



**Монокристаллы
тугоплавких
и редких
металлов,
сплавов
и соединений**

Издательство • Наука •

Академия наук СССР
Институт металлургии им. А. А. Байкова

**Монокристаллы
тугоплавких
и редких металлов,
сплавов
и соединений**



Издательство
«Наука»
Москва
1977

В сборнике публикуются материалы, доложенные на VIII Всесоюзном совещании по проблеме монокристаллов тугоплавких и редких металлов. Приведены результаты исследований по выращиванию монокристаллов тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений, изучению особенностей их роста. Значительное место занимают результаты исследования структуры, механических, физических и химических свойств монокристаллов. Рассмотрены результаты изучения стабильности структуры и свойств при различных внешних воздействиях (пластическая деформация, отжиг, обработка резанием и др.). Издание рассчитано на металлофизиков, физико-химиков, металлургов, конструкторов и других специалистов, занятых выращиванием, исследованием свойств и применением монокристаллов тугоплавких и редких металлов.

Редакционная коллегия:

академик

И. В. ТАНАНАЕВ

(ответственный редактор),

член-корреспондент АН СССР

Е. М. САВИЦКИЙ,

доктор технических наук

Г. С. БУРХАНОВ,

кандидат технических наук

Е. В. ОТТЕНБЕРГ,

В. М. КИРИЛЛОВА

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы проблема монокристаллов тугоплавких и редких металлов приобрела не только теоретический, но и большой практический интерес. С момента получения в 50—60-х годах первых монокристаллов тугоплавких металлов проведен большой комплекс исследований их структуры и свойств, выявлены области эффективного применения, разработаны новые методы получения в лабораторном и промышленном масштабах монокристаллов практически всех тугоплавких и редких металлов, а также многих их сплавов и соединений.

В настоящем сборнике представлены работы, доложенные на VIII Всесоюзном совещании по проблеме монокристаллов тугоплавких и редких металлов в 1976 г. Материалы, представленные в сборнике, посвящены разработке и усовершенствованию методов получения монокристаллов тугоплавких и редких металлов, их сплавов и соединений, исследованию влияния условий кристаллизации на формирование структуры. Большое внимание уделено новым методам исследования примесей, кристаллографических дефектов. Значительно расширен круг изучаемых объектов. Большое внимание уделяется получению и исследованию монокристаллов окислов, карбидов, боридов, силицидов, алюминидов и др. Ряд работ посвящен исследованию новых физических свойств монокристаллов тугоплавких и редких металлов, которые раньше не исследовались или мало исследовались на этих объектах (вторичная электронная эмиссия, акустическая эмиссия и т. д.).

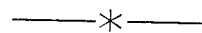
В связи с расширением масштабов применения монокристаллов тугоплавких и редких металлов ряд работ посвящен вопросам их механической и электроискровой обработки, пластической деформации.

Выход в свет настоящего сборника в известной степени будет способствовать дальнейшему развитию работ по исследованию и созданию новых монокристаллических материалов, приобретающих все большее значение в научно-техническом прогрессе.

Редакционная коллегия благодарит И. В. Власову, Г. Ф. Ильину, Т. С. Строну за большую помощь при подготовке сборника к печати.

Академик И. В. Тананаев

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ



РАЗВИТИЕ ПЛАЗМЕННЫХ МЕТОДОВ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. П. Бондаренко,
В. А. Дементьев, В. А. Кузьмищев, Г. Д. Шнырев,
В. М. Шишин

Плазменный нагрев все больше используется для интенсификации металлургических процессов и создания новых методов получения и рафинирования металлов. В последние годы его начали применять при выращивании монокристаллов тугоплавких металлов, сплавов и соединений [1].

Впервые монокристаллы тугоплавких металлов из жидкой фазы были получены в конце 50-х — начале 60-х годов методом электронно-лучевой зонной плавки. Этот метод к настоящему времени значительно усовершенствован и получил наибольшее распространение в промышленности и практике научных исследований. Зонная плавка позволяет выращивать достаточно чистые и совершенные кристаллы вольфрама, молибдена, рения, тантала и других металлов, но она не обеспечивает получение крупных монокристаллов, так как их диаметр ограничивается в данном методе силами поверхностного натяжения. Электронно-лучевая зонная плавка не всегда обеспечивает и необходимую очистку вольфрама и молибдена от углерода.

Развитие плазменных методов выращивания было вызвано потребностями новой техники в крупных и профилированных кристаллах тугоплавких металлов. При этом предъявляются жесткие требования к чистоте, совершенству и кристаллографической ориентации монокристаллов. Применение плазменного нагрева позволяет расплавить сравнительно большой объем тугоплавкого металла и при необходимости значительно перегреть его, одновременно плазмообразующий газ создает защитную атмосферу, а также обеспечивает дополнительное рафинирование металла за счет взаимодействия кислорода и водорода струи с примесями расплава.

Разработанный в 1968 г. в ИМЕТ АН СССР плазменно-дуговой метод получения монокристаллов тугоплавких металлов обеспечивает получение крупных монокристаллов вольфрама диаметром до 50 мм (при методе электронно-лучевой зонной плавки 20—25 мм), а также глубокое рафинирование от примесей внедрения, особенно от углерода [2]. Как показал сравнительный анализ, содержание углерода в монокристаллах вольфрама, полученных методом плазменно-дуговой плавки в 5—10 раз меньше по сравнению с исходной шихтой и монокристаллами, полученными электронно-лучевой зонной плавкой. Производительность метода в несколько раз выше, чем электронно-лучевой зонной плавки. Принципиальная схема метода представлена на рис. 1.

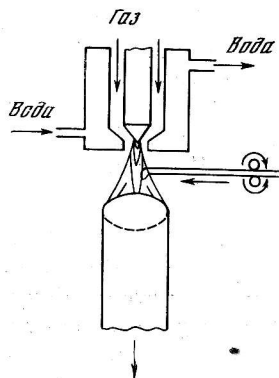


Рис. 1. Метод получения монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменного нагрева

Выращивание кристалла начинается с оплавления торцевой поверхности затравки плазменной струей. Глубина создаваемой на торце затравки ванны составляет примерно $2/5$ диаметра выращиваемого монокристалла, а температура ванны не менее, чем на 500°C превышает температуру плавления перекристаллизуемого металла. После наведения ванны на торце затравки исходный материал в виде прутков диаметром 3—10 мм при помощи механизма подачи вводится внутрь камеры и оплавляется плазменной струей, скорость подачи исходного материала может варьироваться в пределах 20—400 мм/мин. Переплаваемый материал стекает в ванну, обеспечивая ее непрерывную подпитку. Одновременно шток вместе с затравкой приводится во вращение со скоростью от 0 до 100 об/мин и спускается с заданной скоростью по мере поступления переплаваемого материала. Рафинирование металла от примесей происходит как в ванне, так и во время падения капель в плазменной струе. При изменении расстояния между нагревателем и затравкой и тока плазменной дуги регулируются тепловая мощность и температура нагрева, что позволяет выращивать монокристаллические слитки заданных размеров.

При выращивании монокристаллов вольфрама и молибдена наиболее целесообразно в качестве плазмообразующего газа использовать смеси аргон — гелий и аргон — водород. Состав смеси определяется диаметром выращиваемого кристалла. При получении монокристаллов вольфрама диаметром 20—30 мм можно использовать смесь аргон — водород. Добавление водорода в плазму, образованную аргоном, приводит к увеличению теплосодержания плазмы, в то время как ее температура снижается [3]. В результате уменьшения потерь на излучение увеличивается КПД плазменного нагрева. Применение водорода желательнее также из-за его восста-

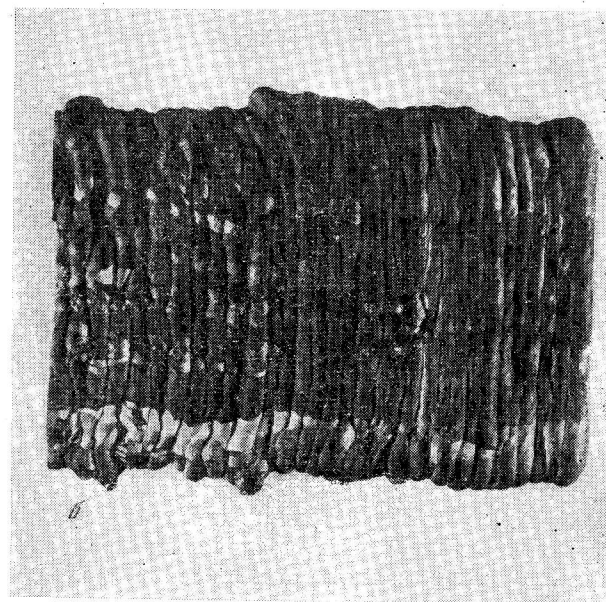
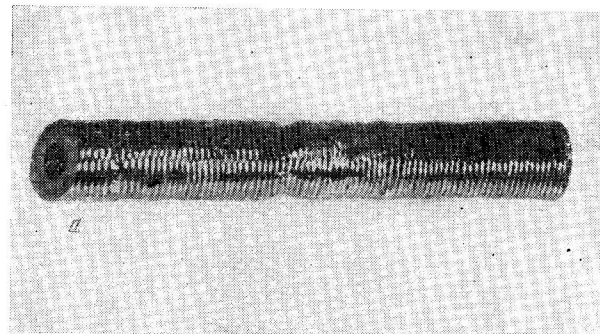


Рис. 2. Монокристаллы вольфрама заданного профиля
а — труба; б — пластина

новительной способности и невысокой стоимости. Однако из-за интенсивной эрозии электрода содержание водорода в плазмообразующем газе не должно превышать 10% по объему.

При выращивании монокристаллов вольфрама диаметром 30—50 мм в качестве плазмообразующего газа использовалась смесь аргон — гелий (содержание гелия до 80% по объему). Добавка гелия повышает температуру плазменной дуги, тепловую мощность, выделяющуюся на аноде.

Дальнейшее развитие метода привело к получению монокристаллов вольфрама, молибдена, рения заданного профиля в форме труб и пластин (рис. 2).

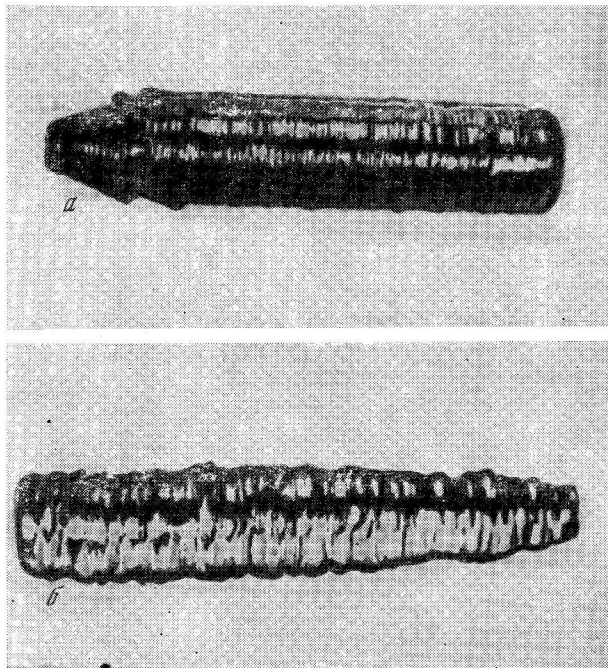


Рис. 3. Общий вид монокристаллов вольфрама полученных при плавной (а) и ступенчатой (б) регулировках тепловой мощности плазменной дуги

Совершенствование метода одновременно проводилось в направлении улучшения качества выращиваемых кристаллов. С этой целью была разработана система, позволяющая регулировать кривизну фронта кристаллизации. Уменьшение кривизны фронта кристаллизации приводило к уменьшению разориентации блочной структуры. В то же время увеличение кривизны за счет подоживания краев ухудшило совершенство структуры, но позволило увеличить диаметр выращиваемых кристаллов.

Важное значение имело создание системы плавкой регулировки тепловой мощности плазменной дуги. Плавная регулировка осуществлялась с помощью тиристорных регуляторов большой мощности, управляемых шестифазным блоком [4]. В другом варианте используются в качестве основных регулирующих элементов дроссели насыщения, регулировка тока управляющих обмоток которых осуществляется при помощи тиристорного регулятора. Плавная регулировка плазменного нагрева позволяет стабилизировать режимы выращивания и обеспечивает получение кристаллов более совершенной структуры и геометрии. Максимальное отклонение диаметра по длине кристалла не превышает 1—2% (при балластной регулировке плазменного нагрева 10%) (рис. 3).

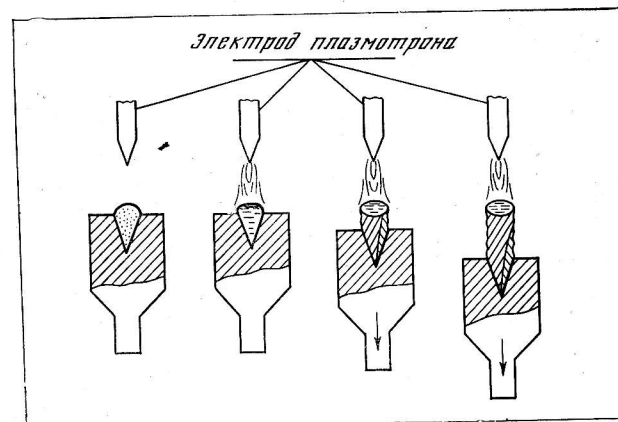


Рис. 4. Схема метода получения затравочных кристаллов тугоплавких карбидов

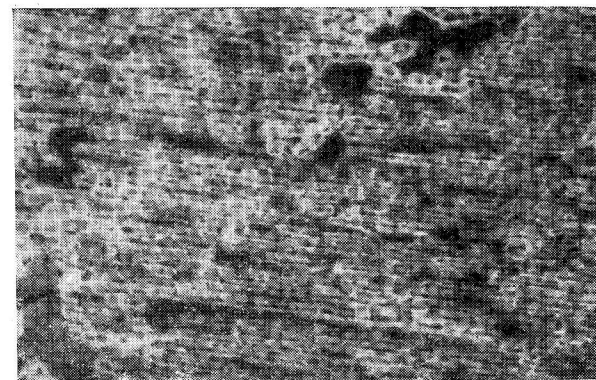


Рис. 5. Микроструктура сплава эвтектического состава системы вольфрам — углерод, полученного направленной кристаллизацией, цветное травление. Ув. 100

Плавная регулировка плазменным нагревом позволила не только улучшить качество получаемых кристаллов, но и перейти к программному управлению процессом при необходимости получать кристаллы переменного сечения по длине.

Качественно новым шагом явился переход от использования компактной шихты (пруток) к порошковому материалу, что сделало процесс еще более экономичным и позволило осуществить более глубокое рафинирование металла. Для обеспечения беспрепятственного попадания переплавляемого порошка в ванну используется специальное нагревательное устройство.

Развитие разработанного в ИМЕТ АН СССР плазменного метода позволило также получить монокристаллы тугоплавких карбидов,

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНЫХ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА

Н. П. Катрич, Г. М. Пугач, И. И. Сахновский

некоторые из которых имеют температуру плавления, на 600—700° С превышающую температуру плавления вольфрама. Установлено, что для получения тугоплавких карбидов с монокристаллической структурой необходимо соблюдение ряда условий: небольшая скорость выращивания (0,1—0,5 мм/мин), малый термический градиент (200 град/см), отжиг кристаллов в конце плавки, минимальное содержание свободного углерода и других примесей. Разработаны также специальные методы образования затравочного кристалла (рис. 4). Были получены достаточно крупные (диаметром 5—20 мм) монокристаллы карбидов Nb и Zr.

Применение высокочастотного плазменного нагрева является весьма перспективным для получения монокристаллов ряда тугоплавких соединений, например окислов. Этот метод может быть использован также для получения многофазных сплавов с направленной структурой, содержащих, в частности, эвтектику. Эти материалы представляют интерес в связи с резко выраженной анизотропией свойств, они являются своего рода естественными композиционными материалами. Типичная структура эвтектического сплава, полученная направленной кристаллизацией и состоящая из вытянутых монокристаллических волокон вольфрама и карбида вольфрама, представлена на рис. 5. Важнейшим условием образования направленной эвтектической структуры является постоянство количества тепла, отводимого при направленной кристаллизации. Существенную роль играет также величина температурного градиента, равномерность скорости кристаллизации, отсутствие вибрации и т. д.

Большие возможности при плазменно-дуговой плавке имеются для легирования расплавленного металла компонентами плазмообразующего газа. В этом направлении проводились работы по легированию ниобия азотом с целью получения сверхпроводящей фазы карбида ниобия. Сегодня получение монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменного нагрева освоено в промышленном масштабе.

Литература

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. М., «Наука», 1972.
2. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Раскатов Н. Н. и др. Авт. свид. № 232214. Бюл. изобрет., 1971, № 12, с. 274.
3. Крутянский П. П., Никулин А. А., Молдавер В. А. Применение плазменного нагрева. М., «Энергия», 1964.
4. Савицкий Е. М., Любимов А. Р., Лагун С. В. и др. — В кн.: Маталлические монокристаллы. М., «Наука», 1976, с. 10.

Работа посвящена изучению влияния вакуумных условий на степень очистки монокристаллов вольфрама при выращивании их электронно-лучевой зонной плавкой.

Монокристаллы выращивались в сверхвысоковакуумной установке [1], кристаллизационная камера которой откачивалась тремя способами: диффузионным насосом без азотной защиты, диффузионным насосом с азотной защитой, низкотемпературным титановым насосом. В последнем случае выращивание проводилось при закрытом клапане в замкнутом объеме, откачиваемом только азотитом. Кроме того, монокристаллы выращивались в непрогреваемой установке, собранной на резиновых уплотнениях с откачкой камеры диффузионным насосом без азотной защиты.

Монокристаллы выращивались на затравках. Отклонение кристаллографического направления [100] от оси роста не превышало 2—3°. В качестве исходных заготовок использовались прутки технического вольфрама диаметром 6 мм с содержанием вольфрама 99,95 мас. %.

После получения вакуума заготовку обезгаживали при предплавильной температуре и скорости перемещения зоны нагрева 1 мм/мин. Кристаллизацию проводили двукратным перемещением расплавленной зоны со скоростями 0,5; 1; 2 и 4 мм/мин.

На рис. 1 представлены спектры газов в камере при использовании различных способов откачки. При выращивании монокристаллов в замкнутом объеме парциальные давления тяжелых углеводородов на протяжении всего цикла выращивания не превышали $1 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. Во время последнего прохода плавления в спектре газов преобладали гелий и аргон. В случае откачки камеры диффузионным насосом с азотной защитой и диффузионным насосом без азотной защиты до начала обезгаживания тяжелые углеводороды имели парциальные давления $(1—1,5) \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., однако во время обезгаживания и кристаллизации их уровень постепенно снижался. Это снижение, по-видимому, можно объяснить следующим. При откачке камеры диффузионным насосом идут два противоположных процесса. С одной стороны, существует некоторый постоянный поток тяжелых углеводородов из диффузионного насоса в кристаллизационную камеру; с другой — происходит их разложение на легкие фракции с последующей откачкой. По-видимому, второй процесс являлся преобладающим, поэтому парциальные давления тяжелых углеводородов снижались до достижения динамического равновесия. Дополнительным средством откачки во время плавки являлись пары вольфрама. Это приводило к тому, что к началу последнего прохода кристаллизации уровень

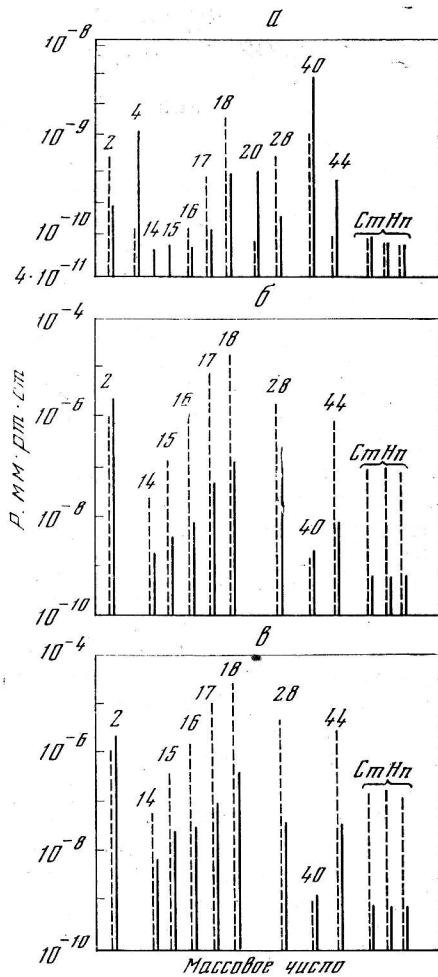
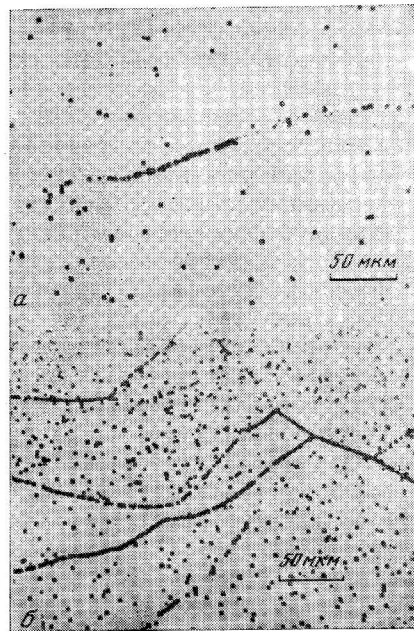


Рис. 1. Спектры газов в камере выращивания при использовании различных способов откачки.

а — откачка низкотемпературным титановым насосом; б — откачка диффузионным насосом с азотной защитой; в — откачка диффузионным насосом без азотной защиты. Пунктир — до обезгаживания; сплошная — последний проход

Рис. 2. Субструктура монокристаллов вольфрама, выращенных со скоростью 0,5 мм/мин



парциальных давлений тяжелых углеводородов снижался примерно до $5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.

Чистота монокристаллов контролировалась по измерению отношения сопротивления при комнатной температуре к сопротивлению при температуре жидкого гелия $\alpha = R_{293\text{K}}/R_{4,2\text{K}}$. Результаты измерений для монокристаллов, выращенных в замкнутом объеме, откачиваемом азотитом (I), а также при откачке камеры диффузионным насосом с азотной защитой (II) и диффузионным насосом без азотной защиты (III), представлены в таблице. В последней колонке таблицы даны результаты измерений для монокристаллов, выращенных в установке с резиновыми уплотнениями, откачиваемой диффузионным насосом без азотной защиты (IV).

Величина $\alpha = R_{293\text{K}}/R_{4,2\text{K}}$ при различных условиях выращивания монокристаллов W

Скорость роста, мм/мин	I	II	III	IV
0,5	99 300	95 800	86 000	10 000
1,0	85 300	86 000	80 000	12 000
2,0	82 000	80 000	74 000	10 000
4,0	20 000	17 200	13 600	5 000

Хорошо видно, что монокристаллы вольфрама, выращенные в высоковакуумной установке, собранной на медных уплотнениях и имеющей малое натекание, с откачкой камеры кристаллизации вышеперечисленными способами после двух проходов расплавленной зоны отличаются по α незначительно. Однако степень очистки монокристаллов при выращивании в замкнутом объеме выше, чем в других случаях. По-видимому, это связано с более глубокой очисткой этих монокристаллов от углерода и газовых примесей. Это подтверждается также исследованием субструктуры монокристаллов и измерением их микротвердости.

На рис. 2 показана субструктура монокристаллов в продольном сечении в плоскости (100). Травление образцов производилось в 2%-ном растворе NaOH. Плотность ямок травления на монокристаллах, выращенных в замкнутом объеме, равна 10^5 см^{-2} (рис. 2, а), а для монокристаллов, выращенных при откачке камеры диффузионным насосом без азотной защиты, равна 10^6 см^{-2} (рис. 2, б). Микротвердость монокристаллов измерялась прибором ПМТ-3 при нагрузке 0,2 кгс в плоскости (100), параллельной оси роста кристалла. Диагональ отпечатка была параллельна направлению [100]. Микротвердость монокристаллов, выращенных в замкнутом объеме со скоростью кристаллизации 0,5 мм/мин, равна 325 кгс/мм^2 .

Микротвердость монокристаллов, выращенных с той же скоростью при откачке камеры диффузионным насосом без азотной защиты, равна 345 кгс/мм^2 .

Следовательно, установка, изготовленная из нержавеющей стали и собранная на медных уплотнениях, позволяет проводить кристаллизацию при малых парциальных давлениях углеводородов. Применение низкотемпературного титанового насоса-азотита в сочетании с предварительным обезгаживанием кристаллизационной камеры позволяет проводить обезгаживание и плавку вольфрама в замкнутом объеме в вакууме $(1-3) \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. при парциальных давлениях углеводородов не более $1 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. Это обеспечивает благоприятные вакуумные условия для очистки выращиваемого монокристалла от газовых примесей и углерода [2]. При

этом наряду с зонной рафинировкой и испарением очистка от углерода происходит путем удаления легколетучих CO , CO_2 , CH_4 , образующихся на поверхности растущего кристалла.

Литература

1. Н. П. Катрич, Г. М. Пугач, Т. Б. Розенберг и др. — В кн.: Монокристаллы и техника, вып. 2(9). Харьков, 1973, с. 21.
2. Н. П. Катрич, Г. М. Пугач, Т. Б. Розенберг. — В кн.: Металлические монокристаллы. М., «Наука», 1976, с. 34.

ВАКУУМНАЯ ЗОННАЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НИОБИЯ РАЗЛИЧНОЙ ИСХОДНОЙ ЧИСТОТЫ

В. Г. Глебовский, В. В. Гриневич, Б. М. Шипиловский

В настоящей работе исследовалась кинетика удаления примесей из ниобия различной исходной чистоты в процессе многократной зонной перекристаллизации в вакууме 10^{-6} — 10^{-7} тор. В качестве исходных материалов использовали заготовки ниобия трех марок — технического (I), электролитического (II) [1] и водородного восстановления (III). Электролитический ниобий был получен на лабораторной установке путем электрохимического рафинирования металла технической чистоты в расплавленном солевом электролите $\text{K}_2\text{NbF}_7 + \text{NaCl} + \text{KCl}$ по технологии, разработанной в ИМЕТ АН СССР [2]. Содержание основных примесей (10^4 мас.%) в использованном для исследования ниобии представлено ниже:

	C	O	N	Al	Si	Mo	W	Ta	Fe
I	35	60	21	0,3	0,3	10	60	60	0,6
II	100	40	73	0,3	1	<0,1	20	20	<0,1
III	35	210	12	1	0,3	10	2	<0,1	<0,1

Исходные заготовки получали электронно-лучевой плавкой мелких кристаллов водородного и электролитического ниобия на медной водоохлаждаемой подложке с последующим двухкратным выравниванием стержней на электронно-лучевой зонной установке. Штабики технического ниобия предварительно переплавляли в электронно-лучевой печи в слитки диаметром 100 мм и затем прессовали в контролируемой атмосфере на цилиндрические заготовки нужного диаметра. В результате были получены прутки диаметром до 18 мм и длиной до 200 мм, которые подвергали многократному переплаву в электронно-лучевой печи с переплавляемым анодом и кольцевым катодом в вакууме (азотная ловушка) 10^{-6} — 10^{-7} тор. Скорость кристаллизации составляла 2 мм/мин, а количество зонных проходов изменяли от 1 до 30.

Контроль чистоты получаемых кристаллов ниобия производили как измерением относительного остаточного электросопротивления $R_{300\text{K}}/R_{4,2\text{K}}$, так и методами масс-спектрометрическим, вакуум-плавления и потенциометрическим.

Масс-спектрометрический анализ металлических примесей ниобия показал, что, как и следовало ожидать, концентрация труднолетучих примесей Ta, W и Mo в процессе перекристаллизации практически не меняется, поскольку упругость пара перечисленных примесей при температуре плавления ниобия ниже упругости пара ниобиевой матрицы, а коэффициенты распределения близки к единице [3, 4].

Концентрация алюминия и кремния в пределах ошибки масс-спектрометрического анализа также изменяется незначительно, что, по всей вероятности, обусловлено нахождением этих примесей в ниобии в виде труднолетучих соединений. Примесь железа в ниобии II и III практически отсутствует, а из ниобия I успевает удалиться в течение первого зонного прохода. Уровень содержания остальных металлических примесей оказался ниже чувствительности методов.

Согласно данным работы [5], раскисление жидкого ниобия может осуществляться двумя путями: за счет взаимодействия углерода и кислорода с образованием окиси углерода и за счет испарения летучих окислов или атомарного кислорода. При этом термодинамически наиболее вероятным следует считать раскисление по первой схеме. Однако упомянутая реакция с образованием окиси углерода идет до тех пор, пока произведение $(\text{C}) \times (\text{O})$ не достигнет критического значения, равного для ниобия $5 \cdot 10^{-5}$ (мас.%)² [5]. Величина $(\text{C}) \times (\text{O})$ для кристаллов ниобия I составляла примерно $2 \cdot 10^{-5}$ (мас.%)², кристаллов ниобия II — $4 \cdot 10^{-5}$ (мас.%)² и кристаллов ниобия III — $6 \cdot 10^{-5}$ (мас.%)². Следовательно, при рафинировании исследованных монокристаллов ниобия различной исходной чистоты взаимодействие углерода и кислорода с образованием газообразной окиси углерода должно быть заторможено, а удаление этих примесей, по-видимому, происходит иным путем.

Кинетика удаления углерода и кислорода из ниобия всех трех марок представлена на рис. 1. Видно, что в соответствии с результатами работы [5] содержание углерода в ниобии I и III практически не изменяется, а кислорода снижается от $2 \cdot 10^{-2}$ до $1,7 \cdot 10^{-3}$ мас. % в ниобии III и до $5 \cdot 10^{-4}$ мас. % в ниобии I, вероятнее всего за счет испарения NbO. Несколько иная картина наблюдается при рафинировании ниобия II. Как показано на рис. 1, содержание как кислорода, так и углерода снижается почти на порядок, причем концентрация углерода падает до $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %, а кислорода до значений ниже 10^{-4} мас. %, т. е. ниже чувствительности использованного метода анализа.

Можно предположить, что протеканию процессов обезуглероживания и раскисления ниобия II способствует водород, который присутствует в большом количестве в исходном материале и ин-

тенсивно испаряется на первых зонных проходах. Содержание азота контролировалось в исходных кристаллах и в кристаллах с максимальным числом проходов. В ниобии I, II и III азот снижался до концентраций $5 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ мас. % соответственно.

Изменение относительного остаточного электросопротивления $\delta = R_{300K}/R_{4,2K}$ для ниобия I, II и III в процессе многократной зонной перекристаллизации показано на рис. 2. Видно, что для всех трех марок ниобия электросопротивление заметно изменяется в течение первых 5—10 зонных проходов и затем постепенно приближается к стационарному значению. Как известно, при низких концентрациях все примеси вносят аддитивный вклад в величину

$$\frac{1}{\delta} = \sum_i \gamma_i C_i, \quad (1)$$

где C_i — концентрация i -примеси в металле; γ_i — изменение остаточного электросопротивления чистого металла на процент i -примеси.

Согласно данным [6, 7] для γ_i в ниобии и результатам химического анализа, металлические примеси ограничивают остаточное электросопротивление в пределах значений, которые для всех

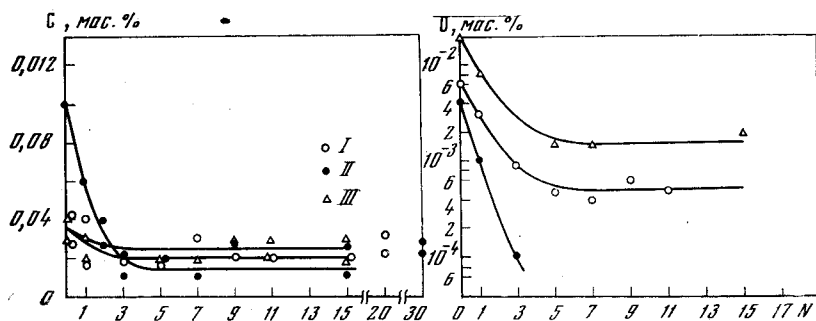


Рис. 1. Кинетика [удаления] кислорода и углерода из ниобия в [процессе] перекристаллизации

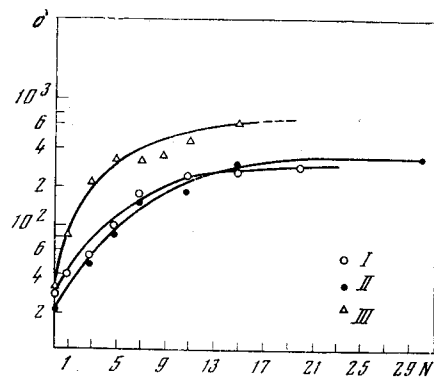


Рис. 2. Изменение относительного остаточного электросопротивления ниобия в процессе перекристаллизации

исследованных нами марок ниобия находятся на уровне (0,5—1) 10^4 . Таким образом, можно полагать, что наблюдаемое изменение δ обусловлено кинетикой взаимодействия и удаления примесей внедрения, которые наиболее сильно влияют на рассеяние электронов в ниобии и, по-видимому, определяют предельные значения δ . В таблице сопоставлены результаты химического анализа, а также измеренные экспериментально и рассчитанные по (1) значения δ для ниобия марок I, II, III.

Рассчитанные и измеренные значения относительного остаточного электросопротивления ниобия с различным содержанием примесей внедрения (10^{-4} мас. %)

Материал	C	O	N	H	$\delta_{и}$	$\delta_{р}$
Nb [8]	50	47	25	3	95	29
Nb [8]	51	27	8	2	162	47
Nb [8]	17	110	6	2	331	27
Nb _I	25	5	5	—	320	122
Nb _{II}	25	<1	4	—	380	154
Nb [8]	27	27	8	2	445	61
Nb _{III}	25	17	2	—	700	83
Nb [8]	25	20	1	<1	1480	90
Nb [8]	9	18	1	<1	6370	138

Видно, что наиболее «грязный» по суммарному содержанию привнедрения электролитический ниобий оказывается наиболее чистым по отношению электросопротивлений и, кроме того, рассчитанные значения δ сильно отличаются от измеренных. Подобные расхождения расчетных и экспериментальных значений δ отмечались ранее в работе [8]. Причина этого, согласно Риду [8], заключается в том, что ощутимый вклад в электросопротивление дает только часть примесей внедрения, которая находится в ниобиевой матрице в свободном состоянии. Поскольку при низких концентрациях внедренных атомов значительная их часть связана в комплексы (кластеры, химические соединения, пары вакансии — примесь внедрения и т. д.), которые сравнительно слабо рассеивают электроны, трудно ожидать хорошей корреляции между «химической» и «электрической» чистотой кристаллов ниобия. Данные таблицы показывают, что при одинаковом содержании углерода значения δ_I , δ_{II} и δ_{III} определяются в основном содержанием азота и в меньшей степени содержанием кислорода. В этом убеждает также сравнение с результатами Рида. По-видимому, кислород в ниобии склонен образовывать устойчивые комплексы (о природе последних пока говорить трудно), которые с одной стороны огра-

ичивают возможность раскисления в виде NbO, как это видно из рис. 1 и, с другой, дают малый вклад в наблюдаемое отношение электросопротивлений.

Литература

1. Петрусович И. В., Нисельсон Л. А. — Научные труды Гиредмета, 1972, 12, с. 32—37.
2. Гриневич В. В., Резниченко В. А., Бычкова Ю. И. и др. — В кн.: Процессы получения и рафинирования тугоплавких металлов. М., «Наука», 1975, с. 220.
3. Глебовский В. Г., Шипиловский Б. М. — ЖТФ, 1974, 19, вып. 9, с. 1981.
4. Reed R. E. — Crystal Growth, 1973, 19, 1, 61.
5. Ревакин А. В., Кузнецов Л. Б. — В кн.: Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами. М., «Наука», 1974, с. 75.
6. Бартель И., Бертель К.-Х. и др. — ФММ, 1973, с. 35, 5, 921.
7. Meyerhoff R. W. — J. Electrochem. Soc., 1971, 118, 997.
8. Reed R. E. — J. Vac. Sic. Technol., 1972, 9, 6, 1412.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ W ИЗ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ЧИСТОТЫ

Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, В. М. Кириллова,
В. А. Кузьмищев

Качество получаемых монокристаллов тугоплавких металлов (степень чистоты, совершенство структуры) во многом определяется чистотой исходного сырья, особенно по примесям внедрения [1], в первую очередь углерода и кислорода.

В настоящее время вольфрам можно получить двумя методами: гидрометаллургическим, осуществляемым вскрытием вольфрамовых концентратов до вольфрамовой кислоты и восстановлением на последнем этапе окиси WO_3 чистым водородом в многотрубных электропечах [2, 3], и восстановлением водородом или термическим разложением галоидных соединений вольфрама, например, WCl_6 или WF_6 [2].

В настоящей работе сделана попытка определить количество углерода в продуктах реакции на всех этапах получения вольфрамового порошка гидрометаллургическим методом.

Основными вольфрамсодержащими рудами являются вольфрамит ($FeMnWO_4$), гюбнерит ($MnFeWO_4$) и шеелит ($CaWO_4$) [3]. Руда в виде разных скоплений крупных и мелких кристаллов залегают в пустой породе, в состав которой входят кальцит, мрамор, известняк, содержащие углерод. Кристаллы руды практически невозможно отделить от пустой породы даже при ручном отборе, особенно в случае шеелита. Наиболее чистой по углероду рудой является вольфрамит, но после размола в дробилках и шаровых

мельницах содержание углерода (мас. %) в нем становится таким же, как в шеелите и гюбнерите:

	Руда с породой	Руда без породы	После размола
Вольфрамит	0,017	0,009	0,27
Гюбнерит	0,27	0,14	0,28
Шеелит	0,23	0,23	0,24

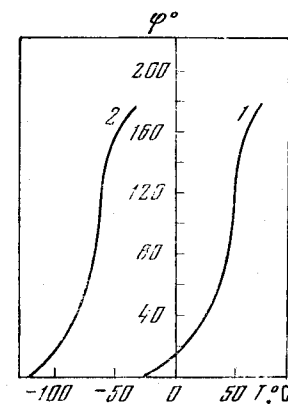
Обогащение вольфрамовых руд осуществляется флотационным методом с применением масел и смол, чем объясняется увеличение количества углерода в вольфрамовых концентратах по сравнению с рудами. После вскрытия самого «грязного» по углероду шеелитового концентрата (4,0 мас. %) в вольфрамовой кислоте остается 0,01 мас. % С. В трехокиси вольфрама и вольфрамовом порошке остается до 0,001 мас. % С:

Шеелитовый концентрат	4,0
Вольфрамовая кислота	0,01
Паравольфрамат аммония	0,005
Трехокись вольфрама	0,002
Вольфрамовый порошок	0,002

Однако сохранить эту чистоту по углероду при дальнейшей обработке (пресование со спирто-глицериновыми присадками, применение аквадага в качестве смазки) не удается: В штабиках и прутках (металлокерамических) в среднем содержание углерода составляет сотые доли процента.

В настоящей работе сравниваются чистота и степень совершенства монокристаллов вольфрама, выращенных плазменно-дуговым методом из различных видов сырья: наиболее чистых по углероду и молибдену металлокерамических прутков и прутков, полученных осаждением из газовой фазы WF_6 .

Содержание примесей в вольфраме, полученном гидрометаллургическим методом и из фторидов вольфрама следующее (10^{-3} мас. %): С — 8 и 3; Si — 2; Mo — 3; остальные примеси — 50; 30—1,1 соответственно. Условия выращивания монокристаллов ($v = 1,5$ мм/мин), ориентация (110), а также размеры (диаметр 25 мм, длина 150 мм) были одинаковы во избежание влияния побочных факторов. Содержание примесей в полученных монокристаллах, выращенных из вольфрама гидрометаллургического передела и восстановленного из фторидов, следующее (10^{-3} мас. %): С — 0,5 и 0,01; Si — 2; Mo — 1,5 и 2; остальные примеси — 10 соответственно. Содержание углерода и других примесей в моно-



Температура перехода монокристаллов W, выращенных плазменно-дуговым методом из различных видов сырья

1 — гидрометаллургический передел; 2 — из фторидов вольфрама

кристаллах вольфрама после плазменной плавки уменьшается в несколько раз по сравнению с исходным сырьем. Количество углерода определялось активационным методом анализа, металлических примесей — спектральным методом.

Относительное остаточное электросопротивление $\rho = R_{273\text{K}}/R_{4,2\text{K}}$ монокристаллов, выращенных из вольфрама гидрометаллургического передела и восстановленного из фторидов, составило соответственно 1700 и 5000.

Температура перехода из пластичного состояния в хрупкое определялась испытанием на изгиб плоских образцов размером $5 \times 25 \times 1$ мм. Результаты испытаний графически представлены на рисунке. Использование в качестве исходного материала вольфрама, восстановленного из фторидов, вместо вольфрама гидрометаллургического передела позволило сдвинуть порог хладноломкости монокристалла W с 50°C до -100°C .

Таким образом, в настоящее время наиболее эффективную очистку вольфрама от примесей внедрения на стадии химического передела обеспечивает метод получения вольфрама из галлоидных соединений, в частности из фторидов вольфрама.

Литература

1. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и их сплавов. М., «Наука», 1972.
2. А. Н. Зеликман, Г. А. Меерсон. Металлургия редких металлов. М., «Металлургия», 1964.
3. К. Смителлс. Вольфрам. М., Metallurgizdat, 1958.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ОКИСЛОВ НА ПОРИСТОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ МОЛИБДЕНА

В. В. Шишков, А. С. Петухова, В. П. Морозов,
Д. В. Кормилицын, Э. Н. Андриканис

Одним из дефектов структуры монокристаллов молибдена, полученных электронной бестигельной зонной плавкой, является пористость. Механизм зарождения, формирования и перемещения пор в процессе плавки не исследовался. В работе [1] показана возможность устойчивого пребывания в расплавах вольфрама и молибдена тугоплавких окислов, таких как окислы магния, кальция, кремния и алюминия. Присутствие этих окислов было установлено экспериментально в расплавленном вольфраме [2]. Температура кипения тугоплавких окислов выше температуры расплава молибдена, что обеспечивает при электронной бестигельной зонной плавке [3, 4] присутствие их в расплаве в конденсированной фазе.

В связи с этим представлялось целесообразным проверить возможность образования пор в молибдене в процессе электронной бестигельной зонной плавки окислами магния, кремния, кальция и алюминия. Для этого в молибденовый порошок с содержанием менее 0,001 мас. % Al, Si, Mg, менее 0,005 мас. % Ca, 0,16 мас. % O и 0,009 мас. % C добавили по 0,1 мас. % одного из окислов. Размер частиц окислов был определен рентгенографически и соответствовал для окиси кальция $10^{-4} - 10^{-5}$ см, окиси магния — 10^{-4} см, окиси алюминия и кремния — 10^{-3} см.

После спекания при 1800°C в штабиках осталось по 0,03 мас. % Si, Mg, Al и 0,05 мас. % Ca, 0,003 мас. % O и C.

Плавку штабиков вели по следующему режиму. Первый проход со скоростью 10 мм/мин проводили по всей длине заготовки. Второй проход на одной трети слитка проводили со скоростью 1 мм/мин, на следующей трети — со скоростью 4 мм/мин. Скорость вращения слитка 8—10 об/мин. Для сравнения по аналогичному режиму был выплавлен слиток молибдена без добавок.

При первом проходе наблюдалось интенсивное выделение газов из расплава. По уменьшению интенсивности газовой выделению в зависимости от вида введенного окисла слитки можно расположить в ряд: окись магния — окись кальция — окись кремния — окись алюминия — молибден без добавок. При втором проходе заметного газовой выделению не наблюдалось.

Исследование пористости проводили на металлографических шлифах, приготовленных механической полировкой. Подсчет количества пор проводили при увеличении 485. При этом увеличении различимы только поры диаметром не меньше 1 мкм. Расчет среднего количества частиц в единице объема металла проводился по работе [5].

Размер пор и их среднее количество в единице объема в слитках, полученных по исследованным режимам, приведены в таблице. Как видно из таблицы, наибольшая пористость наблюдается при введении окиси магния и окиси кальция в опытах при скорости движения зоны 10 мм/мин. При этом размер пор значительно превышает размер частиц введенного окисла. При уменьшении скорости движения зоны происходит уменьшение количества пор и уменьшается их максимальный диаметр. При скорости 1 мм/мин размер пор практически не зависит от вида введенного окисла и от величины его частиц. Такой же размер пор при скорости 1 мм/мин наблюдается в молибдене без добавок.

Концентрация металлических примесей в слитках определялась масс-спектрометрическим методом, концентрация кислорода — методом вакуум-плавления. Результаты анализа содержания примесей (мас. %) в слитках молибдена приведены ниже:

	Mg	Ca	Si	Al	O
Mo с окислами, 10 мм/мин	—	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mo с окислами, 4 мм/мин	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Mo без добавок, 4 мм/мин	$\leq 7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Количество и размер пор в слитках молибдена

Характеристика слитков	Количество пор, мм ⁻³ , при скорости движения зоны, мм/мин			Размер пор, мкм, при скорости движения зоны, мм/мин		
	10	4	1	10	4	1
Mo + MgO	8000	120	1200	1—110	1—25	1—3
Mo + CaO	4000	10	250	1—50	1—3	1—2
Mo + SiO ₂	2700	1300	300	1—10	1—3	1—3
Mo + Al ₂ O ₃	650	1000	1100	1—10	1—10	1—2
Mo	700	1000	170	1—30	1—25	1—2

В процессе плавки уже при первом проходе снижается концентрация всех примесей и особенно магния и кальция, при втором проходе уменьшается концентрация кальция и алюминия, концентрация кремния остается в пределах ошибки анализа.

