокристаллов тугоплавких металлов под воздействием термоциклирования. Надо отметить, что этот процесс сопровождается также необратимым формоизменением образцов, связанным с релаксацией термических напряжений или, иначе говоря, с возникновением и движением дислокаций, вызывающих локальную пластическую деформацию [9]. Все гипотезы, высказываемые относительно механизма необратимого формоизменения металлов при теплосменах, относятся к поликристаллическому состоянию [10—14]. При прочих равных условиях монокристаллы меньше подвержены этим изменениям, чем соответствующие поликристаллы. Интересно упомянуть результаты работ с ураном [15], цинком [16], кадмием [17] и оловом [18]. В них было показано, что укрупнение зерна приводит к значительному уменьшению эффекта необратимого теплового формоизменения. Но при этом, по-видимому, необходимо соблюдать условие высокой чистоты металлов, так как вследствие укрупнения зерна повышается концентрация примесей на границах, что вызывает охрупчивание и снижение стойкости материала к воздействию теплосмен.

Наши экспериментальные исследования показали, что размеры монокристаллов вольфрама и молибдена с ОЦК-решеткой, а также гексагонального рения в течение продолжительного термоциклирования (до 3000 циклов) по приведенным режимам изменяются незначительно. Резюмируя полученные результаты, можно отметить следующее. Под действием термоциклирования монокристаллы металлов проявляют более высокую стабильность структуры и свойств и испытывают меньшее необратимое формоизменение, чем соответствующие поликристаллические материалы (при прочих равных условиях: режиме термоциклирования, содержании примесей, геометрии образца). Термоциклирование вызывает постепенное превращение монокристалла в поликристалл и последующее его разрушение в результате рассмотренных структурных изменений. Интенсивность нарушения монокристаллической структуры при теплосменах определяется природой металла, условиями термоциклирования и уровнем содержания примесей внедрения.

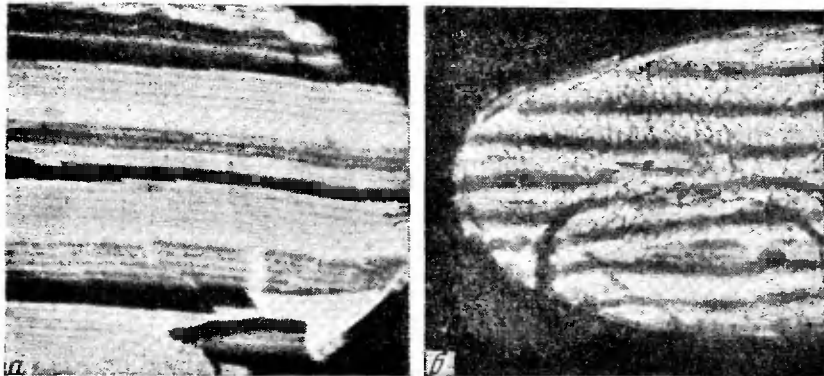


Рис. 140. Измельчение субструктуры монокристалла сплава молибден+40 вес. % ниобия при термоциклировании (рентгеновская топография)

а — исходное состояние; б — после 20 термоциклов

Чем выше содержание примесей в исходных образцах, тем благоприятнее условия для создания неравномерного напряженного состояния в результате локальной пластической деформации под действием термических напряжений. Примеси в значительной степени определяют интенсивность процесса образования дислокационных скоплений и затрудняют заживление возникающих в них микротрещин. Опытами показано, что даже поликристаллический материал, если он находится в высокочистом состоянии, проявляет достаточно высокую устойчивость к длительным теплосменам.

Анализ поведения моно- и поликристаллов металлов при термоциклировании показывает, что одним из путей повышения стойкости материалов к термоциклическому воздействию является нейтрализация вредного влияния примесей внедрения, а также получение материалов в монокристаллическом состоянии.

Как уже упоминалось, термоциклирование монокристаллов вольфрама и молибдена вызывает следующие процессы [19, 20]:

обезуглероживание образцов, измельчение карбидных включений и уменьшение средней плотности дислокаций;

размножение и движение дислокаций под действием термических напряжений; образование скоплений дислокаций на примесях и увеличение угловой разориентировки блоков;

полигонизацию, т. е. формирование новых субграниц вследствие выстраивания в стенки дислокаций одного знака;

своеобразное изменение физико-механических свойств термоциклируемых образцов.

Легирование монокристаллов вольфрама и молибдена может ускорять или замедлять перечисленные процессы, а также вызывать дополнительные эффекты при термоциклировании. Действие легирующих добавок на стабильность структуры монокристаллов вольфрама и молибдена определяется главным образом особенностями их физико-химического взаимодействия с этими металлами и примесями, находящимися в них (прежде всего с углеродом). Было замечено, что элементы, снижающие растворимость углерода в молибдене и вольфраме при высоких температурах и увеличивающие тем самым количество включений карбидной фазы, например тантал и ниобий, понижают стабильность структуры образцов при термоциклировании. Процессы дробления субзерен, увеличение их угловой разориентировки и плотности дислокаций интенсифицируются при легировании вольфрама и молибдена танталом или

ниобием. Так, термоциклирование монокристаллов сплавов молибден + +40% ниобия в атмосфере гелия в температурном интервале 1600—400°С (20 термоциклов) вызвало уменьшение размеров блоков в монокристалле примерно в 10 раз и увеличение их угловой разориентировки примерно с 60 до 180' (рис. 140).

Иное влияние оказывает рений, который увеличивает растворимость углерода в вольфраме и молибдене в твердом состоянии. Стабильность структуры монокристаллов этих металлов при термоциклическом воздействии возрастает по мере легирования их рением. Уже в сплаве молибден +5 вес. % рения интенсивность возрастания средней плотности дислокаций и угловой разориентировки блоков при термоциклировании резко уменьшается. Одновременно уменьшается количество дислокационных скоплений на карбидах. Структура монокристалла сплава молибдена с 5% рения после 3000 термоциклов (рис. 141, б) отличается от структуры исходного молибдена меньшей плотностью дислокаций и меньшим количеством скоплений. В системе молибден — рений максимальной стабильностью обладает сплав, близкий к пределу насыщения твердого раствора (40 вес. % рения) (рис. 141) и сам рений. Средняя плотность дислокаций, размер субзерен, угол их разориентировки в этом сплаве практически не изменяются после 3000 термоциклов в температурном интервале 1600—400°С в атмосфере гелия. Термоциклирование монокристаллического рения при тех же условиях также не приводит к заметному изменению его структуры. Циклическая термообработка в интервале температур 2600—400°С при том же числе термоциклов сопровождается резким увеличением размеров субзерен с 0,9 до 5 мм. Изменения средней плотности дислокаций и угла разориентировки субзерен при этом не было обнаружено. Обращает на себя внимание тот факт, что

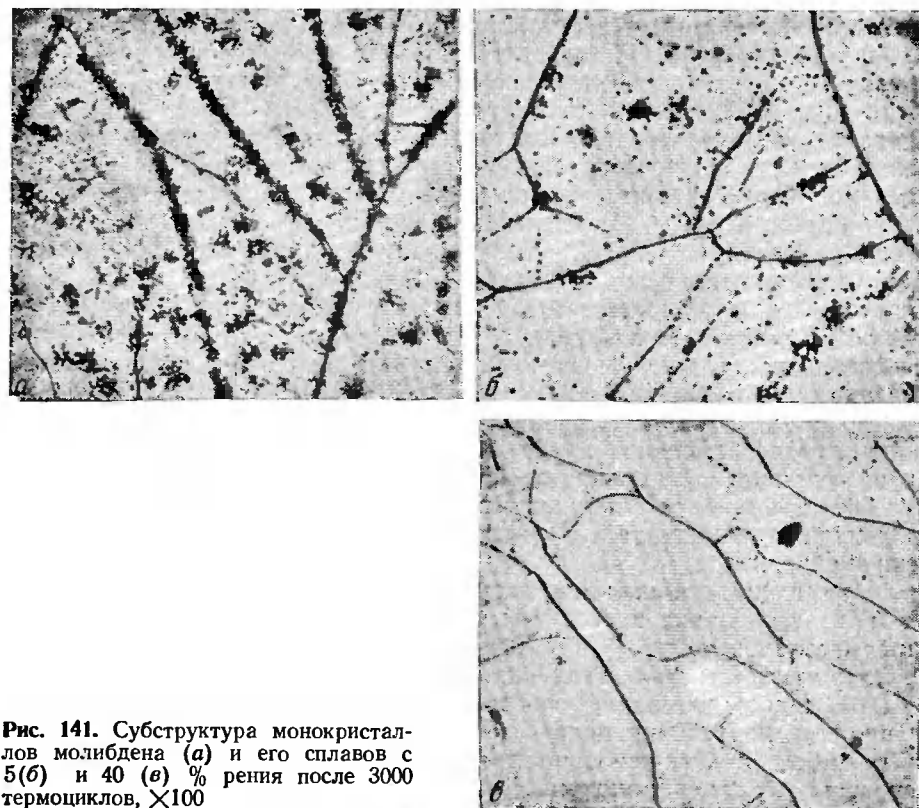


Рис. 141. Субструктура монокристаллов молибдена (а) и его сплавов с 5(б) и 40 (в) % рения после 3000 термоциклов, $\times 100$

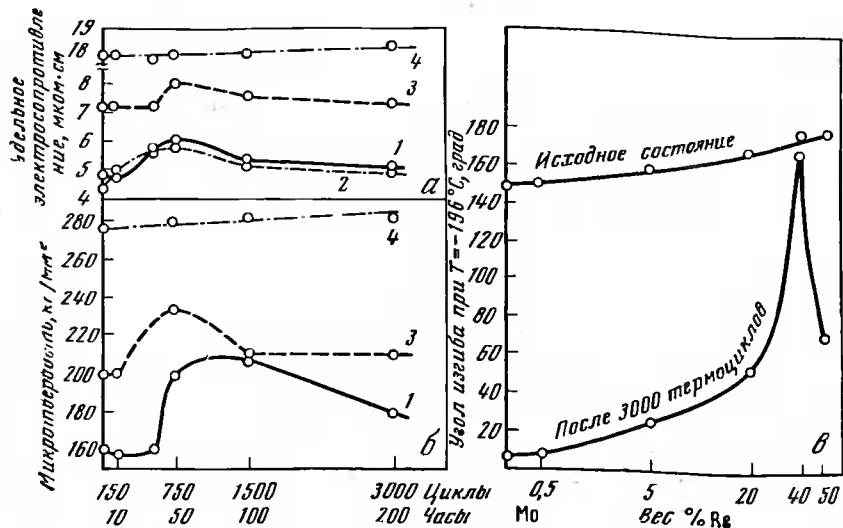


Рис. 142. Изменение удельного электросопротивления (а), микротвердости (б) и угла изгиба до разрушения (в) монокристаллов сплавов молибден — рений после термоциклирования

1 — молибден; 2 — молибден + 5% рения; 3 — молибден + 47% рения; 4 — Mo + 40% рения

в отдельных участках субзерен возникают локальные области пересечения небольших двойников. При термоциклировании монокристаллического рения в указанных температурных интервалах размеры образцов оставались постоянными несмотря на то, что рений является гексагональным металлом и обладает резко выраженной анизотропией всех свойств. Монокристалл сплава вольфрам + 1 вес. % рения выдержал без разрушения термоциклирование в вакууме в интервале $2500\text{—}1000^\circ \text{C}$ в течение 3000 час [8]. Повышение стабильности структуры при легировании монокристаллов молибдена и вольфрама рением сопровождается ростом стабильности физико-механических свойств, которая для сплавов молибден — рений достигает максимального значения при 40 вес. % рения (рис. 142, а — в). Удельное электросопротивление и твердость сплава молибден + 40% рения практически не изменяются после 3000 термоциклов (рис. 142, а, б). Пластичность этого сплава, определявшаяся по углу изгиба до разрушения образца при -196°C , также остается постоянной и высокой (см. рис. 142, в), в то время как у исходного монокристаллического молибдена при тех же условиях термоциклирования она резко снижается. Угол изгиба монокристалла Mo после термоциклирования уменьшается примерно в 15 раз (со 150 до 10°). Электросопротивление и твердость монокристаллического молибдена и его сплавов с 5% рения изменяются следующим образом: примерно до 700 термоциклов они возрастают, переходят через максимум и затем монотонно уменьшаются с увеличением продолжительности термоциклирования.