Изменение количества и диаметра пор в слитках молибдена показывает возможность действия гидростатических сил на частицы окислов. Расчет скорости всплывания газовых пузырьков в расплаве молибдена по формуле Стокса достаточно хорошо совпадает с полученными результатами. Однако, если бы действовал только механизм всплывания, то с уменьшением скорости движения зоны происходило бы непрерывное уменьшение количества пор. Но для окислов магния, кальция и алюминия этого не наблюдается. Напротив, при скорости движения зоны 1 мм/мин можно отметить определенную тенденцию к увеличению количества пор.

В работе [1] показано, что с уменьшением концентрации кислорода в расплаве давление газовой фазы над частицей окисла увеличивается. При этом меняется и соотношение давления над окислами по сравнению с давлением паров в свободном состоянии.

Окислы магния, кальция, кремния и алюминия восстанавливаются молибденом, но в зависимости от физико-химических свойств окислов и элементов, их образующих, взаимодействие имеет различный характер. Результаты анализа показывают, что концентрация магния в молибдене меньше $5 \cdot 10^{-6}$ мас. %. Магний не растворяется в молибдене в заметных количествах и увеличение давления над частицей окисла приводит к раскрытию поры и газовому выбросу: расплав молибдена кипит. Кальций, по-видимому, хотя и незначительно, растворяется в молибдене, и повышение давления над частицами окислов меньше, поэтому кипение расплава имеет менее интенсивный характер. Над частицами окиси кремния давление паров меньше, чем над окислами магния и кальция. Постоянная концентрация кремния в расплаве показывает, что он слабо удаляется из молибдена в процессе плавки. Эти два фактора определяют постоянное давление и объем газовой фазы над частицами окиси кремния. В результате при уменьшении скорости движения

зоны количество пор в молибдене с окисью кремния уменьшается, по-видимому, только за счет всплывания частиц в расплаве.

Давление паров над частицами окиси алюминия незначительное, а наличие алюминия в молибдене показывает, что окись алюминия находится в равновесии с расплавом как по кислороду, так и по металлу. Уменьшение скорости движения зоны создает условия для удаления алюминия из молибдена. При этом должно повыситься давление паров над частицами окисла, а диаметр поры должен увеличиться. Это объясняется тем, что давление внутри пузырька создается силами поверхностного натяжения и, следовательно, его размеры обратно пропорциональны давлению паров. Такой характер изменения размеров пор, образуемых окислом алюминия, подтверждается увеличением пористости при уменьшении скорости движения зоны.

Таким образом, проведенные исследования показывают сложный характер образования и устойчивости пор в молибдене. Создание условий для повышения чистоты металла обеспечивает снижение пористости. Но имеется некоторая, для каждого окисла определенная предельная концентрация кислорода и примесей, ниже которой происходит увеличение размера пор и соответственно увеличение пористости металла. В то же время увеличение размера пор увеличивает их скорость всплывания. Поэтому увеличение пористости происходит за счет увеличения размера пор только до 1—2 мкм, пузырьки большего диаметра всплывают в расплаве.

Литература

1. Шишков В. В. — ФХОМ, 1976, № 3, с. 109.
2. Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Скотников С. А. — Металлургия, 1974, № 11, с. 42.
3. Шишков В. В., Пикунов М. В. — Научные труды Гиредмета, 1974, 32, с. 196.
4. Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С. Равновесные превращения металлургических реакций. М., «Металлургия», 1975.
5. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., Металлургиздат, 1958, с. 446.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В МОЛИБДЕНОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ

О. С. Кобяков, С. М. Михайлов, Е. Е. Петушков

Плотность и распределение различных несовершенств и неоднородностей в металлических кристаллах, полученных из расплава методом бестигельной электронной зонной плавки, во многом определяется стабильностью температурных условий нагрева зоны [1, 2].

Ниже изложены результаты исследования наличия поперечных полос примесного захвата, а также характера изменения дислокационной структуры и искажения внешней поверхности молибденовых (Mo) кристаллов, выращенных без применения специальных мер стабилизации процесса плавки. Исследовались двухпроходные монокристаллы Mo диаметром 20 мм выращенные без вращения при скорости 4 мм/мин в вакууме порядка $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.!

Среднее содержание примесей в монокристаллах составляло $1 \cdot 10^{-3}$ мас. % O, $14 \cdot 10^{-3}$ мас. % C, $13 \cdot 10^{-4}$ мас. % H, $4 \cdot 10^{-4}$ мас. % N. Структура роста выявлялась замерами микротвердости на приборе ПМТ-3 и дислокационным травлением образцов с последующим

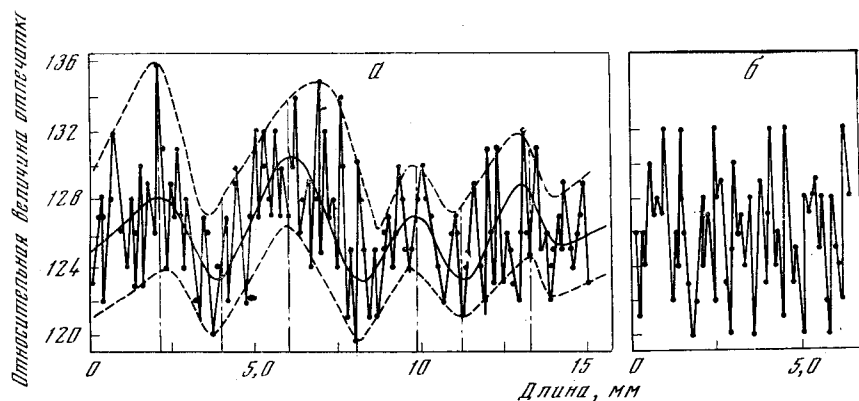


Рис. 1. Изменение относительной величины отпечатков (микротвердости) вдоль (а) и поперек (б) оси молибденового монокристалла. Плоскость (100)

анализом на металлографическом микроскопе типа МИМ-8. Измерения велись в плоскости (100), совпадающей с продольной осью роста кристалла, при нагрузке 0,1 кгс и времени экспозиции 10 с. Направление одной из диагоналей алмазного индентора сохранялось параллельным оси роста кристалла. Расстояние между отпечатками примерно в три раза превосходило длину диагонали отпечатка. Подготовка к измерениям проводилась путем механической шлифовки и электролитического полирования образцов.

В результате измерений в направлении, совпадающем с осью роста кристалла, обнаружена четкая периодичность изменения относительной величины отпечатков (рис. 1, а, сплошная линия). Область, вносимая погрешностями измерений, ограничена двумя пунктирными линиями. Среднее расстояние между минимальными и максимальными значениями отпечатков составляло 1,86 мм при периодичности наблюдаемых интервалов 0,03 Гц.

Исследования дислокационной структуры, выполненные на тех же образцах, также обнаруживают периодичность изменения плотности дислокаций вдоль оси роста кристалла. Изменение плотно-

сти дислокаций повторяется примерно через каждые 2,1 мм и составляет в максимумах $n = 3 \cdot 10^6$ см⁻² и в минимумах $n = 6 \cdot 10^5$ см⁻² дислокаций.

Для дополнительной проверки полученных результатов проведены измерения в направлении, перпендикулярном к оси роста кристаллов. Измерения показали полное отсутствие периодичности изменения величины отпечатков (рис. 1, б).

Хотя еще нет достаточно четкого объяснения механизмов, вызывающих периодичность механических и структурных свойств кристаллов, экспериментально доказана прямая взаимосвязь [3] между тепловым полем и дислокационной структурой растущего кристалла. В процессе роста кристаллов часто наблюдаются искажения наружной поверхности [4] в виде возникновения бороздок, перетяжек и наплывов, расположенных параллельно фронту кристаллизации. Исследования боковой поверхности Mo кристаллов длиной 380 мм, полученных двумя проходами зоной без вращения, обнаруживают наличие постепенно увеличивающихся по ширине и высоте наплывов и перетяжек. Средняя ширина бороздок в начальном участке образца составляет 2,4 мм при высоте бороздок 0,14 мм, а в конечном участке до 5,1 мм при высоте 0,5 мм. Средняя плотность дислокаций, измеренная на боковой поверхности и внутри кристаллов, была различной и составляла $9 \cdot 10^6$ см⁻² для поверхностных участков и $7 \cdot 10^5$ см⁻² для внутренних областей монокристаллов. Причем, степень загрязненности кристаллов резко возрастала от центра к поверхности образцов, что указывает на неоднородность температурных условий роста и различие в распределении примесей по объему кристалла (рис. 2).

Формирование наблюдаемых наплывов может происходить в связи с чисто поверхностным нагревом образцов потоком ускоренных электронов, когда возможен значительный «перегрев» периферийных слоев расплава. Кроме того, величина концентрации примесей сильно влияет на температуру плавления и параметры поверхностного натяжения жидкого металла. В условиях больших температурных градиентов в зоне расплава решающее значение могут иметь температурные флуктуации нагрева зоны, приводящие к периодическим колебаниям температуры расплава и частичному натеканию металла.

Нами установлено, что достаточно малые изменения мощности, подводимой к зоне за сравнительно короткий отрезок времени, могут способствовать значительным флуктуациям нагрева зоны. Расчетным путем было оценено время перехода системы «кристалл — расплав» из одного условно стационарного теплового режима в другой под действием скачка мощности, подводимой к зоне. Так, например, при плавке Mo образцов марки МЧ диаметром 8 мм время перехода системы при изменении подводимой к зоне мощности на ± 1 Вт составляет величину порядка $8 \cdot 10^{-3}$ с.

В связи с этим существенное влияние на стабильность процессов роста могут оказывать обнаруженные и исследованные нами им-

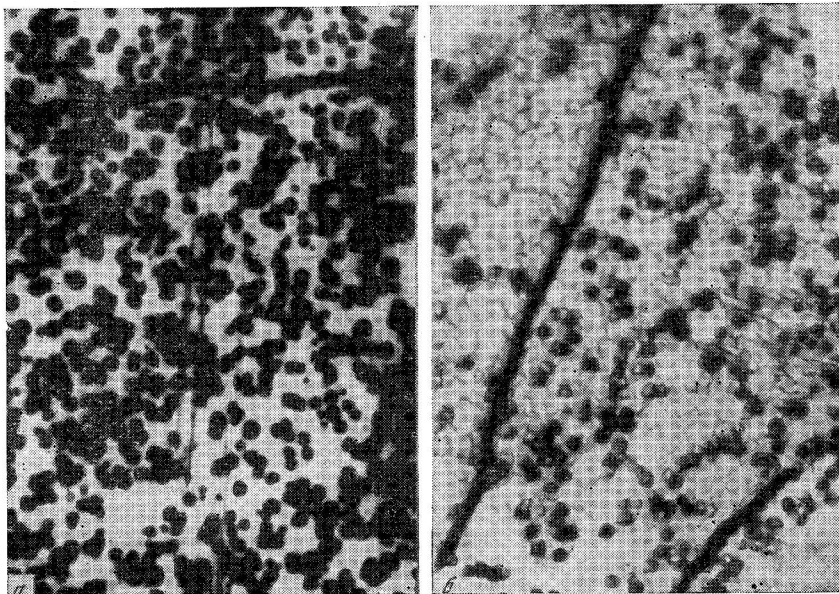


Рис. 2. Дислокационная структура приповерхностных (а) и внутренних (б) областей кристалла Мо. Плоскость (100). Ув. 930

пульсные нестабильности анодного тока плавки [5] и, в частности, импульсы тока сравнительно малой длительности [6] ($1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ с). Время действия импульсов соизмеримо с возможным временным интервалом перехода системы «кристалл — расплав» из одного квазистационарного теплового режима в другой. Подтверждением возможного влияния таких флуктуаций на процессы роста кристаллов является экспериментально наблюдаемое неоднородное распределение примесей, приводящее к возникновению периодичности значений микротвердости и дислокационной структуры Мо кристаллов.

Для борьбы с кратковременными флуктуациями нагрева зоны разработан ограничитель импульсов анодного тока плавки [7].

Включение блока стабилизации в анодную цепь плавильной камеры (ЭПП) позволяет полностью ликвидировать импульсы анодного тока практически любой длительности и амплитуды. Создаются условия безаварийной работы источников высокого напряжения, даже при полном коротком замыкании между электродами (анод — катод) плавильной камеры. Устройство позволяет устранять перерывы нагрева зоны, что существенно стабилизирует плавку и способствует получению более качественных кристаллов.

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Обнаружено наличие неоднородного распределения примесей (поперечных полос примесного захвата) в виде пе-

риодического изменения значений микротвердости и дислокационной структуры Мо монокристаллов. Рассмотрены возможные причины искажения наружной поверхности кристаллов.

Предполагается, что наблюдаемая периодичность свойств кристаллов обусловлена периодическим изменением температурного режима выращивания и, в частности, колебаниями температуры нагрева зоны, возникающими из-за нестабильности анодного тока плавки.

Разработана и опробована схема быстродействующего ограничителя нестабильностей анодного тока, позволяющая значительно стабилизировать процесс плавки и улучшить качество получаемых монокристаллов.

Литература

1. Овсиенко Д. Е. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 135.
2. Инденбом В. Л. — Кристаллография, 1957, 2, вып. 5, с. 294.
3. Barthel J. — J. Phys. and Chem. Solids, 1967, 133.
4. Кобяков О. С., Петушков Е. Е., Михайлов С. М. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 315.
5. Бродский И. А., Болотникова К. Н., Крахмалев В. А. и др. — В кн.: Монокристаллы вольфрама и молибдена. Ташкент, «Фан», 1973, с. 38.
6. Петушков Е. Е., Кобяков О. С., Дубов О. П. и др. — В кн.: Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1973, с. 62.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОСАДКОВ W ИЗ ХЛОРИДОВ С ПОМОЩЬЮ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

А. И. Евстюхин, И. И. Гаврилов, С. В. Левин,
В. П. Смирнов, А. В. Рябенко, В. П. Янчур

Настоящая работа посвящена получению из газовой фазы монокристаллических осадков вольфрама толщиной до нескольких миллиметров на молибденовой подложке трубчатой формы. В работе изучались также свойства полученных осадков и состояние границы пары $Mo_{\text{моно}}$ — $W_{\text{моно}}$. Первое упоминание о возможности получения из газовой фазы автоэпитаксиальных монокристаллических осадков вольфрама и молибдена на проволоках из монокристаллов этих металлов имеется в работе [1]. Позднее этот процесс исследовался подробнее с использованием транспортных реакций в системах «вольфрам — хлор» и «молибден — хлор» [2]. В работе [3] этим методом были получены весьма совершенные монокристаллы молибдена и вольфрама с плотностью дислокаций менее 10^{-4} см².

Однако сведения об осаждении с помощью транспортных реакций гетероэпитаксиальных монокристаллических слоев вольфрама

на молибдене в литературе отсутствуют. Нам не известны также сведения об осаждении вольфрама этим методом на образцы трубчатой формы. В развитие наших работ по изучению транспортных реакций в системе «вольфрам — хлор» [4] в данном исследовании подробно изучался состав газовой фазы в зависимости от температуры и давления. Исходя из того, что давление в системе однозначно определяется температурой конденсированной фазы хлоридов вольфрама, исследование проводилось при постоянной температуре испарителя, равной 170° С.

Для повышения точности расчета состава газовой фазы учитывались также теплоемкости промежуточных и конечных соединений. Термодинамические константы для расчетов равновесий хлоридов вольфрама были взяты из работы [5]. Расчеты производились по ранее разработанной методике. При этом система независимых химических реакций записывалась в следующем виде:



Каждой из этих реакций соответствует уравнение, связывающее парциальное давление хлора, согласно закону действия масс:

$$\begin{aligned} \ln P_{\text{WCl}_6} &= 6 \ln P_{\text{Cl}} - 57 + \frac{160\,000}{T} - 3 \ln T, \\ \ln P_{\text{WCl}_5} &= 5 \ln P_{\text{Cl}} - 38,5 + \frac{130\,000}{T} - 2 \ln T, \\ \ln P_{\text{WCl}_4} &= 4 \ln P_{\text{Cl}} - 24 + \frac{105\,000}{T} - 2 \ln T, \\ \ln P_{\text{WCl}_2} &= 2 \ln P_{\text{Cl}} - 9,6 + \frac{20\,000}{T} - 1,5 \ln T, \\ \ln P_{\text{Cl}_2} &= 2 \ln P_{\text{Cl}} - 7,1 + \frac{29\,000}{T} - \ln T, \\ P_{\Sigma} &= \Sigma P_i = P_{\text{WCl}_i}. \end{aligned} \quad (2)$$

Система уравнений (2) решалась на ЭВМ. Результаты расчета представлены на рис. 1. Как следует из приведенной диаграммы, транспорт вольфрама при температурах выше 1300° С осуществляется ди- и тетрахлоридами вольфрама, а не одним тетрахлоридом, как считалось ранее [6]. Температура начала диссоциации ди- и тетрахлорида вольфрама, как показывают расчеты, с ростом общего давления также возрастает. Из приведенной диаграммы также следует, что в интервале температур 300—1000° С основным компонентом в газовой фазе является тетрахлорид вольфрама, который начинает заметно разлагаться при температурах выше 1100° С. Давления остальных хлоридов вольфрама при высоких

температурах на несколько порядков ниже давления основных транспортирующих агентов вольфрама, и они фактически не участвуют в процессе переноса вольфрама.

Методика подготовки и проведения экспериментов по осаждению вольфрама была аналогична описанной в работе [7] с тем лишь отличием, что в качестве поверхности осаждения мы использовали трубчатые подложки. Эти подложки изготавливались из прутков монокристаллического молибдена, ориентированных в направлении <111>. После механической обработки поверхность труб подвергалась электрополировке и очистке. Перед осаждением вольфрама трубы отжигались в безмасляном вакууме 5·10⁷ тор при температуре 1750—1900° С в течение 10—20 ч.

В качестве исходного сырья использовалась вольфрамовая фольга (99,95 мас. % W) или труба из вольфрама, полученного восстановлением гексафторида вольфрама водородом. Общее массовое содержание примесей во фторидном вольфраме, исключая молибден, не превышало 0,03 мас. %.

На основании теоретических расчетов и предварительных экспериментов были выбраны режимы осаждения (температура подложки 1400—1600° С, температура испарителя —170±5° С), которые позволили получить воспроизводимые результаты по осаждению монокристаллических вольфрамовых осадков на молибденовую подложку. Средняя скорость роста вольфрамового слоя при данных режимах составляла 3—8 мкм/мин. Введение понятия средней скорости роста слоя обусловлено тем, что при толщине осадка свыше 200 мкм заметно проявлялось различие в скоростях роста вольфрамового слоя на разных гранях монокристаллической подложки. В результате этого исходная цилиндрическая поверхность образца приобретала форму многогранника с шестью гладкими и шестью шероховатыми гранями. На поверхности гладких граней отмечено образование фигур роста в виде усеченных четырехгранных пирамид. Лауэграммы свидетельствовали, что гладкие поверхности соответствуют выходу грани {112}, а шероховатые — грани {110}. При выбранных режимах осаждения скорость роста грани {110} превышала скорость роста грани {112}. По этой причине рост новых слоев вольфрама приводил к постепенному вырождению грани {110}, и при толщине осадка ~ 3 мм образец приобретал форму шестигранника.

Металлографические исследования полученных осадков показали, что качество монокристаллической подложки заметно влияет на структуру осаждаемого вольфрамового слоя. Обычно было трудно установить фазовую границу между подложкой и осадком. В этом случае физические дефекты (поры, трещины, границы зерен и т. п.) в осадках не обнаруживались. При нарушении монокристаллическости подложки с выходом дефектов на осаждаемую поверхность наблюдалось повторение дефектов в вольфрамовых слоях.

Полученные осадки хлоридного вольфрама имели микротвердость, почти в два раза меньшую, чем микротвердость исходного

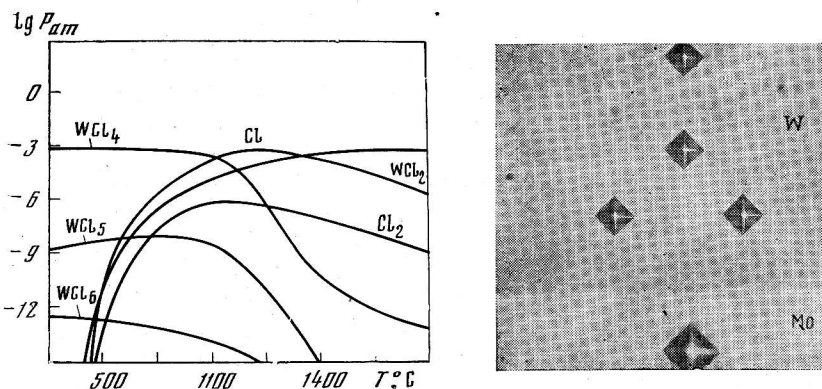
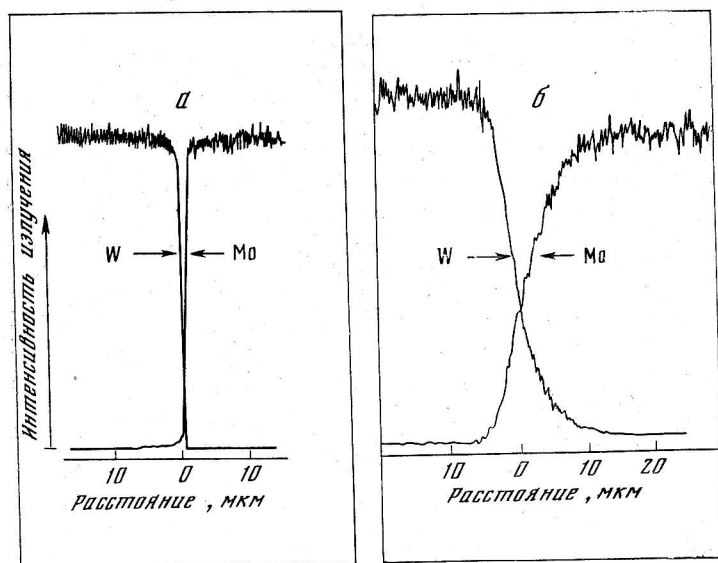


Рис. 1. Результаты расчета системы (2), $T_{исп} = 170^\circ\text{C}$.

Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения биметаллического образца $W_{\text{моно}} - Mo_{\text{моно}}$ с отпечатками индикатора микротвердомера. Ув. 500

Рис. 3. Распределение Mo и W в зоне взаимодиффузии для исходного (а) и отожженного (б) образцов



металла. У исходного металлокерамического монокристаллического вольфрама она составляла $600-700 \text{ кгс/мм}^2$, у осадка $\langle 110 \rangle - 370 \pm 30$, $\langle 111 \rangle - 340 \pm 20$, $\langle 112 \rangle - 260 \pm 20 \text{ кгс/мм}^2$. Измерения микротвердости образцов проводились на ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

Для оценки адгезии и термостабильности биметаллические образцы $Mo_{\text{моно}} - W_{\text{моно}}$ отжигались в вакууме при температуре $1700 \pm 30^\circ\text{C}$ в течение 1305 ч. Для суждения о распределении молибдена и вольфрама в зоне взаимодиффузии использовался микроанализ электронным зондом. Микроструктура поперечного сечения биметаллического образца $Mo_{\text{моно}} - W_{\text{моно}}$ после термовакуумной обработки показана на рис. 2. Обнаружено, что при исполь-

зовании бездефектного монокристалла молибдена в качестве подложки надежное сцепление между подложкой и покрытием сохраняется и после длительного отжига. Рентгеноструктурный анализ поверхности отожженных образцов свидетельствовал о сохранении высокой степени совершенства монокристаллических вольфрамовых слоев.

Диффузионная пористость (поры Киркиндалла), наблюдаемая при отжигах поликристаллических пар этих металлов, для монокристаллической пары не обнаружена.

Распределение молибдена и вольфрама в зоне взаимодиффузии, по данным линейного микроанализа электронным зондом, для исходного и отожженного биметаллических образцов $Mo_{\text{моно}} - W_{\text{моно}}$ показано на рис. 3. Видно, что зона взаимодиффузии для отожженного образца составляет $\sim 25 \text{ мкм}$; проникновение молибдена в вольфрам не превышает 10 мкм . На основе данных, приведенных на рис. 3, по методу Матано-Больцмана выполнен расчет коэффициентов взаимной диффузии (\bar{D}) в интервале концентраций молибдена от 5 до 95 ат. % для температуры 1700°C :

5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	
$D, 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$	2,23	2,75	4,61	6,78	9,70	13,1	19,12	24,05	27,2	21,3	40,2

Кратковременным механическим испытаниям на растяжение в температурном интервале $800-1800^\circ\text{C}$ подвергались кольцевые образцы шириной 2 мм, которые вырезались из биметаллической трубы $Mo_{\text{моно}} - W_{\text{моно}}$. Суммарная толщина стенки биметаллической трубы равнялась $1,55 \text{ мм}$; номинальная толщина воль-

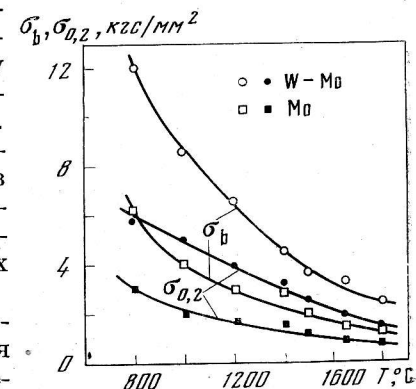


Рис. 4. Результаты механических испытаний на растяжение кольцевых биметаллических образцов $W_{\text{моно}} - Mo_{\text{моно}}$

фрамового монокристаллического слоя — 0,15 мм. Испытания проводились на разрывной машине в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ тор при скорости перемещения активного захвата $\sim 2,0$ мм/мин. Максимальная ошибка в определении предела прочности (σ_B) и текучести ($\sigma_{0,2}$) составляла $\pm 5\%$.

Результаты механических испытаний на растяжение кольцевых биметаллических образцов $Mo_{\text{моно}} - W_{\text{моно}}$ представлены на рис. 4. В целях сравнения приведены результаты для кольцевых образцов из монокристалла молибдена, имеющих осевую ориентацию $\langle 111 \rangle$. Видно, что во всем исследуемом интервале температур характеристики кратковременной прочности биметаллической композиции превышают приблизительно в два раза таковые монокристалла молибдена. Увеличение кратковременной и длительной прочности монокристаллов молибдена при нанесении сравнительно тонких покрытий из монокристаллического вольфрама отмечалось и ранее в работе.

Литература

1. Van Arkel A. E. — Physica, 1923, 3, 76.
2. Евстюхин А. И., Абакин Д. Д., Леонтьев Г. А. и др. — В кн.: Материалы атомной техники, вып. I. М., Атомиздат, 1975, с. 5.
3. Reitzenstein W., Weise G. — J. Cryst. Growth, 1971, 224.
4. Евстюхин А. И., Нечаев В. В., Гаврилов И. И. — В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов, вып. II. М., Атомиздат, 1975, с. 10.
5. Карпетьянц М. Х., Карпетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968, с. 288.
6. Евстюхин А. И., Леонтьев Г. А., Нечаев В. В. — В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов, вып. VI. М., Атомиздат, 1967, с. 13.
7. Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Леонтьев Г. А. — В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов, вып. II. М., Атомиздат, 1960, с. 27.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ NbC

Е. М. Савицкий, В. С. Синельникова, Г. С. Бурханов,
В. А. Кузьмищев, Т. Я. Косолапова, В. Е. Мацера,
И. А. Некрасов, В. В. Сдобырев

Карбид ниобия наряду с карбидами тантала, гафния, титана относится к наиболее тугоплавким соединениям [1]. NbC является фазой внедрения, имеет решетку типа NaCl, период решетки изменяется в области гомогенности от 4,457 Å для NbC_{1,0} до 4,424 Å для NbC_{0,72} [2]. Карбид ниобия отличается высокой твердостью, химической стойкостью, что связано с чрезвычайно высокими силами метастабильного взаимодействия.

Информация о получении и свойствах монокристаллов карбида ниобия в литературе практически отсутствует. В связи с этим

представляло несомненный интерес исследовать процесс получения монокристаллов карбида ниобия и изучить их структуру и некоторые свойства.

В настоящей работе проводилось исследование получения монокристаллов карбида ниобия кристаллизацией из жидкой фазы с применением плазменно-дугового нагрева [3]. Плазмообразующая среда состояла из смеси инертных газов — аргона и гелия — в соотношении 20:1 (по объему). Выращивание монокристаллов проводилось со скоростями 0,5; 1,5; 4 мм/мин. В качестве исходных материалов применяли спеченные стержни из порошка карбида ниобия. Диаметр стержней 2,5—3,0 мм, длина — 100—200 мм. Пористость стержней находилась в пределах 30—40%. В первоначальных опытах эти стержни применялись также в качестве затравок, в дальнейшем затравками служили плавленый и монокристаллический карбид ниобия.

Монокристаллический карбид ниобия удалось получить при скоростях выращивания 0,5 и 1,5 мм/мин, причем наиболее благоприятными для получения монокристаллов являлись срав-

Химический состав NbC при разных режимах

Режим плавления	С _{доп.} , мас. %	Исходный NbC, мас. %		NbC после плавления, мас. %		
		Nb	C _{об}	Nb	C _{об}	C _{св}
0,5 мм/мин						
200А, 19,5В	Нет	—	—	89,5	9,4	0,1
200А, 25В	0,5	88,2	11,2	89,4	9	—
				88,7		—
180А, 19В	1	88,5	11,2	89,1	9,5	—
				83,3	9,6	—
190А, 15В	2	88,4	11,3	89,8	9,8	—
				88,9	9,5	—
150А, 15В	3	87,9	11,3	89,0	9,0	—
				89,2	9,6	—
1,5 мм/мин						
105А, 14В	Нет	85,6	11,6	89,5	8,75	0,2
145А, 15В	2,6	85,4	11,27	87,7	10,2	0,4
140А, 15В	5,6	88,6	11,44	88,3	10,6	0,2
4 мм/мин						
175А, 20В	Нет	88,1	11,3	88,9	9,6	—
				88,2	9,8	—
80А, 18В	Нет	85,6	11,6	86,9	9,35	0,2

Примечание. Числитель — конец слитка, знаменатель — начало слитка; остальное — середина слитка.

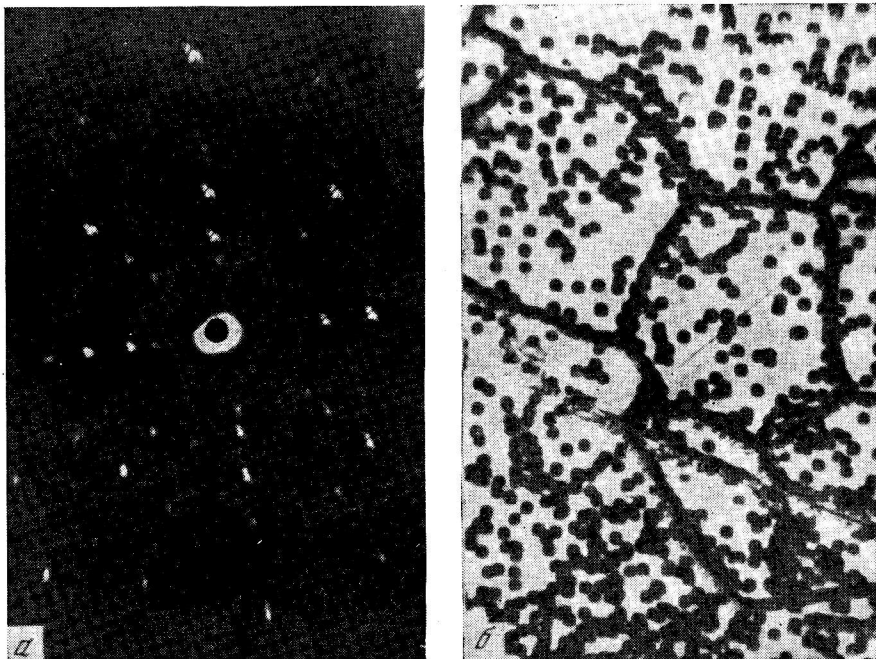


Рис. 1. Эпиграмма (а) от плоскости скола $\{100\}$ и микроструктура (б) плоскости скола $\{100\}$ монокристалла NbC. Ув. 200

нительно мягкие (при малых токах дуги) режимы (см. таблицу). Обнаружено, что при переплаве испаряется углерод, причем в начальных и конечных участках слитка содержание углерода не одинаково. Содержание Fe снижается с 0,15 до 0,05 мас.%. Введение углерода в исходный порошок NbC сверх стехиометрического содержания от 0,5 до 5,6 мас.% незначительно увеличивает его содержание в спеченных стержнях и мало влияет на содержание углерода в конечном продукте. Вероятно, содержание углерода в монокристаллах NbC наиболее значительно зависит от режима плавления: с уменьшением тока плазменной дуги, а следовательно, температуры плавления и объема жидкой ванны, содержание углерода в выращенных монокристаллах NbC увеличивается. Однако, следует отметить, что при плавлении испаряется как углерод, так и ниобий:

	Nb, мас. %	C об., мас. %
200A, 25 В	37,0	68,1
180A, 19 В	34,1	56,4
190A, 15 В	25,0	66,1
150A, 15 В	29,8	66,1

Состав осадков не соответствует содержанию углерода и ниобия в карбиде ниобия, углерод испаряется сильнее ниобия для всех исследованных режимов.

Исследование влияния скорости выращивания монокристаллов показало, что состав NbC изменяется меньше при большей скорости (см. выше). Увеличение количества переплавов, как и следовало ожидать, уменьшает содержание углерода в монокристаллах NbC.

Монокристаллы карбида ниобия были получены диаметром 6—8 мм и длиной более 100 мм (рис. 1). Определение кристаллографической ориентации монокристаллов NbC рентгеновским методом показало, что направление предпочтительного роста монокристаллов NbC при произвольной поликристаллической затравке является кристаллографическое направление типа $\langle 111 \rangle$, а плоскостями скола при комнатной температуре являются плоскости типа $\{100\}$. Микроструктура на плоскостях $\{100\}$ выращенных монокристаллов NbC состоит из субзерен (блоков), образованных субграницами, состоящими из цепочек ямок травления. Поле субзерен покрыто ямками травления прямоугольной формы; плотность — 10^5 см^{-2} . Хотя в данной работе не устанавливается полное соответствие между ямками травления и дислокациями, указанная величина хорошо согласуется с плотностью дислокаций, определенной на монокристаллах карбида титана и циркония, полученных методом Вернейля и зонной плавкой в работах [4, 5].

Измерение микротвердости монокристаллов NbC при комнатной температуре показало, что микротвердость плоскости $\{100\}$

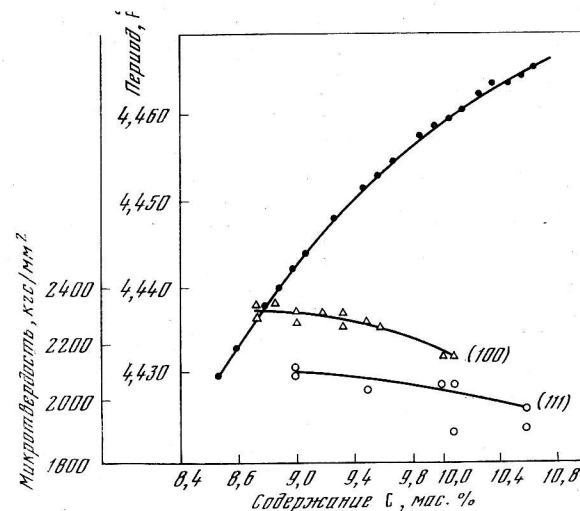


Рис. 2. Зависимость микротвердости плоскостей $\{100\}$ и $\{111\}$ и периода решетки монокристаллов NbC от содержания углерода

выше микротвердости плоскости (111). Это, по-видимому, можно объяснить большей ретикулярной плотностью атомов на плоскости (100) решетки типа NaCl карбида ниобия. На рис. 2 приведена зависимость микротвердости, измеренной на плоскостях (100) и (111) карбида ниобия в зависимости от содержания углерода. Как следует из графика, микротвердость NbC уменьшается на обеих плоскостях с увеличением содержания углерода. Такой характер изменения микротвердости был обнаружен на поликристаллических образцах карбидов металлов V группы периодической системы в работах [5, 6]. Таким образом, результаты, полученные в этой работе на монокристаллах NbC, подтверждают эти данные.

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Для получения монокристаллов NbC стехиометрического состава скорость вытягивания должна быть равной 0,5—1,5 мм/мин, ток плазменной дуги —100—150 А, введено дополнительно С—5 мас. %. При этом полученные монокристаллы характеризуются плотностью ямок травления — 10^5 см⁻² на плоскости {100}.

Микротвердость, измеренная на плоскости (100) монокристалла NbC, выше микротвердости на плоскости (111) и уменьшается на обеих плоскостях с увеличением содержания углерода в карбиде ниобия.

Литература

1. Косолапова Т. Я. Карбиды. М., «Металлургия», 1968, с. 299.
2. Brauer K., Renner J., Warnet W. — Z. anorgan. und allgem. Chem., 1963, 277, 5.
3. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Раскатов Н. Н. и др. Авт. свид. № 232214. Бюл. изобрет., 1971, № 12, с. 274.
4. Lee D., Haggerty J. — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, 52, 641.
5. Santoro G. — Trans. AIME, 1963, 227, 1361.
6. Ramqvist L. — Jernkontorets ann., 1968, 152, с. 465.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ ZrC

Е. М. Савицкий, В. С. Синельникова, Г. С. Бурханов,
В. А. Кузьмищев, И. А. Некрасов, Т. Я. Косолапова

Карбид циркония кристаллизуется в ГЦК-решетке типа NaCl и существует в области содержания от 38,5 до 50 ат. % углерода, значения микротвердости предельного состава —2700—2900 кгс/мм² [1]. Некоторые сведения о получении монокристаллов карбида циркония ранее были приведены в работах [1, 2].

В настоящей работе проводилось исследование условий получения монокристаллов карбида циркония плазменно-дуговым ме-

Рис. 1. Макроструктура плавленного в плазменной дуге карбида циркония. Ув. 4

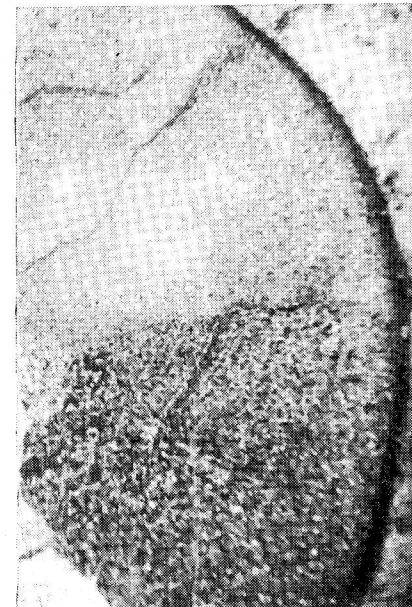
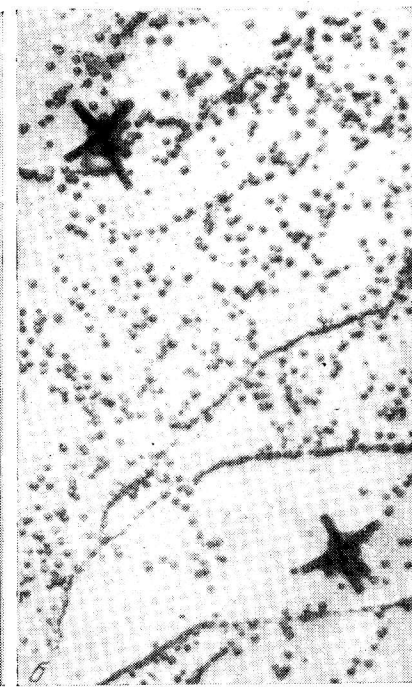
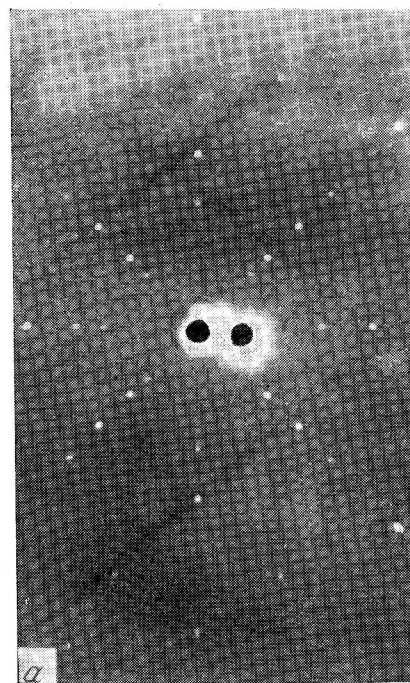


Рис. 2. Эпиграмма (а) от плоскости скола и микроструктура (б) плоскости (100) монокристалла ZrC



тодом [2.] Для плавки использовались материалы в виде стержней диаметром 2—3 мм и длиной 100—200 мм, приготовленные мундштучным прессованием и спеченные в среде водорода при температуре 2200° С, при этом плотность их составляла 60—70%.

В качестве затравок применялись молибден, вольфрам, графит, а также спеченные стержни карбида титана, укрепленные на графитовой подставке. Применение различных затравок позволяло изменять продольный градиент температуры и тем самым изменять условия кристаллизации и структуру слитков.

Следует отметить, что, несмотря на дефицит связанного углерода, в карбиде циркония содержится свободный углерод:

	Zr, мас. %	C _{об.} , мас. %	C _{св.} , мас. %	C _{связ.} , мас. %	d, г/см ³	Нр., кгс/мм ²
Исходный	88,3	11,1	0,86	—	3,5	—
190А, 20 В	88,0	10,5	0,6	10	6,6	2260*
100А, 15 В	89,1	10,7	0,8	9,9	6,7	2380**

*Вдоль оси роста.

**Поперек оси роста

В результате направленной кристаллизации при токе плазменной дуги 190А и напряжении 20В получены слитки, содержащие несколько зерен (рис. 1). Рентгенографические исследования показали, что зерна имеют ориентацию (100), (010), (428), (228), (331), (528). Плавление карбида циркония при токе дуги ~100А и скорости вытягивания из жидкой ванны 1,5 мм/мин приводит к росту монокристалла по всему диаметру и длине слитка. При получении монокристаллов в плазменной струе монокристаллы находятся в очень напряженном состоянии и даже от небольшого механического воздействия скалываются по плоскостям (100). На рис. 2 видно, что монокристалл разрушен по параллельным плоскостям, перпендикулярным направлению роста, ямки травления распределены по границам субзерен и по всему полю зерна довольно неравномерно. Рассчитанная по ямкам травления плотность дислокаций имеет величину $\sim 2,5 \cdot 10^6$ см⁻², что согласуется с литературными данными [3]. Микротвердость, измеренная на плоскости (100), имеет значение ~ 2470 кгс/мм² для состава ZrC_{0,84}, коэффициент термического расширения в интервале 20—1000° С в направлении <100> равен 6,5 град⁻¹.

Литература

1. Косолапова Т. Я. Карбиды. М., «Металлургия», 1968, с. 299.
2. Савицкий Е. М., Раскатов Н. Н., Хархардин Е. Д. и др.— ДАН СССР, 1975, 216, № 6, с. 1263—1265.
3. Андриевский Р. А., Рымашевский Г. А., Синельникова В. С.— Порошковая металлургия, 1972, № 3, с. 48.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В, С, Si В АЛЮМИНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Н. Гурин, М. М. Корсукова, В. Е. Попов,
О. В. Елизарова, Н. Н. Белоусов, Ю. Б. Кузьма

Интерметаллиды и, в частности, алюминиды переходных металлов широко используются в различных отраслях техники, в том числе и в качестве модификаторов структуры алюминиевых сплавов [1].

В настоящей работе исследовано получение, состав, структура и некоторые свойства твердых растворов бора, углерода и кремния в алюминиды переходных металлов IV—VI групп.

Монокристаллы твердых растворов бора, углерода и кремния в алюминиды переходных металлов получали спонтанной кристаллизацией из растворов в расплаве алюминия при охлаждении от 1400—1000° С до затвердевания расплава в течение 2—24 ч. Исходные материалы имели чистоту не менее 99,9 мас. %. Особенностью состава шихты для получения кристаллов твердых растворов явилось увеличение содержания в ней переходного металла по сравнению с количеством неметалла (бора, углерода, кремния), т. е. иначе — увеличения концентрации металла по сравнению с его содержанием в соответствующей точке ликвидуса диаграммы состояния двойной системы «переходный металл—алюминий» при температуре процесса [2]. Количество неметалла брали от 1 до 25 мас. % соответствующего алюминиды, рассчитанного из взятого количества переходного металла. Наличие избытка переходных металлов IV—VI групп по сравнению с неметаллами в алюминиевом расплаве приводит при охлаждении системы к образованию твердых растворов бора, углерода и кремния в алюминиды переходных металлов типа MeAl₃, MeAl₄, MeAl₅, MeAl₁₁ и MeAl₇. Кристаллы твердых растворов выделяли из алюминиевой матрицы растворением ее в HCl (1:1, 1:3) и подвергали химическому и рентгеновскому анализам. Результаты исследований полученных кристаллов представлены в табл. 1 и 2. Из табл. 1 видно, что содержания неметаллов в алюминиды достигают ~8, ~7 и ~1 мас. % для В, Si и С соответственно. Такое значительное количество растворенных неметаллов должно вызвать несколько большее, чем это наблюдается, изменение параметров ячейки алюминидов. Если такого малого изменения и можно ожидать от внедрения в структуры алюминидов В и С, то замещение в них Al атомами Si должно вызвать значительно большее изменение параметров. Объяснить этот факт, в особенности без знания точного расположения в структуре внедренных или замещенных атомов, в настоящее время не представляется возможным.

Кроме того, следует отметить сильную дефектность многих твердых растворов, судя по формулам состава, полученным из

Таблица 1
Состав и структура твердых растворов неметаллов в алюминидовых переходных металлов

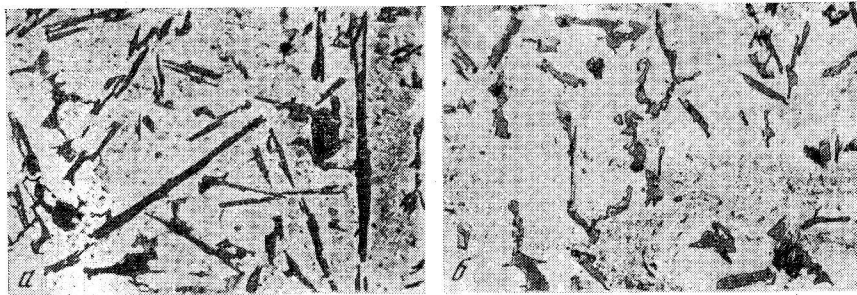
Система	Содержание элементов, мас. %				Формула полученного твердого раствора	Формула алюминидов	Периоды решетки, Å			
	Al	Me	H	N			a	c	c/a	
Ti-Al-B	56,41	35,72	8,01	—	TiAl _{2,8} B	TiAl ₃	3,851 3,85 [1]	8,604 8,596 [1]	2,234 2,234 [1]	2,234 2,234 [1]
Ti-Al-C	68,86	37,37	0,26	—	TiAl _{2,97} C _{0,03}	"	3,843	8,600	2,238	2,238
Ti-Al-Si	50,98	41,99	6,90	—	TiAl _{2,3} Si _{0,3}	"	3,811	8,584	2,252	2,252
Zr-Al-B	46,52	51,87	1,67	—	ZrAl ₃ B _{0,3}	ZrAl ₃	4,009 4,013 [1]	17,28 17,320 [1]	4,310 4,316 [1]	4,310 4,316 [1]
Zr-Al-C	—	—	—	—	ZrAl ₃ C _x	"	4,010	17,28	4,31	4,31
Zr-Al-Si	37,47	56,95	5,48	—	ZrAl _{2,3} Si _{0,3}	"	—	—	—	—
Hf-Al-B	31,89	65,71	2,82	—	HfAl _{3,2} B _{0,7}	HfAl ₃	3,986 3,989 [1]	17,16 17,155 [1]	4,305 4,301 [1]	4,305 4,301 [1]
Hf-Al-Si	26,15	71,97	3,81	—	HfAl _{2,3} Si _{0,3}	"	3,894 3,893 [1]	8,925 8,925 [1]	2,292 2,292 [1]	2,292 2,292 [1]
V-Al-C	—	—	—	—	VAl ₃ C _x	VAl ₃	3,795 3,780 [1]	8,323 8,322 [1]	2,193 2,202 [1]	2,193 2,202 [1]
V-Al-Si	55,99	37,73	1,68	—	V _{0,9} Al ₃ Si _{0,1}	"	3,768	8,330	2,21	2,21
Nb-Al-C	—	—	—	—	NbAl ₃ C _x	NbAl ₃	3,865 3,845 [1]	8,556 8,601 [1]	2,214 2,239 [1]	2,214 2,239 [1]
Nb-Al-Si	47,81	50,92	0,13	—	NbAl _{3,3} Si _{0,01}	"	—	—	—	—
Ta-Al-C	—	—	—	—	TaAl ₃ C _x	TaAl ₃	3,832 3,842 [1]	8,543 8,553 [1]	2,229 2,226 [1]	2,229 2,226 [1]
Cr-Al-(B;C;Si)	—	—	—	—	Cr ₍₂₎ Al ₇₍₁₁₎ (B;C;Si)	Cr ₍₂₎ Al ₇₍₁₁₎	Полное совпадение с эталонами	—	—	—
Mo-Al-(B;C)	55,3	43,8	0,2	—	MoAl ₄₍₅₎ (B;C)	MoAl ₄₍₅₎	—	—	—	—
W-Al-(B;C;Si)	—	—	—	—	WAl ₄ (B;C;Si)	WAl ₄	—	—	—	—

Таблица 2
Микротвердость и электросопротивление кристаллов твердых растворов

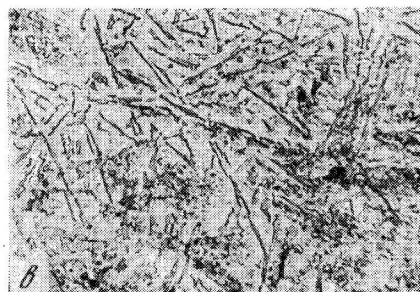
Формула твердого раствора	H _μ , кгс/мм ²	ρ, МКОМ·СМ	
		77K	298K
TiAl _{2,8} B	520±50 595 [1]	2,3·10 ⁻³	1,0·10 ⁻² 1,5·10 ⁻² [1]
TiAl _{2,97} C _{0,03}	550±10	0,9·10 ⁻³	4,1·10 ⁻³
ZrAl ₃ B _{0,3}	660±35 520±16 [1]	8·10 ⁻³	9,4·10 ⁻³
ZrAl _{2,3} Si _{0,3}	520±70	1,1·10 ⁻³	5,2·10 ⁻³
HfAl _{3,2} B _{0,7}	540±20	3,2·10 ⁻³	1,6·10 ⁻²
HfAl _{2,3} Si _{0,3}	—	9,8·10 ⁻³	4,9·10 ⁻²
V _{0,9} Al ₃ Si _{0,1}	430±90	7,7·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻³
NbAl ₃ C _x	375 [1]	0,42·10 ⁻¹	4,9·10 ⁻² [1]
NbAl _{3,3} Si _{0,01}	460±40	6,4·10 ⁻³	3,2·10 ⁻²
TaAl ₃ C _x	470±40 440 [1]	—	1,4·10 ⁻¹ [1]
CrAl ₇ B _x	460±40 419 [1]	—	—

химического анализа. Можно высказать предположение, что вследствие избирательного растворения при их выделении из Al-матрицы в кислоте происходит некоторое изменение в соотношении компонентов Ti, Al и B. При этом содержание B и Ti может несколько возрастать по сравнению с Al, который удаляется кислотой быстрее. Это подтвердилось при проверке избирательности растворения пластин TiAl_{2,8}B, которые после ~100 ч пребывания в HCl (1:1) на холоде, содержали на 5 мас. % Al меньше, а B и Ti соответственно на 4,5 и 0,2 мас. % Al больше, чем исходные пластины. Однако практически при выделении кристаллов существенного изменения их состава не должно происходить, так как в первую очередь растворяется Al-матрица, что длится не более суток.

В табл. 2 приведены данные о микротвердости и электросопротивлении монокристаллов твердых растворов. Видно, что микротвердость таких кристаллов выше, чем чистых алюминидов. Исключение составляют лишь TiAl_{2,8}B и TiAl_{2,97}C_{0,03}, у которых она ниже, чем у TiAl₃ [1], хотя здесь можно отметить сильный разброс значений микротвердости TiAl₃ как по литературным, так и по нашим данным: 694 [3, 4], 502 [5] и 500—600 кгс/мм². Электросопротивление кристаллов твердых растворов меньше, чем у чистых алюминидов. Этот факт можно объяснить повышением электронной концентрации в ячейке алюминидов при внедрении в нее B и C или замещении Al на Si. Из других свойств следует отметить боль-



Микроструктура эвтектического силумина (литье в стальной кокиль). Ув. 200
 а — чистый силумин; б — модифицированный, 0,1 мас. % $TiAl_{2,8}B$; в — модифицированный, 1 мас. % $TiAl_{2,8}B$



шее увеличение коррозионной стойкости кристаллов некоторых твердых растворов по сравнению с чистыми алюминидами. Так, кристаллы $TaAl_3C_x$ устойчивы в смеси азотной и соляной кислот.

Известно модифицирование микроструктуры алюминия добавками Ti и B, кристаллами твердого раствора В (0,7—1 мас. %) в $TiAl_3$ [6]. Аналогичным образом был обнаружен модифицирующий эффект на алюминии и впервые — на силумине эвтектического состава при введении в них кристаллов твердого раствора В в алюминиде титана $TiAl_{2,8}B$. На рисунке отчетливо видно измельчающее действие кристаллов твердых растворов на микроструктуру кремнево-алюминиевой эвтектики (особенно при введении 1% кристаллов).

Таким образом, полученные твердые растворы бора, углерода и кремния в алюминиды переходных металлов IV—VI групп могут представлять интерес как модификаторы алюминия и его сплавов.

Литература

1. Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н. Алюминиды. Киев, «Наукова думка», 1965.
2. Гурин В. Н., Корсукова М. М., Попов В. Е. и др. Авт. свид. № 436875. Бюл. изобрет., 1974, № 27, с. 5.
3. Гурин В. Н., Попов В. Е., Терентьева З. П. и др. — В кн.: Строение, свойства и применение металллов. М., «Наука», с. 128.
4. Petty E. R. — J. Inst. Metals, 1961, 89, № 9, 343.
5. Самсонов Г. В., Синельникова В. С. — Цветная металлургия, 1962, № 11, с. 92.
6. Marcantonio J. A., Mondolfo L. F. — J. Inst. Metals, 1970, 98, 23; Metal. Trans., 1971, 2, 465.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОДОМЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

А. А. Блистанов, В. В. Антипов, О. Камалов,
 А. В. Пахнев

Целью настоящей работы было изучение возможности получения оптически однородных монокристаллов ниобата лития, легированных различными примесями (Mg^{2+} , Mo^{6+} , W^{6+}), непосредственно в процессе роста. При этом эффективность воздействия разных примесей и постоянного электрического поля на процесс монокристаллизации контролировалась травлением. Измерялись спектры пропускания кристаллов для разных длин волн, остаточные внутренние напряжения. Метод монокристаллизации кристаллов выращиванием в электрическом поле проверялся при разных направлениях и величинах тока. Были найдены необходимые для получения монокристаллов интервалы концентрации примесей и величины плотности тока.

Получение кристаллов. Кристаллы ниобата лития выращивались по методу Чохральского на установке с высокочастотным нагревом. Выращивание кристаллов производилось из платиновых тиглей диаметром 50 мм с толщиной стенок 2 мм на затравочном кристалле 0° ориентации (вдоль оси «С»). Рост проводился из конгруэнтного состава, содержащего 48,6 ат. % Li_2O марки «осч» и 51,4 ат. % Nb_2O_5 марки «осч». Спекание этой смеси проводилось в платиновом тигле при температуре $1150^\circ C$ в течение 1 ч. Скорость вращения изменялась от 2 до 60 об/мин, скорость роста от 2 до 9 мм/ч. Оптимальными условиями роста являются скорость вытягивания 3 мм/ч и скорость вращения 30 об/мин. Такие параметры роста позволяют получить совершенные монокристаллы диаметром 15—20 мм и длиной 80—100 мм, не имеющие макродефектов. Температура расплава вблизи фронта кристаллизации составляла $1275^\circ C$, градиент температуры на фронте кристаллизации — 50 град/см. Охлаждение выращенного кристалла осуществлялось в течение 10—12 ч. Для снятия остаточных напряжений и обесцвечивания выращенный кристалл отжигали на воздухе (или в токе кислорода) при $1050—1100^\circ C$ в течение 10 ч (подъем и снижение температуры 30 град/ч).

Исследование процессов монокристаллизации. Для получения монокристаллов расплав легировался примесью Mo^{6+} или W^{6+} . Положительные ионы примеси, которые имеют коэффициент распределения $k < 1$, создают на фронте кристаллизации в расплаве заряженный слой. Образующийся при этом избыточный положительный заряд создает на границе раздела фаз постоянное электрическое поле, способствующее монокристаллизации. По литературным данным, не было известно применение этого метода для получения монокристаллов 0° ориентации [1].

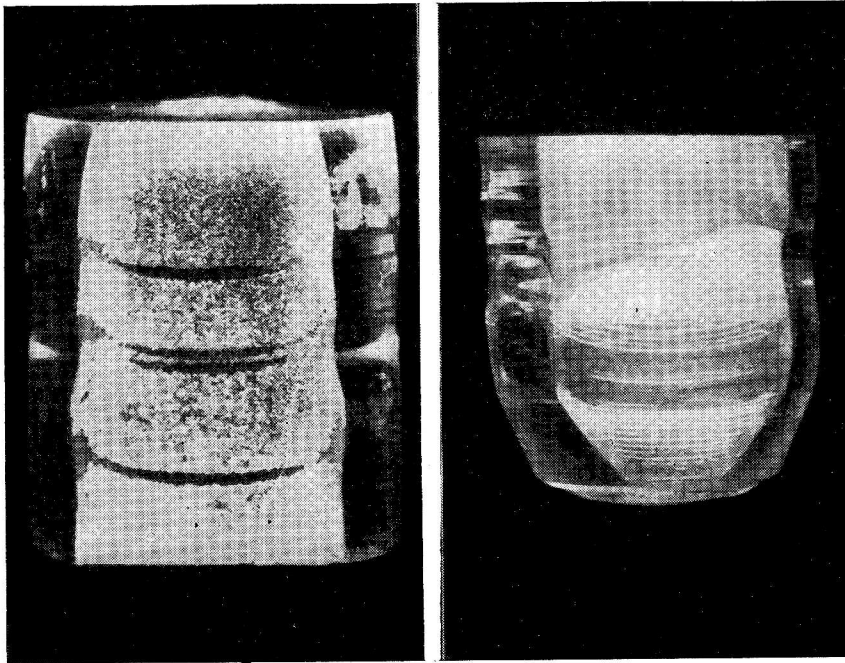


Рис. 1. Доменная структура монокристалла ниобата лития, легированного 0,05 ат. % MoO_3 . Ув. 6

Рис. 2. Доменная структура монокристалла ниобата лития, выращенного в электрическом поле. Плотность тока — 1 mA/cm^2 . Ув. 5

Доменная структура выявлялась травлением по методике, описанной в [1]. Монодоменные кристаллы обнаруживают отсутствие доменных стенок после травления, а также постоянство электрооптического эффекта по сечению образца. Кроме того, монодоменность контролировалась по четкости коноскопической фигуры.

Добавление уже 0,03—0,05 ат. % примеси приводило к уменьшению доли неосновных доменов (рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации Mo или W в расплаве позволило получать полностью монодоменные кристаллы длиной 70—80 мм и диаметром до 20 мм. При этом было обнаружено, что для монодоменизации ниобата лития 0° ориентации непосредственно в процессе роста, концентрация примеси MoO_3 в расплаве должна быть порядка 0,2—0,3 ат. %, в то время как концентрация WO_3 — не менее 0,4—0,5 ат. %.

Разная степень монодоменизации примесями Mo и W может быть следствием неодинакового вхождения их в кристалл ниобата лития. Молибден хуже входит в кристалл и скапливается перед

фронтом кристаллизации, создавая, по-видимому, на границе расплав — кристалл большой избыточный положительный заряд. Вольфрам лучше входит в растущий кристалл и для создания у границы раздела фаз, эффективного для монодоменизации поля, необходима большая степень легирования исходной шихты. Разная степень вхождения примесей в кристалл (ат. %) подтверждается и данными фотокалориметрического анализа распределения примесей Mo и W (чувствительность метода — 10^{-2} ат. %), представленными ниже.

	Шихта	Направление приложенного поля	Кристалл		
			Начало	Середина	Конец
0,3	ат. % Mo	Нет	Н/о	Н/о	Н/о
		От тигля к затравке	Н/о	0,02	0,05
0,3	ат. % W	Нет	—	0,08	—
		От затравки к тиглю	0,06	0,05	0,03
0,4	ат. % W	Нет	0,04	—	—
0,5	ат. % Mo	Нет	Н/о	0,02	0,08

Замечено, что с увеличением концентрации примеси в шихте уменьшается число доменных границ и увеличивается область доменов основного знака. Исследовалось влияние на монодоменизацию двух направлений тока: от затравки (+) к тиглю (—) и от расплава (+) к затравке (—). Ток устанавливался в пределах 0,1—4,0 mA/cm^2 . При выращивании с направлением электрического поля от тигля к затравке кристаллы независимо от продолжительности послеростового отжига получались сильно напряженными, с дефектами в виде микротрещин и двойников. Спектральный анализ полученных кристаллов показал, что причиной растрескивания кристаллов может быть вхождение инородных примесей положительных ионов Si, Al и др.

При выращивании с направлением электрического поля от затравки к тиглю такого эффекта не наблюдалось. Таким способом были получены монодоменные кристаллы диаметром 10—12 мм длиной 80—90 мм. Плотность тока была равна от 0,7 до 1,2 mA/cm^2 . При таком способе монодоменизации в конце кристалла почти всегда образуется полидоменная область (рис. 2).

Выращиванием в электрическом поле нельзя получить монодоменные кристаллы диаметром больше 10—12 мм даже при дальнейшем увеличении плотности тока. Сильное поле приводит к растрескиванию кристаллов и образованию центрального дефектного пнура. Кроме того, сильные поля приводят к уменьшению вхождения в кристалл ряда примесей, которые добавляются в шихту для уменьшения внутренних напряжений (например, Mg), и в связи с этим ухудшается качество кристаллов.

Исследование оптических свойств. Измерялись спектры оптического пропускания кристаллов ниобата лития в диапазоне длин волн от 0,3 до 5,5 μm . Образцы толщиной 5—6 мм предвари-

тельно обрабатывались до чистоты поверхности 14 класса и с плоскопараллельностью не хуже 30'.

Вид спектров пропускания с примесью MoO_3 представлен на рис. 3. Необходимо отметить расширение области прозрачности и высокий процент пропускания у описываемых кристаллов по сравнению с кристаллами, описанными в работах [2—4]. Как видно из рисунков, пик поглощения на длине волны 0,34 мкм наблюдался во всех кристаллах как с примесями Mo, W, Mg, так и в чистых кристаллах. Этот пик поглощения не зависит от типа и концентрации примесей. В литературе известно, что при 0,4 мкм в чистом ниобате лития возникает пик поглощения, который связывается с возникновением F -центров. Добавление примесей MoO_3 в расплав приводит к уменьшению пропускания (см. рис. 3). Во всех исследованных кристаллах на длине волны 2,87 мкм возникает пик поглощения, который связывают с вхождением группы OH^- в кристалл. Был рассчитан показатель \bar{K} , характеризующий концентрацию OH^- в кристалле [5].

Нами было найдено, что примесь Mo, W, Mg уменьшает вхождение OH^- в кристалл, а увеличение силы тока (с направлением от тигля к затравке) способствует вхождению группы OH^- . Расчетные данные показаны в таблице.

Величина показателя \bar{K} , характеризующего концентрацию OH^- в кристаллах ниобата лития

Примесь	Величина тока, мА		\bar{K}
	от затравки к тиглю	от тигля к затравке	
Без примесей	0,2	—	1,060
„ „	1,2	—	0,842
0,5 мас. % MgO	0,1	—	0,454
1 мас. % MgO	2,5	—	0,073
0,3 ат. % WO_3	1,0	—	1,486
0,3 ат. % MoO_3	—	2,5	0,876
0,03 ат. % MoO_3 (начало)	—	2,0	0,690
0,03 ат. % MoO_3 (середина)	—	2,0	0,925
0,03 ат. % MoO_3	—	3,0	1,141
0,3 ат. % MoO_3	—	—	0,268
0,5 ат. % MoO_3	—	—	0,172
0,5 ат. % WO_3	—	—	0,412

С целью контроля качества выращенных кристаллов, а также для оценки эффективности проведенного после роста отжига, нами измерялись внутренние механические напряжения в ниобате лития. Измерения напряжений проводились поляризационно-оптическим методом в плоскости, перпендикулярной оптической

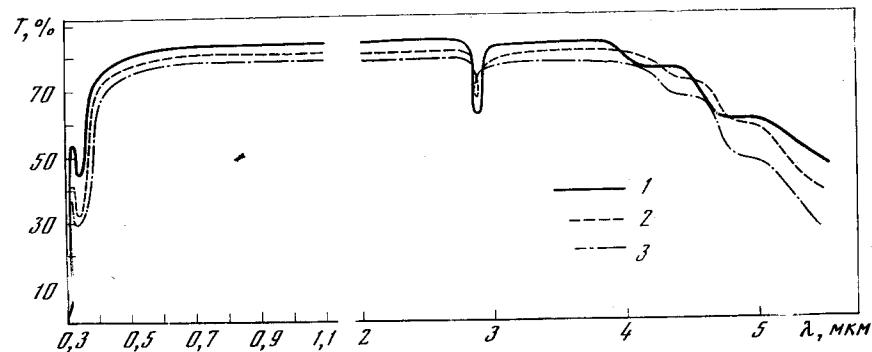


Рис. 3. Спектр пропускания кристаллов ниобата лития с примесью молибдена
1 — конгруэнтный состав; 2 — 0,3 ат. % MoO_3 ; 3 — 0,5 ат. % MoO_3

Рис. 4. Распределение напряжений в кристаллах

1 — стехиометрического состава;
2 — с избытком Nb (1 мол. % Nb_2O_5);
а — по вертикальному диаметру;
б — по горизонтальному диаметру;
0 — центр кристалла

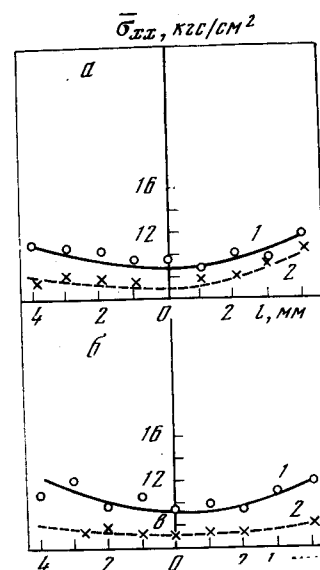
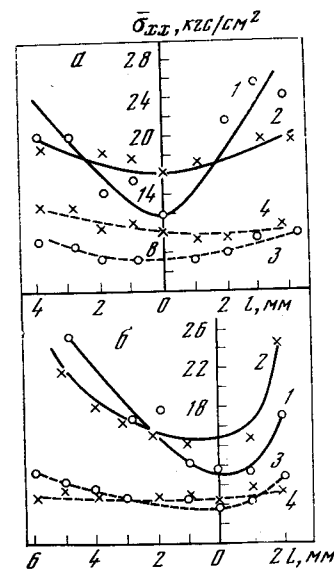


Рис. 5. Распределение напряжений в кристаллах ниобата лития с MoO_3 по горизонтальному (а) и вертикальному (б) диаметрам

1 — до отжига (0,3 ат. % MoO_3);
2 — до отжига (0,5 ат. % MoO_3);
3 — после отжига (0,3 ат. % MoO_3);
4 — после отжига (0,5 ат. % MoO_3);
0 — центр кристалла



оси. В оптически одноосных кристаллах, к которым принадлежит ниобат лития, при наблюдении вдоль оптической оси обнаруживается аномальное (искусственное) двупреломление, вызванное внутренними напряжениями, возникающими при росте кристалла и последующем его охлаждении. Величина аномального двупреломления Δ_A в этом случае связана с напряжением σ_x , действующим в плоскости, перпендикулярной оптической оси (оси Z), вдоль кристаллофизической оси X, расположенной в этой плоскости следующим образом:

$$\Delta_A = -\frac{1}{2} n_0^3 (\pi_{11} - \pi_{12}) \sigma_x. \quad (1)$$

Здесь n_0 — показатель преломления обыкновенного луча, π_{11} , π_{12} — пьезооптические коэффициенты. Для ниобата лития $n_0 = 2,2967$ [6] и $\pi_{11} - \pi_{12} = -1,02 \cdot 10^{-7}$ см²/кгс [7]. Двупреломление определялось с помощью фотоэлектрической регистрации интенсивности плоскополяризованного светового пучка, прошедшего образец и анализатор, по следующей формуле

$$\Delta_A = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I_x}{I_x + I_{11}}}. \quad (2)$$

Здесь λ — длина волны света, на которой проводилось измерение, d — толщина образца, I_x и I_{11} — интенсивности света, измеренные соответственно при скрещенных и параллельных поляризаторе и анализаторе. Получаемая величина σ_x есть усредненное по толщине образца напряжение: $\sigma_x = \bar{\sigma}_x$. На рис. 4, 5 приведены экспериментальные результаты измерения распределения напряжений по горизонтальному и вертикальному диаметрам в вращенных и отожженных кристаллах.

Литература

1. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M. — Phys. Chem. Solids, 1966, 27, 6/7, 989; Appl. Phys. Lett., 1965, 6, 11, 228.
2. Захарова Н. Я., Кузминов Ю. С. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1969, 5, в. 6, с. 1086—1090.
3. Сирота Н. Н., Яруничева В. П. — Вестник АН БССР, серия физ.-матем. наук, 1974, 1, с. 119.
4. Гусева Л. М., Клюев В. П., Рез И. С. и др. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1967, 31, № 7, с. 1161.
5. Башук Р. П., Грумм-Гржимайло С. В., Григорян Т. Н. — Спектроскопия кристаллов, 1966 с. 215.
6. Boyd G. D. e. a. — Appl. Phys. Lett., 1964, 5, 11, 234.
7. Spenser E. J. e. a. — JEEE, Quant. El., 1966, 2, 3, 69.

ВЫРАЩИВАНИЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ti В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Л. Д. Курмаева, Л. В. Смирнов, Е. А. Фокина

Для материалов, испытывающих полиморфное превращение, в том числе и для титана, есть два способа выращивания монокристаллов в твердом состоянии [1]:

- 1) методом «деформация — отжиг» сразу получать монокристалл низкотемпературной модификации;
- 2) получать монокристалл в области существования высокотемпературной фазы, а затем перевести его в монокристалл низкотемпературной модификации.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что метод «деформация — отжиг», широко используемый для выращивания больших металлических кристаллов, не дает хороших результатов для титана. Длительные (от 48 до 200 ч) выдержки критически деформированных образцов при температуре несколько ниже точки превращения позволяют получить зерна α -Ti не больше 3—4 мм в диаметре [2, 3]. Это объясняется тем, что при критической деформации в материале с гексагональной плотноупакованной решеткой образуются двойники, являющиеся эффективными местами зарождения [4].

В ряде работ [2, 5, 6] описано выращивание крупных кристаллов α -Ti методом фазового превращения, причем используется термоциклирование: многократный нагрев и охлаждение в вакууме с переходом через точку аллотропического превращения. Эта методика предусматривает в каждом цикле длительные (до 10 суток) выдержки образцов при температуре ниже точки превращения (850—860° С).

В настоящей работе рассмотрены условия, обеспечивающие максимальное развитие зерен в области существования β -фазы, т. е. получение монокристалла β -Ti и перевод его в монокристалл α -Ti, минуя длительные выдержки при 850° С.

Материалом для исследования служил иодидный титан, прошедший зонную очистку. Титановые прутки были прокатаны с подогревом до 600° С в полосы толщиной 0,7 мм (деформация около 93%). Отжиги проводились в трубчатой печи в вакууме 10⁻⁵ мм рт. ст.

После химической полировки образцы в виде плоскопараллельных пластин размером 0,7 × 8 × 50 мм подвергались рекристаллизационному отжигу при температуре 700° С в течение часа. Затем термообработка проводилась по следующему режиму: нагрев с печью до 1100° С, выдержка при 1100° С в течение 3 ч, охлаждение до комнатной температуры в выдвинутой из печи кварцевой трубке. Этот цикл повторялся трижды. На рис. 1 показано последовательное изменение макроструктуры в образцах;

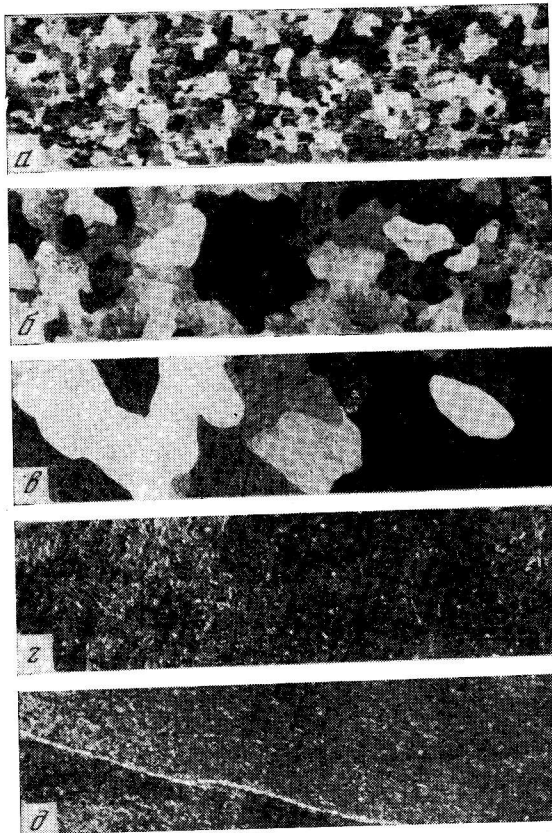
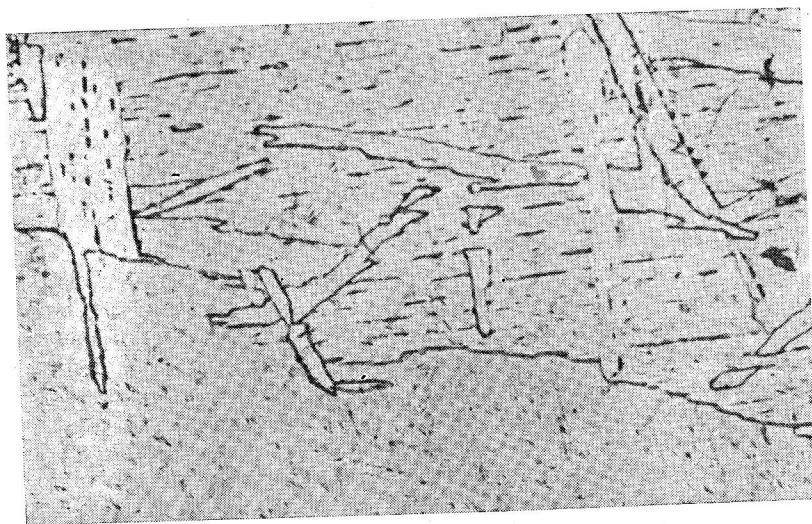


Рис. 1. Влияние циклического нагрева на рост зерен β -титана (вакуумное травление)

а — 1100° С — 1 ч;
 б — 1100° С — 3 ч (1 цикл термообработки);
 в — 2 цикла;
 г, д — 3 цикла. Ув. 2

Рис. 2. Микроструктура бикристалла, приведенного на рис. 1, д. Ув. 200



вакуумное травление дает возможность судить об изменении величины зерна β -Ti в зависимости от числа циклов. С увеличением числа циклов наблюдается равномерное укрупнение структуры, аналогичное процессу нормального роста. Как правило, после третьего цикла образец состоит из одного — двух зерен (рис. 1, г, д). При охлаждении кристалл β -Ti превращается в кристаллографически упорядоченный комплекс мартенситных пластин α -фазы, образуя монокристалл или, точнее говоря, псевдомонокристалл α -Ti. Результаты исследования микроструктуры подтверждают, что в образцах, подобных приведенному на рис. 1, г, границы не обнаруживаются, в то время как в бикристалле граница прослеживается очень хорошо (рис. 2).

Кроме 3 ч выдержки при 1100° С, проводилось термоциклирование с 2-х и 1-часовой выдержкой при этой температуре. Было установлено, что трехкратный нагрев образцов с выдержкой в области существования β -фазы в течение 2 ч приводит к образованию в них монокристаллов. При трехкратном нагреве с выдержкой при температуре 1100° С (1 ч) образцы остаются в основном мелкозернистыми (средний диаметр зерна около 2 мм).

Для выяснения роли циклического нагрева в процессе выращивания монокристаллов образец титана выдерживался при температуре 1100° С в течение 12 ч. После отжига в образце наблюдалась макроструктура, аналогичная приведенной на рис. 1б, т. е. непрерывный отжиг в области существования β -фазы не обеспечивает должных условий для роста зерен. Повторный отжиг этого же образца при 1100° С (2 ч) приводит к образованию грубозернистой структуры. По-видимому, напряжения, возникающие при фазовом превращении, стимулируют рост крупных зерен [2].

Таким образом, три цикла термообработки по режиму: нагрев рекристаллизованных образцов до 1100° С, выдержка в течение 2—3 ч, охлаждение — обеспечивают получение монокристаллов α -Ti длиной 50 мм.

Литература

1. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., «Мир», 1974.
2. Ост К. Т. Теория и практика выращивания кристаллов. М., «Металлургия», 1968.
3. Rosi F. D., Dube C. A., Alexander B. H. — Trans. AIME, 1953, 197, 257.
4. Кан Р. Физическое металловедение. М., «Мир», 1968.
5. Jourdan C., Rome — Talbot D., Gastaldi J. — Philos. Mag., 1972, 26, N 4, 1053.
6. Brehm C., Lehr P. — Métaux Corros.-ind., 1971, 19, № 551—552, 253.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОЛИБДЕНОВОЙ ПРОВОЛОКИ

Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Е. В. Оттенберг,
А. М. Анисимов

Многие принципы получения монокристаллов рекристаллизацией хорошо изучены, но их иногда трудно применить к конкретному материалу [1]. Состояние металла, содержание примесей, условия выращивания сильно влияют на формирование монокристаллической структуры.

Целью данной работы являлось получение монокристаллической молибденовой проволоки большой длины, исследование влияния различных примесей на рост зерен и формирование монокристаллической структуры.

Монокристаллическую проволоку получали непрерывным пропуском через горячую зону в вакууме. В отличие от установки, описанной в работе [2], где проволока нагревалась непосредственным пропуском тока, в данном случае осуществлялся электроннолучевой нагрев. Схема установки приведена на рис. 1. Неотожженную проволоку, в которой наблюдалась текстура деформации, пропускали через горячую зону, создавая таким образом резкий температурный градиент. Исходная проволока с катушки 1, проходя через горячую зону, сматывалась на приемный барабан 2. Скорость подачи проволоки изменялась от 4,36 до 40 см/ч. Длина горячей зоны регулировалась длиной катода и изменялась в пределах от 3 до 50 мм.

В качестве исходного материала использовалась проволока диаметром 0,1—0,2 мм из молибдена различных марок: проволока, полученная из чистых монокристаллов, т. е. содержащая минимальное количество примесей, проволока из молибдена с микродобавками циркония (0,05 мас. %) и титана (0,01 мас. %), проволока из спеченного молибдена марки МЧ и проволока из спеченного молибдена с кремнийщелочными присадками марки МК.

На рис. 2 приведены данные по температурной зависимости величины зерна в проволоке, изготовленной из указанных марок молибдена. Температура измерялась в горячей зоне, скорость перемотки проволоки — 40 см/ч. Как видно из рисунка, максимальная скорость роста наблюдается в молибденовой проволоке с кремнийщелочными присадками, минимальная — в проволоке, легированной цирконием и титаном. Молибденовая проволока без присадок занимает промежуточное положение (чем чище она по примесям, тем выше скорость роста зерен).

Таким образом, при отжиге с резким температурным градиентом (условия, которые создаются при непрерывной перемотке и высокой температуре в горячей зоне за счет электроннолучевого

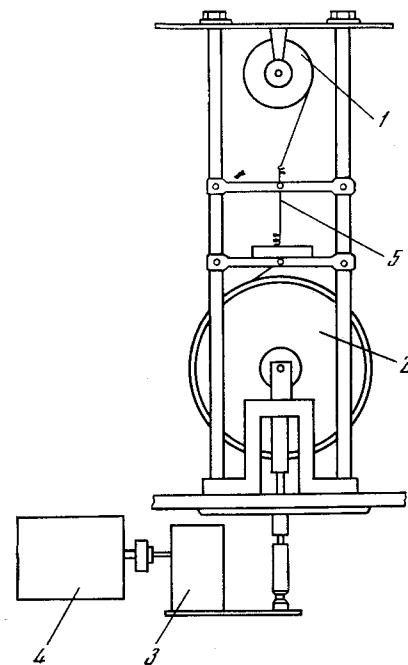


Рис. 1. Схема установки для получения монокристаллической проволоки при непрерывной протяжке
1 — катушка с проволокой; 2 — приемный барабан; 3 — редуктор; 4 — двигатель; 5 — проволока

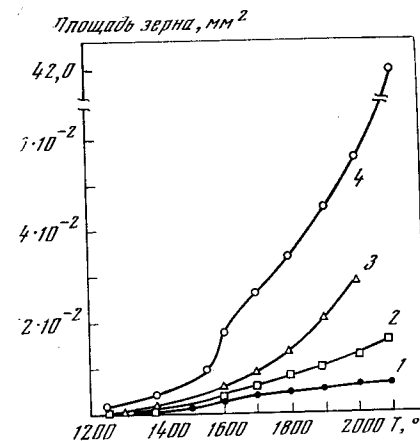


Рис. 2. Изменение величины зерна в процессе отжига в молибденовой проволоке различных составов

1 — проволока из монокристалла с 0,05 мас. % Zr и 0,02 мас. % Ti; 2 — проволока марки МЧ; 3 — проволока из монокристалла без легирующих добавок; 4 — проволока марки МК

нагрева) кремнийщелочные добавки инициируют рост зерен, в то время как карбидообразующие цирконий и титан его сдерживают.

При 2100° С скорость роста зерен в проволоке из молибдена марки МК примерно в 150 раз больше, чем в молибдене марки МЧ, и в 250 раз больше, чем в молибдене с микродобавками циркония и титана.

На рис. 3 приведена микроструктура молибденовой проволоки с микродобавками циркония и титана (а) и кремнийщелочными добавками (б) после отжига при 2100° С. В первом случае наблюдалась мелкозернистая структура, во втором — монокристаллическая.

Наилучшие результаты по формированию монокристаллической структуры наблюдались для проволоки марки МК при следующих режимах выращивания: температура горячей зоны — 2000—2100° С, скорость перемотки — 40 см/ч, длина зоны — 5 см. В результате по вышеописанному режиму получали из молибдена марки МК проволоку с монокристаллической структурой длиной 20—50 см.

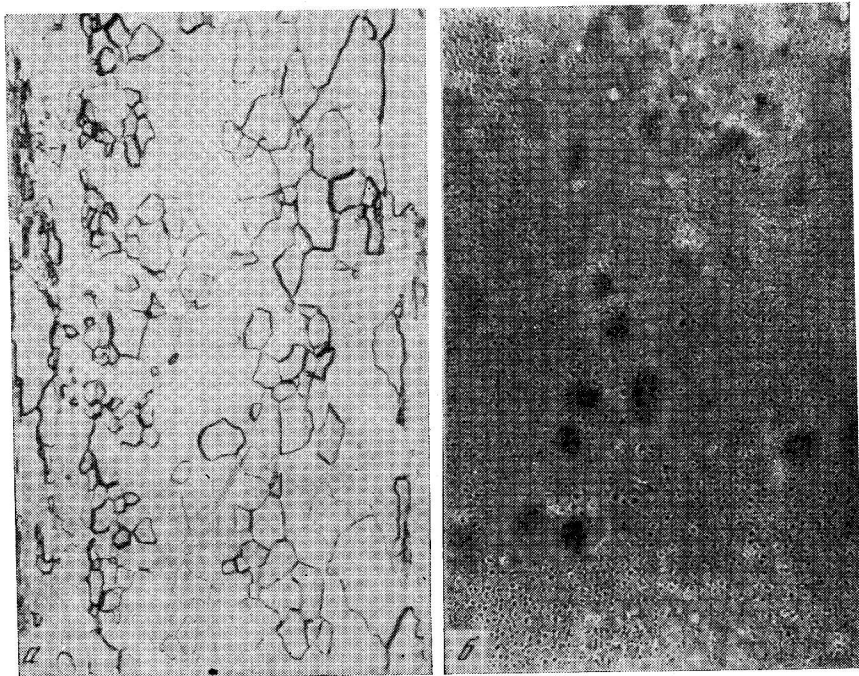


Рис. 3. Микроструктура молибденовой проволоки после отжига при 2100° С
 а — проволока 0,05 мас. % Zr, 0,02 мас. % Ti; б — проволока марки МК монокристаллической структуры. Ув. 100

Исследование субструктуры монокристаллической проволоки металлографическим методом показало равномерное распределение дислокаций и отсутствие четко выраженных субграниц, которые имеются в монокристаллах электроннолучевой зонной плавки. Аналогичная субструктура наблюдалась в проволоке, полученной рекристаллизацией при отжиге в статических условиях [3]. Ориентация монокристаллической проволоки совпадала с кристаллографическим направлением [110]. Максимальное отклонение от этого направления составляло 6—7°.

Исследование механических свойств полученной монокристаллической проволоки показало, что ее предел прочности составляет 42—45 кгс/мм², относительное удлинение — 35—36%.

Относительное удлинение монокристаллической проволоки, полученной протяжкой через горячую зону, превышало максимальное относительное удлинение поликристаллической молибденовой проволоки в 1,4 раза ($\delta = 24\text{—}26\%$), хотя было меньше, чем у монокристаллической проволоки, полученной отжигом в статических условиях ($\delta = 50\text{—}52\%$) [3]. Больше относительное удлинение у монокристаллической проволоки, полученной в ста-

тических условиях, можно объяснить разной степенью чистоты исходного материала. Последнюю получали из монокристаллов, выращенных в безмасляном вакууме.

Таким образом, протяжкой через горячую зону получена монокристаллическая проволока. Исследованы ее структура и свойства. Показано, что кремнещелочные добавки способствуют образованию монокристаллической структуры, в то время как термодинамически активные металлы тормозят рост зерен.

Литература

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1973.
2. Евстигнин А. И., Леонтьев Г. А., Нечаев В. В. и др. — В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1971, с. 42.
3. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Оттенберг Е. В. и др. — В кн.: Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1973, с. 46.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК Re и Mo

В. С. Постников, В. М. Иевлев, И. В. Золотухин,
 В. Ф. Туркин

Разработка способов и установление оптимальных режимов получения ориентированных пленок тугоплавких металлов конденсацией в вакууме является одним из перспективных путей решения задачи производства тонких фольг (5—10 мм) для электронной техники. Большинство выполненных к настоящему времени исследований структуры конденсированных пленок тугоплавких металлов относится к низкотемпературной области конденсации. Интерес к этой области в значительной мере связан с фазовым размерным эффектом [1—4]. Исследования структуры конденсированных в вакууме эпитаксиальных пленок тугоплавких металлов предпринимались неоднократно, например [1, 5—9]. Но если для металлов с невысокими температурами плавления не существует проблемы выбора ориентирующих подложек [10], то для роста монокристаллических пленок тугоплавких металлов рабочие температуры этих кристаллов недостаточны. Даже при достижении определенных преимущественных ориентировок структура их остается высокодисперсной [9]. Поэтому к настоящему времени весьма ограничены сведения о закономерностях формирования, субструктуре и ориентационных соотношениях для эпитаксиальных пленок большинства тугоплавких металлов.

В настоящей работе показано, что для получения эпитаксиальных пленок ряда тугоплавких металлов проблема высокотемпературной подложки в определенной мере разрешается применением синтетической слюды — фторфлогопита. Кристаллы фторфлогопита имеют ряд технологических достоинств: устойчивость к нагреву до 1100°C [11], совершенную поверхность, простоту ее подготовки расщеплением в вакууме непосредственно перед началом процесса конденсации, что обеспечивает ее высокую чистоту. С целью установления закономерностей ориентированной кристаллизации и возможности получения монокристаллических пленок было проведено исследование ориентации и субструктуры эпитаксиальных пленок Re и Mo.

Испарение Re (99,94%), Mo (99,97%) проводили электронно-лучевым методом в высоком вакууме $2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ тор, конденсацию — на поверхность фторфлогопита, подготовленную расщеплением в вакууме при $t_{\text{п}} = 600 - 1050^\circ\text{C}$. Пленки толщиной h до 0,1 мкм исследовали в электронном микроскопе ЭМВ-100Л вместе с тонким слоем фторфлогопита. Структуру толстых пленок (до 50 мкм) контролировали после утонения. Ниже приводятся результаты исследования зависимости ориентации и субструктуры пленок от основного параметра конденсации — температуры подложки.

Рений. При $t_{\text{п}} = 600^\circ\text{C}$ и $\omega_{\text{к}} = 20 - 40 \text{ \AA/с}$ вырастали высокодисперсные поликристаллические пленки с ГПУ структурой и параметрами решетки, соответствующими массивному материалу. Средний размер зерен составляет 0,02 мкм, часть из них имеет преимущественную ориентацию $(001) \text{ Re} \parallel (001) \text{ Ф}$. Повышение $t_{\text{п}}$ приводит к росту зерен и совершенствованию их азимутальной ориентации относительно подложки. При этом до $t_{\text{п}} = 850^\circ\text{C}$ существуют области двух азимутальных ориентаций¹:

$$(001), [110] \text{ Re} \parallel (001), [100] \text{ Ф}, \quad (1)$$

$$(001), [110] \text{ Re} \parallel (001), [010] \text{ Ф} \quad (2)$$

с несоответствием параметров по указанным направлениям около +5 и -9% соответственно. Повышение $t_{\text{п}}$ приводит к дискриминации ориентации (1) и при $t_{\text{п}} > 850^\circ\text{C}$ вырастают пленки в ориентации (2). Следует отметить, что размеры областей одной азимутальной ориентации в двухориентационных пленках могут на много превосходить размеры субзерен.

Была исследована морфология одноориентационных пленок Re на различных стадиях роста при $t_{\text{п}} = 1000^\circ\text{C}$. Установлено, что закономерности формирования структуры пленок в области высоких $t_{\text{п}}$ аналогичны наблюдаемым для металлов с низкими $T_{\text{пл}}$ при соответствующих температурах конденсации: зарождение пленки происходит с образованием трехмерных островков; их

¹ Индексирование электронограммы от фторфлогопита проводилось в осях моноклинной структуры.