Повышение стабильности структуры и свойств монокристаллов Mo и W при легировании их рением можно объяснить действием двух основных факторов, которые в конечном итоге определяются особенностями электронного строения этих сплавов.

1. Легирование вольфрама и молибдена рением сказывается на особенностях протекания процесса полигонизации при термоциклировании этих металлов. Эти особенности заключаются в повышении устойчивости субграниц. Если в монокристалле молибдена старые субграницы почти полностью исчезают после 750 термоциклов и в процессе дальнейшей

обработки начинают формироваться новые, то в сплаве молибден + 5 вес. % рения полного размытия субграниц не наблюдается, а новые субграницы формируются внутри старых. В сплаве молибден + 40 вес. % рения при данных условиях термоциклирования процесс полигонизации полностью подавлен. Размеры субзерен не изменяются после 3000 термоциклов. Торможение полигонизации связано с уменьшением энергии образования дефектов упаковки при легировании молибдена рением [22, 23], что затрудняет поперечное скольжение дислокаций, необходимое для выстраивания дислокаций в полигональные стенки.

2. Один из нас [24, 25] природу «рениявого эффекта» связывает с уменьшением чувствительности вольфрама и молибдена к углероду при легировании этих металлов рением. По данным световой, электронной микроскопии и автордиографии, легирование вольфрама и молибдена рением способствует равномерному распределению углерода, увеличивает его растворимость, вызывает сфероидизацию оставшейся карбидной фазы, что облегчает движение дислокаций, уменьшает концентрацию напряжений и вероятность образования микротрещин вблизи включений.

Легирование вольфрама и молибдена рением приводит, по-видимому, к уменьшению энергии взаимодействия примесей внедрения, находящихся в твердом растворе, с дислокациями вследствие уменьшения энергии образования дефекта упаковки [26]. Отсутствие скоплений дислокаций в монокристалле сплава молибден + 40 вес. % рения после 3000 термоциклов, по-видимому, объясняется перечисленными особенностями взаимодействия дислокаций с углеродом.

3. При термоциклировании сплавов молибдена с рением наряду с упомянутыми процессами были обнаружены двойникование и раздвойникование [21]. Низкое значение плотности состояний на Ферми-поверхности хрома, вольфрама, молибдена свидетельствует о высоком значении энергии дефектов упаковки у этих металлов [27]. Современная теория двойникования рассматривает дефект упаковки как микродвойник [28]. Рений, снижая энергию образования дефектов упаковки вольфрама и молибдена, увеличивает их склонность к двойникованию. Однако эти двойники, возникшие вследствие напряжений при резком охлаждении, неустойчивы и после нескольких термоциклов распадаются сначала на отдельные пластинки, а при дальнейшем термоциклировании оставляют разряженный ряд дислокаций, как это наблюдается при механическом раздвойниковании. Затем рассасывались и ряды дислокаций вследствие перемещения дислокаций к субграницам под действием термических напряжений. Процесс исчезновения двойника при термоциклировании был изучен путем последовательного фотографирования под оптическим микроскопом одного и того же места (рис. 143) [21]. После термоциклирования двойник 1 исчез совсем, на месте двойника 2 осталась цепочка ямок травления. В то же время под действием термических напряжений возник новый двойник 3, который уже начал распадаться на отдельные пластинки. Таким образом, в процессе термоциклирования монокристаллов сплава молибден + 40% рения осуществляются параллельно два процесса: образование двойников под действием термических напряжений и исчезновение их при последующем нагреве и изменении знака напряжений.

Узкие прямолинейные двойники являются упругими по своему характеру и испытывают раздвойникование уже под действием небольших напряжений (термических или механических). В отличие от них «гребневидные» двойниковые пластинки оказались устойчивыми к термоциклическому воздействию. При этом плотность дислокаций вокруг устойчивых прослоек при термоциклировании возрастает и достигает $10^8\text{—}10^9 \text{ см}^{-2}$. Поэтому границы «гребневидных» двойниковых прослоек

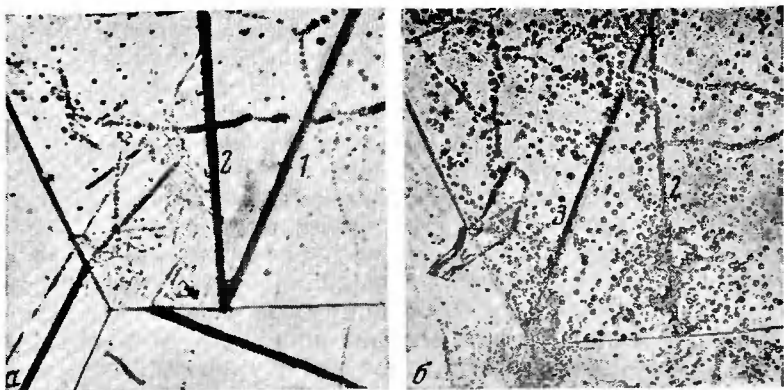


Рис. 143. Раздвойникование монокристалла сплава молибден+40 вес.% рения при термоциклировании, $\times 200$

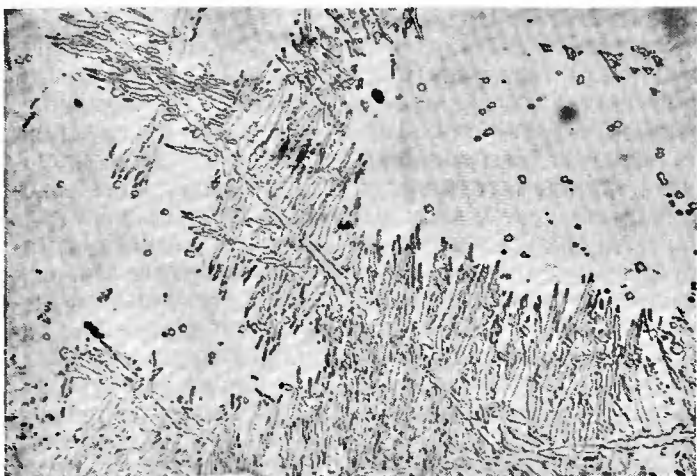
а — исходный образец; б — после 4 термоциклов в интервале температур 1600—400° С

с матрицей кристалла могут стать концентратором напряжений и источником зарождения трещины.

Образующиеся упругие прямолинейные двойники не оказывают существенного влияния на стабильность тонкой структуры монокристаллов сплавов молибден — рений, близких к пределу насыщения твердого раствора.

Повышение скорости термоциклирования примерно на порядок (6000—7000 град/мин) приводит к деформационному старению твердого раствора сплавов молибден — рений, близкого к пределу насыщения (47 вес. % рения), выделению σ -фазы по границам двойных прослоек; σ -фаза задерживает процесс раздвойникования при термоциклировании (рис. 144). Деформационное старение приводит к дополнительным локальным напряжениям, которые в дальнейшем могут стать источниками возникновения микротрещин в образце. Поэтому в качестве материала для конструкций, работающих в термоциклическом режиме, целесо-

Рис. 144. Выделение σ -фазы по границам двойниковых прослоек в результате деформационного старения монокристалла сплава молибден + 47% рения при термоциклировании, $\times 250$



образно выбирать сплав с несколько меньшим содержанием рения (40 вес. %).

Итак, влияние легирующих добавок на стабильность структуры и свойств монокристаллов вольфрама и молибдена при термоциклировании определяется прежде всего особенностями физико-химического взаимодействия легирующей добавки с металлом-основой и находящимися в нем примесями и может быть двояким.

1) Легирующие элементы, образующие с металлом-основой широкие области твердых растворов и увеличивающие растворимость неметаллических включений в твердой фазе, повышают стабильность структуры и свойств монокристаллов вольфрама и молибдена. К ним, по-видимому, наряду с рением относятся также гексагональные металлы группы VIIA — рутений и осмий — и, может быть, металлы группы VIIA — марганец и технеций.

2. Легирующие элементы, вызывающие уменьшение растворимости неметаллических включений и увеличение их количества в матрице основного металла, напротив, ускоряют разрушение материала при термоциклировании (металлы групп I—VI).

В отношении поликристаллических вольфрама и молибдена эти закономерности нуждаются в экспериментальной проверке [20].

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦАМИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

В связи с применением тугоплавких металлов в качестве реакторных материалов, а также деталей различных конструкций, подверженных действию облучения частицами высокой энергии, представляет интерес изучение изменения под действием облучения структуры и свойств тугоплавких металлов, особенно в монокристаллическом состоянии. Облучение приводит, как известно, к радиационным нарушениям кристаллической решетки и возникновению точечных дефектов. Последние возникают в результате смещения атомов со своих мест вследствие упругих столкновений, ионизации атомов и возникновения продуктов деления и термических пиков [53].

В металлах ионизация, вызванная облучением, очень быстро нейтрализуется электронами проводимости. Поэтому она не приводит к заметным изменениям физических свойств.

Атом под ударом частицы высокой энергии может приобретать энергию, достаточную для его смещения на несколько межатомных расстояний. В результате образуется пара: вакансия и междоузельный атом. Пороговая энергия смещения для большинства твердых тел имеет величину 10—30 эв. При больших энергиях частиц многие из смещенных атомов получают энергию, достаточную для смещения других атомов, и вызывают каскады смещений [29]. При больших энергиях бомбардирующая частица может также пройти большие расстояния в кристалле вдоль каналов, образованных плотноупакованными плоскостями решетки [29].

Бомбардировка тяжелыми частицами сообщает атомам решетки большую энергию. При этом на пути первично выбитого атома каждый атом смещается со своего места. Кроме того, на короткое время могут возникнуть термические пики. Таким образом образуется область сильных искажений кристаллической решетки [29]. Сильные искажения могут вызвать также образующиеся при взаимодействии атомов кристаллической решетки с частицами высокой энергии продукты деления [29]. Энергия, сообщаемая частицей ударяемому атому, зависит от угла столкновения и может изменяться от нуля (скользящее столкновение) до максимальной величины, определяемой энергией бомбардирующей

частицы. Среднее число атомов, смещенных под действием облучения, равно:

$$N_d = \varphi n_0 \sigma_d \bar{v},$$

где φ — плотность потока бомбардирующих частиц;

t — время бомбардировки;

n_0 — число атомов в единице объема образца;

σ_d — сечение столкновений (в расчете на атом), приводящих к смещению;

$\bar{v}$ — среднее число смещений на каждый первично смещенный атом.

Приближенно $\bar{v}$ определяется выражением

$$\bar{v} = \frac{E_{ср}}{2E_d},$$

где $E_{ср}$ — средняя энергия, передаваемая бомбардирующей частицей;

E_d — пороговая энергия облучения, при которой возникают смещения атомов.

При бомбардировке электронами величина $\bar{v}$ близка к единице. В этом случае первично выбитые атомы не обладают энергией, достаточной для образования термического пика смещения. После облучения образуются изолированные пары вакансии — внедренный атом, в отличие от нейтронного облучения, под воздействием которого возникают различного типа ассоциации дефектов [29]. То же самое относится и к облучению γ -лучами, так как в этом случае смещение атомов происходит в результате внутренней бомбардировки комптоновскими электронами или фотоэлектронами. При облучении γ -лучами возникает меньшее количество дефектов в образце по сравнению с электронной бомбардировкой, однако благодаря большей проникающей способности γ -лучи оказывают более однородное воздействие на образец. Наряду с радиационными повреждениями при облучении наблюдается также взаимодействие нейтронов с атомами облучаемого материала, причем в кристаллической решетке образуется газообразный гелий [30]. Результаты, полученные на поликристаллических тугоплавких металлах, показывают, что облучение вызывает скопление точечных дефектов, упрочнение материала и повышение температуры перехода из пластичного в хрупкое состояние. На распределение и поведение радиационных дефектов при облучении и последующих отжигах большое влияние оказывают примеси внедрения, которые, как правило, увеличивают плотность дефектов и неравномерность их распределения. При облучении вольфрама потоком нейтронов с энергией больше 1 Мэв и плотностями потока $1,5 \cdot 10^{21}$ нейтрон/см² образуется рений в результате реакций тепловых нейтронов с вольфрамом. Это накладывает особенности на процесс возврата [31]. Облучение, вызывая скопление точечных дефектов в металле, ускоряет процесс выделения неметаллических включений. В частности, в вольфраме, молибдене, железе облучение вызывает выделение карбидов. Возникающие под действием потока нейтронов локальные повреждения являются удобными местами для гетерогенного зародышеобразования [32]. В работе [33] рассмотрено влияние облучения на процесс выделения нитридов в α -железе.