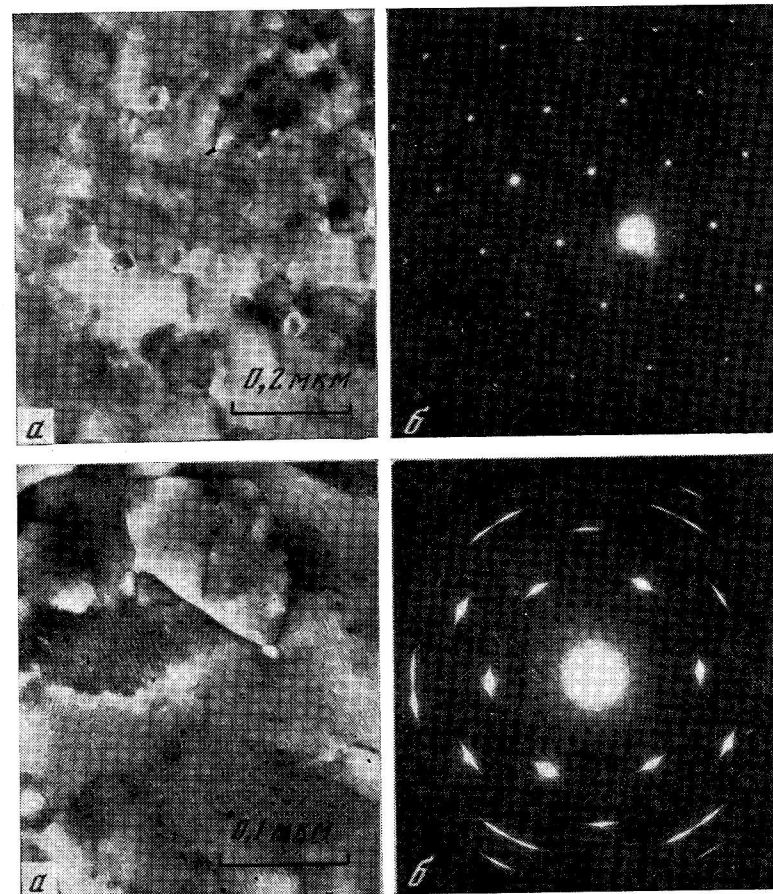


рис. 1. Субструктура (а) и ориентация (б) эпитаксиальной пленки Re для $t_{\text{п}} = 1000^\circ\text{C}$

рис. 2. Субструктура (а) и ориентация (б) пленки Mo для $t_{\text{п}} = 1000^\circ\text{C}$

срастание — путем коалесценции, в процессе которой образуются дислокации, границы зерен, микродвойники; совершенство азимутальной ориентации улучшается с ростом толщины пленки. Субструктура и ориентация пленок толщиной 0,1 мкм, полученных при $t_{\text{п}} = 1000^\circ\text{C}$, характеризуются рисунком 1, а, б. При $t_{\text{п}} = 1000 - 1020^\circ\text{C}$ были получены толстые эпитаксиальные конденсаты Re ($h > 10 \text{ мкм}$). Разориентация блоков в них составляла несколько минут. Для одной и той же температуры размеры субзерен больше в толстых пленках.

Из сопоставления ориентационных соотношений, наблюдаемых при различных $t_{\text{п}}$, следует, что основная азимутальная ориентация, характерная для монокристаллических (сплошных) эпитак-

сиальных пленок, отвечает не минимальному несоответствию параметров, а отрицательному, т. е. для параллельных плоскостей сопрягающихся решеток межплоскостные расстояния пленки меньше, чем подложки.

Молибден. В интервале $t_k = 600-1000^\circ \text{C}$ и $\omega_k = 1-100 \text{ \AA}/\text{с}$ пленки толщиной $h > 0,03 \text{ мкм}$ кристаллизуются с образованием областей трех эквивалентных азимутальных ориентаций при параллельности плоскостей (110) Mo и (001) Ф:

[001] Mo || [010], или [310], или [310] Ф.

На рис. 2 приведены микрофотография (а) и электронограмма (б) от двухслойных образцов Mo — фторфлогопит, характеризующие субструктуру и ориентацию пленок для $t_n = 1000^\circ \text{C}$. Так как несоответствие параметров решеток пленки и подложки по направлениям [001] и [110] Mo составляет около +2,5 и -15%, в пределах областей каждой ориентации можно разрешить только одну систему смешанного муара [12], возникающего в результате двойной дифракции на плоскостях (002) Mo и (060) Ф [или (330) и (330) для областей других азимутальных ориентаций]. Условия дифракции для изображения на рис. 2,а благоприятствуют формированию муара только в пределах области одной ориентации. Свободные от муара соседние участки принадлежат областям других ориентаций. Изображения муара, а также темнопольный анализ в отражениях 110 для областей каждой азимутальной ориентации показывают, что они образованы субзернами, разделенными малоугловыми дислокационными границами (указаны на рис. 2,а).

С повышением t_n от 600 до 1050°C средний размер субзерен в тонких пленках увеличивается от 0,08 до 0,2 мкм, в толстых ($h = 50 \text{ мкм}$) — до 0,5 мкм. Размеры областей увеличиваются с повышением t_n более интенсивно. Если до $t_n = 800^\circ \text{C}$ они соизмеримы с размерами субзерен и на каждую азимутальную ориентацию в пределах любого участка образца приходится $1/3$ площади, то при более высоких t_n начинает преобладать какая-либо одна ориентация, изменяющаяся при переходе на новые участки образца. При 1050°C области любой из трех возможных ориентаций достигали 1—2 мм.

Таким образом, практически полная эквивалентность трех азимутальных ориентаций при параллельности плоскостей (110) ОЦК металлов поверхности подложки затрудняет получение одноориентационных эпитаксиальных пленок. Однако при высоких температурах подложки возможно значительное увеличение областей каждой ориентации и как следствие — уменьшение доли высокоугловых 60(120)-градусных границ между ними. Наблюдаемая в таких пленках субструктура позволяет предполагать, что по свойствам они будут близки к одноориентационным эпитаксиальным пленкам.

Литература

1. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. М., «Мир», 1972.
2. Гладких Н. Т. Автореф. докт. дис. Харьков, ХГУ, 1976.
3. Чопра К. Л. — Phys. Stat. Sol., 1969, 32, 489.
4. Denbigh P. N., Marcus R. B. — J. Appl. Phys., 1966, 37, 4325.
5. Hutchinson T. E. — J. Appl. Phys., 1965, 36, 270.
6. Langer H. D., Meyer S., Schneider H. — G. Kristallisation. Vortr. 6. Gemeinschaftskonf. Berlin, 1968, Leipzig, 1969, s. 72.
7. O'Neal J. E., Wyatt R. L. — Thin Films, 1971, 2.
8. O'Neal J. E., Rath B. B. Proc. 3rd Annual Meet. Electron Microsc. Soc. Amer., New Orleans, 1973. Buton Rouge, 1973, p. 40.
9. Asselin G. P., Wayman C. M. — Phys. Stat. Sol., 1974, 24, 675.
10. Палатник Л. С., Пануров И. М. Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1964.
11. Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда. М., Госэнергоиздат, 1962.
12. Хирш Г., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., «Мир», 1968.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НЕКОТОРЫХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ С ПОДЛОЖКАМИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Si

А. П. Достанко, В. В. Баранов

В настоящее время вопросам, связанным со взаимодействием тонких металлических пленок с монокристаллическими полупроводниковыми подложками, уделяется большое внимание. Особый интерес представляют эти вопросы для пленок тугоплавких металлов и их сплавов в кремниевых приборах в связи с решением проблемы создания высокотемпературной металлизации, работоспособной в жестких термических условиях эксплуатации.

В работах [1—3] показана возможность и выявлены условия ориентированного нарастания (эпитаксии) некоторых тугоплавких металлов на тугоплавких монокристаллах других металлов и полупроводников. В результате химического взаимодействия нарастающей фазы тугоплавкого металла, например Pt, с монокристаллической подложкой Si происходит образование хемозэпитаксиального слоя, содержащего фазы силицидов Pt [4]. Диапазон температур, в котором интенсивно формируются силициды Pt, лежит в области $\sim 700^\circ \text{C}$. Нами установлено, что приблизительно при этих же температурах отжига образуются силициды Mo, пленки которого наносятся на Si-подложки сублимацией в вакууме.

Однако для многих приборов такие температуры являются недопустимо высокими. Применение Pd позволяет снизить температуры формирования переходного между подложкой и пленкой слоя силицидов вплоть до $\sim 280^\circ \text{C}$ [5]. Вместе с тем, особенности взаимодействия с Si пленок сплавов Pd, которые целесообразно

использовать в кремниевых приборах для обеспечения адгезии пленок как к Si, так и к SiO_2 , исследованы недостаточно.

Пленки сплавов Pd с V, наносимые термическим испарением в вакууме, не хуже $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па из W-резистивных испарителей с защитными термостойкими покрытиями слоем $(\text{TiCr})\text{B}_2$, как показали исследования методами рентгеновской дифрактометрии с фокусировкой по Брэггу — Брентано и электронографией на прохождение, имеют однородную структуру твердых растворов (рис. 1). Вопрос о виде твердого раствора решается на основании исследования характера взаимодействия пленок с Si, ориентированным в плоскости (100). Пленки доэвтектического состава в системе Pd—V (90 мас. % Pd — 10 мас. % V) реагируют с Si при отжиге с образованием силицидов Pd, но при этом отражения рентгеновского излучения CuK_α от решетки V отсутствуют так же, как и для эвтектики (40 мас. % Pd — 60 мас. % V). Для пленок заэвтектического состава (20 мас. % Pd — 80 мас. % V) отражения от силицидов Pd имеются наряду с отражениями решеткой V. Следовательно, в первом случае имеет место твердый раствор V в Pd, а во втором — Pd в V. При этом, например, для эвтектики Pd—V за счет растворения V в фазе Pd_2Si постоянная решетки уменьшается на 0,105 Å.

Пленки сплавов Pd с Ti, наносимые аналогичным способом, также, по-видимому, имеют структуру твердых растворов, причем сильнонеупорядоченных (рис. 2,а), которая мало изменяется в результате отжига пленок на подложках Si (111) и (100). Следует отметить, что такие пленки часто имеют небольшие локальные утолщения (рис. 2,б), обусловленные спецификой процесса испарения в вакууме сплава Pd—Ti, так как среди тугоплавких переходных металлов Ti обладает наиболее высокой теплоемкостью.

Анализ результатов взаимодействия тонких пленок Pd и сплавов Pd—V при отжиге на подложках монокристаллического Si указывает на диффузионный механизм роста слоя силицидов Pd, при этом количество его не зависит от степени дисперсности пленок сплавов и ориентации подложек. Последний результат находится в согласии с данными работы [5] для пленок чистого Pd. Надо подчеркнуть повышение энергии активации процесса формирования силицидов Pd в пленках сплавов Pd — V по сравнению с пленками чистого Pd. Среди возможных причин этого явления можно указать понижение скорости диффузии Si из подложки, ориентированной в плоскости (111) или (100), повышение предельной растворимости Si в решетке Pd с примесью V (если допустить, что образование силицидов происходит через промежуточный этап растворения Si в металлической решетке с последующим распадом раствора), необходимость распада твердого раствора металлов для взаимодействия одного из них с Si и иную аксиальную текстуру основного силицида Pd, через который диффундирует Si. Так, текстура фазы Pd_2Si для пленок Pd на Si отвечает плоскости (002), а для сплавов Pd—V — плоскости (110).

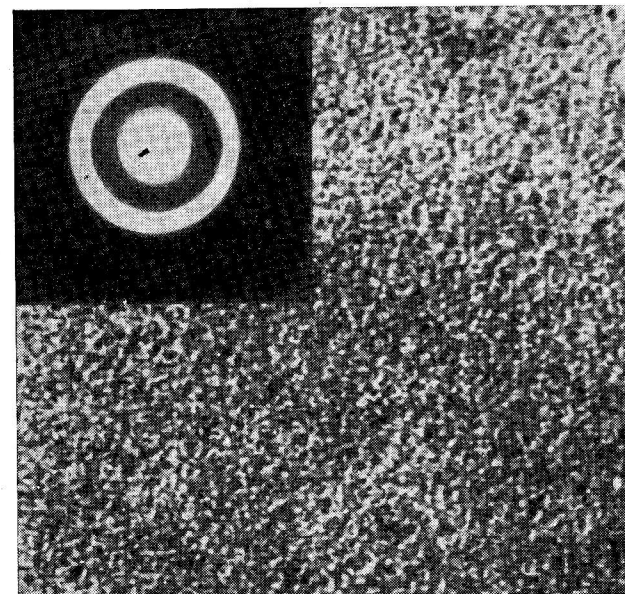


Рис. 1. Электронограмма и структура пленки сплава Pd—V. Ув. 75 000

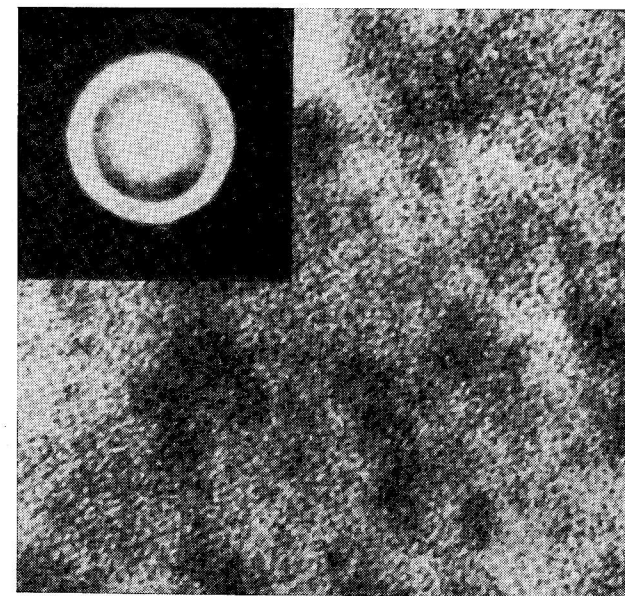


Рис. 2. Электронограмма после отжига при 500° С, 10 мин и структура сплава Pd—Ti. Ув. 15 000

Таким образом, характер физико-химического взаимодействия с монокристаллическими подложками Si (111) и (100) существенно отличается для пленок Pd и его сплавов с V и Ti, а применяя сплавы различного состава, можно управлять им и добиваться требуемых физических свойств и структуры переходных слоев промежуточных фаз между пленками и подложкой.

Литература

1. Чистяков Ю. Д., Лайнер Б. Д.— В кн.: Рост кристаллов. М., «Наука» 1964, с. 209.
2. Чистяков Ю. Д. и др.— Кристаллография, 1967, 12, с. 688.
3. Чистяков Ю. Д.— В кн.: Рост кристаллов. М., «Наука», 1968, с. 258.
4. Kawamura T. et al.— Appl. Phys. Lett., 1967, 11, 101.
5. Lan S. S., Sigurd D.— J. Electrochem. Soc., 1974, 121, 1538.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ

—*—

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ НА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

И. М. Пронман, А. М. Казанцев

Большая распространенность кислорода в природе, большое химическое сродство и образование прочных химических связей с тугоплавкими и редкими металлами, а также явления адсорбции и хемосорбции оказывают непреодолимые трудности для химических и физико-химических методов определения кислорода на уровне низких концентраций, характерных для монокристаллов. Активационные методы определения кислорода являются наиболее перспективными благодаря их высокой чувствительности и правильности. Однако применение активационных методов с использованием гамма-квантов и заряженных частиц, являющихся наиболее чувствительными, усложнено необходимостью радиохимического выделения радиоизотопов из облученных образцов.

Наиболее эффективным методом анализа монокристаллов тугоплавких и редких металлов на содержание кислорода при реальных концентрациях не ниже $3-1 \cdot 10^{-5}$ мас. % может, по-видимому, служить инструментальный нейтронно-активационный метод. Однако общепринятый, известный метод определения кислорода активацией образца быстрыми нейтронами с энергией ~ 14 МэВ по реакции



оказался неприменимым. Это объясняется тем, что перед измерением наведенной активности ^{16}N необходимо удалить все поверхностные загрязнения. При этом удаление поверхностных загрязнений должно быть проведено экспрессно, за время не более 7—8 с (так как период полураспада ^{16}N равен 7,14 с).

Источниками образования поверхностных загрязнений является адсорбция кислорода из среды в процессе изготовления и хранения монокристаллов, а также загрязнения, образующиеся в процессе транспортировки образца к источнику излучения. Кроме того, в поверхностные загрязнения существенный вклад дают ядра отдачи ^{16}N из реакции (1) [1]. В результате взаимодействия нейтронов с энергией ~ 14 МэВ с ядрами ^{16}O , которые находятся в атмосфере воздуха и в прилегающих предметах вблизи поверхности облучаемого образца, образующееся ядро ^{16}N приобретает кинетическую энергию, достаточную для попадания на поверхность облучаемого образца [2].

Максимальная кинетическая энергия ядра отдачи ^{16}N рассчитывалась по формуле [3, 4]

$$E_3^{1/2} = \frac{(M_1 M_3 E_1)^{1/2} + [M_2 M_4 E_1 + (M_3 + M_4) M_4 Q]^{1/2}}{M_3 + M_4}, \quad (2)$$

где индексы 1, 2, 3, 4 относятся к налетающей частице, ядру — мишени, наблюдаемому продукту отдачи и ненаблюдаемой частице соответственно; E — кинетическая энергия, M — масса; Q — энергия реакции. Для реакции (1) максимальная энергия ядра отдачи равна 1,8 МэВ. Максимальный пробег ядра ^{16}N в металлах составляет $\sim 1,5$ мкм, в воздухе ~ 4 мм. Таким образом, ^{16}N как ядро отдачи, хотя и не является в данном случае продуктом реакции (1), взаимодействия с ^{16}O от собственно кислорода, принадлежащего образцу, дает вклад в общий результат анализа, если не удалить поверхность облученного образца на глубину 1,5—2 мкм [5, 6].

Метод активации быстрыми нейтронами может быть в принципе применен лишь на автоматизированной установке нейтронно-активационного анализа [1, 7, 8].

Источником быстрых нейтронов с энергией ~ 14 МэВ в установке служит нейтронный генератор НГ-150М с максимальным выходом нейтронов $2 \cdot 10^{11}$ н/с. Отличительной особенностью данной установки является блок удаления поверхностных загрязнений позволяющий за время ~ 5 с полностью удалять «поверхностный» кислород, в том числе и «вбитые» ядра ^{16}N , путем химического травления в агрессивных смесях кислот при температурах, близких к температуре кипения. Ход анализа задается блоком автоматически, время одного определения — 1,5—3 мин.

При разработке методик определения кислорода в тугоплавких и редких металлах необходимо учитывать свойства и особенности исследуемого материала или группы материалов со сходными свойствами. Так, например, при установлении уровней дискриминации при анализе образцов ниобия, тантала и вольфрама нижний уровень дискриминации равен 4,5 МэВ, а для молибдена из-за сильной активации матрицы и эффекта наложения [2] необходимо устанавливать нижний уровень дискриминации 5,3 МэВ. Свойства исследуемых материалов сказываются и при выборе условий удаления поверхностных загрязнений.

Одной из наиболее важных задач в проведенной работе является определение истинного содержания кислорода в объеме образца, а также получение информации о содержании кислорода в поверхностном слое исследуемого материала и распределении от поверхности на глубину.

Метод позволяет проводить необходимое количество повторных определений, так как является неразрушающим, что важно для экспериментальной проверки теоретических положений в области физики твердого тела и теории металлов.

Ниже приведены данные по образцам тугоплавких и редких металлов, имеющим наименьшее содержание кислорода.

	Общее содержание кислорода в образце, мас. %	Глубина травления слоя, мкм	Содержание кислорода в объеме, мас. %
Nb	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	5	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
Mo	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	6	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Ta	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	2	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-5}$
W	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	11	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Gd	$(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	27	$(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$
Y	$(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	10	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$

Как видно, содержание кислорода в монокристаллах гадолиния и иттрия значительно выше, чем в монокристаллах тугоплавких металлов. Это, по-видимому, объясняется тем, что гадолиний и сходный с ним иттрий [9], обладающие сильными гетерными свойствами и активно взаимодействующие с кислородом, являются проникаемыми в поверхностных слоях для атомов кислорода [10]. Вместе с тем, несмотря на сравнительно высокое содержание кислорода, монокристаллы гадолиния и иттрия обладают всеми свойствами, присущими монокристаллам.

Интересно отметить влияние содержания кислорода на пластичность монокристаллов вольфрама. Ниже представлены данные по определению содержания кислорода, азота и углерода в вольфраме:

	O, мас. %	N, мас. %	C, мас. %
Исходный порошок	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(4,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$
W ₁	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
W ₂	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
W ₃	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$
W ₄	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$

Среди нескольких анализированных образцов наиболее пластичным и легко поддающимся механической обработке является W₁, затем W₂ и т. д. При этом содержание углерода и азота в W₁ сравнительно высокое, как и в других образцах монокристаллов вольфрама.

В работе было проведено исследование процесса электронно-лучевой зонной очистки Nb. Определено содержание кислорода в объеме образца после различного числа проходов зоной. При этом образцы вырезались из разных участков монокристалла (см. таблицу).

Содержание кислорода в монокристаллах Nb

Число проходов зоны	Место взятия пробы	Общее содержание кислорода, мас. %	Глубина травливаемого слоя, мкм	Содержание кислорода в объеме, мас. %
15	Верх	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	3	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
	Середина	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	3	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
	Низ	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	5	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
10	Верх	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	4	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
	Середина	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	5	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
	Низ	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	4	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
5	Верх	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	4	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
	Середина	$(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	5	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
	Низ	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	3	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$

Проведенное исследование показывает значительные преимущества применения метода и автоматизированной установки нейтронно-активационного анализа для технологических разработок и контроля производства монокристаллов тугоплавких и редких металлов.

Литература

1. Пронман И. М., Антонов Е. И., Казанцев А. М. — ПТЭ, 1977, № 4 с. 198.
2. Пронман И. М., Андреев А. В. — В кн.: Ядерно-физические методы анализа вещества. М., Атомиздат, 1971, с. 100.
3. Балдин А. М., Гольданский В. И., Розенталь И. Л. Кинематика ядерных реакций. М., Атомиздат, 1968.
4. Nahn R. L. — *Analyt. Chem.*, 1968, 40, N 1, 249.
5. Pronman I. M. e. a. — *J. Radioanal. Chem.*, 1973, 17, N 1—2, 243.
6. Пронман И. М. Автореф. докт. дис. М., Гиредмет, 1974.
7. Пронман И. М., Андреев А. В., Антонов Е. И. Авт. свид. № 366765. Бюл. изобрет., 1973, № 22, с. 5.
8. Пронман И. М. и др. Авт. свид. № 409555. Бюл. изобрет., 1973, № 48, с. 3.
9. Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М., «Наука», 1966, с. 158.
10. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. М., «Мир», 1971, с. 87.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЧИСТЫХ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Ю. А. Карпов, Т. М. Малютина, В. В. Недлер,
И. М. Пронман, М. Н. Шулепников

Методы аналитической химии занимают важное место в арсенале средств контроля качества монокристаллов тугоплавких и редких металлов. Главной особенностью монокристаллов как объектов анализа является их высокая чистота по содержанию примесей. Поэтому основная задача при анализе монокристаллов заключается в определении примесного состава с максимальной чувствительностью.

В настоящей работе приводится краткая характеристика современных методов анализа чистых тугоплавких и редких металлов. Опыт показывает, что максимальный эффект в исследовании таких сложных и специфичных объектов, как чистые металлы достигается только при комплексном применении различных методов. При таком подходе возможен рациональный выбор оптимальных методик в каждом конкретном случае, каждый метод можно использовать в наиболее выигрышных режимах, для наиболее подходящих объектов.

К высокочувствительным методам анализа следует отнести масс-спектрометрию, активационный, химико-спектральный, фотометрический, атомную абсорбцию с непламенными атомизаторами, вакуумную экстракцию, полярографию.

Самым универсальным методом анализа монокристаллов редких и тугоплавких металлов является искровая масс-спектрометрия [1]. С ее помощью в течение одного эксперимента удается зарегистрировать 70—75 элементов-примесей с пределом обнаружения 10^{-6} — 10^{-8} мас. % при расходе на одно определение нескольких миллиграммов вещества. Особенно целесообразно использовать метод для изучения полного примесного состава образца.

Чаще всего в промышленности для аналитического контроля качества чистых металлов применяются спектральные и химико-спектральные методы. Преимуществом этих методов являются возможность одновременного определения довольно большого (15—20) числа примесных элементов с высокой чувствительностью, сравнительная простота выполнения анализов.

В то же время спектральный анализ тугоплавких металлов (тантала, ниобия, циркония, гафния и др.) представляет значительно большие трудности, чем анализ рассеянных элементов (индия, галлия и др.). Дело в том, что оптические спектры тугоплавких металлов многолинейчатые и воспользоваться наиболее чувствительными спектральными линиями не всегда удается из-за помех со стороны анализируемого тугоплавкого металла. Кроме того,

в спектрах тугоплавких металлов всегда наблюдается более сильный сплошной фон, также ограничивающий возможность обнаружения слабых линий микропримесей. Поэтому пределы обнаружения примесных элементов в тугоплавких металлах оказываются на один-два порядка выше, чем в рассеянных металлах и полупроводниках. Так, например, алюминий, железо и кремний определяются в сурьме на уровне 10^{-5} мас.%, в то время как в ниобии это возможно лишь на уровне 10^{-4} — 10^{-3} мас.%

Некоторых успехов удается достичь, применяя химические реагенты, образующие в процессе спектрального анализа в электрической дуге легколетучие соединения с определяемыми элементами. Тогда в зону возбуждения спектра эти элементы поступают раньше, чем пары анализируемых тугоплавких металлов, и помехи со стороны их спектра несколько снижаются. Однако и этот прием не дает большого выигрыша в чувствительности определения.

Химико-спектральные методы в применении к анализу тугоплавких металлов затруднены сложностью их растворения. Однако в некоторых случаях (тантал) удалось разработать методики, позволяющие определять железо, алюминий, ванадий и другие при содержаниях 10^{-5} — 10^{-6} мас.%, что все-таки ниже пределов, достигаемых при химико-спектральном анализе других металлов.

В части определения редкоземельных примесей в редкоземельных металлах и их соединений наиболее эффективным методическим приемом оказалось концентрирование РЗ-примесей методом экстракционной хроматографии с использованием в качестве экстрагента ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты. Концентрат подвергается конечному спектральному анализу двумя способами: из кратера угольного электрода с наполнителем или из тонкого слоя на торце угольного электрода. Предел обнаружения в первом случае составляет 10^{-3} — 10^{-5} мас.% [2]. При использовании этого метода концентрирования в активационном анализе чувствительность повышается еще на 1—2 порядка [3].

Химические методы, широко используемые в неорганическом анализе, применительно к определению примесей отстают, как правило, по чувствительности и универсальности от методов спектрального, активационного и масс-спектрального анализа. В то же время значение химических методов не уменьшается, так как они, как уже говорилось, используются на стадии отделения примесей от основы в комбинированных или гибридных методах анализа. Эту стадию называют «стадией концентрирования примесей».

Разработка методов концентрирования находится в числе главных задач аналитической химии чистых веществ [4]. Много внимания уделяется проблеме рационального сочетания методов концентрирования с методами последующего определения элементов примесей. Наиболее распространенным и важным остается сочетание с эмиссионным спектральным анализом.

В случаях, когда интересующая примесь не попадает в групповой концентрат для спектрального анализа или чувствительность конечного спектрального определения недостаточна для аттестации анализируемого материала, определяющее значение приобретают методы химического анализа. С этой целью разрабатываются методики фотометрического и электрохимического анализа.

В качестве примеров использования фотометрических методов можно назвать определение ртути дитизионовым методом с чувствительностью 10^{-6} мас.%. Реакции образования восстановленных гетерополикислот используются для определения мышьяка и фосфора во многих объектах с чувствительностью 10^{-5} и 10^{-6} мас.% соответственно [5]. Для фотометрического определения железа большей частью используют классическую реакцию образования роданида железа (3^+) в экстракционном варианте.

Благодаря подбору экстрагентов удается при этом достичь высокого значения молярного коэффициента погашения и получить предел обнаружения на уровне — 10^{-5} — 10^{-6} мас.%. Для определения примеси фтора предпочтительнее оказался метод прямого фотометрического определения с ализарин-комплексом РЗЭ. В сочетании с пирогидролитическим выделением этот метод позволяет определять 10^{-4} мас.% фтора [6].

Из методов электрохимического анализа в первую очередь нашли применение новые инструментальные варианты полярографии — переменноточковая полярография с прямоугольным и синусоидальным напряжением, а также дифференциальная импульсная полярография в прямом и инверсионном вариантах.

Полярографическим методом определяют в первую очередь неметаллические примеси серы, селена и теллура. Предел обнаружения серы, как правило, составляет 10^{-6} — 10^{-7} мас.%, селена и теллура — 10^{-5} — 10^{-6} мас.% [7].

Перспективным методом анализа чистых материалов является атомная абсорбция, которая применяется в двух основных модификациях: с пламенной и беспламенной атомизацией пробы [8]. Если первый вариант применительно к чистым веществам пригоден наряду с фотометрией пламени для определения следов щелочных и щелочноземельных металлов, то развитие второго варианта сулит значительно большие перспективы из-за более высокой чувствительности 10^{-5} — 10^{-6} мас.%. Для выполнения этих работ используется как импортная аппаратура, так и установка, разработанная в Гиредмете. Установка представляет собой прибор для высокочувствительного определения легколетучих примесей с беспламенным атомизатором типа импульсной печи [9]. Этим методом можно экспрессно определять более двадцати элементов с пределом обнаружения 10^{-5} — 10^{-7} мас.%.

Одним из наиболее высокочувствительных методов является активационный анализ.

Для определения элементов средней части периодической системы широкое применение получил анализ на тепловых ней-

тронах. Это связано со специфичностью реакции радиационного захвата (n, γ), высокими эффективными сечениями активации большинства этих элементов и наличием ядерных реакторов, позволяющих получать интенсивные потоки тепловых нейтронов. Примером эффективного использования возможностей метода является анализ монокристаллов из ниобия и титана.

Короткие периоды полураспада основных радиоактивных изотопов ниобия и титана, образующихся при облучении этих металлов и их соединений в ядерном реакторе, позволяют использовать большие (до 1—2 г) навески анализируемых материалов и проводить измерения активности сразу после окончания облучения.

Однако достижению предельной чувствительности анализа мешает излучение долгоживущих радиоизотопов ниобия, сильноактивирующихся примесей (Ta, W), часто в значительных количествах содержащихся в ниобии и его соединениях, и радиоизотопов скандия, образующихся из титана на быстрых нейтронах реактора.

Экстракционно-хроматографическое отделение определяемых элементов от ниобия, тантала и вольфрама проводят в системе ТВФ — HCl, от скандия — в системе ДЭГФК — HCl. Пределы обнаружения ряда примесей лежат в интервале 10^{-5} — 10^{-6} мас. % [10].

Важнейшим направлением в анализе тугоплавких и редких металлов является создание аппаратуры и новых высокочувствительных методов определения газообразующих примесей — кислорода, азота, углерода и водорода.

Так, в настоящее время разработана установка с масс-спектральным анализатором, основанная на методе вакуумной экстракции [11]. Применение этой установки с использованием новых методических приемов дает пределы обнаружения кислорода $2 \cdot 10^{-4}$ мас. %, азота $5 \cdot 10^{-5}$ мас. %, углерода $2,3 \cdot 10^{-5}$ мас. %, водорода $5 \cdot 10^{-5}$ мас. % и производительность — 1 анализ за 5 мин.

Еще более низкого предела обнаружения (10^{-6} %) удастся достигнуть при использовании гамма-активационного метода в сочетании с вакуумной экстракцией [12]. В качестве источника излучения используют линейный ускоритель. Последовательность методических операций состоит в облучении пробы, снятии поверхностного слоя, выделении определяемых примесей и измерении активностей непосредственно в газовой фазе.

Таким образом, существующий комплекс методов анализа чистых редких и тугоплавких металлов позволяет получать обширную и ценную информацию, крайне важную для совершенствования научных исследований, технологии получения и применения монокристаллических материалов.

Литература

1. Чупахин М. С., Крючкова О. И., Рамендик Г. И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М., Атомиздат, 1972.
2. Шманенкова Г. И. и др.—Заводская лаборатория, 1972, 38, № 9, с. 1088.
3. Плешакова Г. П. и др.— В кн.: Ядерно-физические методы анализа вещества. М., Атомиздат, 1971, с. 14.
4. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М., «Химия», 1971.
5. Горюшина В. Г., Малютина Т. М.— В кн.: Успехи аналитической химии. М., «Наука», 1974, с. 171.
6. Малютина Т. М., Берзина Т. В., Кириллова Т. И.— В кн.: Оптические методы контроля химического состава минералов. М., Дом науч.-техн. пропаганды, 1970, с. 105.
7. Каплан Б. Я.— В кн.: Аналитическая химия редких металлов и полупроводниковых материалов. М., Дом науч.-техн. пропаганды, 1970, с. 99.
8. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.
9. Францишко Ф. С., Кузовкин Б. И., Майоров И. А.— В кн.: Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси. М., Дом науч.-техн. пропаганды, 1975, с. 174.
10. Шманенкова Г. И. и др.— Ж. аналитической химии, 1973, 28, с. 323.
11. Карпов Ю. А., Кузнецов Л. Б.— Приборы и системы управления, 1975, № 2, с. 38.
12. Пронман И. М., Карпов Ю. А., Федорченко В. Я. и др.— В кн.: Активационный анализ в народном хозяйстве. Ташкент, «ФАН», 1974, с. 130.

ИЗУЧЕНИЕ СОВЕРШЕНСТВА СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ Mo С ПОМОЩЬЮ ЛАУЭГРАММ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В. М. Колтыгин, В. В. Шишков, А. Я. Дубровский,
А. В. Пунышев, В. М. Лавров

К настоящему времени в литературе имеется сравнительно мало данных о степени совершенства монокристаллов молибдена, полученных методом электронной бестигельной зонной (ЭБЗ) плавки [1—5]. Совершенство структуры монокристаллов молибдена диаметром 11—18 мм, изученных в этих работах, оценивалось по максимальному углу дезориентации, который соответствовал 1 — 2° для скорости выращивания 4—6 мм/мин. Однако максимальный угол дезориентации отдельных блоков позволяет лишь сделать предварительную оценку и принципиально отбраковать монокристалл от поликристалла.

Более объективной характеристикой степени совершенства структуры монокристаллов является коэффициент несовершенства K , который учитывает как угол дезориентации отдельных блоков, так и протяженность малоугловых границ в кристалле [6, 7]. Поэтому с его помощью можно получить более полную и объек-

тивную характеристику степени совершенства структуры всего объема кристалла.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы с помощью коэффициента несовершенства K определить влияние различных параметров процесса выращивания монокристаллов с заданной кристаллографической ориентацией на их совершенство.

Исходным материалом для выращивания монокристаллов служили штабики молибдена с содержанием примесей $O - 0,1$; $C - 0,005$; $W - 0,1$; $Al < 0,001$; $Mg < 0,001$; $Si < 0,001$; $Ca - 0,005$ мас. %. Монокристаллы молибдена выращены за два прохода зоной при скоростях второго прохода 1,4 и 8 мм/мин. Диаметр полученных монокристаллов 16 мм, длина 220—250 мм. Совершенство затравок ориентации $\langle 111 \rangle$, используемых при выращивании монокристаллов, подобрано приблизительно одинаковым. На одну затравку с одной и той же скоростью выращено пять монокристаллов.

Для изучения совершенства структуры монокристаллов молибдена был применен метод рентгеновского топографического анализа (метод Шульца) [8]. Съемка производилась в широко расходящемся пучке смешанного (характеристического и белого) излучения от острофокусной трубки БСВ-5 с молибденовым анодом и размером фокального пятна 40×40 мкм.

Расстояние «образец — источник» составляло 100—160 мм, «образец — пленка» 100—140 мм. Угол поворота исследуемой поверхности кристалла к центральной оси расходящегося пучка рентгеновских лучей составлял 28—30°. Время съемки на рентгеновскую пленку при напряжении 30 кВ и токе 350 мкА 3—5 ч. Фильтром служила алюминиевая фольга (20 мкм). Пленка располагалась параллельно исследуемой поверхности образца, и на ней фиксировалась картина лауэвских пятен высокого разрешения. По структуре этих пятен оценивался угол дезориентации между отдельными блоками, составляющими монокристалл.

Перед съемкой проводилась электрополировка в 10%-ном растворе серной кислоты в метиловом спирте.

Готовность образца к топографическому исследованию определялась по отсутствию астеризма лауэвских пятен на эпиграммах. Разориентировку блоков определяли в начале, середине и конце кристалла. Полученные результаты по максимальному углу разориентации ϕ и коэффициенту несовершенства структуры K монокристаллов представлены в таблице. Максимальный угол дезориентации отдельных блоков на начальных участках пяти кристаллов, полученных на одну затравку со скоростью 1 мм/мин, остается постоянным. Для скорости 4 мм/мин наблюдается колебание значений максимального угла дезориентации с увеличением числа проходов зоны. Значение максимального угла дезориентации колеблется от 1°40' до 20'. Для этой скорости выращивания монокристаллов нет четкой зависимости значений максимального угла дезориентации отдельных блоков от числа плавов на одну затравку.

Изменение значений максимального угла дезориентации и коэффициента несовершенства K

№	ϕ , град			K		
	Начало	Середина	Конец	Начало	Середина	Конец
1 мм/мин						
1	1,05	1,50	1,14	0,074	0,449	0,062
2	1,2	0,18	1,75	0,243	0,029	0,344
3	0,69	3,44	1,04	0,344	0,336	0,580
4	0,95	2,86	4,09	0,614	0,290	0,540
5	0,95	2,21	1,00	0,229	0,315	0,175
4 мм/мин						
1	1,32	0,80	2,56	0,195	0,236	0,963
2	0,80	1,3	0,52	0,222	0,359	0,134
3	1,24	0,72	1,00	0,164	0,250	0,107
4	0,26	0,80	1,07	0,247	0,576	0,216
5	2,03	1,21	1,04	0,234	0,287	0,116
8 мм/мин						
1	1,05	—	0,29	0,0523	—	0,318
2	2,61	0,87	3,02	0,588	0,280	0,616
3	1,45	1,42	—	0,231	0,147	—
4	1,34	0,79	—	0,246	0,047	—
5	1,72	0,673	3,33	0,296	0,256	0,611

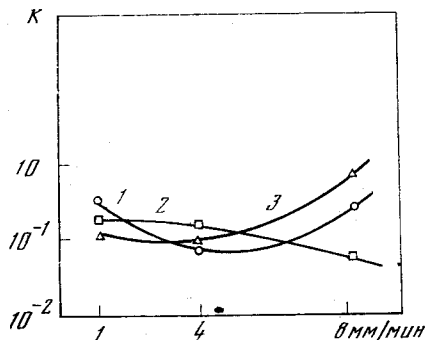
С увеличением скорости выращивания монокристаллов молибдена до 8 мм/мин наблюдается однозначное увеличение значения максимального угла дезориентации от 1° (1 проход) до 1°40' (5 проходов). Если оценивать общее совершенство структуры начального участка монокристаллов по K , то можно сказать, что совершенство структуры при многократном использовании затравок ухудшается для скоростей выращивания 1 и 8 мм/мин. На скорости 4 мм/мин наблюдается некоторое уменьшение значения K с увеличением числа плавов на одну затравку. Такой результат является пока аномальным и не поддается теоретическому объяснению.

Наибольший угол дезориентации (до 3°30') центральной части монокристаллов молибдена соответствует скорости 1 мм/мин. Разориентация же отдельных блоков центральной части кристаллов молибдена, выращенных при скоростях 4 и 8 мм/мин, остается примерно постоянной и соответствует в среднем 1°. Не наблюдается четкой зависимости максимального угла дезориентации отдельных блоков центральной части кристалла от совершенства начальной части.

Общее совершенство структуры центральной части кристаллов, оцениваемое по K , также наименее зависит от числа выращиваний

на одну затравку для скорости 4 и 8 мм/мин по сравнению с скоростью 1 мм/мин. Этот факт говорит, по-видимому, об отсутствии жесткой стабилизации электрических параметров процесса ЭБЗ плавки, что приводит к нарушению температурного режима процесса кристаллизации слитка. По-видимому, такая нестабильность температурного режима наиболее четко отражается на совершенстве структуры монокристаллов, полученных при скорости 1 мм/мин.

Совершенство структуры конечной части кристаллов молибдена сопоставимо с центральной для скорости выращивания 1 и 4 мм/мин и значительно хуже для скорости 8 мм/мин. Максимальный угол дезориентации конечной части кристалла достигает 3°. Такой результат был объяснен в [8].



Изменение значений коэффициента несовершенства структуры монокристаллов молибдена K с увеличением скорости выращивания

1 — начало; 2 — середина; 3 — конец кристалла

Общие закономерности значений коэффициента несовершенства структуры монокристаллов молибдена ориентаций $\langle 111 \rangle$ в зависимости от скорости выращивания представлены на рисунке. График построен по средним значениям K от пятнадцати монокристаллов. Из рисунка видно, что наиболее близкими по величине значениями K на разных участках слитка обладают монокристаллы молибдена, полученные на скорости 1—4 мм/мин. С увеличением скорости кристаллизации наблюдается ухудшение совершенства структуры кристаллов в начале и в конце слитков. Обнаруженное улучшение совершенства структуры кристалла в средней части слитка объяснить пока не представляется возможным.

Таким образом, по-видимому, при существующей стабилизации температурного режима выращивания наиболее благоприятным технологическим параметром плавки является скорость выращивания 4 мм/мин.

Литература

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Тетюева Т. В. и др. — В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1974, с. 119.
2. Кралина А. А., Есин В. О., Жолтыкова Т. В. — В кн.: Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1973, с. 110.
3. Волотыкова К. Н., Михайлов С. М., Петушков Е. Е. — В кн.: Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1973, с. 128.

4. Клейн Г. Н., Михайлов С. М., Крахмалев В. А. и др. — В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1971, с. 63.
5. Крахмалев В. А., Клейн Г. А. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 217.
6. Колтыгин В. М., Костюкова Е. П., Пикунов М. В. — Научные труды Гиредмета, 1976, 67, с. 134—138.
7. Колтыгин В. М., Костюкова Е. П., Пикунов М. В. — В кн.: Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1973, с. 52.
8. Десипри А. И., Будаговский С. С., Пикунов М. В. и др. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 205.

ЦВЕТНОЕ ТРАВЛЕНИЕ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО W МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ

Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, В. М. Кириллова

Одним из методов цветного травления вольфрама и его сплавов является анодное окисление, выявляющее концентрационную неоднородность и неметаллические включения при очень малых содержаниях примесей [1, 2].

Кристаллографическую ориентацию плоскостей в монокристаллах и зерен в поликристаллическом вольфраме можно определить методом окисления нагретого в вакууме образца. Эффект теплового окрашивания известен давно и применяется для выявления микроструктуры чугунов [1], сталей [4] и некоторых чистых металлов, например железа и никеля [5].

Известно, что вольфрам окисляется под действием кислорода воздуха, в результате чего на поверхности образуется тонкая пленка окислов [6]. До толщины 160 Å пленки прозрачны и бесцветны, при увеличении толщины они окрашиваются последовательно в желтый (200° С), оранжевый (250° С), красный (300° С), фиолетовый (350° С), синий (400° С), голубой (450° С), и желтый цвета, образующие такой же спектр цветов, как и при анодном окислении [1].

Скорость окисления различно ориентированных зерен неодинакова, поэтому толщина и цвет пленок — различны. Однако этот эффект обнаруживается лишь при окислении вольфрама небольшими порциями воздуха (~23% O₂), нагретого в вакууме 10⁻³—10⁻⁴ мм рт. ст.

Установка для ориентационного окрашивания вольфрама состоит из вакуумной и нагревательной систем (рис. 1).

Исследуемые образцы помещаются в рабочую камеру (кварцевую трубу), затем создается вакуум, далее трубу с образцом нагревают в печи до 450—500° С, выдерживают ее необходимое время (~30 мин) в зависимости от размера образцов и, отключив диффузионный насос, подают порцию воздуха (остаточное давле-

ние — 0,1—0,5 кгс/мм²). После выдержки (1—5 мин) включают диффузионный насос и быстро откачивают воздух, чтобы образцы остывали в вакууме.

Для получения тонких цветных пленок без наслоений с окраской, соответствующей определенной температуре нагрева, необходимо тщательно готовить шлифы и обезжировать их перед погружением в рабочую камеру. Толщина и цвет пленок зависит от температуры, времени окисления и количества окисляющего реагента.

При постоянной температуре (например, 500° С), и одном и том же количестве воздуха (остаточное давление 0,5 кгс/мм²) цвет пленок

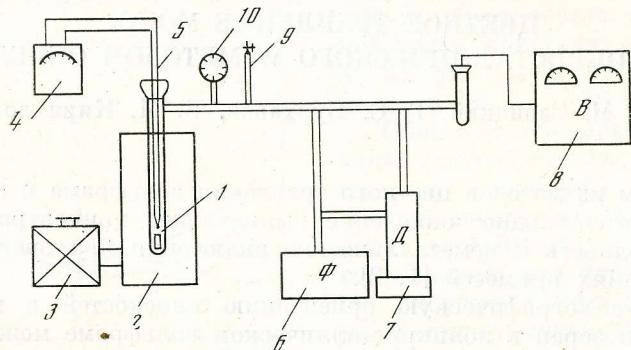


Рис. 1. Схематическое изображение установки для цветного окрашивания вольфрама окислением в вакууме

1 — трубка с образцами; 2 — печь; 3 — латр; 4, 5 — милливольтметр с термопарой; 6 — форвакуумный насос; 7 — диффузионный насос; 8 — вакуумметр; 9 — патрубок для впуска воздуха; 10 — манометр для определения количества воздуха, подаваемого для окисления

нок в зависимости от времени меняется таким образом: желтый — 2 мин, красный — 3, фиолетовый — 4, синий — 5, голубой — 6, зеленый — 7 мин.

Данные приведены для относительно массивного монокристалла вольфрама диаметром 25 мм, длиной 50 мм. При уменьшении количества окисляющего реагента, указанное время соответственно увеличивается.

Наибольшей скоростью окисления характеризуется плоскость (111), цвет которой быстро меняется от желтого до зеленого в зависимости от времени окисления.

Плоскости (100) и (110) окрашиваются в те же цвета, но с некоторым отставанием во времени, т. е. когда плоскость (111) — синего цвета, плоскость (100) — красного, (110) — розового (температура нагрева 500° С, остаточное давление — 0,5 кгс/мм², время окраски — 4 мин). Каждому режиму соответствует свой цветовой контраст между различными плоскостями. Необходимо

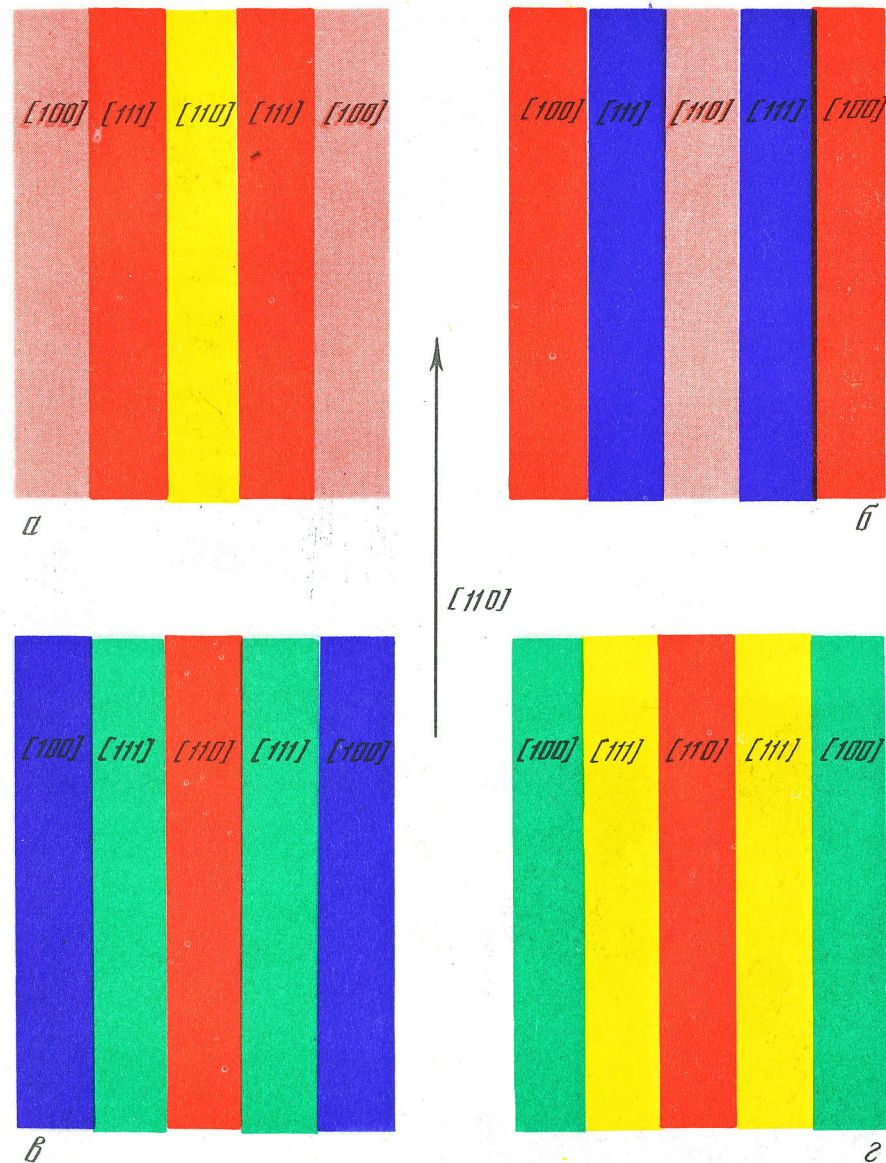


Рис. 2. Цветное окрашивание различных плоскостей монокристалла вольфрама (110) в зависимости от режима окисления в вакууме $T = 500^{\circ} \text{C}$
а — $t = 2$; б — 4; в — 6; г — 8 мин

Рис. 3. Монокристалл произвольной ориентации с выходом плоскостей (111) и (100)



Рис. 4. Структура прутков вольфрама после рекристаллизационного отжига
 а — зеленый цвет — плоскость (111), синий — (100), красный — (110);
 б — зеленый цвет — (111), желтый — (100)

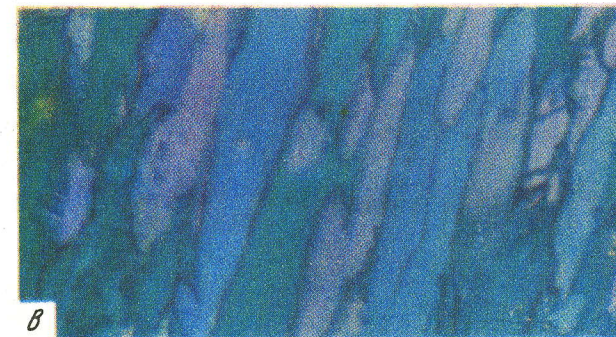
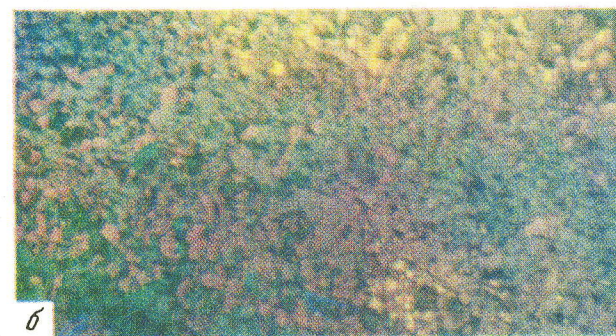
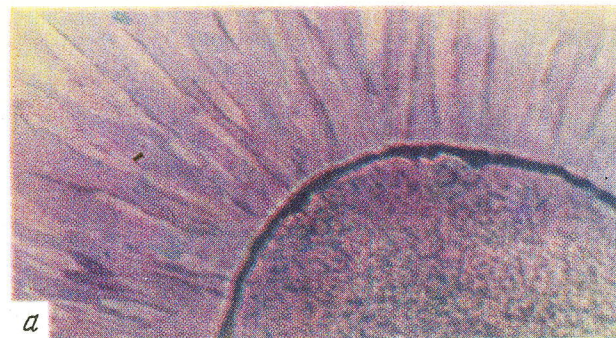
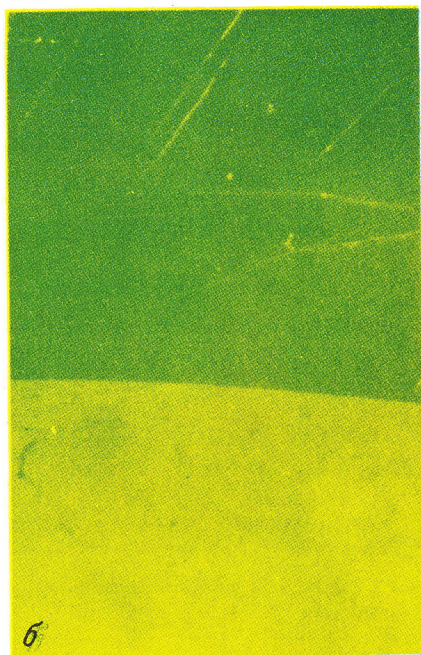


Рис. 5. Микроструктура прутка вольфрама, полученного осаждением из газовой фазы

- а — поперечное сечение (средняя часть — пруток, на который происходит осаждение вольфрама; столбчатые зерна — осажденный вольфрам);
- б — продольное сечение (мелкозернистая область из зерен различной ориентации);
- в — продольное сечение (область столбчатых кристаллов; темно-зеленые кристаллы (111), красные кристаллы (100), голубые — (110))

подобрать такой режим, чтобы этот контраст был наиболее резким (рис. 2).

Изучив последовательность окрашивания основных плоскостей в монокристаллах вольфрама, легко установить по цвету кристаллографическую ориентировку зерен в поликристаллическом вольфраме.

Рассмотренный метод может быть полезен при определении ориентировки монокристаллов (рис. 3), при изучении рекристаллизационных процессов (рис. 4), а также во всех других случаях, когда необходимо быстро определить ориентацию зерен, в частности при изучении микроструктуры вольфрама, полученного осаждением из газовой фазы (рис. 5).

Литература

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Кириллова В. М. и др. — В кн.: Металлические монокристаллы. М., «Наука», 1976, с. 73, 75.
2. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Кириллова В. М. и др. — В кн.: Металлические монокристаллы. М., «Наука», 1976, с. 75.
3. Чижевский Н. А. — Вестник общества технологов, 1909, № 1, с. 20.
4. Горелик С. С., Лившиц Б. Г. — Заводская лаборатория, 1950, № 5, с. 578.
5. Лозинский М. Г. Строение и свойства металлов и сплавов при высоких температурах. М., Металлургиздат, 1963, с. 277.
6. Смителлс К. Дж. Вольфрам М. ГНТИ, 1958, с. 289.

ИЗМЕНЕНИЕ СУБСТРУКТУРЫ ПО СЕЧЕНИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ W

Е. Ф. Сидохин, Л. П. Чупятова, В. В. Шишков

Данная работа является продолжением ранее начатого исследования субструктуры монокристаллов вольфрама, выращенных электронно-лучевой плавкой, методами рентгеновской дифракционной топографии. Было показано [1, 2], что направленная кристаллизация вольфрамового слитка в условиях плавного движения расплавленной зоны вдоль заготовки сопровождается образованием развитой субструктуры. Как и в других методах выращивания металлических монокристаллов из расплава, обращает на себя внимание разномасштабность образующейся субструктуры, обусловленная, по-видимому, неодновременностью появления ее различных элементов и разными причинами, вызывающими их формирование. Наблюдается два типа блоков — длинные, вытянутые вдоль направления роста и мелкие равноосные, самостоятельно развивавшиеся в каждом из блоков первого типа, а также дислокационная структура.

В данной работе исследовалось изменение субструктуры всех трех масштабов по сечению кристалла. Для исследования был

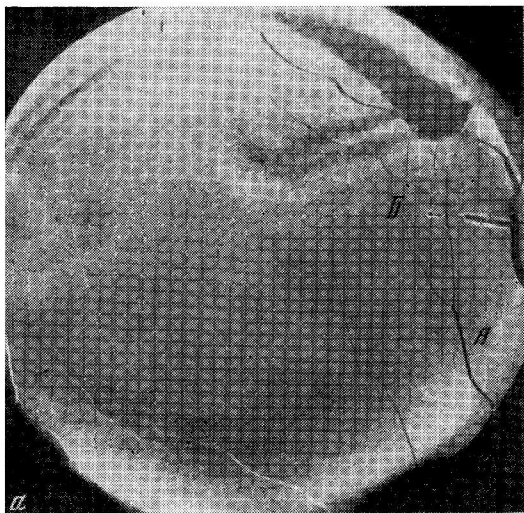


Рис. 1. Топограммы среза по плоскости $\{110\}$, перпендикулярной направлению роста
 а — по методу Берга—Барретта;
 б — по методу Бормана

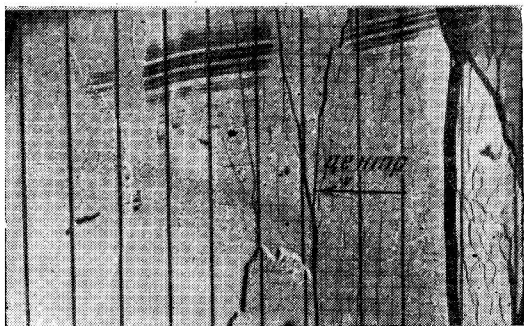


Рис. 2. Топограмма среза по плоскости $\{110\}$, параллельной направлению роста, полученная по методу Берга — Барретта

выращен кристалл в направлении $\langle 110 \rangle$. Использовались срезы по плоскости $\{110\}$, перпендикулярные и параллельные направлению роста, и плоскости $\{111\}$, параллельной направлению роста. Съемку проводили методами рентгеновской топографии (Берга — Барретта и аномального прохождения рентгеновских лучей) в варианте параллельного пучка, для чего использовали CuK_α излучение от рентгеновской трубки с линейчатым фокусом ($0,5 \times 10$ мм).

На рис. 1—4 представлены топограммы наблюдаемых субструктур. Как можно видеть из рис. 1, блочная структура наиболее развита, вблизи поверхности, причем границы блоков первого типа (А) практически исчезают в центре кристалла, а величина разориентировки блоков второго типа (равноосных — В) существенно уменьшается. Эта разница в субструктуре по сечению кристалла видна еще более отчетливо на срезе плоскости $\{111\}$, параллельном направлению роста (рис. 2). Поверхностные блоки первого типа у краев топограммы сильно фрагментированы, в то вре-

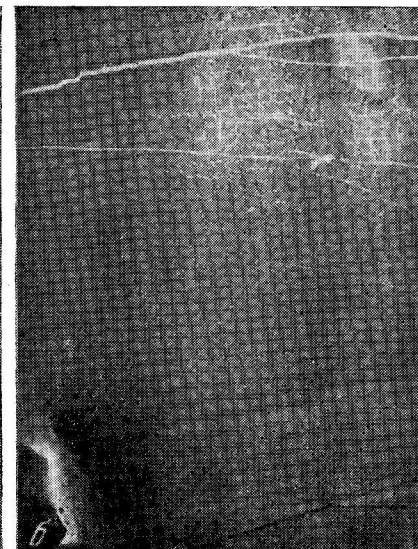
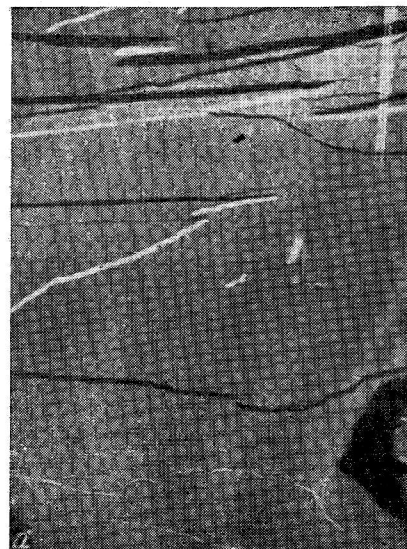


Рис. 3. Топограмма среза по плоскости $\{111\}$, параллельная направлению роста, полученная по методу Берга — Барретта
 а и б — разные стороны одной пластинки

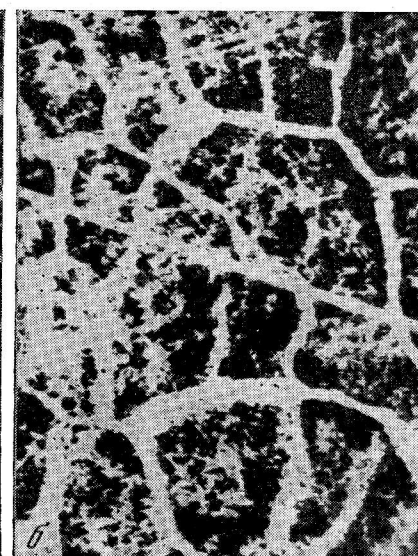
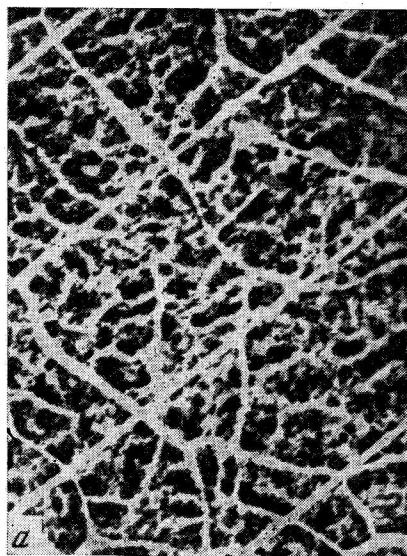


Рис. 4. Топограммы срезов по плоскости $\{011\}$, параллельной направлению роста, полученные по методу Бормана
 а — поверхность; б — середина кристалла

мя как в центре кристалла такая фрагментация выражена слабо. Анализ топограмм показал, что границы блоков первого типа имеют тенденцию располагаться ближе к плоскостям {111}, наклонным к направлению роста. На рис. 3 хорошо видно, что границы блоков первого типа не выходят на другую сторону пластины. Это подтверждает вывод о параллельности границ блоков первого типа плоскости {111}. Величина разориентировки этих границ достигает 2°. Блоки второго типа имеют разориентировку от долей минут до нескольких минут, причем они уменьшаются от поверхности к центру кристалла.

Съемка на просвет методом аномального прохождения рентгеновских лучей срезов по плоскости {111} позволила проследить характер дислокационной структуры в объеме блоков второго типа. На рис. 4 видно, что вблизи поверхности дислокации образуют сетку из сгущений, которые разбивают блоки (второго типа) на фрагменты размером ~ 50 мкм, свободные от дислокаций. Разориентировка между этими областями, ограниченными стенками с повышенной плотностью дислокаций, если и существует, то слишком мала, чтобы давать контраст при съемке по Бергу — Барретту. Такая структура отчетливо наблюдается лишь на периферии кристалла. В центральной части кристалла плотность дислокаций уменьшается и сгущения размываются (рис. 4, б).

Таким образом, совершенство монокристалла вольфрама по сечению уменьшается от центра к периферии кристалла. Это может быть связано с изменением стабильности теплового режима зоны. В центре кристалла в глубине расплава температура более стабильна, чем на поверхности. Вследствие вращения растущего кристалла вблизи тройной точки «расплав — кристалл — вакуум» происходит колебание температуры из-за неравномерности нагрева по периметру. Происходит циклическое расплавление и затвердевание. В результате таких колебаний мгновенная скорость кристаллизации может существенно отличаться от средней. Увеличение скорости кристаллизации приводит к ухудшению структуры кристалла [3].

Авторы благодарны Н. А. Горбачевой за помощь в проведении экспериментов.

Литература

1. Чупятова Л. П., Морозова Н. П., Сидогин Е. Ф. и др. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев. «Наукова думка», 1972, с. 200.
2. Сидогин Е. Ф., Чупятова Л. П., Пикунов М. В. — Научные труды Гиредмета, 1974, 57, с. 111.
3. Шишков В. В., Пикунов М. В. — Научные труды Гиредмета, 1971, 32, с. 196.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА СУБСТРУКТУРУ МОНОКРИСТАЛЛОВ Мо, ВЫРАЩЕННЫХ ЗОННОЙ ПЛАВКОЙ С ЭЛЕКТРОННЫМ НАГРЕВОМ

К. Н. Болобникова, С. М. Михайлов, Е. Е. Петушков

Образование дефектов в монокристаллах определяется целым рядом факторов, из которых одним из важнейших является концентрация примесей в исходных заготовках. Одной из причин отсутствия работ по выявлению влияния примеси кислорода в заготовках на структуру выращенных монокристаллов является неучет влияния концентрации кислорода, происходящее в результате прокаливании заготовки до температуры плавления.

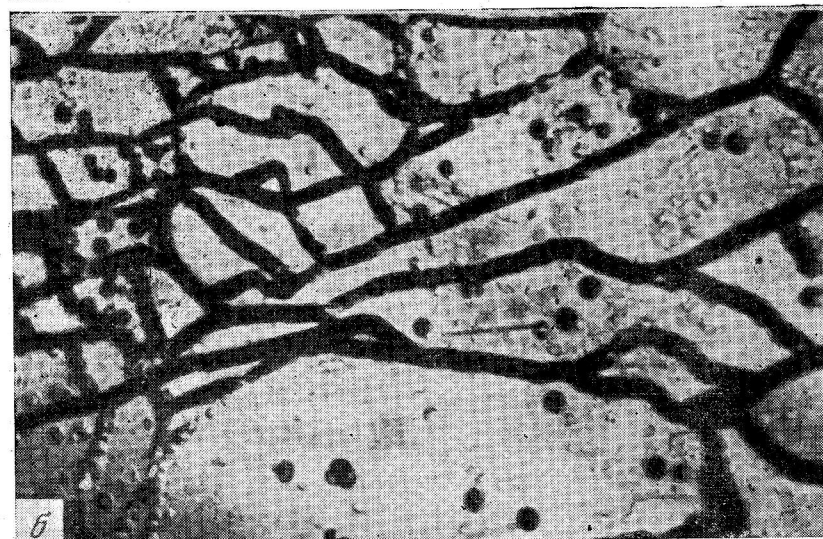
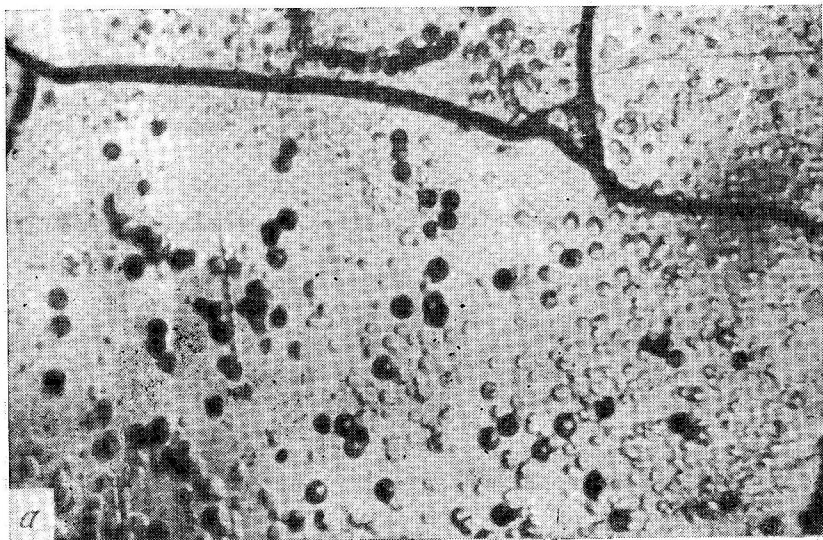
Высокая реакционная способность расплавленного молибдена ограничивает возможность получения точных сведений о составе газов, выделяющихся при зонной плавке, так как часть этих газов поглощается возгонами, а примеси в виде паров концентрируются на стенках плавильной камеры и не улавливаются измерительным аппаратом. Поэтому контроль концентрации примесей в исходных штабиках не дает однозначных сведений об их содержании в монокристаллах.

Чтобы установить зависимость концентрации кислорода в монокристаллах на их структуру необходимо использовать высокочувствительный метод анализа концентрации кислорода в молибдене, а также выбрать метод получения монокристаллов с различной концентрацией кислорода. Наиболее подходящими методами определения кислорода в молибдене является активация образцов быстрыми нейтронами или ионами ^3He . Определение концентрации кислорода активацией быстрыми нейтронами осуществляется по реакции $^{16}\text{O}(n, P)^{16}\text{N}$ со следующими активационными характеристиками $\sigma = 49$ мбар, $T_{1/2}(^{16}\text{N}) = 7,35$ с, $E_\gamma = 6,18$ МеВ.

Наличие высокоэнергетических квантов у активного продукта позволяет экспрессно определять содержание кислорода без каких-либо помех от других элементов.

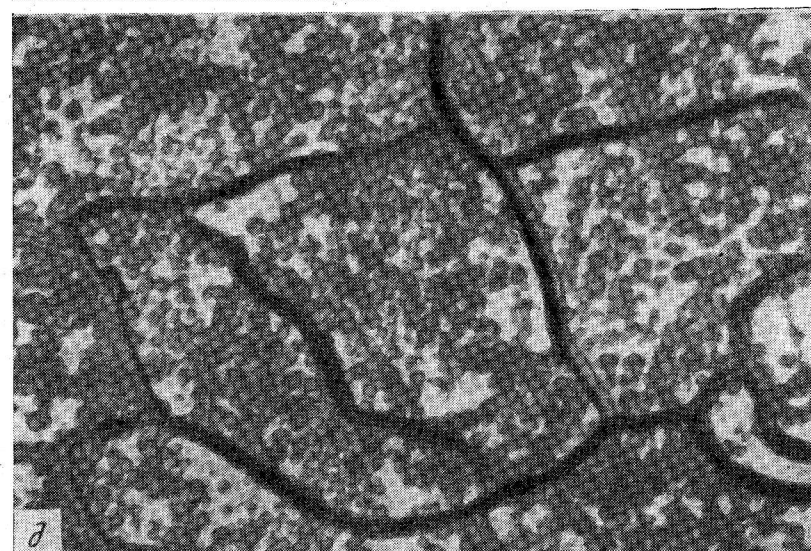
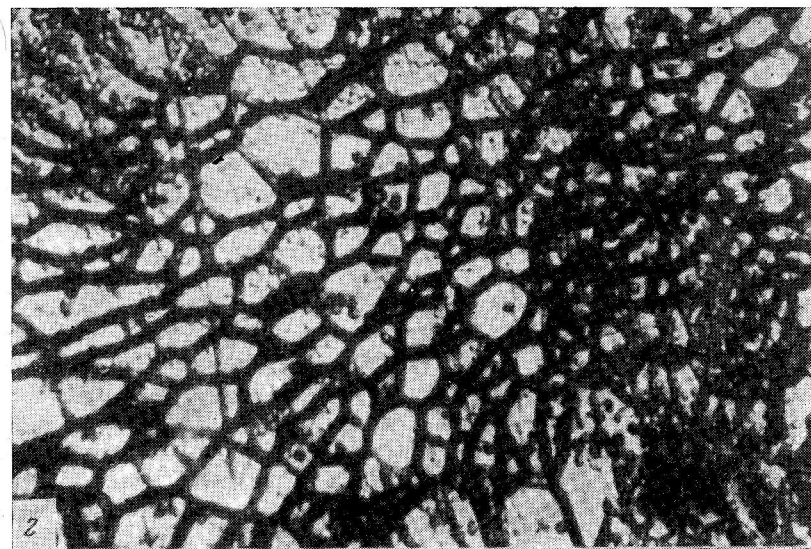
Чувствительность анализа ограничивается величиной потока быстрых нейтронов, которая обычно равна 10^{10} н/см² составляет около $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Результаты анализа зависят от загрязненности поверхности анализируемых проб кислородом. Однако в связи с большой глубиной проникновения быстрых нейтронов вклад поверхностного кислорода в общую величину измеряемой концентрации невелик и устраняется шлифовкой и электрополировкой поверхности образцов перед облучением.

Активацию образцов быстрыми нейтронами выгодно применять в том случае, когда вес проб сравнительно велик (> 10 г). Для определения концентрации кислорода в малых образцах предпочтительнее активация быстрыми ионами ^3He .



Субструктура монокристаллов Мо с различной концентрацией кислорода
 а — $2 \cdot 10^{-3}$; б — $4 \cdot 10^{-3}$;

Анализ кислорода в этом случае осуществляется по реакции $^{16}\text{O} (^3\text{He}, \text{P}) ^{18}\text{F}$. Подробно применяемые методики описаны в работах [1,2]. Монокристаллы с различной концентрацией кислорода мы получали путем изменения содержания его в исходных заготовках для зонной плавки. Для выращивания монокристаллов использовали пористые металлокерамические штабики. Концент-



з — $6 \cdot 10^{-3}$; д — $9 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Ув. 200

рация кислорода в них составляла около 0,02 мас.%. Прокаливание таких штабиков на воздухе при температуре 600°C позволяет изменять в них концентрацию кислорода в широких пределах в зависимости от времени прокаливания. При этом содержание остальных примесей в штабиках остается постоянным, поскольку при выбранных температурных условиях их химическая актив-

ность мала [3]. Время прокаливания изменялось от 10 мин до 1 ч максимальное содержание кислорода в заготовках таким путем удается повысить в 10 раз.

Монокристаллы для исследования выращивались методом беситгельной электронной плавки на лабораторной установке [4]. Для плавки использовали пористые металлокерамические заготовки длиной 70 мм с круглым сечением диаметром 6 мм. Для получения чистых монокристаллов мы применяли следующую методику приготовления штабиков, позволяющую уменьшить вредное влияние поверхностного кислорода.

Порошки дополнительно восстанавливались в атмосфере водорода, а затем спрессовывались в горячем состоянии в вакууме. В этом случае поверхность порошков в значительной мере освобождается от пленки окислов. Тщательная очистка исходного сырья позволяет снизить концентрацию кислорода до $0,5 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

Для получения монокристалла из очищенного от кислорода сырья достаточно одного прохода зоной, а из легированных и накислороженных заготовок необходимо два прохода зоной. Концентрация углерода во всех образцах данной серии оставалась постоянной и составляла 0,003 мас. %. Монокристаллы из накислороженных заготовок резко отличаются своей структурой от выращенных из заготовок с малым содержанием кислорода. Структура их неоднородна по длине образца, встречаются зерна и сильно разориентированные фрагменты.

На рисунке представлены изображения субструктур монокристаллов с различным содержанием кислорода. На первых двух образцах наблюдается крупноблочная структура с углами разориентации, не превышающими $5'$. Плотность дислокаций внутри субзерен 10^5 см^{-2} . Образцы, содержащие $2-4 \cdot 10^{-3}$ мас. % кислорода, показывают резкое ухудшение общего совершенства кристаллов. Дальнейшее повышение концентрации кислорода приводит к скоплению дислокаций, которые затем (см. рис.) образуют полигональную структуру, сопровождающуюся измельчением блоков и возрастанием углов дезориентации до $60'$, а также увеличением плотности дислокаций до 10^{10} см^{-2} . Наибольшая плотность дефектов структуры формируется в образцах с наибольшим содержанием кислорода. В этом случае наблюдается большое количество субгранц со значительным углом разориентировки. Усредненные величины разориентировок субструктуры второго порядка величины, средний размер субзерен приведены ниже

	\bar{d} , мин	$\bar{\rho}$, см^{-2}	\bar{d} , мм
$1 \cdot 10^{-3}$ мас. % O	5	10^5	2
$2 \cdot 10^{-3}$ мас. % O	7	10^6	1,2
$4 \cdot 10^{-3}$ мас. % O	12	10^7	1,1
$6 \cdot 10^{-3}$ мас. % O*	17	10^8	0,1
$9 \cdot 10^{-3}$ мас. % O*	60	10^{10}	0,08

*Активация образцов быстрыми нейтронами

Видно, что средний угол разориентации и плотность дислокаций растут с увеличением примеси кислорода, а размеры субзерен уменьшаются. Наблюдаемые различия в дислокационной структуре исследуемых монокристаллов обусловлены разным содержанием примесей кислорода, поскольку концентрация углерода в образцах постоянная и не превышает 0,003 мас. %.

Постепенное повышение концентрации кислорода способствует полному развитию субструктуры полигонизации, охватывающей весь объем кристалла. Процесс начинается резким увеличением плотности дислокаций, которые затем выстраиваются в границы, увеличивая углы взаимной разориентации фрагментов субструктуры. Помимо обычного эффекта сегрегации примеси на границе «кристалл — расплав» возможно выделение дисперсных частиц (окислов, оксидов) в самом монокристалле.

Следовательно примесь кислорода оказывает влияние на подвижность дислокаций и на их перераспределение в процессе охлаждения после зонной плавки. В молибдене блокирующие облака, обусловленные примесью кислорода, появляются при более высоких температурах, чем атмосферы, обусловленные другими примесями внедрения, и формируются быстрее и легче, что, по видимому, вызывает частичную ионизацию атомов, способствующую притяжению последних к отрицательно заряженным дислокационным дефектам.

В заключение отметим, что наличие закрепляющих атмосфер приводит к зарождению частиц новой фазы, позволяет объяснить образование мозаичной структуры с большими углами разориентировки, наблюдаемой в образцах с повышенным содержанием кислорода.

Возникновение крупных, сильно разориентированных фрагментов субструктуры в монокристаллах с малой концентрацией кислорода объясняется относительно свободным движением дислокаций, освобожденных от закрепляющих атмосфер кислорода, что позволяет им перемещаться на большое расстояние, определяемое размерами субструктуры первого порядка, и стекать в субграницы, создавая дополнительный разворот этой субструктуры.

Литература

1. Бродский И. А., Крахмалев В. А., Петушков Е. Е. и др. Монокристаллы вольфрама и молибдена. Ташкент, «ФАН», 1973, 12—13.
2. Зевакин А. А., Киреев В. А., Лобанов Е. М. и др. Автоматическая установка для определения содержания кислорода в металлах активационным анализом на быстрых нейтронах. М., ГНТИ, 1968, 3—6.
3. Справочник по машиностроительным материалам, т. 2, под общей редакцией С. А. Алексеева-Погодина. М., Машгиз, 1959.
4. Быков В. Н., Захаров М. И. — ФММ, 1968, 26, 696—698.

СТРУКТУРА И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРОЙ И УГЛЕРОДОМ

А. И. Гриднев, И. П. Чабан, Г. А. Федорова,
В. В. Морозов

Известно, что присутствие серы и углерода в магнитных сплавах дезактивирует центры кристаллизации, способствуя тем самым образованию столбчатой кристаллической структуры в процессе направленного затвердевания. Известно также, что легирование магнитных сплавов серой и углеродом способствует повышению прочностных свойств литых постоянных магнитов.

Влияние вышеуказанных элементов на процессы кристаллизации и прочностные характеристики магнитных сплавов очень важно в производстве монокристаллических магнитов, так как в большинстве получаемых заготовок наблюдаются дефекты в виде «паразитных» кристаллов общей площадью от 1 до 20% площади сечения монокристалла, а наличие высоких температурных градиентов в процессе выращивания и термообработки приводит к образованию трещин и сколов на магнитах при их последующей механической обработке.

В настоящей статье приведены результаты исследований совместного влияния добавок серы и углерода на образование «паразитных» кристаллов, распределение и состав неметаллических включений и структуру сплава, содержащего 35 мас. % Co, 14,5 мас. % Ni, 7,3 мас. % Al, 4 мас. % Cu, 5 мас. % Ti, остальное — Fe

Приготовление исходного сплава производилось в среде инертного газа с предварительным вакуумом $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт.ст. Сера вводилась в сплав в виде сернистого железа, углерод — непосредственно в твердом виде. Исследовалось влияние 0,03, 0,1 и 0,2 мас. % S и 0,04, 0,05 и 0,06 мас. % C. Выращивание монокристаллов производилось с помощью специально разработанного устройства [1].

Для определения состава неметаллические включения выделялись электрохимическим методом в электролите, содержащем 50 мл/л HNO_3 и 35 г/л NaCl, при плотности тока 0,14 А/см² и продолжительности процесса 5 ч.

Полученный осадок неметаллических включений наносился с помощью папон-лака на тонкую стеклянную нить для рентгеновского фазового анализа. Съемка осуществлялась на установке УРС-60 в камере РКД при напряжении 30 кВ и токе 3 мА для железного анода. Экспозиция — 20—30 ч.

Макроструктура образца монокристалла, содержащего 0,03 мас. % S и 0,04 мас. % C, показанная на рис. 1, практически не отличается от структуры образцов монокристаллов, не содер-

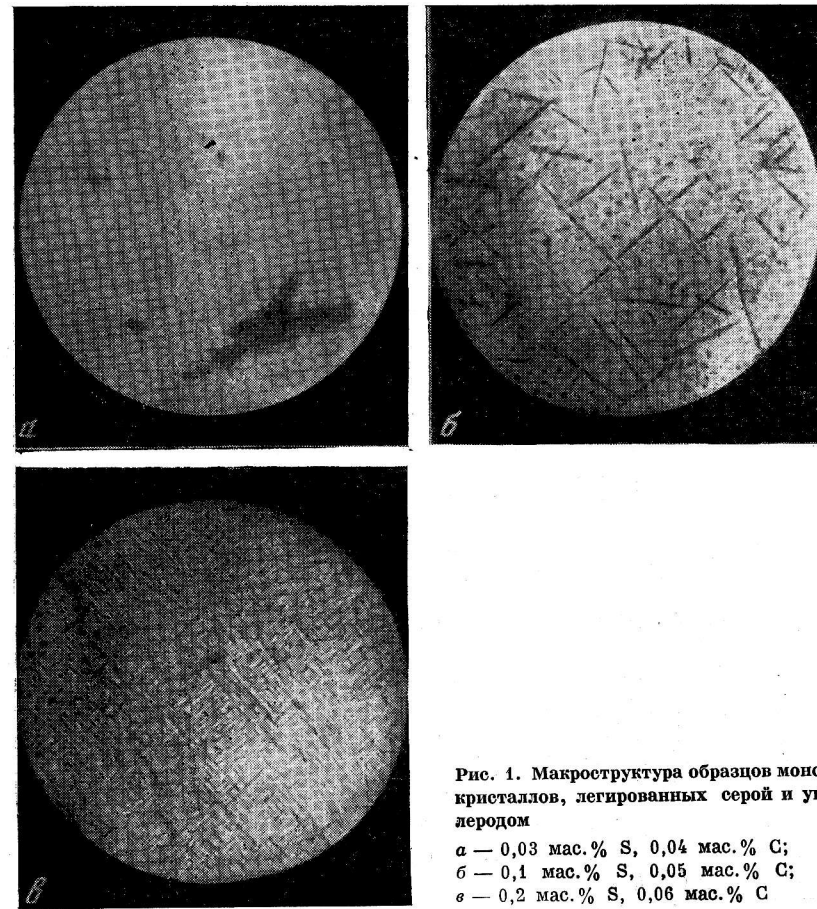


Рис. 1. Макроструктура образцов монокристаллов, легированных серой и углеродом

а — 0,03 мас. % S, 0,04 мас. % C;
б — 0,1 мас. % S, 0,05 мас. % C;
в — 0,2 мас. % S, 0,06 мас. % C

жащих серу и углерод. Часть образцов содержала отдельные «паразитные» кристаллы.

С увеличением содержания в сплаве углерода и серы макроструктура изменяется и приобретает вид, показанный на рис. 1 б и 1, в. Анализ образцов с такой структурой показал полное отсутствие «паразитных» кристаллов.

На рис. 2 показана боковая грань прямоугольных дендритов, покрытая стекловидными включениями желтоватого оттенка.

Рентгеноструктурный анализ показал, что стекловидные включения на боковых гранях прямоугольных дендритов представляют собой карбосульфиды титана $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$.

Отложение прослоек карбосульфидов титана между дендритами в процессе кристаллизации снижает прочность междендритных границ и приводит к появлению сколов при механической обработке монокристаллических магнитов.

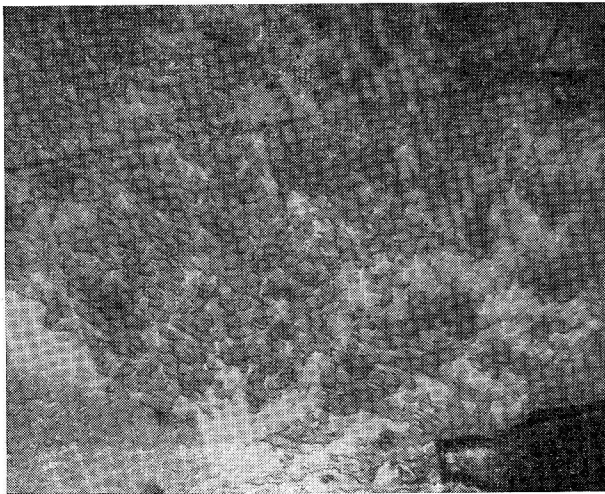


Рис. 2. Структура карбосульфидов титана на боковой грани дендритов

Проверка магнитных характеристик монокристаллов, выращенных из магнитного сплава, содержащего 0,1 мас.% S и 0,05 мас.% C, и термообработанных по стандартному режиму, показала, что наличие пластинчатой структуры в количествах, показанных на рис. 1, б, не оказывает значительного влияния на магнитные свойства сплава.

На образцах магнитов длиной 30 мм и диаметром 15 мм были получены магнитные свойства не хуже предусмотренных ГОСТ 17809—72 для марки сплава ЮНДК35Т5АА.

Таким образом, совместное легирование сплавов типа ЮНДК35Т5 серой и углеродом до 0,1 и 0,05% соответственно позволяет получать монокристаллические заготовки без «паразитных» кристаллов, что особенно важно при производстве магнитов с диаметральной направлением намагничивания.

Литература

1. Складов А. Е., Чабан И. П., Гринев А. И. и др. — В кн.: Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1973, с. 8.

ПАРАМЕТРЫ ОБЪЕМНОЙ САМОДИФФУЗИИ МОНО-И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ W и Mo

В. М. Катлинский, Ю. Г. Кузнецов

Гарантированное качество высокотемпературных устройств с использованием металлических вольфрама и молибдена должно опираться на объективные данные по самодиффузии. Однако в отдельных экспериментальных работах приводятся слишком большие значения частотного множителя порядка $40 \text{ см}^2/\text{с}$.

С целью выбора оптимальных параметров самодиффузии авторами проведена математическая обработка данных, полученных различными исследователями (см. таблицу).

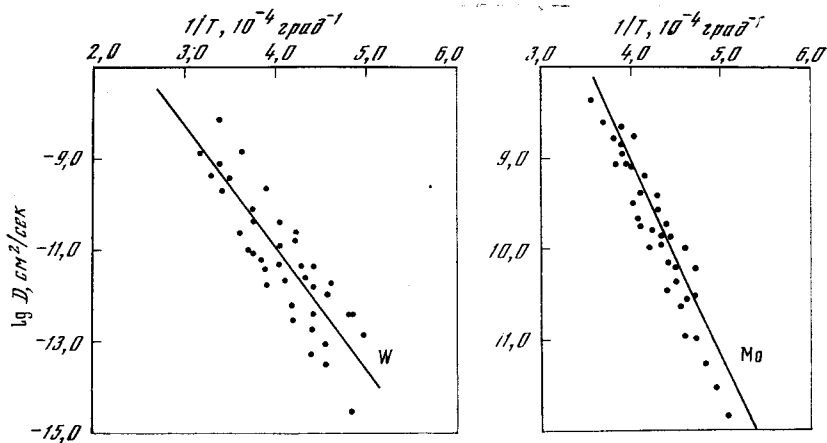
Сущность обработки экспериментальных результатов с применением математической статистики состоит в следующем. Все опытные точки на графике в координатах $\lg D - 1/T$ могут быть описаны набором зависимостей.

$$\lg D = \lg D_{0i} - 0,434 Q_i/RT. \quad (1)$$

Здесь D — коэффициент самодиффузии при абсолютной температуре T ; R — универсальная газовая постоянная; D_{0i} и Q_i —

Параметры температурных зависимостей коэффициентов объемной самодиффузии вольфрама и молибдена

Интервал температур, °C	D_{0i} , $\text{см}^2/\text{с}$	$\lg D_{0i}$	Q_i , ккал/г-атом	Литература
Вольфрам				
1800—2200	0,76	—0,41919	116,4	[1]
2000—2430	0,58	—0,23657	131,8	[2]
2000—2700	0,54	—0,26761	120,5	[3]
1935—2500	$8,2 \cdot 10^{-2}$	—1,08619	120,7	[2]
1800—2400	1,88	0,27416	140,3	[4]
2000—2800	11	1,04139	140,0	[5]
1900—2700	40	1,60206	133,0	[6]
2000—2430	25,12	1,40002	151,0	[7]
1748—2074	$1,80 \cdot 10^{-3}$	—2,74473	93,1	[8]
2666—3228	42,8	1,63144	153,1	[9]
Молибден				
1850—2300	0,5	—0,30103	96,9	[10]
1900—2080	0,38	—0,42022	100,8	[11]
2155—2540	1,8	0,25527	110,0	[12]
1700—1920	2,77	0,44248	111,0	[13]
1800—2175	4	0,60206	115,0	[14]
1850—2345	0,1	—1,00000	92,2	[10]



Температурная зависимость коэффициентов объемной самодиффузии вольфрама и молибдена

частотный множитель и энергия активации соответственно для уравнения с номером i .

Некоторая «средняя» прямая Аррениуса, построенная методом наименьших квадратов для системы из n уравнений вида (1), будет характеризоваться параметрами

$$\overline{\lg D_0} = \sum_1^n \lg D_{0i}/n; \overline{Q} = \sum_1^n Q_i/n.$$

После определения средних значений частотного множителя $\overline{D_0}$ и энергии активации \overline{Q} вычисляют их средние квадратические отклонения $\sigma_{\overline{D_0}}$ и $\sigma_{\overline{Q}}$. Величины D_{0i} и Q_i , выходящие за соответствующие доверительные интервалы $\pm 3\sigma_0$, отбрасываются. Затем расчет проводится вновь.

Расчитаны объективные характеристики самодиффузии W для интервала температур 1700—3377° C:

$$\overline{D_0} = 0,620 \pm 0,064 \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\overline{Q} = 122,9 \pm 4,6 \text{ ккал/г-атом.}$$

Здесь и в дальнейшем знаками « \pm » указаны средние квадратические отклонения параметров $\overline{D_0}$ и \overline{Q} .