Облучение сильно влияет на диффузионные процессы в материале вследствие возникновения точечных дефектов при бомбардировке частицами высокой энергии. Отжиг после облучения подробно изучен на меди [34]. Если облучение проведено при низких температурах (4—25° К), то с увеличением температуры прирост электросопротивления, связанный с облучением, не исчезает. Возврат электросопротивления связан

с тем, что внедренные атомы движутся к вакантным узлам решетки, из которых они вышли (парная релаксация). Этот процесс осуществляется в несколько стадий. Число стадий, их температура и величина релаксации зависят в значительной степени от кристаллической структуры. Кривые отжига для железа, молибдена, вольфрама и меди приведены в работе [35]. Механизм низкотемпературного отжига для этих металлов обсуждается в работе [36].

Движение точечных дефектов, возникающих под действием облучения, может изменить скорость диффузии. Однако ускорение наблюдается в определенном интервале температур, так как при высоких температурах преобладают равновесные вакансии, а при низких — радиационные дефекты малоподвижны. Ускорение диффузии может быть менее эффективным из-за тенденции большого количества подвижных дефектов к аннигиляции. Трудность измерения эффекта радиационного ускорения диффузии связана с тем, что при высоких температурах, необходимых для перемещения на макроскопические расстояния, равновесные вакансии, по-видимому, подавляют радиационные дефекты. Однако можно предположить, что выделение неметаллических включений в тугоплавких металлах под действием облучения связано с ускорением диффузионных процессов. Электронномикроскопическое исследование структуры молибдена проводилось после облучения и отжига [37]. При интенсивном облучении ($2,5 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см²·сек) размер скоплений дефектов достигал 200 Å. Наиболее крупные из них имели вид петель. Скопления дефектов располагались в основном рядами вдоль направлений $\{110\}$. Последующий отжиг приводил к перераспределению дефектов и увеличению количества петель и их диаметра с температурой. Выше 800° С проходила коалесценция петель и уменьшение их плотности. При температуре выше 1000° С образовывались гексагональные сетки, твердость с повышением температуры отжига уменьшалась и при 1200° С полностью восстанавливалась. Образование петель обнаружено также при отжиге облученного монокристалла иридия. Оно было заметным при 600° С, а при 1045° С следы радиационного повреждения практически исчезли, и оставшиеся дислокации образовали субграницы [38].

Важно подчеркнуть, что в молибдене высокой чистоты (содержание углерода 0,0002%) отжиг после облучения быстрее приводил к восстановлению свойств. Образовавшиеся в результате облучения скопления аннигилировали в температурном интервале 500—800° С [37].

Из сказанного следует, что облучение вызывает в металле скопления точечных дефектов, выделение неметаллических включений и как следствие этих структурных изменений — повышение твердости, снижение пластичности и сдвиг порога хладноломкости в сторону более высоких температур. Одновременно с ростом твердости наблюдается и заметное повышение электросопротивления [39]. Последующий отжиг частично или полностью снимает изменения в структуре и свойствах, вызванные облучением. Степень изменения, особенно снижения пластичности, и эффективность последующего восстановления свойств после отжига в значительной мере определяется уровнем содержания примесей внедрения. Особенно это заметно на тугоплавких металлах с ОЦК-решеткой.

Если облучение значительно ухудшает пластические свойства материала, то эффективным средством борьбы с этим может оказаться удаление из него примесей внедрения. В этом плане интересным объектом исследования являются монокристаллы металлов высокой чистоты. Отсутствие границ зерен также может сказаться на стабильности структуры и свойств материала при облучении, так как возникающие скопления дефектов могут взаимодействовать с границами зерен.

вызывая дополнительное упрочнение материала и снижение пластичности.

В ионном проекторе исследовалось изменение кристаллической структуры монокристаллов вольфрама при облучении дейтронами с энергией 5 и 12 Мэв (при 78° К). Наблюдалось образование вакансий, междоузельных атомов и дислокаций. При этом имелись не только смещенные атомы, но и их небольшие комплексы. Подобные комплексы при дейтронной бомбардировке преимущественно наблюдались в кристаллографических плоскостях (112) [40]. При облучении дейтронами с энергией 12 Мэв четко заметен кратковременный термический нагрев локализованной области.

В работе [41] исследовалось изменение субструктуры монокристаллов вольфрама и молибдена при облучении их потоком нейтронов ($5 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см²) и при последующем отжиге в температурном интервале 800—1400° С. Показано, что облучение монокристаллов вольфрама и молибдена нейтронами не вносит существенных изменений в структуру. При отжиге облученных монокристаллов форма и размеры субзерен не изменялись, однако увеличивалась угловая разориентировка субзерен. Наряду с этим происходило снижение микротвердости от 390 до 350 кг/мм² [41]. По-видимому, увеличение угловой разориентировки субзерен связано со стоком точечных дефектов, возникших при облучении, к субграницам. Высказывается предположение [41], что причиной увеличения угловой разориентировки может быть также взаимодействие субграниц с дислокационными петлями, образующимися при отжиге из скоплений точечных дефектов.

Облучение нейтронами деформированных монокристаллов вольфрама и молибдена способствует протеканию полигонизационных процессов при последующем отжиге [41].

Таким образом, монокристаллические материалы проявляют при облучении более высокую стабильность структуры по сравнению с аналогичными поликристаллическими материалами. Это связано с более высокой чистотой монокристаллов по примесям внедрения, что обуславливает меньшее скопление точечных дефектов и более равномерное их распределение. Соответственно меньше изменяются пластические свойства. Отсутствие границ зерен позволяет свободно перемещаться и аннигилировать точечным дефектам по объему кристалла. Отжиг после облучения будет существенно сказываться на поведении монокристаллов.

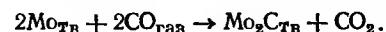
ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА

В связи с наметившейся тенденцией применения тугоплавких металлов (в поли- и монокристаллическом состоянии) в качестве деталей МГД-генераторов, газоразрядных приборов, ракетных сопел и других устройств представляет интерес изучение поведения этих металлов в потоке плазмы, а также в неионизированном потоке.

Воздействие «холодной» плазмы на материалы можно подразделить на химическое и физическое. Химическое воздействие — взаимодействие металла — основы и примесей, находящихся в нем, с компонентами плазмообразующего газа, физическое — температурное и динамическое воздействие плазменной струи.

Изучалась стойкость монокристаллов молибдена, вольфрама, а также монокристаллов сплавов молибден — ниобий в потоке аргонной плазмы, содержащей тысячные доли процента кислорода, азота, окиси и двуокиси углерода и цезия. Образцы испытывались по методике, описанной в работе [42], в специальном испытательном контуре. Скорость потока плазмы

изменялась в пределах 250—600 м/сек, температура нагрева образца — от 800 до 1800° С. Испытывались также поликристаллические молибден и вольфрам технической чистоты. Проведенный нами металлографический анализ структуры монокристаллов этих металлов после облучения их в потоке аргонной плазмы показал дробление субзерен, увеличение их угловой разориентировки, увеличение средней плотности дислокаций. По субграницам наблюдается скопление неметаллических включений — карбидов. Кроме того, в структуре обнаружены окислы. После воздействия плазменного потока по описанной методике на нетравленных шлифах монокристаллов молибдена отмечалось значительное увеличение количества карбидных включений и окислов, образовавшихся в результате взаимодействия молибдена с кислородом, СО и СО₂, находящимися в струе аргонной плазмы. Образование карбидных включений подтверждено также рентгеновским локальным анализом. Дикарбид молибдена с окисью углерода образуется предположительно в результате следующей реакции:



Появление в монокристаллической структуре молибдена скоплений дикарбидов происходило также в статических условиях при нагреве монокристаллических молибденовых прутков проходящим током в атмосфере гелия, содержащего следы окиси углерода. Количество карбидов в образцах после 50-часовой выдержки было настолько велико, что они переплавлялись при 2000° С вследствие образования эвтектической смеси из молибдена и Мо₂С. Анализ образовавшихся продуктов реакции в газовой среде показал наличие СО и СО₂. Можно предположить также, что скопления карбидов в средней части образца в известной мере объясняются температурным градиентом (средняя часть образца более горячая). Описанные процессы значительно ускоряются в поликристаллических образцах. Образующиеся в потоке плазмы твердые продукты реакции вымываются с поверхности образцов.

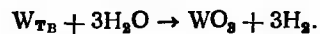
По данным работы [42], вес образцов из монокристаллического молибдена уменьшается значительно меньше, чем из поликристаллического. По нашим данным, еще большую эрозионную стойкость в потоке аргонной плазмы проявляют монокристаллы вольфрама. Монокристаллы характеризуются соответственно и более стабильным профилем поверхности.

Замечено, что наибольшую эрозионную стойкость проявляют монокристаллы вольфрама и молибдена с гранями (110), характеризующимися максимальной плотностью упаковки для ОЦК-решетки, что объясняется повышенной чистотой монокристаллов и отсутствием границ зерен. Именно на границах зерен, а также вблизи примесей и дефектов прежде всего начинается эрозия металла под воздействием плазменной струи, так как атомы в этих местах находятся в термодинамически неустойчивом состоянии. Кроме того, границы зерен являются своеобразными «каналами», по которым компоненты плазменной струи проникают в глубь металла, ускоряя физико-химическое взаимодействие с металлом-основой и находящимися в нем примесями.

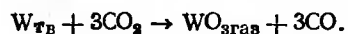
В связи с исследованием влияния высокоскоростной струи выхлопных газов ракетного двигателя на эрозионную стойкость вольфрамового сопла изучалось химическое взаимодействие вольфрама с различными компонентами выхлопной струи, вводимыми в струю аргонной плазмы [43]. Скорость струи составляла 0,5 м/сек; исследуемый интервал температуры 2200—3000° С.

При введении водорода и азота в температурном интервале 2000—3000° С никакого взаимодействия с вольфрамом не наблюдалось.

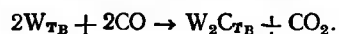
При наличии водяного пара в плазменной струе предположительно протекает следующая обратимая реакция [43]:



Скорость эрозии значительно возрастает в присутствии двуокиси углерода в плазменной струе, причем в этом случае она больше зависит от количества CO_2 , чем от температуры и давления. Анализ твердых и газообразных продуктов реакции свидетельствует о следующем механизме эрозии в присутствии CO_2 в плазменной струе [43]:



В присутствии окиси углерода скорость эрозии вольфрама уменьшается (по сравнению с CO_2), однако при этом наблюдается образование дикарида вольфрама — W_2C , что приводит к охрупчиванию металла и его возможному пережогу из-за более низкой температуры плавления дикарида. Чем больше CO , тем большее количество W_2C присутствует в структуре вольфрама. Согласно термодинамическим расчетам, протекает следующая реакция образования дикарида вольфрама [43]:



Если в замкнутой системе присутствует только вольфрам, CO и CO_2 , то в зависимости от отношения CO/CO_2 образуется W_2C или WO_3 . Чем это отношение больше, тем больше вероятность реакции с образованием W_2C .