В доверительные интервалы $\pm 3\sigma_0$ входят результаты работ [1—3]. При $p = 0,95$ доверительные интервалы индивидуальных значений параметров самодиффузии W следующие:

$$D_0 = 0,620 \pm 0,222 \text{ см}^2/\text{с};$$

$$Q = 122,9 \pm 15,95 \text{ ккал/г-атом.}$$

Аналогично получены объективные характеристики самодиффузии Mo для интервала температур 1700—2617° C:

$$\overline{D_0} = 0,436 \pm 0,060 \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\overline{Q} = 98,85 \pm 1,95 \text{ ккал/г-атом.}$$

В доверительные интервалы $\pm 3\sigma_0$ входят результаты работ [10, 11]. Доверительные интервалы при $p = 0,95$ индивидуальных значений параметров самодиффузии Mo составили:

$$D_0 = 0,436 \pm 0,169 \text{ см}^2/\text{с};$$

$$Q = 98,85 \pm 5,52 \text{ ккал/г-атом.}$$

Температурные зависимости коэффициентов объемной самодиффузии W и Mo с параметрами $\overline{D_0}$ и \overline{Q} представлены на рисунке.

Полученные в настоящей работе характеристики самодиффузии вольфрама и молибдена могут служить в качестве справочных данных как для поли-, так и для монокристаллического материала чистотой до 99,99%.

Значение частотного множителя, равное 0,62 см²/с, позволяет заключить, что самодиффузия в вольфраме осуществляется общепринятым вакансионным механизмом.

Экспериментальные данные по самодиффузии в монокристаллических вольфраме и молибдене находятся приблизительно на порядок ниже объективных прямых Аррениуса, однако они входят в доверительный интервал индивидуальных значений параметров самодиффузии.

Литература

1. Федоров Г. Б., Жомов Ф. И., Смирнов Е. А. — В кн.: *Металлургия и металлосодержащие чистые металлы*. М., Атомиздат, 1969, с. 145.
2. Королев А. А., Павлинов Л. В., Гаврилюк М. И. — ФММ, 1972, 33, в. 2, с. 295.
3. Danneberg W. — Metall. Z. Techn., Industrie und Handel, 1961, 15, N 10, 977.
4. Pawel R. E., Lundy T. S. — Acta metallurgica, 1969, 17, N 8, p. 979.
5. Van Liempt J. A. — Rec. trav. Chim., 1945, 64, 239.
6. Борисов Е. В., Грузин П. Л., Земский С. В. — В кн.: *Проблемы металлосодержащих металлов*. М., Металлургия, 1964, с. 321.
7. Лариков Л. Н., Черная Л. Ф., Яценко Т. К. — В кн.: *Свойства и применение жаропрочных сплавов*. М., «Наука», 1966, с. 28.
8. Neumann G. M., Hirschwald W. — Z. Naturforsch. 1966, 21 A, N 6, 812.
9. Andelin R. L., Knight J. D., Kahn M. — Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1965, 233, N 1, 19.1
10. Askill J., Tomlin D. H. — Philos. Mag., 1963, 8, N 90, 997.
11. Danneberg W., Krautz E. — Z. Naturforsch., 1961, 16A, N 9, 854.
12. Павлинов Л. В., Быков В. Н. — ФММ, 1964, 18, в. 3, с. 459.
13. Бронфин М. Б., Бокштейн С. З., Жужовицкий А. А. — Заводская лаборатория, 1960, 26, № 7, с. 828.
14. Борисов Е. В., Грузин П. Л., Павлинов Л. В. и др. — *Металлургия и металлосодержащие чистые металлы*, 1959, в. 1, с. 213.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

А. Я. Шиняев, Н. И. Копалейшвили

Изменение механических свойств тугоплавких металлов имеет сложную зависимость от температуры. Имеющиеся в литературе данные по испытанию прочности (σ_b) моно- и поликристаллических образцов показывают наличие резких или пологих спадов значений σ_b , в частности в интервале температур 0,3—0,4; 0,5—0,55 и 0,7 $T_{пл}$ для ниобия, молибдена, тантала и вольфрама [1]. Эти спады свидетельствуют об изменении механизма пластической деформации. Резкое изменение прочности в области температур 0,3—0,4 $T_{пл}$ нельзя объяснить рекристаллизационными явлениями. Изучение температурной зависимости внутреннего трения показало наличие зернограничного пика в этой области температур. На этом основании был сделан вывод, что появление спадов σ_b при таких температурах обусловлено термически активируемыми процессами перемещения дислокаций [1]. Так как термически активируемые процессы непосредственным образом связаны с диффузионными явлениями, были рассчитаны значения коэффициентов объемной $D_{об}$ и межкристаллитной диффузии $D_{гр}$ для области температур, в которой отмечается наибольший спад на кривых прочности:

	$T, ^\circ C$	$T/T_{пл}$		$T, ^\circ C$	$T/T_{пл}$
Nb	860	0,35	Ta	900	0,3
Mo	1040	0,4	W	1360	0,4

Для всех этих металлов $D_{об} = 10^{-17}$ см²/с, $D_{гр} = 10^{-12}$ см²/с. Видно, что значения $D_{об}$ и $D_{гр}$ имеют в областях первого спада близкие значения для всех металлов, несмотря на значительное различие абсолютных значений температур. Так как диффузионные процессы заметны только начиная с величины порядка 10^{-13} см²/с, то можно сделать вывод, что ответственным за первый излом является развитие граничной диффузии в металлах.

При дальнейшем повышении температуры до 0,48—0,50 $T_{пл}$ отмечается более плавное снижение прочности тугоплавких металлов.

Для рассматриваемых тугоплавких металлов относительные температуры, при которых величина D характеризует начало развития процесса объемной диффузии ($D \approx 10^{-13}$ см²/с), следующие:

	$T, ^\circ C$	$T/T_{пл}$		$T, ^\circ C$	$T/T_{пл}$
Nb	1350	0,55	Ta	1550	0,53
Mo	1380	0,53	W	1850	0,54

Развитие процессов самодиффузии начинается при относительных температурах 0,53—0,55 $T_{пл}$, что несколько выше от-

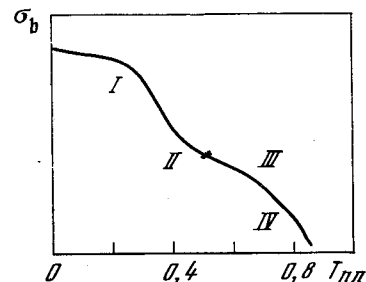


Рис. 1. Обобщенная кривая температурной зависимости прочности тугоплавких металлов

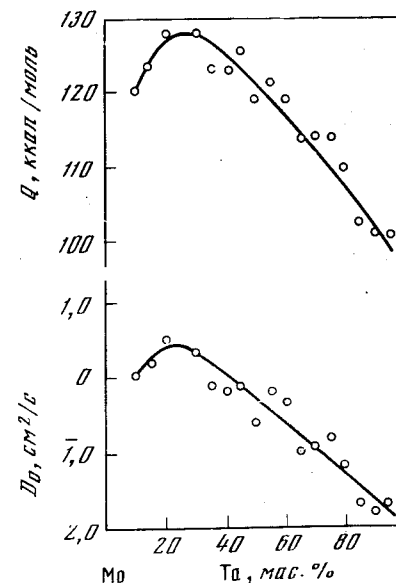


Рис. 2. Энергия активации взаимной диффузии (Q) и предэкспоненциального множителя (D_0) в сплавах системы Mo—Ta

носительной температуры образования экспериментально определяемого спада прочности. Но если учесть, что вследствие пластической деформации во время испытания возможно ускорение процесса диффузии до порядка величины и что это соответствует изменению температуры на 150—200° С (снижение $T/T_{пл}$ до 0,45—0,48, а D до 10^{-14} см²/с), то можно сделать вывод о диффузионной природе спада прочности. Этот вывод подтверждается расчетом значений D для следующего спада, относящегося к области относительных температур $\sim 0,7 T_{пл}$. Для этого значения $T/T_{пл}$ было получено для всех металлов $D \approx 10^{-11}$ см²/с, что, согласно исследованиям жаропрочных свойств сплавов, является началом интенсивного разупрочнения материала [2].

В работе [3] на основе анализа литературных данных сделан вывод, что при относительной температуре 0,8 $T_{пл}$ происходит изменение механизма диффузии в тугоплавких металлах. Это также должно отразиться на изменении прочностных и других свойств в зависимости от температуры. Результаты анализа данных температурной зависимости прочности тугоплавких металлов с точки зрения процессов диффузии обобщены на рис. 1. Здесь отмечены четыре излома, которые обнаруживаются экспериментально и характеризуют развитие межкристаллитной диффузии (точка I), объемной диффузии (точка II), начало интенсивного разупрочнения, когда скорость диффузии становится существенной (точки III и IV), характеризующая изменение механизма диффузии. Нет сомнения, что эти точки должны быть определяющими и для других свойств металлов. В частности, удлинение (сужение) становится заметным, когда начинают развиваться процессы диф-

фузии (межкристаллитная диффузия) и достигают максимума при развитии объемной диффузии.

Этот вывод находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Так, например, для вольфрама в работе [1] были экспериментально установлены спады значений σ_v при 1250—1350, 1700, 2400 и 2700° С, которые согласуются с отмеченными выше характерными точками для температурной зависимости вольфрама. К сожалению, не все изломы обнаруживаются в каждой серии опытов, для некоторых из них требуются более чувствительные методы испытаний. Более четко обнаруживается экспериментально спад при $T/T_{пл} \approx 0,35-0,40$, обусловленный развитием межкристаллитной диффузии. Определенно проявляется спад в области температур $T/T_{пл} \approx 0,5$ (точка II), а по высокотемпературным спадам (точки III и IV) пока мало данных.

Можно ожидать, что отмеченные выше особенности изменения механических свойств тугоплавких металлов с повышением температуры будут иметь место и для сплавов. Для их анализа необходимо иметь надежные данные по диффузии в сплавах тугоплавких металлов. В связи с этим нами было проведено изучение в интервале 2000—2380° С взаимной диффузии между монокристаллическими образцами ниобия и тантала, а также молибдена и тантала. Отжиг проводился в специальном прижимном устройстве. Значения D рассчитывались методом Мотано по данным распределения компонентов в диффузионной зоне, полученным методом рентгено-спектрального микроанализа.

Результаты расчета характеристик диффузии показали, что в системе Nb — Ta имеет место близкая к линейной зависимость характеристик диффузии от состава [4], тогда как в системе Mo — Ta наблюдается образование минимума значений D и максимума энергии активации диффузии в области 40—50 мас. % Ta (рис. 2) [5].

Результаты расчета относительных температур в сплавах для значений $D_{об}$, при которых были отмечены характерные спады прочности в металлах, показывают следующее.

	$T_{пл}$	$T/T_{пл}$
Nb + 25 мас. % Ta	2530	0,59* 0,77**
Nb + 50 мас. % Ta	2660	0,58* 0,7**
Nb + 75 мас. % Ta	2840	0,57* 0,75**
Mo + 25 мас. % Ta	2680	0,75* 0,91**
Mo + 50 мас. % Ta	2780	0,7* 0,89**
Mo + 75 мас. % Ta	2850	0,65* 0,85**

* $D_{об} = 10^{-14}$ см²/с

** $D_{об} = 10^{-11}$ см²/с

В близких к идеальным твердым растворам сплавах Nb—Ta изменение прочности от $T/T_{пл}$ имеет такую же зависимость, как и для чистых металлов. Однако при более значительном отклонении от идеальности (система Mo — Ta) образование спадов прочно-

сти, обусловленных развитием процессов объемной диффузии, существенно сдвигается в область более высоких значений относительных температур. Эта закономерность должна обнаружиться при достаточно тщательных исследованиях температурной зависимости прочности.

Литература

1. Писаренко Г. С. и др. Прочность тугоплавких металлов. М., «Металлургия», 1970.
2. Шиняев А. Я. Диффузионные процессы в сплавах. М., «Наука», 1975.
3. Neumann G. M. Diffusion process, N. Y., 1971, p. 329.
4. Шиняев А. Я. — ФММ, 1971, 38, № 1, с. 222.
5. Шиняев А. Я., Копалейшвили Н. И. — Труды Грузинск. политехн. ин-та, 1973, с. 113.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ

Ag, Pd, Rh и Ir

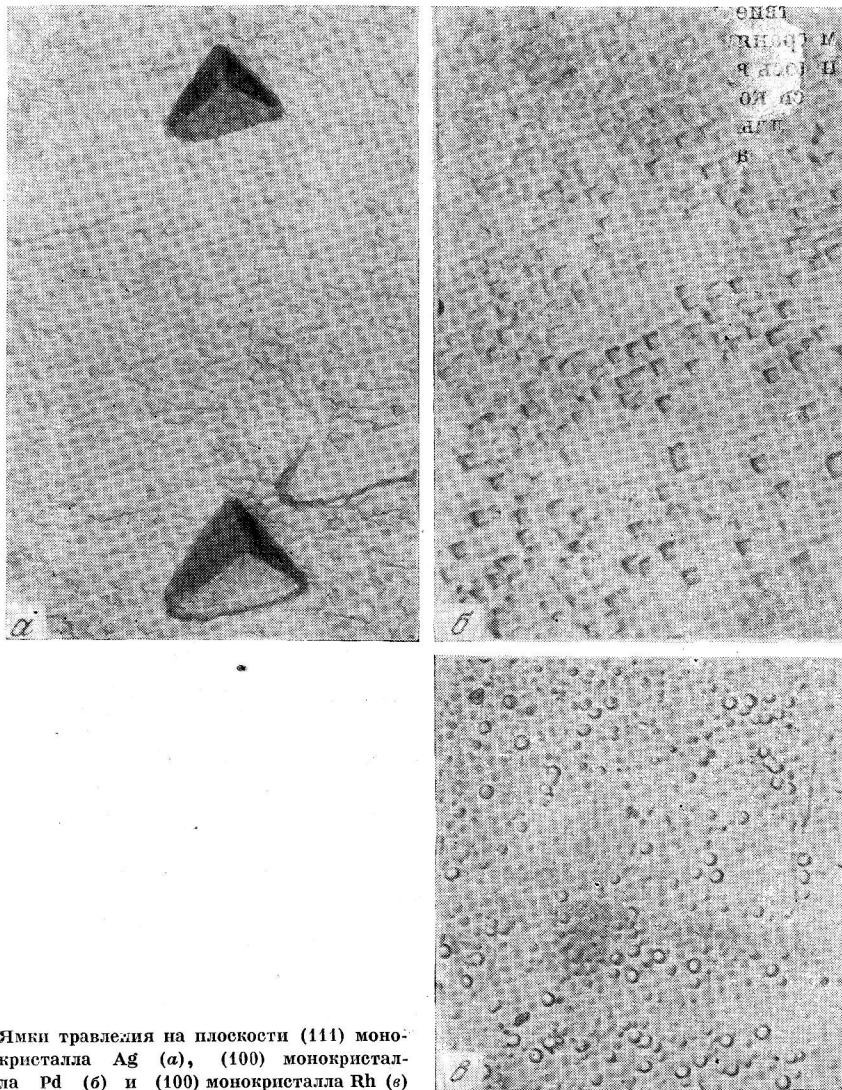
Е. М. Савицкий, Н. Л. Кореновский, Н. Б. Горина,
В. П. Полякова

Настоящая работа является частью проводимых в лаборатории редких и тугоплавких металлов систематических исследований по получению и исследованию структуры и свойств монокристаллов благородных металлов и сплавов. Целью работы ставилось получение монокристаллов благородных металлов, обладающих ГЦК решеткой: серебра, палладия, родия и иридия.

Выбор метода выращивания и величина полученных монокристаллов определялись следующими физико-химическими параметрами [1, 2]:

	Ag	Pd	Rh	Ir
$T_{пл}$, °С	961	1 552	1 966	2 450
$T_{к}$, °С	1 963	3 980	4 500	5 300
Ω , Дж/моль	11 304,36	16 747,2	21 771,36	26 376,84
Упругость пара, Н/м ²	$3,42 \cdot 10^{-1}$	1,33	$6,33 \cdot 10^{-1}$	1,47
ρ , г/см ³	10,49	12,16	12,45	22,41
σ , Дж/м	0,930	1,600	2,050	2,400

Анализ физико-химических констант металлов позволил выбрать для получения монокристаллов серебра и палладия метод Чохральского. При выращивании монокристаллов серебра применялся тигель из графита, а для палладия — из окиси алюминия. Монокристаллы тугоплавких металлов родия и иридия по-



Ямки травления на плоскости (111) монокристалла Ag (а), (100) монокристалла Pd (б) и (100) монокристалла Rh (в)

лучены методом зонной плавки с электронно-лучевым нагревом. Режимы получения монокристаллов приведены ниже.

	Ag	Pd	Rh	Ir
Скорость роста, мм/мин	0,4	1,2	1,8	1,8
Скорость вращения затравки, об/мин	12	12	—	—
Число проходов	1	1	3	3

Монокристалльность оценивалась визуально по полосам травления, проявляющимся на поверхности в процессе травления,

вследствие различной скорости растворения кристалла по разным направлениям. Химическое травление монокристаллов серебра проводилось в растворе перекиси водорода с аммиаком, а палладия — в смеси концентрированных соляной и плавиковых кислот. Монокристаллы родия и иридия травились электрохимически в насыщенном растворе поваренной соли с соляной кислотой [3]. Ориентировка кристаллографических плоскостей определялась рентгеновским методом обратной съемки по Лауэ. Образцы для исследования структуры были получены из монокристаллов электроэрозионной резкой с последующей механической и электролитической полировкой.

Для выявления дислокационной структуры серебра использовался реактив, предложенный в работе [4]. Плотность дислокаций роста на грани (111), оцененная по ямкам травления, составляла $5-9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$. Форма ямок травления на грани (111) имела вид треугольников (см. рисунок), что характерно для металлов кубической структуры. Полученные данные о плотности ямок травления монокристаллов серебра ($5-9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$) ниже плотности ямок травления ($4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) на монокристаллах, выращенных аналогичным методом с максимальной скоростью вытягивания из расплава 0,7 мм/мин [4]. Разработанный авторами реактив на основе хлорной кислоты позволил выявить ямки травления на грани (111) и (100) Pd. Средняя плотность дислокаций роста, оцененная по ямкам травления, составила $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Тонкая структура родия и иридия выявлена методом электрохимического травления в реактивах, предложенных в работе [3]. Плотность дислокаций роста, оцененная по ямкам травления, для родия и иридия составляет $5-6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Литература

1. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства элементов. Справочник. Киев. «Наукова думка», 1965.
2. Рывкин Е. И. Платиновые металлы и сплавы в производстве стеклянного волокна. М., «Химия», 1974.
3. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. В. и др. Металловедение платиновых металлов. М., «Металлургия», 1975.
4. С. С. Chen, A. A. Hendrickson. — J. Appl. Phys., 1971, 42, N 6, 2208.

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ W

Ю. С. Беломытцев, Е. М. Савицкий, Л. Н. Саратовский,
В. Г. Мещеряков

Для исследования возможности повышения жаропрочности монокристаллического вольфрама использовались легирующий элемент внедрения — углерод и элементы замещения — ниобий и молибден [1].

Монокристаллические сплавы получали путем зонной плавки без затравки. Скорость движения жидкой зоны составляла 2 мм/мин, число проходов — 2, вакуум не хуже $1 \cdot 10^{-4}$ Тор. В качестве заготовок применяли прутки диаметром 10 мм из сплавов типа W — 0,05 Nb и W — 2,5 Mo вакуумной дуговой плавки.

Плавки проводились при напряжении на катоде 90—105 В, аноде 7,2—8 кВ; токе на катоде 5,2—5,8 А, аноде 450—460 мА.

После плавки на поверхности монокристаллических прутков не было обнаружено смены ориентировок, отдельных зерен. Контроль монокристаллическости проводили металлографическим методом, а также путем макротравления. Кристаллографическую ориентировку определяли методом обратной съемки по Лауэ. Сплавы с добавками ниобий — углерод имели осевую ориентировку [100], с добавками молибден — углерод — [110]. Угол отклонения от оси не превышал 10° .

Результаты химического анализа (мас. %) полученных монокристаллических сплавов представлены ниже.

	C _p	Mo _p	Nb _p	C	Mo	Nb
W — Nb — C	0,1	0,04	0,05	0,017	0,004	0,008
W — Mo — C	0,01	2,5	0,05	0,016	0,020	0,003

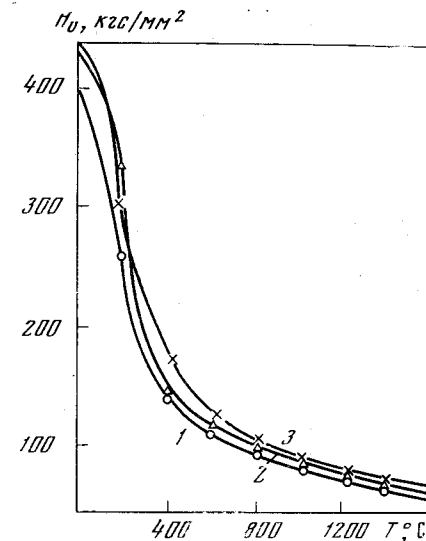
При таком методе получения сплавов происходит значительное выгорание легирующих элементов, что объясняется большой разностью температур плавления этих элементов и вольфрама.

Из полученных монокристаллических прутков изготавливали образцы для исследования структуры, механических свойств на разрыв и измерения горячей твердости. Для снятия наклепанного слоя образцы электрополировались в 10%-ном растворе КОН. Толщина снятого слоя составляла 0,1 мм. Металлографические образцы после электролитической полировки подвергались электролитическому травлению в 2%-ном растворе КОН. Изучение сплавов на микроскопе МИМ-8 не выявило различия в структуре сплавов и нелегированного монокристаллического вольфрама.

Зависимость горячей твердости монокристаллических сплавов вольфрама от температуры

- 1 — нелегированный W;
- 2 — сплав W—Nb—C;
- 3 — сплав W—Mo—C

Механические свойства сплавов измерялись на пятикратных цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 3 мм при 20 и 1800° С на машине ПРВ-302 при скорости движения захвата 2 мм/мин в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-4}$ Тор. Для сравнения приведены механические свойства чистых монокристаллов вольфрама.



	T _{исп.} , °C	σ _{п.} , кгс/мм²	σ _{0,2} , кгс/мм²	δ, %	ψ, %
W [100]	20	98,5	54,5	9,0	30,5
	1800	3,7	1,7	125,0	100
W [110]	20	95,5	71,0	13,4	100
	1800	3,9	1,8	123,7	100
W — Nb — C [100]	20	109,0	69,0	6,0	14,0
	1800	3,3	1,3	70,0	100
W — Mo — C [110]	20	96,6	68,6	22,0	100
	1800	3,3	1,3	70,0	100

Характерным является упрочняющее влияние добавок ниобий — углерод и молибден — углерод при комнатной температуре. При температуре 1800° С это влияние оказалось незначительным. Следует отметить, что растяжение сплавов при 1800° С происходило равномерно по всей длине образца.

Горячая твердость сплавов изучалась в интервале 20—1600° С в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ Тор. Температура контролировалась микротермометром вблизи места внедрения индентора. Нагрев осуществлялся ступенчато путем повышения температуры на 200° С и выдержкой 15 мин.

Измерение твердости производилось вдавливанием сапфировой пирамиды при нагрузке на индентор 50 г. Результаты измерений приведены на рисунке.

В результате легирования происходит упрочнение монокристаллического вольфрама во всем интервале температур. Наибольшую твердость при высоких температурах показал сплав W — Mo — C.

Литература

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

СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В СПЛАВАХ ВОЛЬФРАМА С РЕНИЕМ

В. В. Шишков, Г. И. Александрова, А. И. Кладов,
Е. А. Юдин

Известно аномальное изменение прочностных характеристик вольфрама при его легировании рением. Существует несколько гипотез, объясняющих механизм пластифицирующего воздействия рения на вольфрам [1]. Основной причиной «рениевого эффекта» считают повышение растворимости углерода в решетке вольфрама при замещении его атомов атомами рения [2, 3]. Иногда отдается предпочтение изменению электронного строения вольфрама при растворении в нем рения. Хотя в [2] показано, что снижение температуры перехода металлов в хрупкое состояние и повышение их пластичности связано со снижением содержания примесей, что в свою очередь изменяет электронное строение атомов, однако в [3] этому вопросу не уделяется внимания. В значительной степени это объясняется недостаточной чувствительностью методов анализа, используемых для определения содержания углерода и кислорода в металлах.

В настоящее время наиболее чувствительным методом определения углерода и кислорода в вольфраме является метод активации ионами ^3He , который позволяет определять содержание этих элементов до 10^{-7} мас. % [4]. Применение этого метода для изучения очистки вольфрама в процессе электронной бестигельной зонной плавки [5] позволило установить определенную связь условий плавки с концентрацией примесей внедрения. Результаты [5] показывают, что действительное содержание кислорода и углерода в вольфраме не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ мас. % после его плавки в вакууме.

В настоящей работе с применением метода активации ионами ^3He [5] проведено исследование содержания кислорода и углерода в вольфраме при легировании его рением. Было выплавлено три серии сплавов с содержанием 0,5; 1; 2; 5; 10; 15; 28 мас. % Re. Плавку сплавов вели при давлении $1-5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., время выдержки металла в расплаве 5 мин.

Полученные результаты показали, что концентрация углерода не зависит от состава сплава и изменяется в пределах $1-5 \cdot 10^{-5}$ мас. %, что хорошо согласуется с данными работ [4, 5]. Изменение содержания кислорода в сплавах в зависимости от состава приведено на рисунке. Как видно, при введении Re в W содержание кислорода вначале уменьшается, а затем увеличивается. Минимум концентрации кислорода наблюдается при 2-5 мас. % Re. При этих концентрациях Re содержание кислорода примерно на порядок ниже, чем в чистом W, выплавленном по аналогичным режимам.

Установленный характер изменения концентрации кислорода в W в зависимости от содержания Re аналогичен изменению концентрации кислорода в Fe, Ni и Co при их раскислении Mn, Si, C и другими элементами с большим сродством к кислороду [6-8]. Термодинамика процессов раскисления металлов рассмотрена в работе [9], где показана возможность минимального содержания кислорода в металлах при определенной концентрации раскислителя. Провести расчет не представляется возможным из-за отсутствия необходимых термодинамических данных.

Для оценки возможности уменьшения содержания кислорода в вольфраме при легировании его рением рассчитаем энергию Гиббса для реакции восстановления монооксида вольфрама рением в газовой фазе:



Данные по теплосодержанию и энтропии компонентов реакции в газообразном состоянии приведены ниже:

	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	ΔS_{298}^0 , кал/моль·град
Re	$-186,1 \pm 2,0$	$45,13 \pm 0,01$
ReO	$-90,0$	$59,382$
W	$-203,4 \pm 1,5$	$41,551 \pm 0,002$
WO	$-101,6 \pm 10$	$56,597$

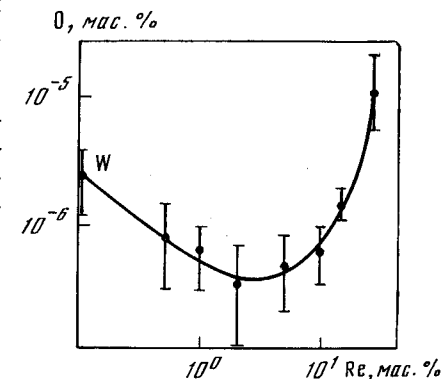
Расчет энергии Гиббса рассматриваемой реакции по этим данным показывает, что в широком интервале температур (298-4000 K) ее величина отличается от нуля в пределах точности исходных данных. Это говорит о том, что при стандартных условиях реакция проходить не будет.

Однако условия плавки сплавов вольфрама с рением отличаются от стандартных, так как давление паров вольфрама и рения значительно ниже атмосферы. В этом случае выражение для энергии Гиббса можно записать в виде

$$\Delta G = -RT \lg \frac{P_W P_{\text{ReO}}}{P_{\text{Re}} P_{\text{WO}}} \quad (1)$$

Так как давление паров вольфрама и рения задается составом сплава, и учитывая, что константа равновесия реакции $K = P_{\text{Re}}^0 / P_W^0$, уравнение (1) можно записать в виде

$$\Delta G = RT \lg \frac{P_{\text{Re}}}{P_W} - RT \lg K \quad (2)$$



Изменение концентрации кислорода в сплаве вольфрама с рением в зависимости от концентрации рения

По уравнению (2) можно вычислить состав сплава вольфрама с рением, когда реакция восстановления не идет. В этом случае $\Delta G = 0$ и $K = 1$. Обозначив концентрацию рения в сплаве через x получим

$$\frac{x P_{\text{Re}}^0}{(1-x) P_{\text{W}}^0} = 1, \quad (3)$$

где P_{Re}^0 и P_{W}^0 — давление паров чистых металлов в присутствии конденсированной фазы.

В результате расчета по уравнению (3) при температуре на 100° превышающей температуру плавления вольфрама получаем концентрацию Re в сплаве 20 мас.%. При этом содержании Re энергия Гиббса не изменяется от снижения давления W и Re в реальных условиях. Если же содержание Re больше 20 мас.%, то реакция смещается влево. При меньшем содержании Re реакция пойдет в сторону образования монооксида рения и раскисления вольфрама.

Таким образом, полученные расчетом результаты хорошо совпадают с экспериментальными данными и являются подтверждением возможности раскисления вольфрама рением.

Литература

1. Мальцев М. В. Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов. М., Металлургия, 1971.
2. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. М., «Наука», 1972.
3. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Кузьмищев В. А. — В кн.: Структура и свойства монокристаллов тугоплавких металлов. М., «Наука», 1973, с. 16.
4. Пикунов М. В., Карпов Ю. А., Шишков В. В. — Цветные металлы, 1975, № 8, с. 55.
5. Шишков В. В., Александрова Г. И., Пикунов М. В. и др. — ФиХОМ, 1975, № 4, с. 43.
6. Аверин В. В., Черкасов П. А., Самарин А. М. — Труды ИМЕТ АН СССР, 1962, в. 11, с. 36.
7. Аверин В. В., Черкасов П. А., Самарин А. М. — Труды ИМЕТ АН СССР, 1963, в. 4, с. 58.
8. Сой Цзя-лун, Поляков А. Ю., Самарин А. М. — Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, № 2, с. 17.
9. Аверин В. В., Самарин А. М. — Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1961, № 5, с. 3.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ РЕНИЯ И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, О. Х. Хамидов

Рений и его сплавы благодаря своим уникальным свойствам являются весьма перспективными материалами для ряда областей современной техники. Широкое применение нашли сплавы на основе переходных металлов IV—VI групп периодической системы, легированные рением [1, 2].

В данной работе приведены результаты исследования свойств наименее изученных сплавов Re, а именно сплавов на основе Re, легированных Mo и W. Свойства рения и сплавов на его основе исследовались как в монокристаллическом, так и в поликристаллическом состояниях. В ранее проведенных авторами исследованиях физико-химического взаимодействия Re с переходными металлами [2] было установлено, что максимальная растворимость в рении Mo и W равна 12,0 и 15 ат.% соответственно.

Рений и двойные его сплавы с 5, 10 и 15 ат.% Mo и W выплавлялись в электродуговой печи с нерасходуемым рениевым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного гелия при остаточном давлении 200 мм рт.ст., а их монокристаллы — электроннолучевой зонной рафинировкой со скоростью перемещения расплавленной зоны 3—4 мм/мин.

Ниже приведены результаты химического и газового анализа рения и некоторых сплавов на его основе по примесям внедрения (мас. %).

	Электродуговая плавка		
	O, мас. %	H, мас. %	C, мас. %
Re	0,005	0,0001	0,008
Re + 5 ат. % Mo*	0,004	0,0001	0,004
Re + 10 ат. % Mo**	0,006	0,0001	0,007
Re + 5 ат. % W	0,004	0,0002	0,010
Re + 10 ат. % W	0,006	0,0002	—

	Электроннолучевая плавка	
	O, мас. %	C, мас. %
Re	0,003	0,00005
Re + 5 ат. % Mo*	0,005	0,00010
Re + 5 ат. % W	0,005	0,00020

*2,6 мас. % Mo **5,4 мас. % Mo

Совершенство монокристаллов проверялось электрографлением, а ориентация определялась рентгеновским методом обратной съемки по Лауэ (рис. 1).

Для механических испытаний изготавливались микрообразцы диаметром 2—3 мм и длиной рабочей части 20 мм методом электро-

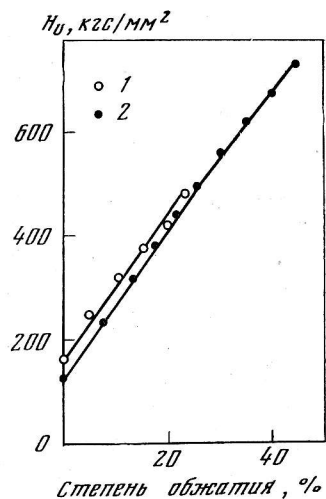
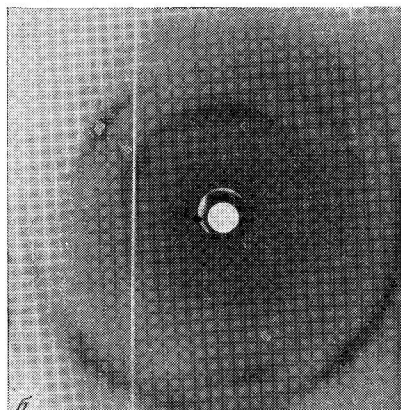
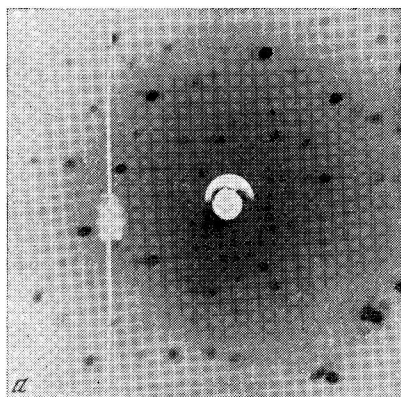


Рис. 1. Рентгенограммы, полученные с монокристалла рения до (а) и после (б) разрыва

Рис. 2. Влияние степени деформации на твердость рения электродуговой плавки (1) и электроннолучевой зонной рафинировки (2)

литической полировки, не вызывающей нарушений монокристаллической структуры исходного монокристалла. Микрообразцы перед испытанием на растяжение на прессе Гагарина (шкала 1, скорость хода 0,5 мм/мин, температура комнатная) отжигались при 1800° С в течение 1 ч в вакууме 10⁻⁵ мм рт.ст. Определение максимально допустимой степени обжатия при комнатной температуре и исследование наклепываемости рения и сплавов на его основе, отожженных при 1500° С в течение 30 мин в вакууме 10⁻⁵ мм рт.ст., проводились на вертикальном копре.

Данные по механическим характеристикам приведены ниже (рис. 2).

Сравнивая механические свойства рения и сплавов на его основе в монокристаллическом и поликристаллическом состояниях, видно, что их пластичность резко различается. Так, удлинение рения электродуговой плавки равно 25%, а монокристалла рения превышает 100%. Как видно, Re можно сравнить с такими высокопластичными металлами, как Zn, Sn и другие, относительное уд-

	Электродуговая плавка		Электроннолучевая плавка		
	H _v , кгс/мм ²	σ, кгс/мм ²	δ, %	σ, кгс/мм ²	δ, %
Re	160	70	25	50	> 100
Re + 5 ат. % Mo	250	85	12	65	80
Re + 10 ат. % Mo	350	75	2,5	85	60
Re + 15 ат. % Mo	550	37	0,5	70	40
Re + 5 ат. % W	230	102	20	78	100
Re + 10 ат. % W	325	102	8,5	85	60
Re + 15 ат. % W	485	50	1,5	15	5

линение которых превышает сто и более процентов [3]. Характеристики прочности и твердости монокристаллического рения несколько ниже, чем у поликристаллического.

Переходя к анализу свойств монокристаллов сплавов в пределах твердого раствора, следует сказать, что при легировании рения Mo и W прочность монокристалла рения повышается с 50 до 85 кгс/мм² при 10 ат. % Mo и W при удлинении порядка 60. Увеличение содержания Mo и W до 15 ат. % приводит к появлению значительного количества второй хрупкой χ-фазы, что вызывает резкое снижение прочности и повышение твердости этих сплавов (см. выше).

Влияние степени деформации на твердость рения

Степень обжатия, %	H _v , кгс/мм ²	Степень обжатия, %	H _v , кгс/мм ²
		Электродуговая плавка	Электроннолучевая плавка
0	160	0	130
5	250	7	235
10	325	13	320
15	385	17	385
20	435	21	460
25	480	25	500
—	—	30	560
—	—	35	620
—	—	40	685
—	—	45	750

Одной из особенностей рения среди тугоплавких и редких металлов является его чувствительность к высокому упрочнению при пластической деформации [1]. Сравнение наклепываемости и степени деформируемости поликристаллического и монокристаллического рения и сплавов на его основе с молибденом и вольфрамом проводилось методом сжатия при комнатной температуре. Максимально допустимая степень деформации поликристаллического рения электродуговой плавки 20—25%. Монокристаллического рения электродуговой плавки 20—25%. Монокристаллического рения электродуговой плавки 20—25%. Монокристаллического рения электродуговой плавки 20—25%.

ский рений электроннолучевой зонной плавки допускает вдвое большую степень обжатия без появления трещин, равную 40—45%. При этом наблюдается резкое упрочнение рения. Так, твердость монокристалла рения возрастает в 5—6 раз (с 130 до 750 кгс/мм²) при степени обжатия 45% (см. таблицу). Такую характерную особенность упрочняемости имеют и монокристаллы сплавов рения с молибденом и вольфрамом в области твердого раствора.

Результаты исследований позволили разработать методику получения ленты и фольги из рения и его сплавов с молибденом и вольфрамом.

Литература

1. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. Б. Сплавы рения. М., «Наука», 1965.
2. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Хамидов О. Х. — Изв. АН СССР, Металлы, 1969, № 4, с. 200; Изв. АН Тадж.ССР, отд. физ.-матем. и геол.-хим. наук, 1968, № 4 (30), 41.
3. Савицкий Е. М. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НИОБИЯ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ

Е. Н. Шефтель, В. К. Григорович

Наиболее перспективным способом повышения жаропрочности однофазных сплавов ниобия в настоящее время считают дисперсионное упрочнение тугоплавкими окислами, нитридами и карбидами. Максимальные значения характеристик термодинамической прочности, температур плавления, а также наличие так называемой технологической совместимости, предопределяют выбор окислов, нитридов и карбидов переходных металлов IV A группы — Zr и Hf, образующихся при одновременном легировании Nb и его однофазных сплавов с этими металлами и одним из элементов внедрения. Проведенные исследования механических свойств Nb, легированного Zr или Hf и одним из элементов внедрения, показали [1, 2], что эффект упрочнения этими фазами в значительной степени определяется количеством фазы, образующейся в сплаве, и меняется в зависимости от рабочей температуры.

Так, оксидное упрочнение эффективно при содержании образующейся в сплаве фазы ZrO₂ или HfO₂ не более 1,5—2 мол.%, при этом эффект упрочнения сохраняется до температур 1100—1150°С (рис. 1). Нитридное упрочнение может эффективно использоваться вплоть до 1200°С и при соответствующем количестве фазы в сплаве обеспечивает более значительное упрочнение, чем

окислы. Сплавы, содержащие до 3 мол.% карбидной фазы в расчете на ZrC или HfC, при температурах ниже 1200°С несколько уступают по прочности сплавам, упрочненным оптимальным количеством окислов или нитридов.

Вместе с тем карбидсодержащие сплавы значительно лучше сохраняют высокую прочность при повышении рабочей температуры. Повышение температуры испытания карбидсодержащих сплавов от комнатной до 1200°С приводит к снижению предела прочности всего на 20—40%, что вдвое меньше, чем для сплавов ниобия, упрочненных дисперсной нитридной или оксидной фазой. Таким образом, увеличение содержания карбидной фазы в сплаве, обеспечивающее рост значения прочности при комнатных и низких температурах (рис. 2), способствует сохранению высоких значений прочности при температурах 1200°С и выше. Однако показано, что увеличение содержания карбидной фазы в сплаве сверх 3 мол.% снижает пластичность сплавов.

Ниже представлены результаты исследования структуры и свойств сплавов Nb—Zr(Hf)—С и Nb—Mo—Zr(Hf)—С в интервале составов по углероду от примесного до эвтектического в псевдобинарной системе Nb—MoC. Все полученные сплавы являются гетерофазными с выделениями карбидов, количество, состав и морфология которых определяются содержанием в сплаве углерода и переходного металла IV группы. Формирующаяся в сплавах изученных составов структура меняется от видманштеттовой для малых содержаний углерода до характерной эвтектической для высоких содержаний углерода.

Изменение пластичности с ростом содержания углерода и объема карбидной фазы позволяет провести условное разделение всех рассмотренных сплавов на три группы: 1) сплавы, содержащие до 3 мол.% карбидной фазы в расчете на ZrC или HfC, деформируемые обычными методами деформации (ковка, прокатка, вакуумная прокатка, прессование) и при обычных температурах деформации промышленных ниобиевых сплавов (1200—1400°С); 2) сплавы, содержащие от 3 до 7 мол.% карбидной фазы, характеризующиеся неблагоприятной, с точки зрения пластичности, структурой в литом состоянии. Выделения сложнлегированного карбида (Nb, Me IV группы) распределены в них в виде крупных неправильной формы частиц и колоний эвтектического типа, прилегающих к границам зерен, а также в виде дисперсных частиц — по телу зерна. Это сплавы, которые удается продеформировать только методом гидроэкструзии; 3) недеформируемые сплавы с более высоким содержанием карбидной фазы. Эту группу сплавов можно рассматривать как литейные сплавы.

Прочность исследованных сплавов после гидроэкструзии с противодавлением 15—17 бар определяется совместным действием растворного, деформационного и дисперсионного упрочнения. Растворное упрочнение зависит от степени легированности твердого раствора на основе ниобия переходными металлами, в частности

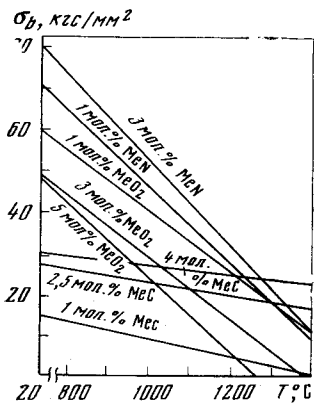


Рис. 1. Влияние добавок дисперсной тугоплавкой фазы на прочность ниобия при разных температурах

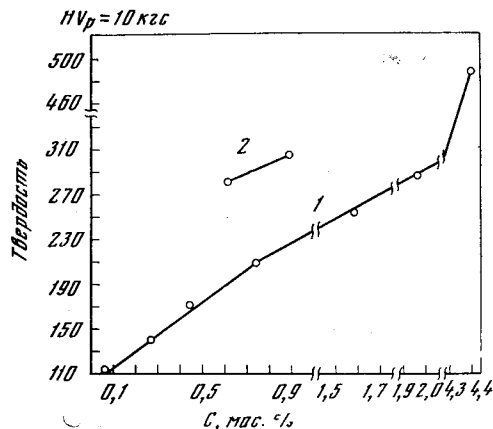


Рис. 2. Влияние содержания углерода (при атомном отношении Zr/C близком к 1) на твердость сплавов Nb—Zr—C (1) и Nb—Mo—Zr—C (2)

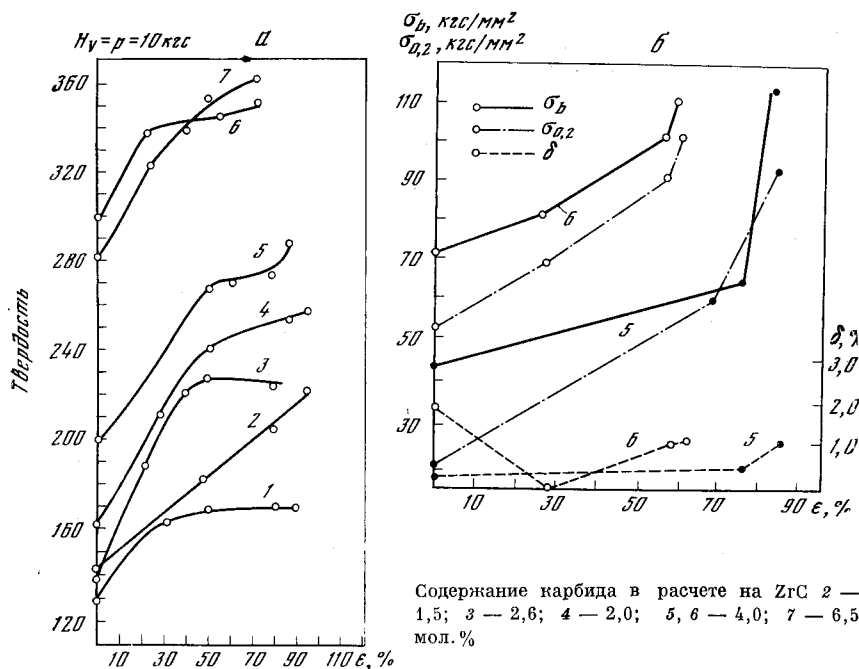


Рис. 3. Влияние степени деформации при гидроэкструзии на твердость (а) и механические свойства (б) при комнатной температуре Nb (1), сплавов Nb—Zr—C (2—5) и Nb—Mo—Zr—C (6, 7) с различным содержанием карбидной фазы

молибденом. Доля дисперсионного и деформационного упрочнения зависит от количества карбидной фазы, степени деформации и температуры последующего отжига. Холодная деформация гидроэкструзией приводит к значительному упрочнению сплавов.

Известно, что для большинства тугоплавких металлов с ОЦК кристаллической решеткой характерно слабое упрочнение при холодной и пластической деформации. Введение в ниобий и твердый раствор молибдена в ниобий карбидной фазы приводит к значительному изменению характера упрочнения. Из кривых твердости (рис. 3, а) видно, что сплавы с карбидной фазой упрочняются примерно вдвое больше, чем чистый ниобий, с увеличением степени деформации. Изменение характера упрочнения двухфазных сплавов в сравнении с ниобием и его однофазными сплавами определяется, как известно, барьерным действием дисперсных выделений на движение дислокаций.