СОВМЕСТИМОСТЬ С ПАРАМИ И РАСПЛАВАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Проблема прямого преобразования тепловой энергии в электрическую вызывает ряд жестких требований к тугоплавким металлическим материалам, одним из которых является их коррозионная устойчивость в парах и расплавах щелочных металлов (последние используются в качестве теплоносителей энергетических систем). Установлено, что W , Mo , Ta могут работать в парах цезия в качестве электродов ТЭПов [44]. Применение монокристаллов соответствующих металлов вместо поликристаллических материалов увеличивает срок службы электродов, так как в этом случае отсутствует «пропотевание» атомов цезия по границам зерен. На поликристаллах явление пропотевания наблюдается при температурах выше $1000^\circ C$. Диффузия натрия, калия, цезия в молибдене и ниобии в поли- и монокристаллическом состоянии изучалась в работах [45, 46]. Щелочные металлы, как известно, мало растворимы в металлах групп VA и VIA . Поэтому их диффузия идет главным образом по дефектам структуры в макро- и микромасштабе и в первую очередь по границам зерен. В связи с этим монокристаллы, характеризующиеся отсутствием границ зерен и большим совершенством структуры, должны отличаться и более высокой устойчивостью против воздействия паров щелочных металлов по сравнению с соответствующими поликристаллами. Исследование диффузии цезия из паровой фазы в поли- и монокристаллическом молибдене, проведенное с помощью радиоактивного изотопа $Cs-134$, дало следующие результаты: максимальная диффузия наблюдалась на деформированных образцах, характеризовавшихся наибольшим количеством структурных дефектов, минимальная — на монокристаллических. Коэффициент диффузии для деформированных образцов был на два порядка выше, чем для монокристаллических. Температурная зависимость этих коэффициентов описывалась соответственно уравнениями [45]

$$D = 8,7 \cdot 10^{-11} \exp(-28000/RT);$$

$$D = 1,5 \cdot 10^{-10} (-16000/RT).$$

Коэффициенты диффузии для рекристаллизованных образцов имели промежуточное значение. Высказывается предположение, что механизм диффузии малорастворимых примесей отличается от общепринятого вакансионного механизма [47]. Согласно этому предположению, атомы малорастворимых примесей занимают два узла кристаллической решетки, а движение их осуществляется за счет перегруппировки атомов металла-основы.

Большой интерес представляет взаимодействие тугоплавких металлов с жидкометаллическими теплоносителями. Здесь оно может происходить благодаря взаимной растворимости: твердый металл растворяется в жидком или образуются твердые растворы в поверхностных слоях конструкционного материала; может наблюдаться также проникновение жидкого металла в поликристалл. В связи с последним обстоятельством представляет интерес использование тугоплавких металлов в виде монокристаллов. Отсутствие границ зерен должно также замедлять образование твердых растворов в поверхностных слоях конструкционного тугоплавкого материала. Наличие примесей и в первую очередь кислорода в расплавах щелочных металлов и в тугоплавких металлах значительно ускоряет коррозию последних [48]. В связи с ускоряющим влиянием кислорода на коррозию тугоплавких металлов в расплавах щелочных металлов предъявляются высокие требования к чистоте системы по кислороду. Для этого применяются различные меры по очистке от кислорода жидких теплоносителей. Кроме того, представляет интерес применение высокочистых по примесям внедрения монокристаллов тугоплавких металлов (где это позволяют габариты конструкции).

В настоящее время установлено, что наиболее инертным по отношению к литию, натрию, калию оказался ниобий [54]; высокую стойкость в натрии и калии показывают молибден и рений [49—51]. Инертность этих металлов основана на ничтожной взаимной растворимости и неспособности образовывать металлические соединения. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные о коррозионной стойкости монокристаллов этих металлов.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ДИСЛОКАЦИОННУЮ СТРУКТУРУ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Известно влияние ультразвука на формирование структуры при кристаллизации металлических слитков. В работе [15] показано, что он способствует изменению дислокационной структуры металлических и ионных кристаллов. Начиная с некоторого порогового значения амплитуды начинает возрастать плотность дислокаций (рис. 145). Для LiF , $NaCl$, никеля и меди пороговое напряжение оказалось приблизительно равным их пределу текучести. С продолжительностью озвучивания плот-

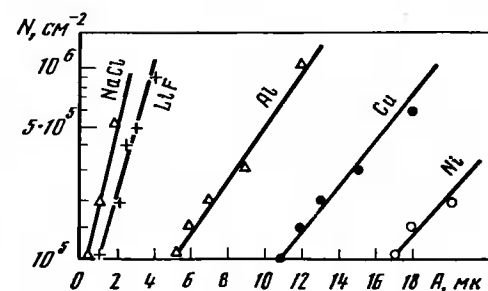


Рис 145. Зависимость плотности дислокаций от амплитуды для различных материалов при температуре $20^\circ C$ и частоте озвучивания 20 кГц

ность дислокаций возрастает вначале линейно, затем происходит постепенное затухание. При одной и той же амплитуде озвучивания и чистоте плотность дислокаций с температурой также увеличивается. Это связано с понижением предела текучести по мере роста температуры [52].

Бесспорный интерес будет представлять влияние ультразвука на тонкую структуру монокристаллов тугоплавких металлов (W, Mo, Re и др.). Он окажет несомненно сильное влияние на формирование тонкой структуры металлических монокристаллов при их выращивании из расплава. По-видимому, в этом случае влияние ультразвука будет сказываться в измельчении блочной структуры, увеличении плотности дислокаций и более равномерном их распределении по объему кристалла. Однако эти предположения требуют экспериментальной проверки. Не исключено, что ультразвук может быть одним из эффективных способов управления тонкой структурой и свойствами металлических монокристаллов.

СОВМЕСТИМОСТЬ С ЯДЕРНЫМ ГОРЮЧИМ

В связи с проблемой создания термозмиссионных преобразователей ядерной энергии в электрическую было поставлено исследование взаимодействия тугоплавких металлов с ураносодержащим ядерным горючим [44]. При 1800—2000°С наибольшую устойчивость по отношению к карбиду урана показал вольфрам. Взаимодействие тугоплавких металлов с карбидом урана идет по реакции:

$UC + \text{металл} \rightleftharpoons \text{карбид металла} + \text{уран (жидкость)}$.

Эта реакция может быть в значительной степени подавлена введением в ядерное горючее избыточного углерода в виде смеси дикарбида и карбида урана ($UC_2 + UC$) или стабилизацией карбида урана путем добавления циркония. Работами последних лет показано, что монокристаллы вольфрама и молибдена проявляют лучшую совместимость с ядерным горючим по сравнению с поликристаллами этих металлов. Объясняется это прежде всего тем, реакция взаимодействия металла с карбидом урана идет по границам зерен [2].

Мы рассмотрели влияние различных внешних воздействий на стабильность структуры и свойств монокристаллов тугоплавких металлов. Анализ результатов исследований в этом направлении показал более высокую стабильность металлических монокристаллов по сравнению с соответствующими поликристаллическими материалами. Это объясняется пониженным содержанием примесей внедрения в монокристаллах и отсутствием границ зерен, которые являются или местами возникновения трещин в случае различного рода циклических воздействий (термических или механических) или служат своеобразными «каналами», по которым в материал проникают компоненты окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Циклическая прочность металлов и сплавов». Изд-во АН СССР, 1962.
2. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1971.
3. L. E. Gebhardt, E. Fromm, U. Roy. — Z. Metallkunde, 1966, 57, 10, 733.
4. Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. — Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 1965, 2, 84.
5. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов. Докл. АН СССР, 1968, 179, 1, 115.
6. В. А. Крахмалев, Г. А. Клейн. — Физика металлов и металловедение, 1968, 25, 5, 2.
7. Дж. Мак Лин. Механические свойства металлов. ИЛ, 1965.
8. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, В. И. Петрачков и др. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 172.
9. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Т. В. Тетюева, В. А. Кузьмищев. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 119.

10. J. E. Burhe, A. M. Turkalo. — Trans. AIME, 1952, 194, 651.
11. J. E. Burhe, A. M. Turkalo. — Trans. ASM, 1958, 50, 943.
12. Чизуик, Келман. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы. М., Гостехнаучиздат, 1956, 612.
13. C. Herring. — J. Appl. Phys., 1950, 21, 437.
14. Пейн, Киттель. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на металлы. Госнаучтехиздат, 1956, 641.
15. Дж. Динс, Дж. Винниард. Радиационные эффекты в твердых телах. ИЛ, 1960, 249.
16. H. N. Chiswick. — Trans. ASM, 1957, 49, 628.
17. Н. Н. Давиденков, В. А. Лихачев, Г. А. Малыгин. — Физика металлов и металловедение, 1960, 10, 3, 412.
18. В. А. Лихачев, В. В. Андреев, Т. Г. Петрова. — Научно-техн. инф. бюлл. Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина, 1958, 12, 44.
19. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Н. Н. Раскатов, Т. В. Тетюева. — Докл. АН СССР, 1970, 195, 2, 329.
20. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Т. В. Тетюева, В. А. Кузьмищев. — Докл. АН СССР, 1971, 198, 2, 373.
21. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Т. В. Тетюева. — Физика и химия обработки металлов, 1971, 12.
22. Society of Japan, 1963, 18, Supplement I, 81 (Proc. Internat. Conf. Crystal Lattice Defects Symposium, Tokyo, 1962).
23. E. Votava. — Acta metallurg., 1962, 10, 8.
24. Е. М. Савицкий. Металловедение и термообработка металлов, 1967, 10.
25. Е. М. Савицкий. — Сб. «Физико-химические исследования жаропрочных сплавов». М., «Наука», 1968, 23.
26. В. А. Павлов. — Физика металлов и металловедение, 1966, 21, 2.
27. Н. И. Носкова, В. А. Павлов. — Физика металлов и металловедение, 1966, 21, 2.
28. М. В. Класен-Неклюдова. Механическое двойникование кристаллов. Изд-во АН СССР, 1960.
29. Сб. «Диффузия в металлах с ОЦК-решеткой». Изд-во «Металлургия», 1969.
30. M. B. Waldron, J. Adam, B. L. Eyre. Metalle für Raumfahrt Metallwerk Plansee A. G. Reutte/Tyrol, 1968, S. 859.
31. L. K. Keys, J. P. Smith, S. Moteff. — Phys. Rev., 1968, 176, N 3, 851.
32. А. И. Дамаск. Диффузия в металлах с ОЦК-решеткой. Изд-во «Мир», 1968, 314.
33. Дж. Т. Стенли. Диффузия в металлах с ОЦК-решеткой. Изд-во «Мир», 1968, 348.
34. D. K. Holmes. Radiation damage in non-Fissionable metals in the interaction of radiation with solids. Amsterdam, 1964.
35. R. R. Coltman a. oth. Annealing studies of various neutron — irradiated metals, 1961, p. 15.
36. Ж. Фридель. Дислокации. Изд-во «Мир», 1967.
37. М. Б. Уолдрон, Дж. Адам, Б. П. Эйринг. Тугоплавкие металлические материалы для космической техники. Изд-во «Мир», 1966, 391.
38. J. H. Greenwood, D. V. Morgan. — J. Appl. Phys., 1969, 40, 2, 417.
39. P. G. Lucasson, R. M. Walner. — Phys. Rev., 1962, 127, 485.
40. А. Л. Суворов, Г. М. Кукавадзе. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 103.
41. В. С. Кравченко, П. Н. Ларинов, Н. П. Плотникова. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 143.
42. А. Я. Борисов, А. И. Емельянова, Ю. В. Соломко, С. К. Михайлов. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». «Наука», 1969, 165.
43. Дж. М. Гордон, Д. А. Браун. Тугоплавкие металлы в новой технике. Изд-во «Мир», 1969, 231.
44. А. Вейнберг, Л. Янг. — Сб. «Термозмиссионное преобразование энергии». М., Атомиздат, 1964, 1, 74.
45. М. Г. Карпман, Г. В. Шербединский, Г. Н. Дубинин, Г. П. Бенедиктова. Металловедение и термообработка металлов, 1967, 3, 46.
46. А. А. Королев, Л. В. Павлинов. — Физика металлов и металловедение, 1970, 6, 1326.
47. Л. В. Павлинов. — Физика металлов и металловедение, 1967, 24, 272.
48. Н. Дж. Гоффман, У. Т. Чандлер. — Сб. «Тугоплавкие металлы в новой технике». Изд-во «Мир», 1969, 133.
49. A. B. McIntosh, K. Q. Bagley. — J. Inst. Metals, 1955, 56, 84, 251.
50. D. Dimpel. Metall, 1962, 3, 211.
51. Дж. Д. Де Мазстри. — Сб. «Тугоплавкие металлы в новой технике». Изд-во «Мир», 1969, 147.
52. Б. Я. Пинес, И. Ф. Омеляненко. — Физика металлов и металловедение, 1969, 28, 1, 110.
53. С. Т. Конобеевский. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1966.
54. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, К. Н. Иванова. — Атомная энергия, 1967, 23, 1, 32.

ПРИМЕНЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНИКЕ

До недавнего времени металлические монокристаллы были лишь объектом теоретических исследований. Данные последних лет показали, что монокристаллы металлов высокой чистоты обладают рядом уникальных свойств, которые отсутствуют у соответствующих поликристаллических материалов технической чистоты. Например, нитевидные монокристаллы железа с совершенной кристаллической структурой имеют предел прочности, близкий к теоретическому, т. е. на 2—3 порядка выше, чем у обычного поликристаллического железа. Монокристаллы молибдена, вольфрама, железа и других хладноломких металлов в состоянии высокой чистоты теряют обычно присущую им хрупкость и приобретают уникальную пластичность вплоть до гелиевых температур. Монокристаллы тугоплавких металлов оказались более устойчивыми по сравнению с поликристаллами при работе в парах цезия и расплавах цезия, калия и других щелочных металлов. Обнаруживалась значительная анизотропия термоэмиссионных свойств монокристаллов вольфрама и молибдена. Установлена повышенная стойкость монокристаллов этих металлов к термическим воздействиям. Полуфабрикаты (фольга, лента, проволока, плющенко и др.), полученные пластической деформацией из монокристаллов тугоплавких металлов, характеризуются повышенной формоустойчивостью, низким газоотделением, высокой технологичностью и стабильностью физических и механических свойств. Пластичность, высокая чистота по примесям внедрения, вакуумная плотность и стабильность структуры вплоть до температуры плавления, устойчивость к воздействию паров щелочных металлов, возможность дополнительного управления свойствами из-за зависимости их от ориентации и плотности дефектов — таковы основные преимущества этих материалов перед обычными поликристаллическими. В связи с открытием ряда уникальных физических свойств монокристаллов тугоплавких металлов наметилась тенденция применения их в современной технике. При этом в различных конструкциях и приборах применяют как собственно монокристаллы в виде прутков или профилированных изделий (пластины, трубки), так и полуфабрикаты из них (фольга, лента, проволока, плющенко).

Полуфабрикаты из монокристаллов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена) начали находить применение в электронной технике. Металлокерамические вольфрам и молибден обладают технологическими свойствами, необходимыми для изготовления полуфабрикатов, но не удовлетворяют требованиям по чистоте, газовой выделению, стабильности свойств и т. д. Более чистыми по примесям внедрения являются вольфрам и молибден дуговой вакуумной плавки. Однако из-за высокой температуры перехода из пластичного в хрупкое состояние эти металлы приходится обрабатывать при температурах до 1500°С, при этом не исключена возможность загрязнения металла различными примесями.

Для выбора оптимальных режимов обработки монокристаллов вольфрама и молибдена на различные полуфабрикаты (фольга, проволока) было изучено влияние степени деформации и температуры вакуумного и водородного отжига на их механические свойства. Изготовление проволоки из монокристаллов молибдена состояло из следующих основных

операций [11]: 1) ковка монокристаллических прутков на ротационно-ковочной машине или ручьевая прокатка; 2) волочение на цепном волочильном стане через победитовые и алмазные фильеры. Для получения фольги, ленты монокристаллы молибдена прокатывались на гладких валах. Высокая пластичность монокристаллов молибдена позволяла деформировать их при комнатной температуре и без промежуточных отжигов; небольшой нагрев (до 200—300°С) допускался на первой стадии обжатия.

С увеличением степени деформации монокристаллов молибдена заметно повышается прочность и ухудшается пластичность по сравнению с исходными образцами (табл. 35).

Таблица 35

Влияние степени деформации на механические свойства проволоки из монокристаллического молибдена при температуре 25°С

Диаметр проволоки, мм	Предел прочности, кг/мм ²	Удлинение, %	Примечание
1,5	80	4—5	} Без отжига
0,8	105	3—4	
0,3	120	2—3	
0,2	130	2	
0,8	63	22	Отжиг при 900°С в течение 1 час
0,5	60	23	

На последней стадии деформации проволока и фольга подвергаются вакуумному отжигу на рекристаллизацию обработки (700—800°С). Приведенные режимы обеспечивают сохранение чистоты и получение пластичных полуфабрикатов из монокристаллов молибдена (лента, фольга, проволока, плющенко).

В целях повышения температуры рекристаллизации и формоустойчивости проволока получалась также из монокристаллов молибдена с заданной ориентацией и легированного микродобавками термодинамически активных циркония, титана, редкоземельных металлов. Данные о механических свойствах и температуре рекристаллизации такой проволоки приводятся в табл. 36.

При кристаллографической ориентации монокристалла, близкой к [110], температура рекристаллизации составляет 1700°С. Плющенко изготавливается в холодную из отожженной молибденовой проволоки. Предел прочности плющенко в среднем составлял 90 кг/мм², относительное удлинение — 15%.

Таблица 36

Механические свойства проволоки из монокристаллов молибдена с микродобавками Zr, Ti и PЗМ при растяжении

Диаметр, мм	Температура начала рекристаллизации, °С	Нагартанное состояние		Отожженное состояние	
		σ_b , кг/мм ²	δ , %	σ_b , кг/мм ²	δ , %
80	1200	180	1,5	70	14
60	1300	190	1,5	74	7
40	1350	199	1,5	77	6
15	1500	203	1,5	85	8,5

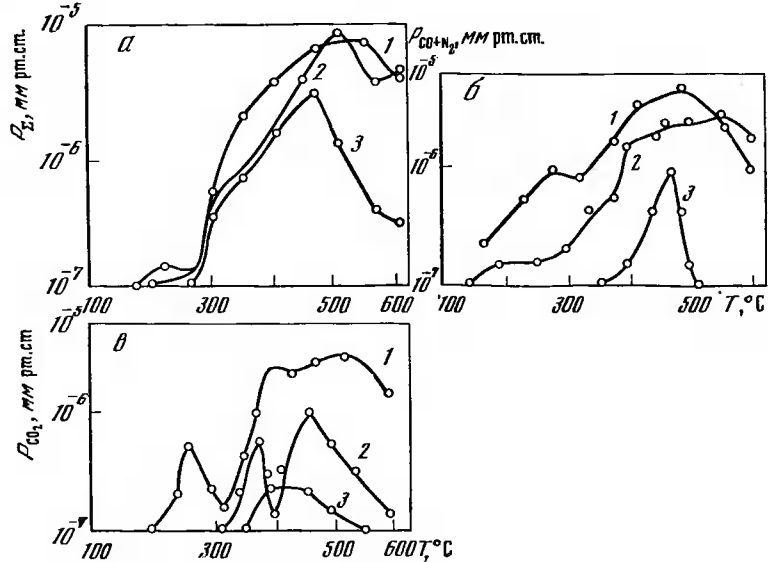


Рис. 146. Газоотделение из различных образцов молибденовой фольги (в расчете на 10 г)

а — общее газоотделение; б — газоотделение $\text{CO} + \text{N}_2$; в — CO_2 .

1 — металлокерамический молибден; 2 — молибден дуговой вакуумной плавки; 3 — монокристаллический молибден

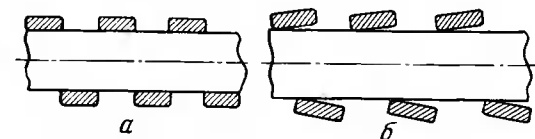
Получение монокристаллов вольфрама со сравнительно низким содержанием углерода (не более 0,005%) позволило разработать технологию получения из него проволоки микронных сечений, характеризующейся высокой пластичностью ($\delta = 10\%$).

Лента, фольга, проволока из монокристаллов молибдена могут быть использованы в качестве катодов, анодов, ламелей, сеток, подогревателей и других деталей электровакуумных приборов [1—4]. Помимо высокой пластичности, способности к глубокой вытяжке, к сварке и пайке привлекательным свойством монокристаллического молибдена является отсутствие газовыделения при работе в вакууме и сохранение формы и устойчивости при высоких температурах. Поэтому он все шире начинает применяться в качестве материала деталей и отдельных узлов электровакуумных приборов.

На рис. 146 представлены данные профессора В. А. Афанасьева и Е. В. Чибисовой о газоотделении фольги, полученной в нашей лаборатории из монокристаллического молибдена. Газоотделение определялось с помощью масс-спектрометра типа «Омега-Трон» при нагревании. Общее количество газов, выделившихся из фольги, изготовленной из монокристаллов молибдена, в несколько раз меньше (3), чем из фольги металлокерамического молибдена (1) и молибдена дуговой вакуумной плавки (2). Интересно отметить, что при данной глубине вакуума отделение CO , N_2 , CO_2 , H_2 из монокристаллической фольги уже при 450—500° С резко сокращается, в то время как для молибдена других сортов газоотделение продолжает увеличиваться с дальнейшим ростом температуры. Полуфабрикаты из монокристаллов молибдена и вольфрама можно с успехом применять для деталей приборов электронной и других областей техники, которые предъявляют повышенные требования к чистоте материалов и стабильности их свойств. Технологичность этих материалов (особенно молибдена) обеспечивает возможность изготовления из них изделий сложной конфигурации, а высокая чистота по примесям внедрения — дол-

говечность и надежность работы электровакуумных приборов. Фольга из монокристаллов молибдена, проработавшая в электровакуумном приборе в циклическом температурном режиме в течение 10 тыс. час, не изменила своей структуры и физико-механических свойств, что обеспечило стабильность работы прибора. Отсутствие газоотделения из этой фольги позволило значительно улучшить рабочие параметры [8]. Применение ленты, фольги и проволоки из монокристаллов вольфрама и молибдена позволило в десятки

Рис. 147. Схема намотки на Kern плюшечки из монокристаллического (а) и металлокерамического (б) молибдена



раз увеличить срок службы существующих электровакуумных приборов и создать новые приборы особой чувствительности и надежности [9]. Нами совместно с сотрудниками и Л. М. Фетисовым проводилась работа по применению плюшечки из монокристаллов молибдена в качестве спирали электровакуумного прибора [5]. В отличие от металлокерамического молибдена витки из монокристаллической плюшечки благодаря высокой пластичности плотно ложились на Kern широкой плоскостью, что позволяло получить точный размер спирали по диаметру (рис. 147) и улучшить параметры работы прибора. Во внутренний канал спирали пропусклся пучок электронов, формируемый электронной пушкой и фокусируемый по длине спирали системой магнитных колец. Одновременно на один из концов спирали подавали высокочастотную энергию. В процессе распространения вдоль спирали мощность высокой частоты возрастала за счет отбора энергии от электронного пучка. Этот процесс характеризовался экспоненциальной зависимостью, а мощность высокочастотной энергии в конце спирали возрастала в 100 раз и более. За счет потерь в спирали (скин-эффект) ее витки нагреваются, и в мощных электровакуумных приборах температура спирали на отдельных участках может превышать 900° С. Таким образом, условия работы спирали в приборе сводятся к нагреву ее витков вследствие электронной бомбардировки, особенно интенсивному на взлете пучка, и нагреву проходящей электромагнитной энергией, максимальному на противоположном конце спирали. Применение спирали из высокочистого монокристаллического молибдена уменьшает газоотделение и время откачки прибора на 10—12% по сравнению с прибором с металло-керамической спиралью. Высокая стабильность структуры и повышенная формоустойчивость спирали, изготовленной из монокристаллического молибдена, обеспечивали увеличение срока службы и надежности электровакуумных приборов. По предварительным данным, уменьшается также потеря мощности высокочастотной энергии. В работе [7] сообщается об опыте применения монокристаллов молибдена в качестве холодных катодов газоразрядных приборов (стабилитронов). Эти приборы показали высокую стабильность электрических параметров. На опытных образцах приборов с поликристаллическим катодом удается получить дрейф порядка 50 мкв, в то время как на монокристаллических катодах дрейф составляет около 10 мкв, и его не удается измерить существующими приборами [7].

Устойчивость монокристаллов тугоплавких металлов при работе в плазме цезия и других щелочных металлов, а также водорода очень важна для катодопреобразователей тепловой энергии в электрическую и для деталей газоразрядных приборов [9].

В настоящее время имеются также монокристаллы многих сплавов и соединений из тугоплавких и редких металлов. Тонкие нити, полученные путем волочения зонноочищенных монокристаллов сплава молибдена с рением, обладают чрезвычайно высокой прочностью и используются в качестве торсионов и растяжек в приборах управления.