Интенсивное деформационное упрочнение карбидсодержащих сплавов позволяет повысить пределы прочности и текучести ниобия при комнатной температуре до 100—110 и 90 кгс/мм² соответственно при степени деформации порядка 80%, а, например, сплава Nb—9 мас.% Мо—до тех же значений при степени деформации около 60% (рис. 3, б). Такое интенсивное деформационное упрочнение играет немаловажную роль в проблеме повышения жаропрочности сплавов ниобия.

Анализ профиля рентгеновских интерференционных линий, записанных на ионизационной установке, и наблюдение первых точечных рефлексов на сплошных линиях рентгенограмм, снятых с деформированных образцов после отжига на разные температуры, позволили установить, что увеличение содержания углерода от 0,02 до 0,13—0,15 мас.% С в сплаве Nb с 1 мас.% Zr (это соответствует 1 мол.% и менее карбидной фазы в расчете на ZrC) практически не меняет температуру рекристаллизации сплава, которая, по нашим данным, составляет 1100° С.

Увеличение в сплаве содержания Zr (или Hf и С до количеств, соответствующих 2—3 мол.% фазы в расчете на ZrC или HfC) приводит к повышению температуры рекристаллизации до 1200° С. Дальнейшее увеличение объема карбидной фазы до 5 мол.% не меняет этой температуры. Вместе с тем дополнительное легирование сплава с 5 мол.% карбидной фазы большим количеством молибдена приводит к повышению температуры рекристаллизации до 1500° С. Надо отметить, что легирование ниобия одним Мо в количестве 10 мас.% повышает температуру рекристаллизации только до 1150° С. Таким образом, совместное действие Мо и карбидной фазы в большей степени тормозит начало рекристаллизации, чем Мо в твердом растворе и карбидная фаза в отдельности.

Из рис. 4 видно, что отжиг при 1200° С холодно деформированного гидроэкструзией сплава не только не снимает наклеп, но и обеспечивает дополнительное упрочнение за счет распада твер-

дого раствора с выделением дисперсной карбидной фазы типа (Nd, Zr) C. И только отжиг при 1500° С приводит к разупрочнению, связанному с процессами возврата и рекристаллизации.

Особый интерес представляет повышение пластичности сплавов после гидроэкструзии и отжига. Отжиг при 1200 и 1500° С после гидроэкструзии приводит к повышению пластичности и при комнатной температуре, и при 1200° С. Если общее повышение пластичности сплавов после отжига при 1200 и 1500° С по сравнению с гидроэкструзированным состоянием связано с уменьшением деформационного упрочнения, то повышение пластичности по мере увеличения степени предварительной деформации обусловлено в значительной мере спецификой формирования структуры под высоким давлением. Труднодеформируемые сплавы, которые относятся ко второй группе (по предложенной условной классификации), характеризуются в литом состоянии структурной микронеоднородностью, пересыщением твердого раствора, наличием напряжений термических и возникающих при распаде твердого раствора во время охлаждения слитка, а главное, неблагоприятной с точки зрения пластичности морфологией выделяющихся карбидов — все это вызывает хрупкость литого материала. Карбидная фаза в этих сплавах выделяется главным образом, в виде крупных частиц и колоний эвтектического типа вдоль границ зерен и в областях, примыкающих к границам (рис. 5, а).

Деформация под давлением в значительной степени изменяет форму и распределение карбидной фазы (рис. 5, б—г). Уже относительно небольшая деформация на 25% приводит к дроблению и некоторому сжатию эвтектических скоплений, к дроблению крупных карбидов. Дальнейшее повышение степени деформации

приводит к еще большему дроблению карбидной фазы и к повышению однородности структуры, что, несомненно, пластифицирует металл.

Известно, что формирование в металлах и сплавах с ОЦК кристаллической решеткой преимущественной текстуры <110> в направлении деформации (волочение, прессование и т. д.) представляет

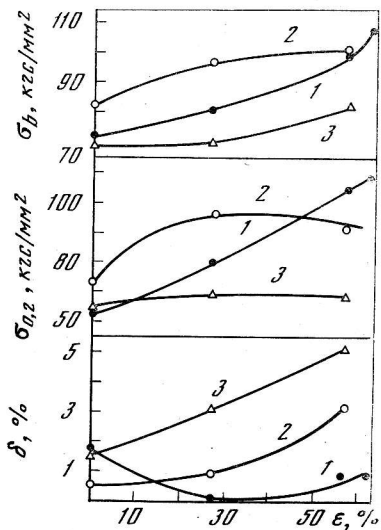


Рис. 4. Кратковременные механические свойства [при комнатной температуре сплава Nb—Mo—Zr—C с 5 мол.% карбидной фазы (в расчете на ZrC) в зависимости от степени деформации при гидроэкструзии

1 — гидроэкструдированный; 2 — отжиг при 1200° С 1 ч после гидроэкструзии; 3 — отжиг при 1500° С 1 ч после гидроэкструзии

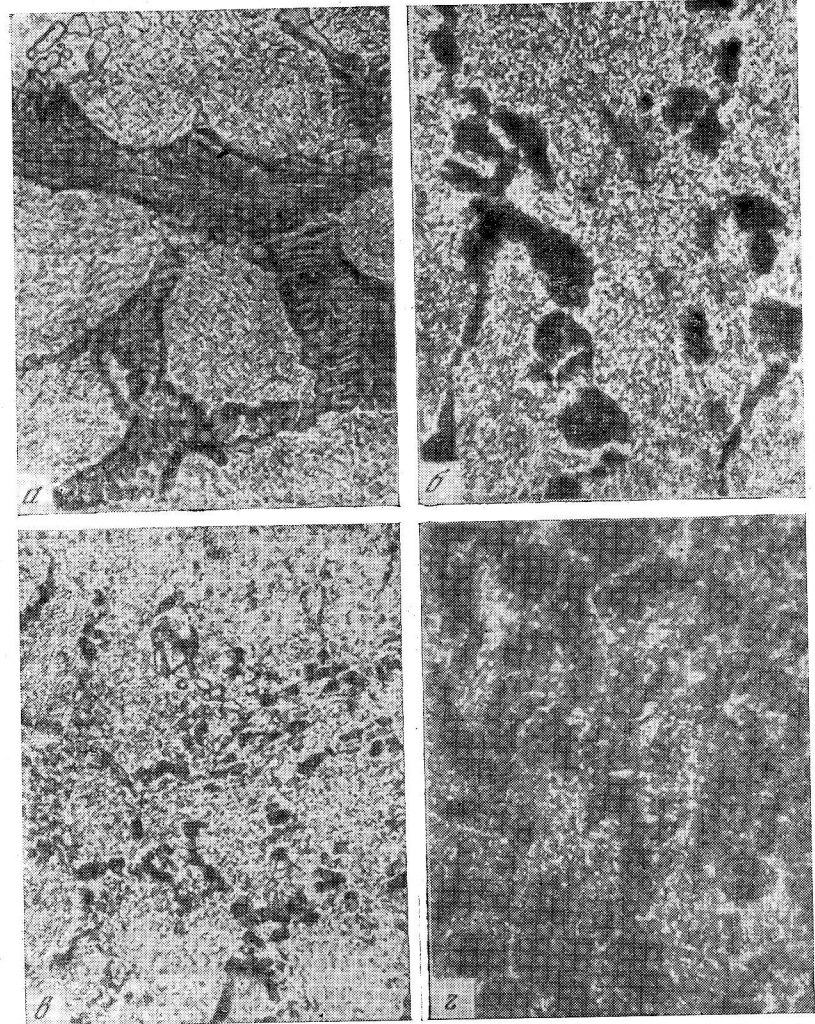


Рис. 5. Микроструктура сплава Nb—Mo—Zr—C с 5 мол.% карбидной фазы, в расчете на ZrC, литое состояние (а), после гидроэкструзии со степенью обжатия ε = 25% (б); ε = 60% (в), ε = 80% (г). Ув. 600

существенный фактор пластифицирования сплавов в том же направлении [3].

Определение текстуры исследованных сплавов показало, что в процессе гидроэкструзии в них формируется преимущественная аксиальная текстура <110> в направлении гидроэкструзии с плюсовой плотностью, возрастающей по мере увеличения степени деформации. Так, например, полюсная плотность компонента

$\langle 110 \rangle$ одного из изученных сплавов увеличивается от 2,7 до 6 для степени деформации 24% и 82% соответственно. Увеличение объема карбидной фазы в сплаве также усиливает долю аксиальной текстуры $\langle 110 \rangle$ в общей текстуре деформации, при этом дополнительные компоненты текстуры деформации ($\langle 321 \rangle + \langle 310 \rangle + \langle 211 \rangle + \langle 100 \rangle$) остаются очень слабыми.

Рекристаллизационный отжиг не приводит к исчезновению текстуры, сформировавшейся при гидроэкструзии. Текстуру определили после отжига на температуры от 700 до 1500° С, с выдержками 1 ч. В зависимости от температуры отжига компонент $\langle 110 \rangle$ составляет 65—95% от общей текстуры рекристаллизации. Таким образом, пластифицирующая металл текстура $\langle 110 \rangle$ устойчива и сохраняется даже после отжига. Благоприятная схема напряженного состояния в процессе гидроэкструзии, создающаяся при этом условия, подавляющие образование и распространение пор и микротрещин [4], а также условия для оптимизации структуры — дробление и повышение однородности распределения карбидов, формирование пластифицирующей текстуры — все это приводит к повышению пластичности сплавов.

Полученные данные позволяют рассматривать труднодеформируемые сплавы ниобия с высоким содержанием карбидной фазы как перспективные сплавы, прочность и жаропрочность которых может быть повышена за счет дисперсионного, твердорастворного, деформационного и текстурного упрочнения.

Литература

1. Григорович В. К., Приданцев М. В., Шефтель Е. Н. ФИХОМ, 1970. № 1, с. 103.
2. Григорович В. К., Шефтель Е. Н., Усманова Г. Ш. — Изв. АН СССР, Металлы, 1975, № 1, с. 170.
3. Бабаржо А. А. Металловедение и термическая обработка, 1967. М., «Металлургия», 1969, с. 5.
4. Бриджмен П. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М., ИЛ, 1956.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ W и V РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИИ В ЩЕЛОЧИ

А. Г. Атанасянц

Анизотропия свойств граней различной кристаллографической ориентации монокристаллов W и V¹ четко проявляется при их анодном поведении в щелочи. Однако различие это наблюдается уже в такой неравновесной термодинамической характеристике, как стационарный потенциал. Так, например, экспериментальные значения стационарных потенциалов² (ϕ) трех основных ориентаций в 0,25M KOH при 20°С различаются на 15%, и это различие составляет 0,17 В. «Облагораживание» граней указанного металла растет в ряду $\phi(111) < \phi(100) < \phi(110)$. Это коррелирует со значениями относительных поверхностных энергий граней (σ') для объемноцентрированной кубической решетки [1], в которую кристаллизуется W, $\sigma'(111) > \sigma'(100) > \sigma'(110)$. Наименее плотно упакованная грань (111) обладает наибольшей поверхностной энергией. Согласование имеет место и со значениями работы выхода электрона (λ) для различных граней монокристалла W, рассчитанными теоретически [2] и измеренными экспериментально, $\lambda(110) > \lambda(100) > \lambda(111)$. Работа выхода меньше всего у грани с наименьшей ретикулярной плотностью, т. е. грани (111), и можно полагать, что эта грань будет иметь наиболее отрицательный потенциал нулевого заряда.

Систематические исследования кинетики анодного растворения W и V, проведенные на вращающемся дисковом электроде потенциодинамическим методом в широком интервале концентраций щелочи (0,03—1M), температур (10—80°С) и скоростей вращения (700—4000 об/мин) по методике, описанной в [3], позволили установить следующее. Как в области активного растворения, так и пассивного скорость растворения грани W₍₁₁₁₎ много больше, чем граней W₍₁₀₀₎ и W₍₁₁₀₎. Точно так же скорость растворения грани V₍₁₀₀₎ больше скорости растворения V₍₁₁₀₎. Однако самой большой скоростью растворения обладает поликристаллический ванадий (рис. 1). Таким образом, грань с наименьшей плотностью упаковки имеет наибольшую скорость растворения по отношению к другим граням монокристалла. При анодных потенциалах, мало отличающихся от стационарных (до $\phi_a - \phi_{ст} = \Delta\phi_a = 0,5$ в), процесс растворения W и V контролируется электрохимической кинетикой (химическая поляризация). Кинетические параметры

¹ Отклонение рабочей поверхности электрода ориентированного монокристалла от соответствующей кристаллографической плоскости не превышало 2°. Оценка дефектов структуры не проводилась. Монокристаллы рассматриваемых металлов, выращенные по методу зонной плавки, имели чистоту 99,9%.

² ϕ — потенциал относительно окисно-ртутного электрода.

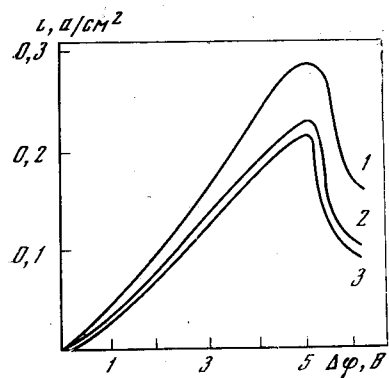


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые ванадия в 0,15 н КОН. $T = 10^\circ \text{C}$, $\omega = 700$ об/мин

1 — $V_{\text{ПК}}$ (поликристалл);
2 — $V_{(100)}$, 3 — $V_{(110)}$

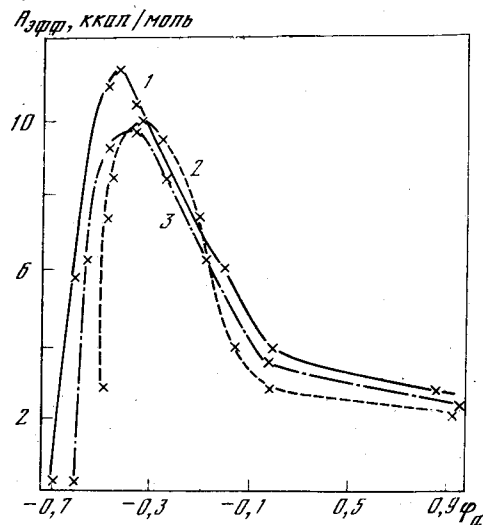


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации анодного растворения W от анодного потенциала для граней различной ориентации $T = 20^\circ \text{C}$, $\omega = 2850$ об/мин

1 — $W_{(111)}$; 2 — $W_{(110)}$; 3 — $W_{(100)}$

процесса растворения граней разных индексов — различны:

	$V(100)$	$V(110)$	$V_{\text{ПК}}$
$b, \text{В}$	0,20	0,22	0,19
$a, \text{В}$	1,10	1,23	0,99
$i_0 \cdot 10^6, \text{А/см}^2$	3,16	1,58	6,30
$k \cdot 10^3, \text{см/с}$	2,90	1,90	5,45

Здесь a, b — коэффициенты уравнения Тафеля $\Delta\phi = a + b \lg i$, i_0 — ток обмена, k — константа скорости реакции растворения. Параметры определены при 10°C , 0,15 н КОН, $\omega = 700$ об/мин.

Меньшая величина тафельского наклона b грани $V_{(100)}$ по сравнению с гранью $V_{(110)}$, равным образом как и большая величина константы скорости k растворения ³ этой грани, обусловлены большей адсорбционной способностью грани к гидроксил-ионам, ответственным за растворение рассматриваемых металлов. Наибольшая скорость растворения $V_{\text{ПК}}$ (см. рис. 1) обусловлена тем, что на поверхность, которая подвергается обработке, выходят ребра и углы, являющиеся активными центрами растворения.

В то же время установлено, что как для W , так и для V грань (100), имеющая большую скорость растворения по сравнению

³ Для ванадия установлен первый порядок реакции растворения по OH^- -ионам для монокристаллических образцов $V_{(100)}$, $V_{(110)}$ и поликристаллического образца $V_{\text{ПК}}$.

с гранью (110), характеризуется и большей эффективной энергией активации ($A_{\text{эф}}$). Еще большей $A_{\text{эф}}$ обладает грань $W_{(111)}$. Так для грани $W_{(111)}$ $A_{\text{эф}}$ больше, чем для грани $W_{(110)}$ на 2 ккал/г·атом (рис. 2). Это указывает на присутствие компенсационного эффекта. Рост величины предэкспоненциального множителя (B) уравнения Аррениуса $i = Be^{-A_{\text{эф}}/RT}$ в ряду граней (100), (110), (111) перекрывает уменьшение величины экспоненциального в том же ряду. Большой предэкспоненциальный множитель грани $W_{(111)}$ обусловлен, по-видимому, большей энтропией активации ⁴ (ΔS^*) грани $W_{(111)}$ при образовании активированного комплекса по сравнению с другими гранями [4]. Итак, наименее плотно упакованная грань характеризуется наибольшей разрыхленностью активированного комплекса, предшествующего переходу металла в раствор. Таким образом, при химической поляризации структурный фактор является определяющим в кинетике анодного растворения тугоплавких металлов. Переход в пассивное состояние для всех рассматриваемых граней указанных металлов происходит при концентрационной поляризации. Наименьшим потенциалом начала пассивации обладает грань (111), т. е. грань с наименьшей ретикулярной плотностью. Ранняя пассивация наименее плотно упакованной грани, и большая скорость ее растворения в пассивном состоянии (см. рис. 1) говорят о наибольшей скорости зарождения пассивных центров на этой грани, и меньшей скорости роста на ней пассивных пленок.

Литература

1. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, 1961.
2. S. Smoluchowski. — Phys. Rev., 1944, 60, 661.
3. Атанасянц А. Г., Решетняк В. Г. — ЖФХ, 1973, 47, № 3, с. 753.
4. Атанасянц А. Г., Горбачев С. В. — Труды МХТИ им. Менделеева, 1961, вып. 32, с. 35.

АДСОРБЦИЯ АЗОТА НА ГРАНИ (100) МОНОКРИСТАЛЛА Fe

В. П. Иванов, В. И. Савченко, Г. К. Боресков,
Н. Б. Бажутин

В данной работе методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и Оже-спектроскопии (ЭОС) исследована адсорбция азота на грани (100) монокристалла железа. Целью работы являлась проверка влияния примесей на адсорбцию азота и поиск эффективного способа очистки монокристалла.

⁴ Согласно теории переходного состояния $B = (kT/h)c_{\text{OH}^-}e^{\Delta S^*/R}$.

Адсорбция азота на железе изучалась в небольшом числе работ. В работах [1, 2], выполненных на пленках железа методами измерения электропроводности и термодесорбции, обнаружено, что азот на поверхности железа неоднороден и существует, по крайней мере, в двух формах. Некоторые данные по кинетике адсорбции азота на железе были получены в работах [3—5]. Совершенно отсутствуют данные по специфике адсорбции азота на разных гранях монокристалла железа.

Наличие примесей на поверхности металлов может в значительной степени изменять ее адсорбционные и каталитические свойства [6]. Одной из поверхностей, наиболее трудно поддающейся очистке, является поверхность монокристалла железа [7—10]. Нагрев монокристалла железа до 1200К или отжиг в кислороде приводят к тому, что исходный монокристалл переходит в конгломерат маленьких кристаллитов [7]. Умеренное же нагревание до 1000К вызывает диффузию примесей на поверхность [7, 11].

Исследуемые образцы монокристалла железа имели форму пластинок $20 \times 4 \times 0,35$ мм. Для декарбонизации один из образцов отжигался на отдельной установке в потоке водорода (1 атм) при температуре 1000К в течение 12 суток [7, 12] — 4 суток во влажном водороде, остальные — в сухом. Образцы имели блочную структуру с ориентацией (100).

Очистка первого образца проводилась непосредственно в вакуумной системе путем многократных циклов бомбардировки поверхности образца ионами аргона с последующим отжигом. Условия бомбардировки: энергия ионов — 250 В, плотность ионного тока на образце — 15 мкА/см^2 , длительность — 40 мин. Затем образец отжигался 30 мин при температуре 750—930К. Суммарное время бомбардировки около 20 ч. Концентрация примесей на поверхности железа определялась по формуле [13]

$$C_i = \frac{I_i / \Phi_i}{I_{\text{Fe}} / \Phi_{\text{Fe}}},$$

где I_i — высота Оже-пика для i -элемента; соответствующие Оже-переходы для серы — $(L_3 M_{2,3} M_{2,3})$ — 149 эВ, для углерода — $(KL_2 L_2)$ — 273 эВ, для фосфора — $(L_3 M_{2,3} M_{2,3})$ — 117 эВ; I_{Fe} — высота Оже-пика железа $(M_{2,3} M_{4,5} M_{4,5})$ — 47 эВ; Φ — сечение ионизации атома.

После очистки поверхности обнаружено 1,9 мас. % S; 1,7 мас. % P; 3,5 мас. % C. Оже-спектр железа приведен на рис. 1, дифракционная картина от такой поверхности — на рис. 2, а, которая соответствует структуре С (2×2) с расщепленными рефлексами ($1/2, 1/2$).

Адсорбция азота на такой поверхности при комнатной температуре и $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ Тор за 20 мин приводит к появлению диффузных рефлексов ($1/2, 1/2$), т. е. расщепление рефлексов исчезает. Нагрев образца до 550К в токе азота не изменяет дифракционной картины.

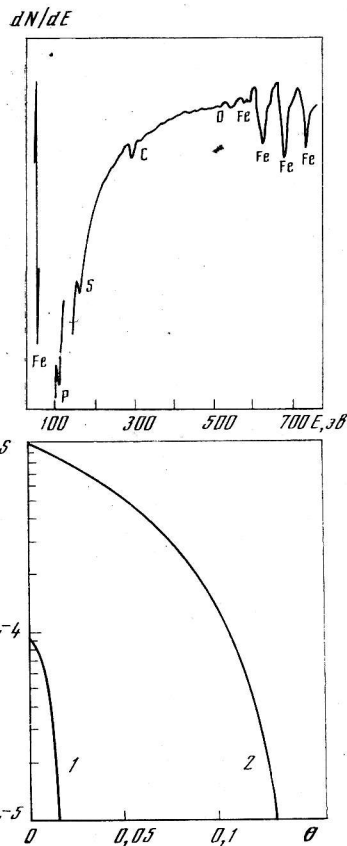


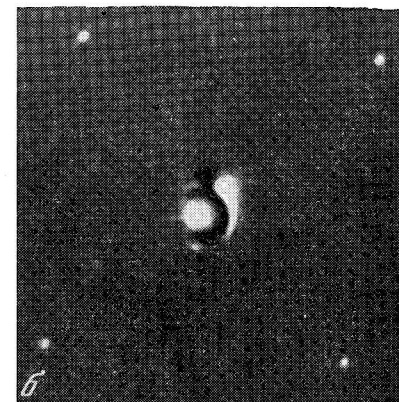
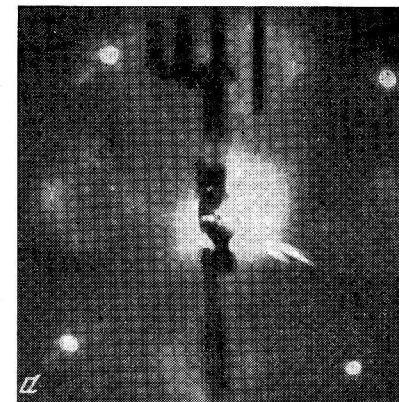
Рис. 1. Оже-спектр монокристалла железа

Рис. 2. Дифракционные структуры Fe (100)

а — структура С (2×2); б — структура (1×1) — псевдоочистая поверхность

Рис. 3. Изменение коэффициента прилипания (S) от покрытия (θ) при адсорбции азота на грани (100)Fe с различным содержанием примесей на поверхности

1 — 2%; 2 — 7%



Изучение кинетики адсорбции азота методом ЭОС показало, что при комнатной температуре начальный коэффициент прилипания равен 10^{-4} и максимальное заполнение $\theta = 0,015$ монослоя. Азот полностью десорбируется с поверхности при нагревании образца до 1000К. Одновременно наблюдается резкое увеличение концентрации серы до 30 мас. % и появляется структура С (2×2). Адсорбция азота на такой поверхности не наблюдается. Структура С (2×2) от серы и углерода наблюдалась в работах [7—11].

Методом ЭОС была исследована диффузия серы из объема на поверхность монокристалла при трех температурах — 750, 850 и 930К. Найдено, что даже продолжительная (не менее часа) выдержка при указанных температурах не приводит к установлению равновесия концентраций в объеме и на поверхности, т. е. наблюдается постоянное увеличение Оже-пика серы. Энергия активации диффузии, вычисленная из высот Оже-пиков после 20 мин отжига, лежит в пределах 15—20 ккал/моль.

Несколько более чистую поверхность удалось получить для предварительно очищенного в водороде образца. Дальнейшая очистка проводилась в вакуумной системе бомбардировкой ионами аргона с последующим отжигом при 750К в течение 30 мин. Наименьшее содержание примесей на поверхности составило: 1 мас. % S, 1,2 мас. % C. Однако такая степень очистки не позволила получить дифракционную структуру (1 × 1) Fe (100) во всей области энергий. Лишь при 32; 58 и 106 эВ наблюдалась псевдочистая структура (1 × 1) (рис. 2, б). Видимо, достигнутая степень очистки близка к чувствительности метода ДМЭ.

Адсорбция азота на такой поверхности при комнатной температуре приводит к существенному изменению дифракционной картины, но начальный коэффициент прилипания возрастает до 10^{-3} и максимальная степень заполнения достигает 0,13 монослойного.

Дальнейшее увеличение циклов бомбардировки — отжиг приводит только к увеличению концентрации серы на поверхности. По-видимому, для получения более чистой поверхности необходим более продолжительный отжиг образца в атмосфере водорода перед установкой образца в камеру спектрометра. Следует отметить, что на этом образце, с меньшей концентрацией серы в объеме, наблюдалось значительно более слабое изменение концентрации серы на поверхности от времени отжига как в вакууме, так и в атмосфере водорода ($P_{H_2} = 10^{-6}$ Тор). Однако отжиг в атомарном водороде вызывает резкое увеличение серы на поверхности.

Проведенное изучение показало очень сильное влияние примесей на скорость адсорбции азота. Так, если суммарная концентрация примесей 2 мас. %, то начальный коэффициент прилипания 10^{-3} , если — 7 мас. %, то 10^{-4} и если 30 мас. %, то скорость адсорбции азота пренебрежимо мала. На рис. 3 представлены кривые кинетики адсорбции азота на грани (100) железа с разным содержанием примесей на поверхности.

По-видимому, адсорбция азота на грани (100) железа не приводит к образованию регулярной структуры на поверхности, хотя на первом (более загрязненном образце) все же наблюдалось изменение конфигурации рефлексов (1/2, 1/2).

Литература

1. Weidler G., Borgman D.— *Angew. Chemie*, 1971, 83, 584.
2. Ponac V., Knor Z.— *J. Catalysis*, 1968, 10, 73.
3. Третьяков И. И., Шуб Б. Р., Рогинский С. З.— *ДАН СССР*, 1967, 175, с. 1332.

4. Третьяков И. И., Шуб Б. Р., Скляр А. В.— *ДАН СССР*, 1968, 181, 648; *Хемосорбция и ее роль в катализе*. М., «Наука», 1970, с. 211.
5. Oguri T.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, 18, 1280.
6. Третьяков И. И., Шуб Б. Р., Скляр А. В. *Механизм и кинетика гетерогенных реакций*. М., «Наука», 1973, с. 131.
7. Pignocco A. J., Pellissier G. E.— *J. Electrochem. Soc.*, 1965, 112, 1188; *Surface Sci.*, 1967, 7, 261.
8. Ueda K., Shimizu R.— *Japan. J. Appl. Phys.*, 1972, 11, 916.
9. Kobayshi H., Kato S.— *Surface Sci.*, 1968, 12, 398; 1971, 27, 625.
10. Leygraf C., Ekelund S.— *Surface Sci.*, 1973, 40, 609.
11. Kanaji T., Asano K., Nagata S.— *Vacuum*, 1973, 23, 55.
12. Stein D. F., Low J. R. Jr., Seybolt A. U.— *Acta metallurgica*, 1963, 11, 253.
13. Ueda K., Shimizu R.— *Surface Sci.*, 1973, 36, 789.

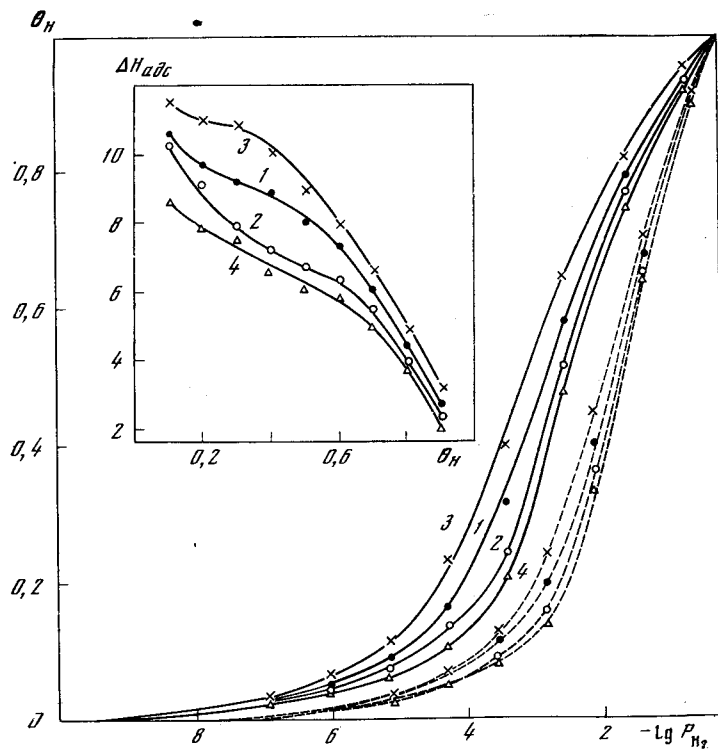
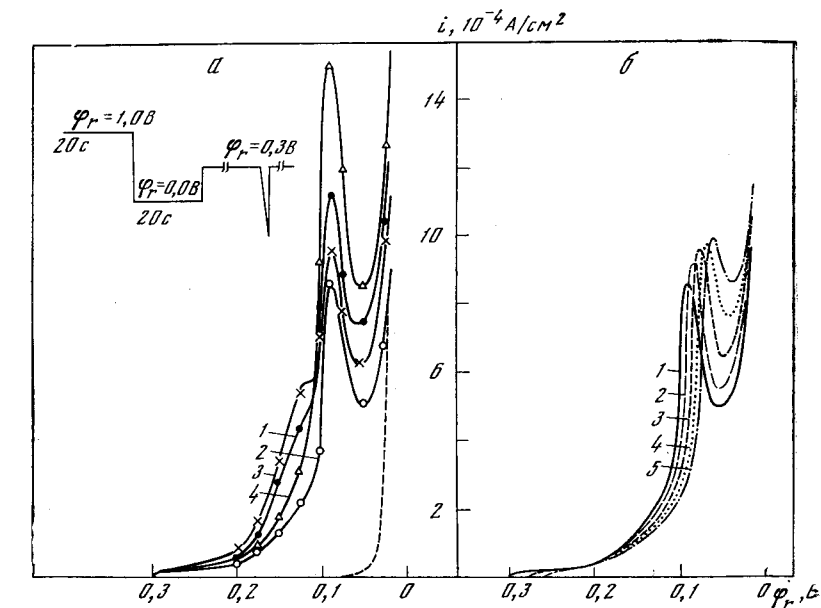
ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ [СВОЙСТВА Rh

А. М. Мерецкий, И. В. Кудряшов, В. В. Белик,
Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, Н. Б. Горина

Вопрос о роли структурных факторов является одним из наиболее важных в катализе вообще и в электрокатализе в частности. В связи с этим особый интерес представляют исследования на ориентированных монокристаллах [1—3], обладающих правильной кристаллической структурой. Наибольшей каталитической активностью, как известно, обладают металлы VIII группы, однако получение совершенных монокристаллов этих металлов стало возможным лишь в последнее время. Поэтому данные по влиянию структурных факторов на электрокаталитические свойства Pt-металлов весьма немногочисленны [4—8] и не позволяют однозначно судить об их влиянии на скорость электрохимических реакций.

В работе приводятся данные по исследованию влияния кристаллографической ориентации родия на его адсорбционные и электрокаталитические свойства.

Монокристалл родия был изготовлен методом плавающей зоны с электроннолучевым нагревом [9]. Кристаллографическая ориентация монокристалла определялась по методу обратной рентгеновской съемки по Лауэ, после чего он разрезался бездеформационным электроискровым методом на плоскости, параллельные трем основным граням (100), (110), и (111). Полученные образцы монокристалла Rh и поликристалл запаивались в иенское стекло так, что видимая поверхность электродов составляла 0,15—0,20 см². После механической полировки поверхность образцов травилась переменным током в растворе 20% HCl + NaCl_{нас}. Отклонение



каждой выведенной грани от заданной кристаллографической ориентации составляло $\pm 1^\circ$.

Электродом сравнения служил водородный электрод при температуре опыта. Активация электродов проводилась в интервале потенциалов 0,0—1,0 В. В процессе работы растравливания поверхности монокристаллических электродов не происходило; фактор шероховатости, измеренный по адсорбции водорода, исходя из предположения, что на один поверхностный атом Rh приходится один адсорбированный атом водорода, составлял для грани (111) — 1,0, грани (100) — 1,1, грани (110) — 1,5.

Исследование влияния кристаллографической ориентации на адсорбционные свойства родия проводилось на примере процессов адсорбции водорода и кислорода. Для изучения этих процессов применялся потенциодинамический метод [4], который в настоящее время наиболее широко используется для исследования адсорбционных процессов на гладких электродах.

Также как для поликристаллического образца [10], для всех граней монокристалла Rh наблюдается один максимум хемосорбции водорода при $\varphi_r = 90 \pm 5$ мВ, посадка водорода начинается при $\varphi_r = 0,23—0,25$ В (рис. 1, а). Однако, если характер i, φ -кривых для граней (111) и (110) одинаков, а при отнесении токов на один поверхностный атом они практически совпадают, то на i, φ = кривой для грани (100) можно видеть четко выраженную предволну посадки атомов водорода, которая, вероятно, соответствует прочно связанному водороду. На поликристалле предволна, отвечающая прочно связанному водороду, выражена заметно слабее, чем на грани (100), а на гранях (111) и (110) она полностью отсутствует. Следует подчеркнуть, что в работе [6] при исследовании адсорбции водорода на монокристаллических Pt-электродах той же кристаллографической ориентации также отмечались близость энергетического спектра адсорбции водорода на гранях (110) и (111) и его отличие для грани (100).

Исследование влияния температуры на адсорбцию водорода на родии показало, что при повышении температуры заметно меняется форма i, φ -кривой (рис. 1, б), а именно наблюдается сужение i, φ -кривой с одновременным возрастанием величины тока, отвечающего максимуму адсорбции водорода на родии. Положение максимума адсорбции водорода для всех граней смещается в катодную сторону, а сам он становится менее выраженным. Таким

Рис. 1. Потенциодинамические i, φ -кривые адсорбции водорода

а — поликристалл (1) и (110) (2), (100) (3), (111) (4) грани монокристалла при 25° С; б — грань (110) при 20 (1), 35 (2), 50 (3), 65 (4), 80° С (5)

Рис. 2. Изотермы адсорбции водорода на различных гранях монокристалла родия при 20° С (сплошные линии) и 80° С (пунктирные линии) и изменение теплоты адсорбции с изменением заполнения поверхности адсорбированным водородом

1 — поликристалл; 2 — (110); 3 — (100); 4 — (111)

образом, с повышением температуры на Rh возрастает количество слабо связанного водорода.

Интегрированием катодных i , φ -кривых были построены изотермы адсорбции водорода при различных температурах (рис. 2). Приведенные данные показывают, что степень заполнения поверхности адсорбированным водородом при одном и том же давлении для всех исследованных температур существенно выше для грани (100), чем для остальных граней монокристалла, и уменьшается в ряду (100) > пк > (110) > (111). На основании полученных данных определялись дифференциальные изостерные теплоты адсорбции водорода на разных гранях монокристалла и поликристалле родия. Как можно видеть, теплота адсорбции водорода заметно уменьшается с увеличением степени заполнения. Наибольшие различия в теплотах адсорбции (3,0 ÷ 3,5 ккал/моль) имеют место в области малых заполнений, где по величинам $\Delta H_{\text{адс}}$ грани располагаются в ряд: (100) > пк > (110) > (111).

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что адсорбция водорода в значительной степени зависит от индекса грани монокристалла родия. Более сильное влияние кристаллографической ориентации на адсорбцию водорода на родии по сравнению с адсорбцией на платине [4, 6] и рутении [8] связано, вероятно, с более низкой величиной теплоты адсорбции водорода на родии.

На рис. 3 приведены анодные потенциодинамические кривые адсорбции кислорода на Rh, которая в отличие от хемосорбции водорода является необратимым процессом. Как можно видеть, токи посадки кислорода выше для граней с более плотной упаковкой атомов и уменьшаются в ряду: (111) > пк > (100) > (110). Максимум адсорбции кислорода мало меняется при переходе от одной грани к другой и лежит в области потенциалов $\varphi_r = 0,75-0,77$ В.

На основе экспериментальных данных были рассчитаны зависимости стационарного заполнения поверхности кислородом от потенциала (см. рис. 4). Как видно, зависимости $\theta_0 = Q_0/2Q_H = f(\varphi_r)$ в первом приближении носят линейный характер для всех граней монокристалла и поликристалла родия во всем исследованном интервале потенциалов. Наклон полученных зависимостей, а также заполнение поверхности адсорбированным кислородом мало меняются при переходе от одной грани к другой и поликристаллу. Таким образом, адсорбция кислорода на родии мало зависит от кристаллографической ориентации и во многом аналогична этому процессу на поликристаллическом образце.

Для исследования электрокаталитической активности различных граней монокристалла родия использовались реакции выделения водорода (катодный процесс) и кислорода (анодный процесс) как наиболее простые электрохимические процессы, имеющие различные величины перенапряжения, т. е. характеризующиеся различной удаленностью от состояния равновесия. Для изучения

Рис. 3. Потенциодинамические i , φ -кривые адсорбции кислорода (а) и зависимость стационарного заполнения поверхности адсорбированным кислородом от потенциала (б) при 20° С на поликристалле и различных гранях монокристалла Rh. Обозначения см. на рис. 2

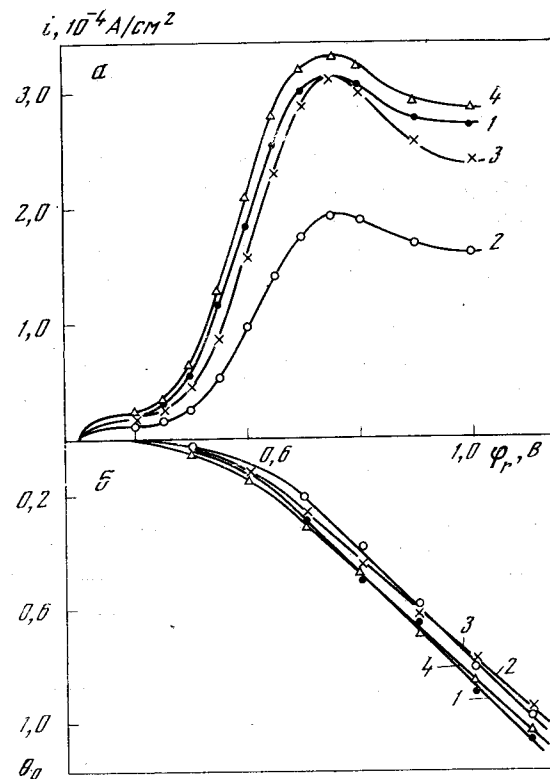
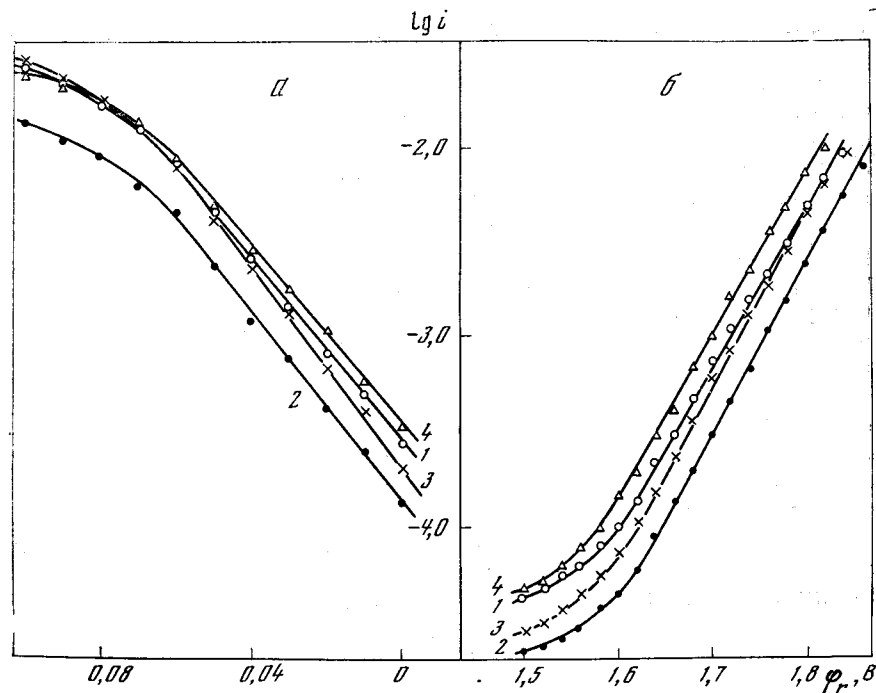


Рис. 4. Поляризационные кривые выделения водорода (а) и кислорода (б) на Rh в 1н H₂SO₄. Обозначения см. на рис. 2



этих реакций использовался метод снятия поляризационных кривых в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,012 В/с.

Экспериментальные данные для обеих реакций обрабатывались в полулогарифмических координатах « $\eta - \lg i$ » (рис. 4). В интервале плотностей тока $i = 10^{-4} - 10^{-2}$ А/см² поляризационные кривые хорошо описываются уравнением Тафеля $\eta = a + b \lg i$. Наклон тафелевских зависимостей как для катодного, так и для анодного процессов мало меняется при переходе от одной грани к другой. Это позволяет предположить, что механизм изученных электродных реакций одинаков для всех граней монокристалла и поликристалла родия. В то же время, как показывают экспериментальные данные, скорости обеих реакций при одном и том же значении перенапряжения, а также величины токов обмена заметно уменьшаются в ряду (111) > пк > (100) > > (110) (см. таблицу).

Кинетические параметры процессов электрохимического выделения водорода и кислорода на родии в 1н Н₂SO₄

Образец	Поверхностная плотность упаковки, см ⁻² ·10 ⁻¹⁵	Выделение водорода			Выделение кислорода				
		α , В	α , Ъ	i_0 , 10 ⁻⁴ А/см ²	i_0 , 10 ⁻⁵ при $\varphi_p = 1,65$ В	$\alpha_{20}^{\circ}\text{C}$, В	$\alpha_{10}^{\circ}\text{C}$, В	i_0 , 10 ⁻⁵ А/см ²	$E_{\text{акт}}$, ккал/моль
пк	1,43	0,042	0,150	2,75	25,1	0,115	0,116	6,30	10,2
110	0,98	0,040	0,155	1,35	11,0	0,112	0,112	1,85	10,8
100	1,39	0,038	0,140	2,15	21,9	0,108	0,107	2,80	11,2
111	1,60	0,043	0,148	3,55	39,8	0,116	0,118	9,55	10,6

Такой характер зависимости электрокаталитической активности от кристаллографической ориентации родия в целом соответствует установленному в работе [5], однако разница в скоростях процесса на разных гранях монокристалла родия несколько меньше, чем это приводится для платины. Сравнительно небольшое влияние кристаллографической ориентации родия на скорость реакции катодного выделения водорода может быть связано с тем, что при заполнениях поверхности электродов адсорбированным водородом, близких к $\theta_{\text{H}} = 1$, при которых собственно, идет процесс восстановления, различия в теплотах адсорбции водорода на разных гранях весьма незначительны.

Исследование влияния температуры на скорость рассматриваемых реакций показало, что кинетические параметры реакции катодного выделения водорода не меняются при повышении температуры от 20 до 80°С. Энергия активации этого процесса, рассчитанная с учетом температурного коэффициента водородного электрода, равного 0,0007 В/град, не зависит от индекса грани монокристалла родия и составляет 8,0 ккал/моль. Скорость реакции выделения кислорода с повышением температуры возра-

стает на всех гранях монокристалла и поликристалле родия, при этом наклон поляризационных кривых в тафелевских координатах практически не меняется. Величины энергии активации этого процесса мало различаются для разных граней (см. таблицу) и практически не зависят от перенапряжения реакции, что находится в согласии с данными работы [41].

Таким образом, характер влияния кристаллографической ориентации на кинетику изученных электрохимических реакций на родии одинаков: при переходе от грани с более плотной упаковкой к граням с меньшей упаковкой атомов на поверхности скорость обоих процессов уменьшается. Разница в скоростях на различных гранях монокристалла больше для анодного процесса, что, по-видимому, связано с большей необратимостью этого процесса.