Наметилась тенденция к применению индивидуальных монокристаллов тугоплавких металлов в качестве подогревателей катодов некоторых электровакуумных приборов, токосъемных стержней в магнетогидродинамических генераторах электроэнергии, трубок и катодов термоэлектронных преобразователей энергии — ТЭП (рис. 148) [9]. Во всех этих

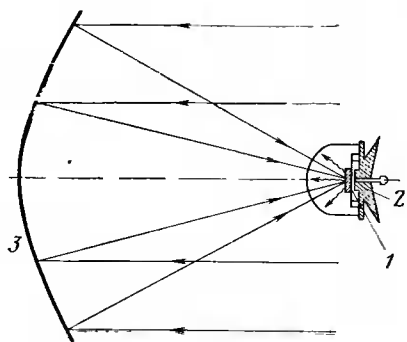


Рис. 148. Схема солнечного термоэлектронного преобразователя с плоским катодом из монокристаллического вольфрама:

1 — катод;
2 — анод;
3 — конденсатор

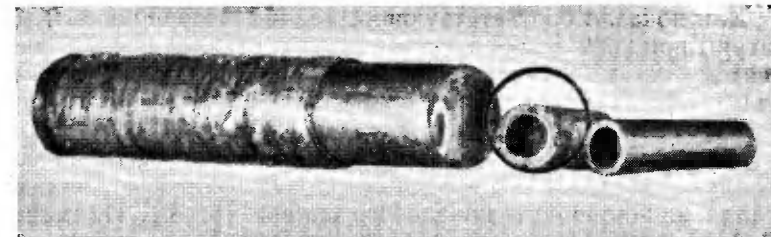


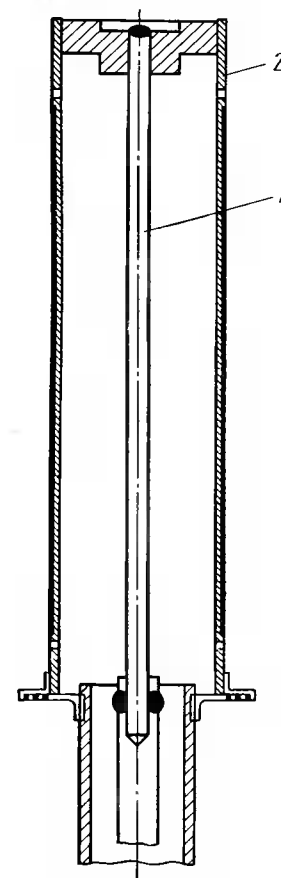
Рис. 149. Трубки диаметром 10 мм с толщиной стенки 2 мм, выточенные из монокристаллов вольфрама

ния чувствительных элементов термометров сопротивления из монокристаллов вольфрама, которые характеризуются высокой стабильностью термоэлектрических свойств и обеспечивают достаточную точность измерения высоких температур.

На рис. 151 показана схема чувствительного элемента, изготовленного из монокристалла вольфрама, с выводами. Высокая технологичность монокристаллов вольфрама позволила изготовить из них чувствительный элемент довольно сложной формы с сохранением монокристаллической структуры в тонких сечениях.

Исследования показали, что после выдержки чувствительных элементов при 2000°C в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. в течение 100 час их электросопротивление при 0°C возрастает в среднем на 1,1%, а температурный коэффициент электросопротивления увеличивается на 0,35%. Важно отметить, что за первые 20 час оно увеличивается на 0,8%, а за последующие 80 час — всего на 0,3%, что свидетельствует о стабилизации электросопротивления. Увеличение сопротивления чувствительного элемента после выдержки при высокой температуре возможно вследствие испарения материала, поглощения чужеродных атомов и изменения микроструктуры. Расчетным путем было определено, что за счет испарения при 2000°C (100 час) электросопротивление чувствительного элемента должно увеличиваться на 0,004%, что составляет приблизительно 0,4% от общего сопротивления. Анализ микроструктуры также не показал заметных изменений. Наблюдалось некоторое увеличение скоплений дислокаций, что, по-видимому, связано с небольшим загрязнением чувствительного элемента примесями внедрения. Можно предположить, что это одна из основных причин увеличения электросопротивления.

Рис. 150. Конструктивная схема катода
1 — монокристаллический вольфрамовый подогреватель; 2 — трубчатый катод



установках используется устойчивость монокристаллов вольфрама и молибдена к рекристаллизации (вплоть до температуры плавления), а также к парам щелочных металлов и жидкометаллическим средам, к различного рода внешним воздействиям (облучению, термоциклированию), а также повышенное сопротивление ползучести. Для длительной работы в ТЭПах особенно важны устойчивость монокристаллов вольфрама против цезиевой плазмы (выше 1000°C цезий «пропотевает» через границы поликристаллов) и свойства анизотропии термоэлектронной эмиссии по его различным граням.

Благодаря более совершенному строению и чистоте монокристаллы имеют большую высоковольтную прочность, чем поликристаллические металлы [9]. В связи с этим создается возможность применения их в электротехнике, например в качестве мощных электроконтактов.

Разработка методов получения крупных монокристаллов вольфрама и молибдена с заданной кристаллографической ориентацией создает возможность изготовления из них деталей различной конфигурации путем механической обработки, что значительно расширяет перспективы их применения. На рис. 149 показаны трубки диаметром 10 мм с толщиной стенки 2 мм, выточенные из монокристаллов вольфрама.

В работе, проведенной нашей лабораторией совместно с В. И. Петрачковым и И. В. Тимоховым [3], в качестве подогревателя катода использовали монокристаллический вольфрамовый стержень (рис. 150). Подогреватели в рабочем состоянии нагреваются пропусканием через них переменного тока промышленной частоты. Подогреватели или их соединения, изготовленные из металлокерамического вольфрама, несмотря на чрезвычайные меры предосторожности, как правило, разрушались, а изготовленные из монокристаллов вольфрама выдерживали весь технологический цикл сборки прибора, как и трубчатые подогреватели из тантала. Подогреватели после предварительного вакуумного отжига выдерживали в приборе свыше 30 000 циклов, сохраняя при этом высокую технологическую пластичность и электрические свойства [3].

Нашей лабораторией совместно с В. И. Лахом, Б. И. Стадныком, Б. И. Гилем и И. П. Куритныком [13] показана возможность изготовле-

Как показал соответствующий анализ, погрешность измерения температуры при 2000° С для термометра сопротивления с чувствительным элементом из монокристаллического вольфрама составляет всего 11°, или 0,55%. Стабильности т. э.д.с. монокристаллов W, Mo, Nb, Re, Ta в 4—6 раз выше, чем поликристаллов [14].

Намечаются и другие области применения металлических монокристаллов. Сообщается о турбинных лопатках, изготовленных из монокристалла жаропрочного никелевого сплава [6, 10]. Применение монокристаллов взамен поликристаллического материала позволило в несколько раз увеличить длительную прочность и сопротивление ползучести лопаток газовой турбины. По данным работы [10], время до разрушения монокристаллического образца из жаропрочного никелевого сплава при

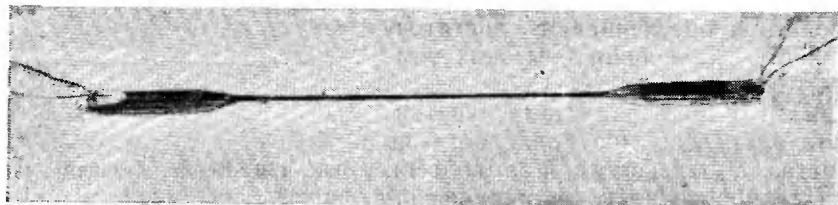


Рис. 151. Чувствительный элемент с выводами, изготовленный из монокристалла вольфрама для прибора пирометрии

1050° С и напряжении 19 кГ/мм² составило 100 час против 16 для соответствующего поликристаллического материала. Это позволит значительно повысить ресурс работы турбинного двигателя. Основная причина повышения длительной прочности монокристаллических лопаток — отсутствие границ зерен, являющихся местом возникновения трещин в результате действия высоких механических напряжений.

Монокристаллы тугоплавких и редких металлов начинают применяться и в экспериментальной технике научных исследований. Так, в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований был разработан метод изучения слабого взаимодействия между нейтронами и электронами атомов вольфрама путем наблюдения дифракции нейтронов на монокристалле W¹⁸⁶ [9]. Применение монокристалла вместо порошка позволило увеличить измеряемый эффект в несколько сотен раз. В СССР и других странах начинают интенсивно развиваться исследования по изучению взаимодействия элементарных частиц с помощью монокристаллов.

Ясно также, что роль металлических монокристаллов и выполненных из них ответственных деталей аппаратов современной техники (детали катодного узла электровакуумных приборов, катоды термоэлектронных преобразователей энергии, электроды МГД-генераторов, катоды инжекторов термоядерных реакторов, лопатки газотурбинных двигателей и т. п.) будет все возрастать [9].

Теперь монокристаллы уже не лабораторная редкость. С учетом потребности некоторых отраслей техники и науки в Советском Союзе создано промышленное производство монокристаллов тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, ниобий) и полуфабрикатов из них (лента, фольга, трубки, проволока) и начато освоение производства монокристаллов сплавов тугоплавких металлов. В США, Англии, Японии, Франции производством монокристаллов заняты десятки фирм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий. — Металлы, 1965, 5, 3.
2. Е. В. Чибисова, И. П. Ничик, Б. Г. Беккер. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 168.
3. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, В. И. Петраченко, В. И. Тимохов, Н. Н. Раскатов, С. М. Михайлов, И. И. Тюрин. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 172.
4. Г. И. Есарева, Н. Е. Левченко, М. П. Салауров. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1969, 179.
5. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Л. М. Фетисов, Е. В. Оттенберг. Электронная техника, серия «Материалы», 1970, сер. 14, 1, 48.
6. J. J. Gilman. — Trans. ASM, 1966, 59, 597.
7. Г. М. Есарева, М. П. Салауров. — Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, 179.
8. Е. В. Чибисова, Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Е. В. Оттенберг. Электронная техника, серия «Материалы», 1971, 27.
9. Е. М. Савицкий. — Вестник АН СССР, 1970, 7, 47.
10. Д. А. Петров, А. Т. Туманов. — Наука и жизнь, 1971, 1, 131.
11. Е. М. Савицкий, Г. Е. Чуприков, А. С. Грохочинский. — Сб. «Обмен опытом в радиоэлектронной промышленности», 1964, № 10, 1.
12. В. Б. Елисеев, А. П. Пятницкий, Д. И. Сергеев. Термоэмиссионные преобразователи энергии. М., Атомиздат, 1970.
13. Е. М. Савицкий, В. И. Лах, Б. И. Стадник, Б. И. Гиль, И. П. Куритник, Г. С. Бурханов, Г. Д. Шнырев. — Электротехника, материалы, 1971, 14, 12.
14. Б. И. Стадник, И. П. Куритник, С. И. Яковенко. — Приборы и системы управления, 1971, 9, 16.

Значение проблемы монокристаллов в научном и промышленном аспектах интенсивно возрастает. Монокристаллы с известной степенью допущения можно рассматривать как материалы с заданными свойствами, так как атомы в кристаллах в соответствии с их природой распределяются по определенным (как бы заданным) кристаллографическим плоскостям. Регулярное распределение атомов в пространстве наряду с их электронным строением является основным фактором, определяющим все физические, химические, технологические и служебные свойства металлических материалов. Но реальный металлический монокристалл — сложная физико-химическая система, содержащая различного рода примеси и кристаллографические дефекты. По своей природе (металлическая связь) металлические монокристаллы, как правило, менее совершенны, точнее, легче поддаются порче, чем кристаллы веществ с ионной и ковалентной связью. Особенности механизма роста и совершенство формируемой структуры монокристаллов тугоплавких и редких металлов из-за их высокой химической активности определяются прежде всего примесями внедрения. Существует прямая зависимость между содержанием примесей внедрения и средней плотностью дислокаций в монокристаллах металлов. Применяемые методы выращивания монокристаллов тугоплавких и редких металлов далеко не всегда дают возможность достигнуть глубокой очистки их от всех примесей. Например, зонная рафинировка вольфрама и молибдена не позволяет существенно снизить содержание углерода даже в условиях безмасляного вакуума. Поэтому для получения монокристаллов тугоплавких металлов с высоким совершенством структуры целесообразно очистку от примесей проводить на стадии химического передела сырья. На примере монокристаллов вольфрама и молибдена показано, что, используя специальные приемы выращивания (с применением плазменного нагрева) и последующей термической обработки, можно получить крупные металлические монокристаллы высокой степени совершенства (плотность дислокаций до 10^4 — 10^3 см⁻²). Монокристаллы вольфрама с таким совершенством структуры характеризуются пониженным содержанием углерода — менее 0,001%. В то же время если их получить обычным методом зонной плавки, то углерода будет больше (0,01—0,02%) и плотность дислокаций составит 10^6 — 10^7 см⁻². Разрабатываются методы снижения плотности дислокаций, например «пережим» поперечного сечения при получении монокристаллов по способу Чохральского. Совершенны в этом смысле нитевидные кристаллы микронных сечений. Получены бездислокационные монокристаллы кремния. Однако задача выращивания крупных однородных металлических монокристаллов, не содержащих примесей и дефектов, еще ждет своего решения. Одну из главных трудностей составляет малая величина энергии активации образования дефектов в металлических материалах по сравнению с полупроводниковыми и ионными кристаллами. Для решения этой фундаментальной задачи необходимо дальнейшее привлечение оригинальных творческих идей и изобретательских находок.

Примеси внедрения, снижающие совершенство структуры получаемых монокристаллов тугоплавких и редких металлов, определяют уровень многих их физико-механических свойств. Для монокристаллов групп VA (ванадий, ниобий, тантал) и особенно VIA (хром, молибден, вольфрам) глубокая очистка от примесей внедрения приводит к росту пластичности и снижению температуры хладноломкости. Для металлов группы VA наиболее вредной примесью с точки зрения охрупчивающего действия является водород, для вольфрама и молибдена — углерод, а для хрома — азот. Глубокая очистка от углерода позволяет получить монокристаллы вольфрама и молибдена с высокой пластичностью вплоть до температур жидкого гелия (4,2° К). Решающая роль примесей внедрения в охрупчивании тугоплавких металлов подтверждена также при исследовании механических свойств монокристаллов сплавов некоторых тугоплавких металлов в системах с твердыми растворами (молибден — ниобий, вольфрам — ниобий, вольфрам — тантал и др). Обычно эти сплавы в поликристаллическом состоянии, особенно в области высоких концентраций, являются хрупкими при комнатной температуре, что связано с границами зерен, на которых концентрируются неметаллические включения. Монокристаллы этих сплавов оказываются пластичными при тех же условиях испытания.

Примеси и кристаллографические дефекты оказывают значительное влияние и на электрические свойства металлических монокристаллов. Вклад примесей в остаточное электросопротивление примерно на порядок больше, чем дефектов (дислокаций и вакансий).

Отсутствие границ зерен и пониженное по сравнению с поликристаллами содержание примесей и дефектов в монокристаллах тугоплавких и редких металлов приводит к уменьшению газоотделения, увеличению вакуумной плотности, повышению стойкости в парах и расплавах щелочных металлов, отсутствию рекристаллизации и т. д. Эти особые свойства монокристаллов уже находят промышленное применение.

Получение монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов с заданной кристаллографической ориентацией и исследование некоторых их физических свойств позволило установить резкую анизотропию этих свойств. Для монокристаллов с ОЦК- и ГЦК-решетками анизотропия термоэмиссионных свойств достигает 25% (в вакууме, в парах цезия она еще больше); анизотропия прочностных свойств для ОЦК-металлов достигает 30—50%, а пластичности — даже 90—100% в зависимости от содержания примесей.

Бесспорно, что в кристаллическом теле примеси должны распределяться также анизотропно. Для количественной оценки их влияния на свойства кристаллов и выявления анизотропии большое значение имеет дальнейшее усовершенствование аналитических, металлографических и металлофизических методов, в том числе количественной рентгено-спектральной микроскопии, Оже-спектроскопии и масс-спектроскопии в ионном микроскопе.

Изменение механических и электрических свойств монокристаллов сплавов в зависимости от их состава происходит, как и следовало ожидать, по законам Курнакова, так же как и соответствующих поликристаллических материалов. Используя анизотропию физических свойств, можно улучшить те или иные свойства материала путем вывода на рабочую поверхность монокристалла определенной кристаллографической грани. Для этого разработан ряд приемов механической обработки и пластической деформации. Исходная кристаллографическая ориентация существенно влияет на степень искажения кристаллической решетки и сохранение монокристаллической структуры в процессе пластической деформации. Это связано с ориентацией кристаллографических систем скольжения по отношению к действующей схеме напряженного состояния.

При определенной кристаллографической ориентации монокристаллов вольфрама, молибдена, ниобия путем прокатки можно получить тонкие листы с монокристаллической структурой и соответствующим уровнем свойств. Это создает дополнительную возможность для управления структурой и свойствами получаемых материалов.

Кроме примесей, дефектов и кристаллографической ориентации на физико-механические свойства монокристаллов тугоплавких металлов оказывает влияние масштабный фактор. Примером могут служить монокристаллические нити микронных сечений, прочность которых приближается к теоретической из-за преобладающего влияния поверхностной энергии. Однако и в макросечениях масштабный фактор может играть существенную роль в изменении механических свойств монокристаллов, что является следствием большой сегрегации примесей и структурной неоднородности при выращивании крупных кристаллов. При диаметре монокристаллов вольфрама, молибдена менее 1 мм масштабный фактор влияет и на электрические свойства при температуре жидкого гелия. В данном случае диаметр образца становится соизмеримым с длиной свободного пробега электрона.

Полученные нами вместе с сотрудником Объединенного института ядерных исследований Ю. Александровым монокристаллы некоторых изотопов тугоплавких металлов, например изотопа W^{186} , как и следовало ожидать, отличаются своими ядерными свойствами (например, сечением захвата нейтронов), а физико-механические свойства остаются при этом без изменения.

Таким образом, физико-механические свойства монокристаллов природы металла определяются отсутствием границ зерен, уровнем содержания примесей и совершенством структуры, легирующими добавками, кристаллографической ориентацией и масштабным фактором, а также условиями испытаний. Важное значение имеет экспериментальное подтверждение высокой стабильности структуры и свойств монокристаллов тугоплавких металлов при различных внешних воздействиях. Причем в значительной мере она определяется степенью чистоты монокристаллов. Повышение содержания примесей внедрения и особенно в виде неметаллических включений вызывает эффекты, приводящие к структурным изменениям и нарушению стабильности свойств.

Совершенство структуры, относительно высокая чистота по примесям внедрения, технологическая пластичность, высокая стабильность структуры, размеров и физических свойств при различного рода внешних воздействиях — вот те преимущества монокристаллов тугоплавких и редких металлов, которые делают их не только интересным объектом для металловедения, физико-химии металлов, физики твердого тела, но и реальными материалами новой техники.

В настоящее время монокристаллы вольфрама и молибдена уже используются в изделиях электронной техники, термоэмиссионных преобразователях энергии и некоторых других приборах. Сообщается об изготовлении лопаток двигателя из жаропрочного никелевого сплава с монокристаллической структурой. Начинают находить применение особые сверхпроводящие, магнитные, термоэлектронные, вторичноэмиссионные, фотоэлектрические, звукопроводящие, механические и некоторые другие свойства монокристаллов металлических соединений редких металлов. Металлические и другие неорганические соединения — новый, чрезвычайно интересный и разнообразный объект для исследований на монокристалльном уровне.

Несомненно, что с развитием науки и техники перед металловедами и физико-химиками, занимающимися проблемой металлических монокристаллов, будут возникать все новые проблемы.

Разработка новых, еще более эффективных и экономичных, в частности, непрерывных автоматизированных методов получения монокристаллов тугоплавких металлов значительно расширит возможность их применения.

На очереди дня стоит задача промышленного освоения методов получения крупных и профилированных монокристаллов тугоплавких металлов и их опробование в аппаратах и приборах, разработки методов более глубокой очистки их от углерода; задача исследования механизма роста монокристаллов тугоплавких металлов из жидкой фазы и параметров, влияющих на этот процесс, получение металлических монокристаллов с совершенной структурой.

Развитие металловедения, металлофизики и физико-химии на монокристалльном уровне — актуальнейшая задача самого ближайшего будущего. При этом чтобы обнаружить качественно новые эффекты и свойства, необходимо значительно расширить круг измеряемых свойств. Необходимо расширить также и исследование взаимодействия и совместности монокристаллов тугоплавких и редких металлов с различными средами, включая физиологические.

Металлы были, есть и будут основными материалами цивилизации и прогресса. Разнообразные сочетания движений электронной и ионной систем металлов и в особенности металлических сплавов и соединений в результате внешних воздействий и внутренних причин обеспечивают бесконечно разнообразные и неисчерпаемые вариации их структуры и свойств. В сущности почти вся техника построена на использовании тех или иных свойств металлических материалов (прочность, жаропрочность, пластичность, электропроводность, термоэмиссия и др.). Теперь совершенно ясно, что выявление новых свойств и уточнение констант металлов, сплавов и соединений на современном научно-техническом уровне необходимо производить в первую очередь на чистейших монокристаллах. Это позволит получить весьма ценную информацию о внутреннем строении и новых свойствах металлических веществ и материалов, вскрыть их резервы и поставить на службу народному хозяйству.

Автордиография 162
 Адсорбционная способность материала 104, 110
 Аморфные тела 7, 176
 Анизотропия механических свойств 124, 125, 128, 133
 модуль упругости 88
 работа выхода 105, 110, 111, 155
 т. э. д. с. 101
 эмиссионных свойств 104, 110
 Аннигиляция дислокаций 206
 Астеризм 123, 197
 двойной 122
 Атомный магнитный момент 89

 Блоки 25
 дробление 181
 Блоха теория 93, 95
 Бриджмена метод выращивания монокристаллов 33, 170
 Бюржера вектор 23, 72, 83

 Вакансии 21, 44, 94, 204
 источники 20
 концентрация 19, 22
 методы определения 21, 70, 82
 энергия образования 20, 21, 83, 84
 Вакуумная система 49
 Ванадия монокристалл
 коэффициент линейного расширения 92
 механические свойства 127
 получение 49, 50
 сверхпроводящие свойства 98
 электропроводность 95
 Вернейля метод выращивания монокристаллов 33, 54
 Внутреннее трение 164
 Возврат 204
 стадии 205
 Вольфрама монокристалл
 вакансии 83, 84
 деформации 183, 197
 дислокации 44, 45, 80, 81
 коэффициент линейного расширения 92
 крупный 57
 легирование 228
 рентген 230
 методы исследования структуры 68
 механические свойства 124, 133, 216, 217
 отжиг 217
 плотность дислокаций 79, 224
 получение 32, 50, 59
 применение 242—248
 примеси 41—43, 140, 216, 226
 работа выхода 104, 108
 структура роста 40
 субструктура 73
 термообработка 215—217
 термоциклирование 60, 222
 т. э. д. с. 100

 травление 66
 фигуры травления 73, 74
 электропроводность 94—96, 227
 эмиссионные свойства 103

 Газоотделение 224
 Гинье—Престона зона 27
 Гистерезис 169
 Граница зерна 64, 116, 144
 большеугольная 75
 малоугольная 25, 206
 Гриффитса условие 120, 141
 Гука закон 115

 Двойник 231
 в рении 188
 деформации 183
 инверсии 184
 отжига 183
 Двойникование 177, 183, 188, 192
 вольфрама 126
 механическое пластинкование 184
 системы 117
 Дефекты двумерные 25
 линейные 23
 примесные 27
 решетки 100
 точечные 19—23, 205, 213, 233
 вакансии 19—21, 83, 84, 204
 концентрация 19, 22
 междоузельные атомы 19, 205
 методы исследования 22, 67, 70, 82
 упаковки 25, 67, 164, 188, 213, 231
 тетраэдрические 83
 Деформация вязкая 176
 остаточная 115, 184
 пластическая 70, 94, 115—117, 119, 141, 147, 201
 растяжением 118, 121, 135
 скорость 147
 сосредоточенная 118
 упругая 115, 176
 Дивакансии 21
 Дикариды вольфрама 42, 67, 80, 145, 238
 молибдена 67, 76, 222, 237
 Диски вакансий 21
 Дислокации 23—25, 76, 94, 188, 206
 взаимодействие с примесями 27, 44, 141
 винтовые 23, 80, 164, 179
 движение 117, 120
 краевые 23, 72, 166, 179
 методы исследования 26, 27, 67, 69
 механизм образования 24, 25, 178
 переполнение 73
 петли 83, 179
 плотность 84, 147, 160, 186
 сетка 75, 130
 скопление 225
 Дифракция электронная 158
 Диффузия примеси 27, 120
 Длина свободного пробега электрона 96

Закалка 145, 215—217
 Зародыш, критический радиус 34
 образование 34
 скорость 35
 Зарождение кристалла 34
 Затравка 33, 52—54, 56, 57
 Зона Бриллюэна 13—15
 хрупкости 142, 148, 169
 Зонная плавка 33
 Зуб текучести 116, 118—120, 125

Идеальный кристалл 138
 Излом ножевидный 122, 123
 Изоморфные металлы 159
 Иридия монокристалл
 механические свойства 125, 128
 работа выхода 104, 106
 субструктура 81
 термоэмиссионные свойства 106
 электропроводность 95
 Иттрия монокристалл
 коэффициент термического расширения 91
 магнитные свойства 88
 получение 59
 субструктура 82
 т. э. д. с. 101
 электропроводность 96, 97
 эффект Холла 99

Карбиды в монокристаллах 145, 162, 215
 выделение 75
 выявление 66, 70, 76
 вольфрама 75, 79, 145, 245
 молибдена 76, 77, 162
 Катодный узел 48, 49
 Ковалентная связь 139
 Контроль степени чистоты 94
 Коррозионная устойчивость 238
 Коррозия 148
 Коттрелла атмосфера 120
 Коэффициент термического расширения 90—92
 Кристаллическая структура металлов 8—11
 Кристаллографическая ориентация 87, 111, 192
 Крупные монокристаллы
 механические свойства 131
 получение 57
 структура 42
 Кюри—Вейса закон 89
 Кюри точка 88—90
 Легирование тугоплавких металлов 145, 146, 152
 влияние на термоэмиссионные свойства 107
 рентген 164, 228, 230
 Лента молибденовая 209, 211, 244
 Магнетизм 88

Магнетосопротивление 98, 99
 Магнитная восприимчивость 88—90
 Магнитный момент остаточный 169
 Масштабный фактор 96, 111, 130, 131, 149
 Матисена правило 93
 Межатомные расстояния 90
 Мейснера эффект 168
 Микроскопия ионная 70
 теневой метод 70, 71
 световая 65, 75, 79, 165
 электронная 67, 68, 79, 171

Модуль упругости 87, 118
 Молибдена монокристалл
 вакансии 83
 деформация 181, 192—196, 207—213, 243
 дислокации 80, 81, 186, 224
 коэффициент линейного расширения 92
 теплопроводности 93
 легирование 74, 146, 243
 методы исследования структуры 70
 механические свойства 121, 127, 130, 131, 243
 пластичность 149
 плотность ямок травления 57, 77
 полуфабрикаты (лента, проволока, пленка, фольга) 127, 128, 242
 получение 32, 33, 50—52, 54
 применение 242
 примеси 76—79, 226
 работа выхода 104, 106, 108—110
 рекристаллизация 214
 структура роста 71—73
 т. э. с. 100
 травление 66
 электропроводность 95, 96, 227
 эмиссионные свойства 103
 Монокристаллы соединений 170
 Al_3Mg_2 170
 NiAl 172
 Nb_3Sn 33
 P3M с кобальтом 171
 σ -фаза Mo—Re 172
 Монокристаллы сплавов 152
 вольфрам—молибден 33, 158, 159—165
 вольфрам—ниобий 33, 158
 вольфрам—рений 165—167
 вольфрам—тантал 159
 ниобий—цирконий 167—169
 медь—цинк 169, 170
 молибден—ниобий 33, 153
 молибден—рений 160
 молибден—тантал 158
 рост 35
 Монокристалльность 64, 65
 Монокристаллы металлов 132, 190

Наклеп 130, 145
 фазовый 79
 Напряжение сдвига критическое 125
 сжимающее 148
 скалывающее критическое 117, 119, 139, 141, 184, 187, 190
 вольфрама 126
 Неметаллические включения 66, 119, 145
 Ниобия монокристалл
 коэффициент линейного расширения 92
 механические свойства 127
 получение 49—50, 54
 работа выхода 103, 104, 111
 сверхпроводящие свойства 98
 субструктура 72, 73
 травление 66
 фигуры травления 73—75
 электропроводность 95, 205
 Нитевидные кристаллы 32, 65, 131, 178

Обезуглероживание 222
 Облучение монокристаллов 213, 233
 Оже-электронная спектроскопия 69, 144
 Омегатрон 107, 224
 Отжиг 204

высокотемпературный 217—219
низкотемпературный 219, 235
Пайерса напряжение 117
Парамагнитная восприимчивость 90
Пельтье коэффициент 99
Переохлаждение
концентрационное 35, 38, 39
термическое 35
Петча уравнение 119
Плазмотрон 55—57
Пластическое течение 116, 119
Пластичность атермическая 190
термическая 190
Пленочные монокристаллы 32, 131
Плотность анодного тска 104
эмиссионного тока 105, 106
Ползучесть 134—136
высокотемпературная 134
скорость 134
установившаяся 134
Полигонизационный отжиг 207, 211, 219
Полигонизация 118, 134, 204, 225
влияние рения 213, 214
макроскопическая 206
микроскопическая 206
Полиморфные металлы 11, 132, 190
Предел текучести 115, 134, 144
верхний 120, 125
вольфрама 133
нижний 120, 125
Примеси 34, 94, 100, 109, 119, 145, 228
внедрения 40, 51, 72, 163
влияние на критическое напряжение 184
влияние на механические свойства 125, 135
влияние на пластичность 140
влияние на температуру перехода из
пластичного состояния в
хрупкое 143, 145, 146
влияние на термоэмиссионные свойства
107, 110
влияние на удельное сопротивление 205
в расплаве 36
коэффициент распределения 46, 47
распределение 35—40, 56, 73
сегрегация 144, 213
Примесные атомы 95, 125
Проводимость 100
Проектор ионный 82, 108, 236
типа Мартина 70, 155
сферический электронный 105
термоэлектронный 106
Прочность 130, 160
длительная 134, 135
кратковременная 135
предел 125, 131
вольфрама 133
условный 115
Работа выхода электрона 102, 105
в цезии 104
монокристаллов сплавов 155
Разрушение усталостное 226
хрупкое при низких температурах (хлад-
ноломкость) 138, 140, 144
монокристаллов сплавов 158
энергия 138, 142
Разупрочнение кристалла 206
Редкоземельные металлы, монокристаллы
магнитные свойства 88—90, 171

получение 59
тонкая структура 82
электросопротивление 96, 97
Рекристаллизация 134, 204
обработки 58, 60, 214
образование зародышей 59, 214
отжиг 219
собирабельная 58—60, 160, 215
температура 214, 219
Рениевый эффект 160, 162, 231
Рения монокристалл
двойники 148
коэффициент термического расширения
91
механические свойства 130, 187
получение 49, 50
работа выхода 103, 108
термоциклирование 229
упрочнение деформационное 118, 125
электросопротивление 97
Ричардсона метод 105
прямые 106, 155
Рост зерен 59
ступенчатый механизм 38, 39
Рутения монокристалл
получение 49, 50
субструктура 81, 82
травление 61
термоэмиссионные свойства 106

Сверхпроводимость 94, 97, 98
Свободная энергия 34
Связь межатомная 27, 87
Сдвиг кристаллографический 117
Силы межатомной связи 90, 103, 118
Скандия монокристалл 9, 101
Сканирующий электронный микроскоп 69, 80
Скольжение 116, 180, 193, 226
линии (полосы) 80, 180, 194, 222
пачки 133, 180
плоскость 23
поперечное 116, 118
двойное 180
простое 116, 118
система 135
сложное 116, 118, 133, 180
Соединений монокристаллы 170 (см. Моно-
кристаллы соединений)
Спираль роста 32
Сплавов монокристаллы 152 (см. Монокри-
сталлы сплавов)
Старение деформационное 120, 232
Степанова метод выращивания профилиро-
ванных монокристаллов 33
Степень черноты 92, 93
Структура металла кристаллическая 8—11
электронная 87, 100
монокристаллов волокнистая 72
полосчатая 42—44, 72
фронта кристаллизации, дендритная 38—
40
ступенчатая 38—40
ячеистая 38—40, 45, 71, 72, 84
Структурно-чувствительные свойства, 86,
115, 117
Субграница 73, 119, 206
энергия 74, 75
Субзерна 25, 91
наблюдения 65—67
размеры 70, 73, 144

разориентация 64, 70, 73, 165

Тантала монокристалл
получение 49, 50
сверхпроводящие свойства 98
травление 66
Твердость 142, 153
Твердые растворы
влияние примесей на свойства 145
внедрения 27
замещения 27, 146, 152, 160
механизм упрочнения 27
Текстура деформации 111, 183, 191
прокатки 189, 193
рекристаллизации 111, 189
Температура деформации 191
кипения металлов 86
кристаллизации 34
перехода из пластичного состояния в хруп-
кое 138, 141, 144, 148, 171
влияние примесей 145, 146
в сверхпроводящее состояние 167, 168
рекристаллизации 192
хрупкости критическая 140
Теплопроводность 92, 93
Теплота испарения металлов 86
плавления 86, 90
Термодинамические свойства металлов 86
Термообработка циклическая 217
Термоциклирование высокотемпературное
221
низкотемпературное 225
Термоэлектродвижущая сила (т. э. д. с.) аб-
солютная 99—101
дифференциальная 99, 100
диффузионная 100
интегральная 99, 100
Тонкие пленки (фольги), получение 68, 69,
97
Топография рентгеновская 165
на отражение (метод Берга—Баррета)
69, 73
просвет (метод Ланга) 70
Травление вакуумное 67
фигуры 73, 81, 82, 153
химическое 65—67
цветное 67
электролитическое 66—67
ямки 67
Трещины 144, 145
образование 141

Углерод 51, 127, 155, 187, 215
влияние на электросопротивление 94
в вольфраме 40—43, 135, 140, 150, 222, 226

в молибдене 76—79, 143, 163, 222, 226
диффузия в молибдене 163, 164
Угол разориентировки 25, 73—75, 119, 196
Ударная вязкость 125, 142
Удлинение деформационное 119, 124, 125,
184
кривые 115—117
стадии 116
линейное 116
модуль 116
скорость 118
Ферми поверхность 14, 19, 87, 93, 99, 111,
140, 157
вольфрама 16, 18
методы построения 16, 18
молибдена 18
Франка механизм роста 31, 33
сетка (дислокация) 72
Фронт кристаллизации 36—39, 42—45
Хладноломкость 138, 139, 145, 149
вольфрама 150
молибдена 146
порог 127, 135, 146, 147, 172
Хлориды тугоплавких металлов 32, 33
Холла эффект 98, 99
Хрупкость 121, 140
зона 142

Циркония монокристалл 10, 49, 50

Чернова линии 118
Чохральского метод выращивания монокри-
сталлов 33, 53, 54

Экструзия 150
Электроны проводимости 97
Электропроводность 93
монокристаллических сплавов 156, 158, 159
системы молибден—ниобий 156—158
Электросопротивление 21, 93, 96
анизотропия 97
возврат 205, 206
монокристаллов 227
металлических соединений 170
сплавов 153, 165
остаточное 94
относительное 96
удельное 95, 204, 205
Элементы замещения 187
Эмиссия 105
вторичная электронная 103
плотность тока насыщения 103
термоэлектронная 102
Эрозионная стойкость 237
Эффект механической памяти 171

Евгений Михайлович Савицкий,

Геннадий Сергеевич Бурханов

МОНОКРИСТАЛЛЫ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Утверждено к печати

Институтом металлургии им. А. А. Байкова

Академии наук СССР

Редактор *Б. К. Вульф*

Художник *А. А. Люминарский*

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Сдано в набор 8/XII 1971 г.

Подписано к печати 12/VI 1972 г.

Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1

Усл. печ. л. 22,7 Уч.-изд. л. 20,8 Тираж 2200

Т-08866. Тип. зак. 900 Цена 1 р. 84 к.

Набрано в Чеховском полиграфкомбинате

Главполиграфпрома Комитета по печати

при Совете Министров СССР

г. Чехов, Московской области

Издательство «Наука»

Москва К-62. Подсосенский пер., 21

Отпечатано во 2-й типографии издательства
«Наука»

Москва Г-99, Шубинский пер., 10



Б.М.САВИЦКИЙ Г.С.БУРХАНОВ • МОНОКРИСТАЛЛЫ

НАУКА