Литература

1. Boddy P. J. Progress in Solid State Chemistry. H. Reiss (Ed.) Pergamon Press, N. Y., 1967, N 4, 81.
2. Piontelli R. e. a. Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1958, 26, 320.
3. Кудряшов И. В., Иванюковская Л. П., Решетняк В. Г. и др. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений. М., «Наука», 1975, № 3, с. 305.
4. Пышнограева И. И., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.— Изв. АН СССР. Сер. химия, 1969, № 11, с. 2361.
5. Пышнограева И. И., Скундин А. М., Васильев Ю. Б. и др.—Электрохимия, 1969, № 5, с. 1469.
6. Will F. G.— J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 451.
7. Sculdiner S., Rosen M., Flinn D. R.— J. Electrochem. Soc., 1970, 117, 1251.
8. Черный В. В., Зуйкова В. С., Васильев Ю. Б. и др.— Электрохимия, 1972, 8, № 9, с. 1341.
9. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б. и др. Металловедение платиновых металлов. М., «Металлургия», 1975.
10. Bold W., Breiter M.— Z. Elektrochem. 1960, 64, 897.
11. Appleby A. J., Van Drunen G. J.— J. Electroanal. Chem., 1975, 60, 101.

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЯ NiAl

Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Е. Хегенбард,
С. В. Пирогова

Почти все свойства вещества, в том числе и кинетические, к которым относятся электропроводность и теплопроводность, определяются не только природой металла, но также наличием примесей и дефектов, их взаимным расположением, взаимодействием.

В работе исследовалось влияние дефектов кристаллической решетки на теплопроводность и электропроводность интерметаллического соединения NiAl при низких температурах.

NiAl представляет собой электронное соединение с электронной концентрацией $3/2$ и кристаллизуется в примитивной кубической решетке типа CsCl, что исключает анизотропию изучаемых свойств. Соединение существует в широкой области гомогенности (40—55 ат. % Al при комнатной температуре) и конгруэнтно плавится при температуре 1640°C при стехиометрическом составе [1], что облегчает процесс выращивания монокристаллов. Монокристаллы соединения NiAl в области гомогенности этой фазы выращены методом зонной плавки электронным пучком в вакууме. Состав сплавов контролировался химическим анализом, а чистота и совершенство — относительным электросопротивлением $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$ и плотностью фигур травления, выявляемой электролитическим травлением [2, 3].

Избыточное количество точечных дефектов создавалось отклонением от стехиометрического состава и созданием дефектной структуры (в области, богатой никелем, — междоузельные атомы, а в области, богатой алюминием, существуют дефекты типа вакансий [4]), а также в результате пластической деформации монокристаллов. Относительное сопротивление выращенных монокристаллов невелико, что свидетельствует о недостаточной чистоте и наличии большого количества дефектов. Наибольшее относительное сопротивление имеет сплав эквивалентного состава.

Изучение концентрационной зависимости электросопротивления подтвердило дальтоницидную природу этого соединения. Нами в работе [3] определено влияние точечных дефектов на электросопротивление эквивалентного состава NiAl: 1 ат. % междоузельных атомов увеличивает его сопротивление на $4,4\text{ мкОм}\cdot\text{см}$, а 1 ат. % вакансий на $4,8\text{ мкОм}\cdot\text{см}$. Вакансии и междоузельные атомы являются главными источниками рассеяния электронов при отклонении от стехиометрического состава.

В работе исследовалось также влияние пластической деформации и температуры на теплопроводность соединения вблизи стехиометрического состава.

Измерения теплопроводности в интервале температур от жидкого водорода до жидкого азота проводились стационарным методом с помощью косвенного нагрева [5]. Ошибка в измерении коэффициента теплопроводности 3—4%. Соединение деформировалось сжатием при комнатной температуре и при 650°C . Направление деформации совпадало с осью кристалла [100]. Коэффициент теплопроводности измерен на недеформированном монокристалле NiAl и после деформации на 15%. Деформация резко снижает теплопроводность соединения NiAl (рис. 1). В изученной области температур не наблюдается ярко выраженного максимума теплопроводности, характерного для чистого металла. У сплавов часто этот максимум сдвинут в область более высоких температур [6].

Как известно, теплопроводность металлических проводников можно разделить на решеточную и электронную. Для металлов, сплавов и полупроводников, для которых электронная часть теп-

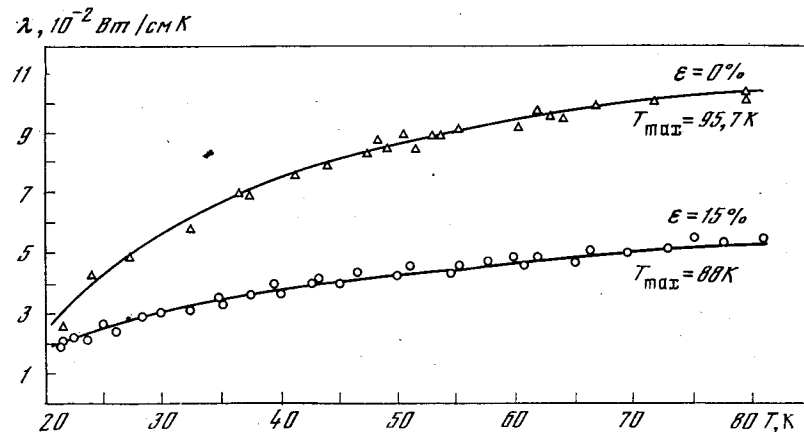


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности соединения NiAl при различных степенях деформации

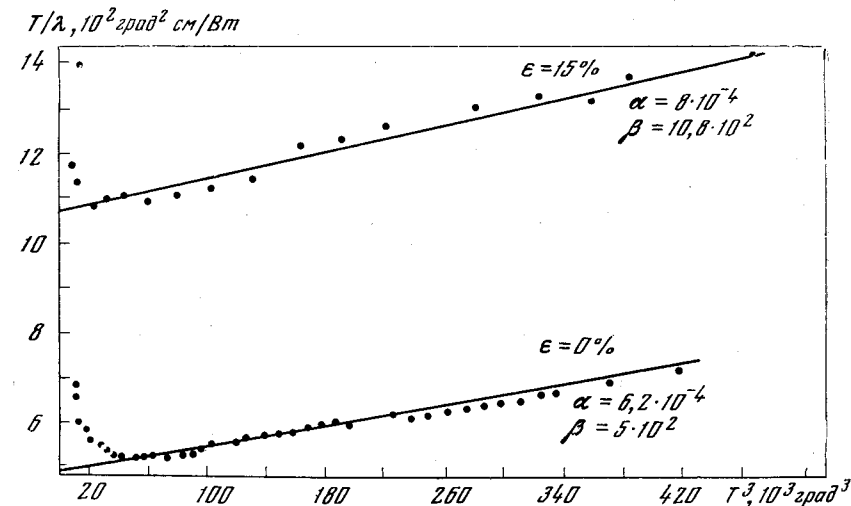


Рис. 2. График зависимости $T/\lambda = \alpha T^3 + \beta$ для нахождения коэффициентов α и β , характеризующих фоновую и электронные части теплопроводности при разных степенях деформации

лопроводности подчиняется закону Видемана — Франца, экспериментальное значение теплопроводности можно представить в виде [7] $\lambda = (\alpha T^2 + \beta/T)^{-1}$, где коэффициенты α и β характеризуют фоновую и электронную части теплопроводности, т. е. чистоту и совершенство кристалла.

Из рис. 2 найдены значения коэффициентов α и β . В результате пластической деформации, как и следовало ожидать, коэффициент α меняется незначительно, а коэффициент β меняется почти

в 2 раза за счет увеличения количества дефектов, в частности точечных дефектов и дислокаций, возникающих в результате пластической деформации.

Температура (T_m), при которой должен наблюдаться максимум коэффициента теплопроводности (λ_m) определялась из соотношения $T_m = (\beta/2\alpha)^{1/2}$.

Деформация сдвигает максимум коэффициента теплопроводности NiAl в область более высоких температур, с температуры 88K до 97K. Для электронной части теплопроводности соединения выполняется закон Видемана—Франца.

Точечные дефекты и деформация резко снижают низкотемпературные электропроводность и теплопроводность интерметаллического соединения NiAl, что также характерно и для чистых компонентов, образующих это соединение.

Литература

1. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем. М., Физматгиз, 1959.
2. Jacobi H., Vassos B., Engell H.-J. — J. Phys. Chem. Solids, 1969, 30, N 5, 1261.
3. Савицкий Е. М., Буров И. В., Пирогова С. В. — В кн.: Металлические монокристаллы. М., «Наука», 1976, с. 144.
4. Jacobi H., Engell H. J. — Acta metallurgica, 1971, 19, 701.
5. Шальников А. П. Физика низких температур. М., ИЛ, 1959.
6. Микрюков В. Е. Теплопроводность и электропроводность металлов и сплавов. М., Металлургиядат, 1959.
7. Займан Дж. Электроны и фононы. М., ИЛ, 1962.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЬ—У, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Г. Е. Чуприков, В. П. Посядо, Т. Т. Киселева

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные исследования свойств редкоземельных (РЗ) металлов, их сплавов и соединений. Интерес к этой группе элементов обусловлен особенностями физико-химических свойств, связанных с существованием в электронной оболочке атомов недостроенных f -слоев [1]. С использованием этих элементов можно создавать, уже созданы и широко применяются в технике материалы, обладающие высокими магнитными характеристиками [2—3]. Советскими учеными [4] впервые было показано, что поликристаллические металлы тербий и диспрозий, а также другие тяжелые РЗМ обладают магнитоупругостью (изменением формы и размеров при наложении внешнего магнитного поля), на 1—2 порядка превышающей магнитоупругость железа, никеля, кобальта. Позже исследования

[5] подтвердили это измерениями на монокристаллах. Существующие теории не в состоянии корректно описать природу этого явления, вследствие чего экспериментальное изучение магнитных и магнитоупругих свойств РЗМ и сплавов является актуальным. Сплавы системы «тербий — иттрий» — один из наиболее удобных объектов такого исследования, так как иттрий—магнитный разбавитель для высокострикционных магнитных ионов тербия [6].

Для комплексного изучения магнитоупругих, магнитных и электрических свойств необходимы крупные монокристаллы, обладающие совершенной структурой и имеющие равномерное распределение компонентов сплавов по длине и сечению кристаллов. Выращивание, исследование совершенства структуры и некоторых физических свойств монокристаллов системы «тербий — иттрий» определили основную цель данной работы.

Для получения монокристаллов использовались РЗМ высокой степени чистоты (99,98 мас. % по разности содержания металлических примесей). Выращивание монокристаллов осуществлялось методом Чохральского при скорости вытягивания $0,2 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-6}$ Тор по методике, описанной в [7]. Контроль монокристалличности и оценка совершенства структуры осуществлялись методами рентгенографии и металлографии. Рентгеноструктурные исследования проводили по методу Лауэ. Ошибка в определении кристаллографических направлений указанным методом составляет 1° . Распределение компонентов по длине кристаллов определялось методом химико-спектрального анализа с обогащением. В ряде случаев изменение состава по длине кристалла контролировали по параметрам кристаллической решетки на дифрактометре, при этом для сплавов системы Ть—У, образующих непрерывный ряд твердых растворов, предполагалось справедливым правило Вегарда. Изучение распределения компонентов в поперечном сечении проводилось методом инструментального нейтронно-активационного анализа по изотопу ^{160}Tb . Диски поперечных сечений выбирались из середины кристаллов следующих составов: Ть — 9 ат. % У, Ть — 50 ат. % У, Ть — 90 ат. % У. Пробы сплава облучали реакторными нейтронами с плотностью потока $1,2 \cdot 10^{13} \text{ н/с} \cdot \text{см}^2$. В результате (n, γ)-реакции образуются радиоизотопы ^{160}Tb и ^{90}Y . Изотоп ^{160}Tb имеет несколько интенсивных гамма-линий, из которых наиболее удобными для анализа являются линии с энергией 0,298 и 0,878 МэВ.

Одним из источников систематических ошибок при определении макроконцентраций Ть может быть ослабление нейтронного потока тербием, имеющим атомное сечение поглощения 46 барн. Для оценки величины самопоглощения нейтронного потока и выбора проб для анализа был облучен металлический тербий от 0,5 до 20 мкг. По изменению удельной активности ^{160}Tb установлен характер ослабления используемого нейтронного потока пробами разного веса (рис. 1). Измерение удельной активности выполнено

по γ -линиям 0,298 и 0,878 МэВ. Непараллельность кривых свидетельствует о наличии двух эффектов, которые приводят к уменьшению регистрируемой удельной активности ^{160}Tb при увеличении его веса: самопоглощения нейтронов при облучении и самопоглощения γ -квантов пробой. Расчеты показали, что самопоглощение γ -квантов пробами Tb до 20 мг можно не учитывать для линии 0,878 МэВ, а для нейтронов самопоглощения на тех же пробах составляет около 7%. Концентрацию Tb определяли в пробах 4—5 мг. При таких пробах суммарный эффект самопоглощения нейтронов и γ -квантов менее 1,5%.

В качестве эталонов использовались металлический тербий 3—4 мг или оксид тербия $\text{Tb}_4\text{O}_7 \cdot 3$ —7 мг. С целью уменьшения

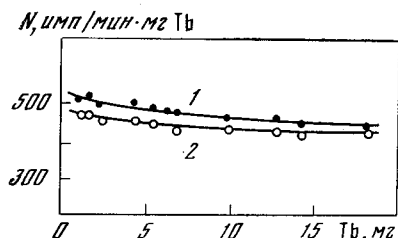


Рис. 1. Зависимость удельной активности изотопа ^{160}Tb от массы пробы для γ -линий с энергиями 0,298 МэВ (1) и 0,878 МэВ (2)

эффекта пространственного экранирования нейтронного поля пробы сплава располагали на расстоянии 2—3 мм друг от друга при их помещении в контейнер для облучения. Время облучения составляло 5—15 мин. Время измерения пробы на спектрометре 3—10 мин, время охлаждения 2—3 дня. Воспроизводимость оценивалась по результатам анализа параллельных проб ($n = 10$), относительное стандартное отклонение равно 0,02—0,03 для интервала определяемых концентраций тербия 5—90%.

Описанная методика позволила устанавливать концентрационное распределение тербия по сечению кристаллов диаметром 10 мм.

В соответствии с диаграммой состояний системы Tb—Y [8] и результатами исследования по определению коэффициентов распределения Y в Tb [9] можно ожидать, что Y должен быть распределен равномерно. Результаты проведенного исследования показали, что в пределах ошибки распределение компонентов сплавов по поперечному сечению кристаллов равномерное, а разница в концентрации на длине кристалла 50—60 мм не превышает 5%.

Угол разориентации субзерен (фрагментацию) и положение оси $\langle 0001 \rangle$ относительно оси кристалла определялись в трех точках по оси кристалла. На эпиграммах, полученных при последовательном параллельном перемещении монокристаллов вдоль своей оси, наблюдалось вертикальное смещение дифракционных картин, свидетельствующее о некотором спиральном повороте оси $\langle 0001 \rangle$ относительно оси кристалла (см. ниже).

	$\Delta\theta$, град	δ , град	φ , град·мм ⁻¹
Tb	0,3	—	—
Tb — 9 ат. % Y	0,5	60	0,10
Tb — 16,5 ат. % Y	1,3	75	0,25
Tb — 37 ат. % Y	0,7	45	0,10
Tb — 50 ат. % Y	1,5	48	0,35
Tb — 58 ат. % Y	0,8	80	0,10
Tb — 74 ат. % Y	0,8	60	0,40
Tb — 90 ат. % Y	0,5	58	0,14
Y	0,3	—	—

$\Delta\theta$ — угол разориентации субзерен; δ — угол между осью кристалла и кристаллографическим направлением $\langle 0001 \rangle$; φ — угол поворота оси $\langle 0001 \rangle$ по длине кристалла.

Видно, что для монокристаллов сплавов угол фрагментации несколько больше, чем для монокристаллов исходных компонентов. Необходимо отметить, что наблюдаемая фрагментация кристаллов и обнаруженный поворот кристаллической решетки вносят неопределенность в расположение осей, однако погрешность от этих структурных несовершенств для исследованных образцов не превышает ошибку ориентировки по методу Лауэ.

Для измерения теплового расширения использовались диски с диаметром 0,7—0,9 см и толщиной 0,05—0,15 см, вырезанные в двух плоскостях с кристаллографическими направлениями $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 0001 \rangle$. Образцы для измерения электросопротивления имели форму параллелепипеда с сечением $(5-10) \cdot 10^{-3}$ см² и длиной 0,7—1,3 см и были вырезаны по трем кристаллографическим направлениям: $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 0001 \rangle$. Ориентирование по указанным направлениям с точностью до 1° проводилось методом Лауэ, используя стандартные гномостереографические проекции, построенные для редкоземельных элементов и их сплавов [10]; более точно ориентировка проводилась на дифрактометре.

Тепловое расширение магнитных и немагнитных сплавов существенно отличается. Аномалии температурной зависимости как теплового расширения, так и электросопротивления более выражены в сплавах с высоким содержанием Tb.

Резкое изменение относительного удлинения при температуре 115К соответствует фазовому переходу из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, а перегиб на кривых $(\Delta l/l)_{\parallel}$ и $(\Delta l/l)_{\perp}$ отражает фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное (рис. 2). Наличие максимума на кривой $(\Delta l/l)_{\parallel}$ коррелирует с аналогичным характером температурной зависимости электросопротивления вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ (рис. 3). Температуры перегибов на кривых $\rho(T)$ для сплава Tb — 16,5 ат. % Y соответствуют указанным выше фазовым переходам. В парамагнитной области несколько выше точки Нееля (204К для сплава Tb — 16,5 ат. % Y) наблюдается смена знака коэффициен-

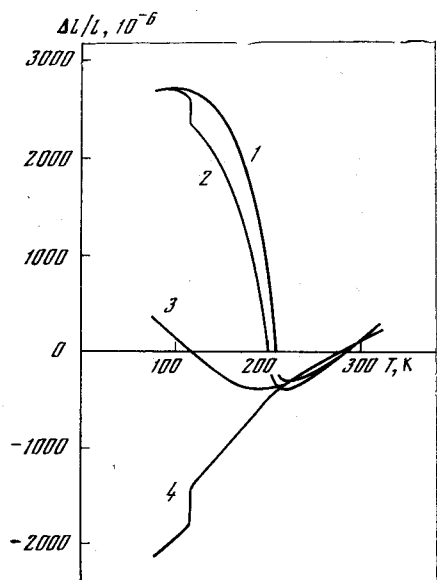
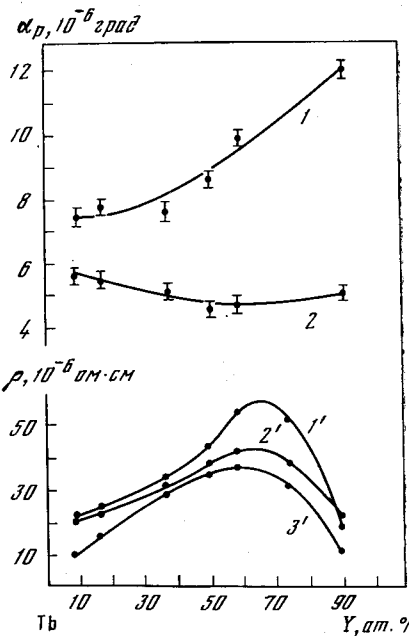
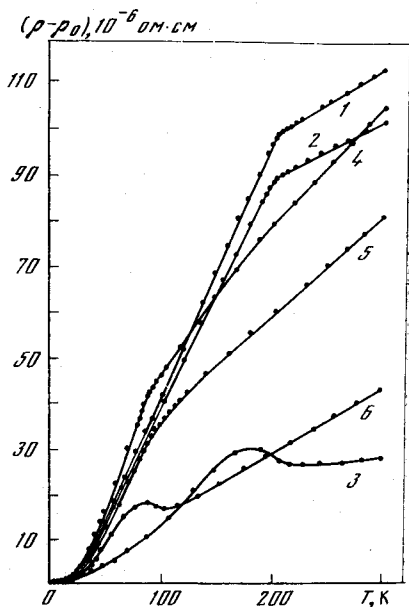


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения сплава Tb — 16,5 ат. % Y
1 — $H \parallel g \parallel \langle 0001 \rangle$, $H = 12$ кЭ; 2 — $g \parallel \langle 0001 \rangle$, $H = 0$; 3 — $g \parallel \langle 10\bar{1}0 \rangle \parallel H$, $H = 12$ кЭ; 4 — $g \parallel \langle 10\bar{1}0 \rangle$, $H = 0$, g — направление измерения, H — внешнее магнитное поле

Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления сплавов Tb — 16,5 ат. % Y и Tb — 74 ат. % Y вдоль трех кристаллографических направлений

1 — Tb — 16,5 ат. % Y $\langle 10\bar{1}0 \rangle$; 2 — $\langle 1\bar{2}10 \rangle$; 3 — $\langle 0001 \rangle$; 4 — Tb — 74 ат. % Y $\langle 10\bar{1}0 \rangle$; 5 — $\langle 1\bar{2}10 \rangle$; 6 — $\langle 0001 \rangle$

Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов теплового расширения в направлениях $\langle 0001 \rangle$, α_p^{\parallel} (1) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, α_p^{\perp} (2) и остаточного удельного электросопротивления вдоль кристаллографических направлений $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ($1'$), $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ($2'$), $\langle 0001 \rangle$ ($3'$)



та теплового расширения α_p^{\parallel} и существуют интервалы температур, в которых сплавы практически не расширяются.

Температурные зависимости относительного удлинения и электросопротивления обладают рядом аномалий, связанных с особенностями магнитного поведения изучаемых сплавов (рис. 4). Существование максимума на кривых и увеличение угла разориентации субзерен (фрагментации) свидетельствуют о том, что монокристаллы тербия и иттрия обладают более совершенной структурой, чем монокристаллы их сплавов.

Литература

1. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., «Наука», 1971.
2. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М., «Мир», 1974.
3. Волкештейн Н. В., Федотов Г. В., Галошина Э. В. и др. Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. М., «Наука», 1954.
4. Белов К. П., Левитин Р. З., Никитин С. А. и др. — ЖЭТФ, 1961, 40, с. 1952; 1962, 42, с. 403; 1962, 43, с. 31.
5. Legvold S., Alstad J., Phyne J. — Phys. Rev Lett., 1963, 10, 509; 1965, 140 A, 2143; 1965, 138 A, 507.
6. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М., «Мир», 1974.
7. Сахаров Б. А., Чуприков Г. Е., Сафронов Е. К. и др. — ДАН СССР, 1972, № 1, с. 98.
8. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., «Наука», 1975, с. 138.
9. Чуприков Г. Е., Грачев М. Л. — Научные труды Гиредмета, 1974, 60, с. 51.
10. Воскресенская Л. А., Петухова А. С. — Научные труды Гиредмета, 1971, 32, с. 208.

ВЛИЯНИЕ МАГНИСТРИКЦИИ НА ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ Gd—Dy

К. П. Белов, Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова,
С. А. Никитин, Д. Ким, О. Д. Чистяков

Исследование магнитоэлектрических свойств РЗМ, сплавов и соединений необходимо, с одной стороны, для понимания природы магнитоэлектрики и получения информации о магнитных превращениях и характере взаимодействия спиновой системы с кристаллической решеткой. С другой стороны, магнитоэлектрические эффекты в редкоземельных соединениях с Zd-металлами вследствие гигантской величины магнитоэлектрики при комнатной температуре могут найти практическое применение в технике, например, для построения магнитоэлектриков и безынерционных переключателей [1, 2].

Экспериментальные и теоретические исследования магнито-стрикции РЗМ [3—6] позволяют предположить, что большая величина магнито-стрикции и магнитной анизотропии РЗМ обусловлена в значительной степени взаимодействием анизотропного электронного облака $4f$ -слоя иона с кристаллическим полем, создаваемым окружающими ионами кристаллической решетки. В РЗ сплавах можно ожидать сильного влияния гигантской магнито-стрикции на тепловое расширение при магнитном упорядочении. Этот эффект изучался в РЗМ [5], однако для РЗ сплавов имеются весьма скудные данные [7].

В настоящей работе главное внимание уделяется изучению магнито-стрикционного вклада в тепловое расширение монокристаллов сплавов Cd—Dy ниже температуры перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное. Тепловое расширение было исследовано тензометрическим методом в отсутствие магнитного поля и в магнитных полях до 50 кЭ. Постоянное магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом. Технология выращивания монокристаллов Gd—Dy была описана ранее [8].

На рис. 1 представлены кривые теплового расширения сплавов Gd—Dy в магнитном поле, приложенном вдоль оси легкого намагничивания a , вдоль кристаллографических осей a и c (c является гексагональной осью, ось a лежит в базисной плоскости). Видно, что при магнитном упорядочении во всех исследованных нами образцах наблюдаются аномалии на кривой теплового расширения с изменением в ряде случаев знака коэффициента теплового расширения. Эти аномалии объясняются тем, что ниже температуры магнитного упорядочения в тяжелых РЗМ и их сплавах возникают гигантские магнито-стрикционные деформации, которые налагаются на фоновую часть теплового расширения. Выделение магнито-стрикционного вклада в тепловое расширение и выявление его зависимости от температуры и концентрации сплавляемых компонент являлись задачей настоящей работы. Эти данные вместе с данными по магнито-стрикции, индуцируемой внешним полем, позволяют вычислить различные магнито-стрикционные константы. Для определения фоновой части теплового расширения ($\Delta l/l_{\text{фон}}$) ниже точки магнитного перехода использовались: во-первых, значения коэффициента теплового расширения в парамагнитной области исследуемых кристаллов, где магнитный вклад при $H = 0$ отсутствует; во-вторых, температурная зависимость теплового расширения монокристалла лютетия [10], тепловое расширение лютетия можно взять в качестве ($\Delta l/l$)_{фон} для тяжелых РЗМ с поправкой на изменение температур Дебая.

Лютетий, являясь РЗМ, не имеет магнитного упорядочения и магнито-стрикционного вклада в тепловое расширение. При определении ($\Delta l/l$)_{фон} полагали, что ($\Delta l/l$)_{фон} является универсальной функцией T/θ_D , где θ_D — температура Дебая. Магнито-стрикционный вклад в тепловое расширение ($\Delta l/l$)_{маг} при магнитном упорядочении можно определить из экспериментальной кривой

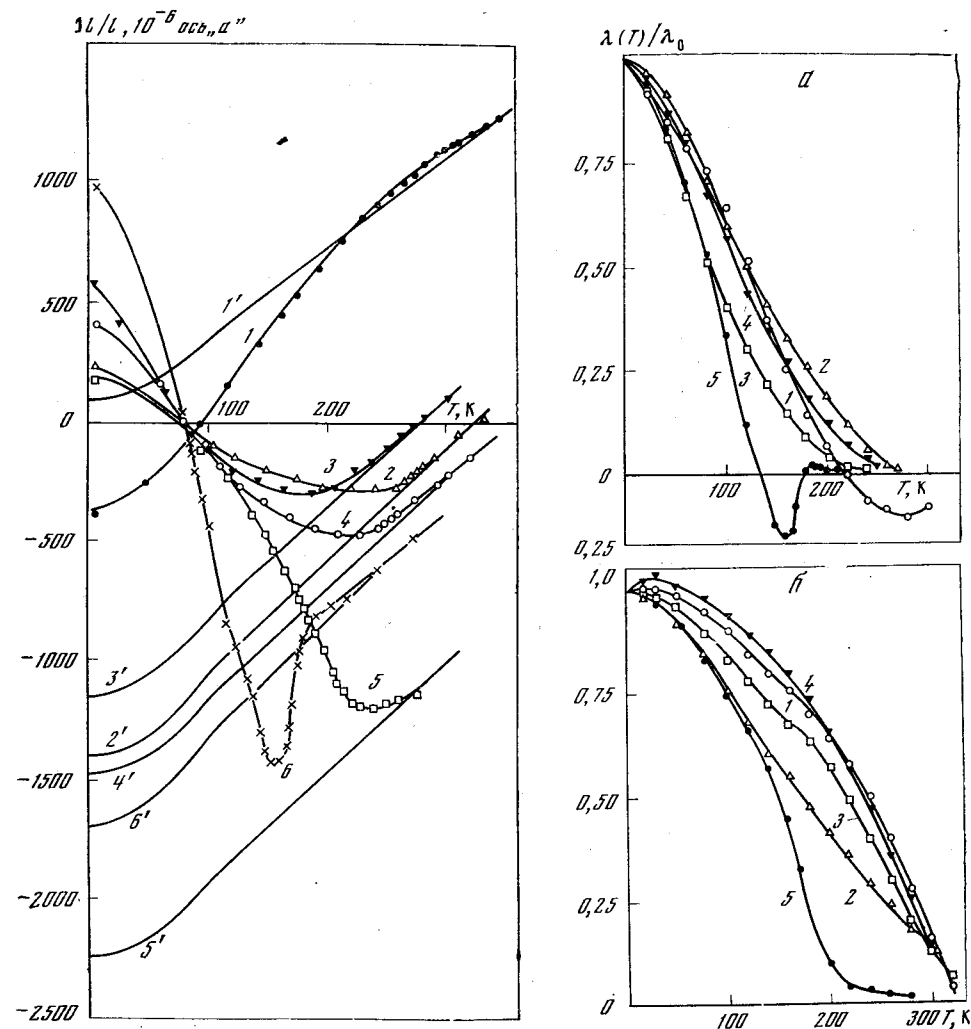


Рис. 1. Тепловое расширение $\Delta l/l$ в поле, приложенном вдоль оси a , для сплавов Gd—Dy 1 — $x = 0$; 2 — 0,183; 3 — 0,296; 4 — 0,372; 5 — 0,696; 6 — 1,0; 1'—6' — фоновые вклады в тепловое расширение

Рис. 2. Температурная зависимость магнито-стрикционных вкладов в тепловое расширение в магнитном поле, для сплавов Gd—Dy a — вдоль оси a при $H = 15$ кЭ; b — вдоль оси c при $H = 50$ кЭ. 1 — $x = 0$; 2 — 0,183; 3 — 0,296; 4 — 0,372; 5 — 1,0

теплового расширения $\Delta l/l$ по формуле

$$(\Delta l/l)_{\text{маг}} = (\Delta l/l) - (\Delta l/l)_{\text{фон}}. \quad (1)$$

Фононные вклады в тепловое расширение представлены кривыми 1'—6' на рис. 1 для различных x .

На рис. 2 показаны температурные зависимости магнитоэстроических вкладов в тепловое расширение вдоль осей a и c для монокристаллов сплавов Gd—Dy при наложении на образец магнитного поля. Связь магнитоэстроического вклада в тепловое расширение с магнитоэстроическими константами можно установить на основе формулы, полученной в работе [5]. Относительное магнитоэстроическое изменение длины для редкоземельных гексагональных кристаллов в приближении цилиндрической симметрии может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \lambda = & \lambda_1^{\alpha,0} (\beta_x^2 + \beta_y^2) + \lambda_2^{\alpha,0} \beta_z^2 + \lambda_1^{\alpha,2} (\beta_x^2 + \beta_y^2) (\alpha_z^2 - 1/3) + \\ & + \lambda_2^{\alpha,2} \beta_z^2 (\alpha_z^2 - 1/3) + \lambda^{\gamma,2} \{1/2 (\beta_x^2 - \beta_y^2) (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) + \\ & + 2\beta_x \beta_y \alpha_x \alpha_y\} + 2\lambda^{\gamma,2} (\beta_x \alpha_x + \alpha_y \beta_y) \alpha_z \beta_z, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\lambda_i^{\alpha,l}$ — магнитоэстроические константы, α_i, β_i — направляющие косинусы векторов намагниченности и направления деформации соответственно. Из формулы (2) получим магнитоэстроические вклады $\lambda_{\text{маг}} = (\Delta l/l)_{\text{маг}}$ в тепловое расширение вдоль осей a, b и c при направлении векторов намагниченности вдоль легкой оси a

$$\begin{aligned} \lambda_a = \lambda(a, a) &= \lambda_1^{\alpha,0} - 1/3 \lambda_1^{\alpha,2} + 1/2 \lambda^{\gamma,2}, \\ \lambda_b = \lambda(b, a) = \lambda(a, b) &= \lambda_1^{\alpha,0} - 1/3 \lambda_1^{\alpha,2} - 1/2 \lambda^{\gamma,2}, \\ \lambda_c = \lambda(b, c) = \lambda(a, c) &= \alpha_2^{\alpha,0} - 1/3 \lambda_2^{\alpha,2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где первый индекс в скобках показывает направление внешнего магнитного поля, а второй — направление измерения деформации.

На рис. 3 представлены найденные по формуле (1) значения λ_a, λ_b и λ_c при 4,2 К, обозначенные как $\lambda_{0a}, \lambda_{0b}$ и λ_{0c} соответственно. Магнитоэстроический вклад в тепловое расширение вдоль гексагональной оси c имеет минимальное значение вблизи концентрации диспрозия $x \sim 0,2$. При приближении к Gd и Dy λ_{0c} возрастает. Магнитоэстроический вклад в тепловое расширение вдоль оси a в базисной плоскости имеет другое поведение. В чистом гадолинии λ_{0a} и λ_{0b} невелики и отрицательны. С увеличением концентрации диспрозия λ_{0a} становится положительным и увеличивается по величине, а λ_{0b} остается отрицательным, но возрастает по абсолютной величине. Наибольший магнитоэстроический вклад в тепловое расширение в сплавах Gd—Dy наблюдается для всех кристаллографических направлений для чистого диспрозия. Коэффициент теплового расширения в парамагнитной области вдоль оси a α_a слабо меняется с концентрацией диспрозия, а коэффициент теплового расширения вдоль оси c α_c меняется с

Рис. 3. Зависимость коэффициента теплового расширения α при $T = 330$ К и $H = 0$ и магнитоэстроических вкладов в тепловое расширение $\lambda_{0a}, \lambda_{0b}, \lambda_{0c}$ от концентрации диспрозия в сплавах Gd—Dy

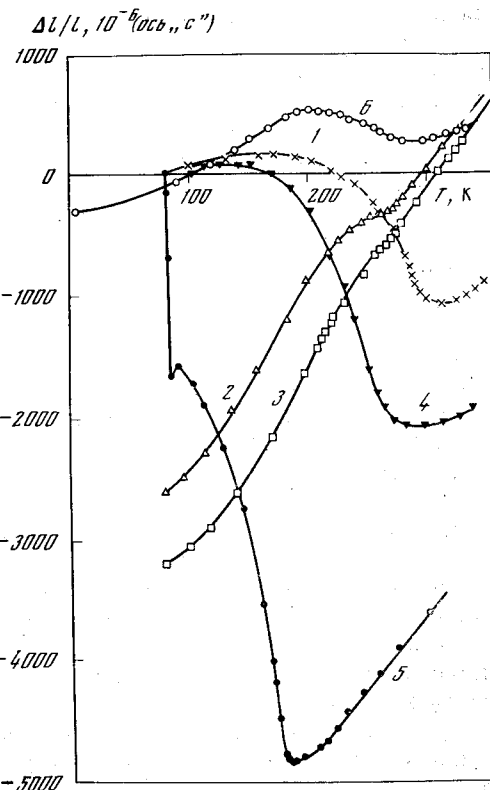
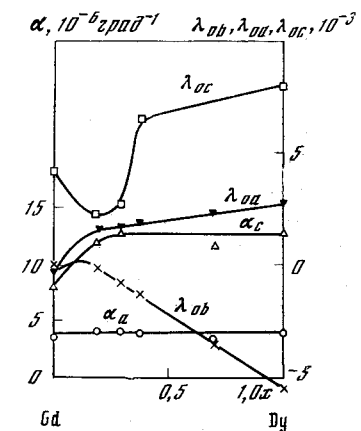


Рис. 4. Тепловое расширение сплавов Gd—Dy вдоль оси c 1 — $x = 0$; 2 — 0,183; 3 — 0,296; 4 — 0,372; 5 — 1,0 в поле $H = 0$ и $c - x = 0,296$ в поле $H = 50$ кЭ, приложенном вдоль оси «а»



концентрацией диспрозия плавно с максимумом вблизи ~ 30 мас. % Dy (см. рис. 3).

На рис. 4 представлены результаты измерения теплового расширения в отсутствие магнитного поля и для сравнения влияния поля на тепловое расширение в сплаве, содержащем 29,6 мас. % Dy.

При $H = 0$ величина магнитоэстроического вклада в тепловое расширение зависит как от спонтанной стрикции (структура домена), так и от доменной структуры [9, 10]. В гексагональных кристаллах сплавов Gd — Dy образуются домены шести типов, в каждом из которых намагниченность ориентирована вдоль одного из шести кристаллографических направлений (типа a в базисной плоскости). В каждом домене кристаллическая решетка деформирована различным образом в соответствии с направлением намагниченности. Во внешнем магнитном поле достаточно большой величины, направленном вдоль одной оси легкого намагничивания типа a , вектор намагниченности во всех областях кристалла будет направлен вдоль поля. Таким образом, в этом случае в кристалле

исчезает многодоменное состояние и реализуется однодоменное состояние. Если температура образца находится не очень близко к точке Кюри, то влиянием внешнего поля на намагниченность и магнитоэлектрическую деформацию однодоменного состояния можно пренебречь. Магнитоэлектрические вклады в тепловое расширение λ_a , λ_b , λ_c образца, находящегося в магнитном поле вдоль оси легкого намагничивания (см. рис. 1 и 2), практически совпадают со спонтанной стрижией однодоменного кристалла кроме $T \sim \theta$, где θ — точка Кюри. Таким образом, влияние поля на тепловое расширение при $T < 0$ заключается в воздействии на доменную структуру кристалла.

Магнитоэлектрический вклад в тепловое расширение вызывает в некоторых сплавах Gd — Dy инварианное поведение коэффициента теплового расширения $\alpha = (1/l)dl/dT$ как при $H = 0$, так и при $H \neq 0$ (см. рис. 1,4) вблизи и ниже температур перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние ($\alpha \sim 0$). В парамагнитном состоянии $\alpha > 0$ для всех составов. В магнитоупорядоченном состоянии α имеет сложную температурную зависимость с изменением в ряде случаев знака с положительного на отрицательный (см. рис. 1,4). Величину коэффициента теплового расширения в этих сплавах можно регулировать с помощью магнитного поля (см. рис. 4, кривые 6 и 3) благодаря тому, что под действием поля меняется доменная структура, а также значения магнитоэлектрических. Таким образом, редкоземельные сплавы являются материалами, в которых можно при определенной концентрации сплавляемых компонент иметь заданное значение коэффициента теплового расширения в определенном температурном интервале.

Литература

1. Кларк А., Белсон Х. — В кн.: Труды Международной конференции по магнетизму. М., «Наука», 1974, с. 335.
2. Белов К. П., Никитин С. А., Савицкий Е. М. и др. — В кн.: Редкоземельные сплавы и соединения. М., «Наука», 1973, с. 89.
3. Белов К. П., Левитин Р. З., Никитин С. А. — Изв. АН СССР, Физика, 1961, 25, с. 1382.
4. Legvold S., Alstad J., Phyne J. — Phys. Rev. Lett., 1963, 10, 509.
5. Clark A., DeSavage B., Buzorih R. — Phys. Rev., 1965, 138 A, 216.
6. Белов К. П. — Вестник МГУ, 1967, 5, с. 23.
7. Финкель В. А., Беловол В. С., Сивоконь В. Е. — ЖЭТФ, 1975, 69, с. 1734.
8. Левитин Р. З., Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. и др. — В кн.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. М., «Наука», 1974, с. 100.
9. Бартолан Г. — В кн.: Редкоземельные металлы и сплавы и соединения. М., «Наука», 1973, с. 125.
10. Tonnie J., Gechneider K., Spedding F. — J. Appl. Phys., 1971, 42, 3275.

АНИЗОТРОПИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Y—Dy

Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров,
О. Д. Чистяков, Н. А. Томилин

В настоящее время известны величины коэффициента теплового расширения (КТР) большинства чистых металлов [1] и большого количества сплавов, что позволило установить некоторые закономерности его изменения в сплавах в зависимости от состава. Геометрический образ изменения КТР в двойных металлических системах в различных фазовых областях известен:

1. В области твердых растворов КТР изменяется либо прямолинейно, либо по плавной кривой с некоторым прогибом вверх или вниз [2];
2. В двухфазных областях КТР изменяется монотонно [3], иногда с перегибом в точке эвтектики;
3. Образование химических соединений сопровождается появлением экстремальных точек на кривой зависимости КТР от состава [4].

Наличие этих закономерностей позволяет успешно использовать дилатометрию как метод физико-химического анализа [4]. Следует отметить, что подавляющее большинство исследований КТР сплавов проводилось на поликристаллических образцах, так что анизотропия КТР монокристаллов сплавов изучена недостаточно.

Как известно, тепловое расширение монокристалла может быть представлено тензором второго ранга [5]. При этом объемный коэффициент теплового расширения равен сумме КТР вдоль главных осей кристалла. Главные коэффициенты теплового расширения, как правило, имеют различную температурную зависимость и могут быть как положительными, так и отрицательными. Их знак и величина зависят от анизотропии сил, действующих между атомами в кристалле.

В настоящей работе исследования КТР проводились на монокристаллах сплавов двух металлов с ГПУ решеткой Y и Dy. Диаграмма состояния этой системы характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [6]. Тепловое расширение Y и Dy анизотропно, при этом анизотропия КТР, измеренного вдоль кристаллографических осей a (направление $\langle 10\bar{1}0 \rangle$) и c (направление $\langle 0001 \rangle$) при комнатной температуре, составляет около 300% для Dy и 400% для Y [7].

Задачей настоящего исследования являлось определение характера изменения КТР вдоль кристаллографических осей a и c и величины анизотропии КТР в зависимости от состава сплава.

Монокристаллы Y, Dy и их сплавов выращивались методом вертикальной бестигельной зонной перекристаллизации с индукционным нагревом в атмосфере очищенного гелия с небольшим избыточным давлением. Исходные Y и Dy очищались двойной вакуумной дистилляцией. Содержание основных примесей (мас. %) в Y и Dy после очистки дано ниже.

	O	N	C	Fe	Ca	Cu	Mg	Al	Dy
Y	0,007	0,0008	0,01	0,01	0,001	0,022	0,001	0,005	0,01
Dy	0,001	0,0005	не опр.	0,006	0,005	0,009	0,0008	0,01	—

Для получения гомогенных по составу монокристаллов применялось зонное выравнивание во встречных направлениях со скоростями от 0,3 до 0,5 мм/мин. Распределение компонентов сплавов контролировалось с помощью рентгеновского микроанализатора и атомно-абсорбционного анализа как по длине кристалла, так и по его радиальному сечению. Проведенный контроль показал равномерное распределение Dy в Y [8].

Ориентирование выращенных монокристаллов проводилось обратной съемкой по методу Лауэ с точностью 2—3°. Экспериментальные образцы размером 1 × 1 × 10 см³ вырезались электроискровой резкой вдоль основных кристаллографических направлений кристалла <0001> и <1010>.

Измерения проводились на кварцевом dilatометре [9] в интервале температур от 20 до 600° С. В качестве датчика для измерения удлинения использовался механотронный преобразователь, проградуированный по чистым металлам и микрометру. Диспрозий имеет высокую упругость пара, поэтому измерения проводились в среде гелия. Использование инертного газа также уменьшило инерцию нагрева образца, что позволило сократить время изотермических выдержек.

По полученным температурным зависимостям относительного удлинения рассчитывались средние коэффициенты теплового расширения ($\alpha_{\parallel c}$ и $\alpha_{\perp c}$) в интервале температур 200—400° С и 400—600° С в направлении осей *c* и *a* монокристаллов. Были получены значения $\alpha_{\parallel c}$ и $\alpha_{\perp c}$

для монокристаллов во всем интервале концентраций и вычислены коэффициенты теплового расширения для поликристаллов

$$\alpha_{\text{поли}} = \frac{1}{3} \alpha_{\parallel c} + \frac{2}{3} \alpha_{\perp c}$$

Величина погрешности измерения составляла ~ 5% для $\alpha_{\parallel c}$ и ~ 8% для $\alpha_{\perp c}$

Построенная диаграмма «состав — свойство (КТР)» подтверждает существование непрерывного ряда твердых растворов в системе Y — Dy (см. рисунок). Видно, что величина анизотропии коэффициента теплового расширения монокристаллов сплавов Y_xDy_{1-x} в основном сохраняется, немного уменьшаясь в области средних концентраций.

Значения линейных коэффициентов теплового расширения $\alpha_{\parallel c}$ и $\alpha_{\perp c}$, измеренные вдоль кристаллографических осей *c* и *a* монокристаллов сплавов, в интервале температур 200—400° С и 400—600° С изменяются плавно, немного отклоняясь от значений, рассчитанных по правилу аддитивности. Значения КТР для поликристаллов ($\alpha_{\text{поли}}$), рассчитанные из полученных значений $\alpha_{\parallel c}$ и $\alpha_{\perp c}$, также изменяются плавно с составом и немного выше значений, подсчитанных по правилу аддитивности, что коррелирует с геометрическим образом кривой линии солидуса [10].

Литература

- Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М., «Наука», 1974.
- Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов. М., «Машгиз», 1959.
- Fahmy A. A., Ragai A. N. — J. Appl. Phys., 1970, 41, 5108.
- Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Иванников В. Л. — В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М., «Наука», 1969, с. 195.
- Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., ИЛ., 1960.
- Маркова И. А., Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. — Изв. АН СССР, Сер. Неорг. матер., 1967, 3, № 2, с. 392.
- Spedding F. H., Hanak I. I., Daake A. H. — J. Less-Common Metals, 1961, 3, 110.
- Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Чистяков О. Д. — В кн.: Металлические монокристаллы. М., «Наука», 1976, с. 112.
- Савицкий Е. И., Буров И. В. и др. — В кн.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. М., «Наука», 1975, с. 144.
- Нешпор В. С. — ФММ, 1959, в. 4, с. 559.

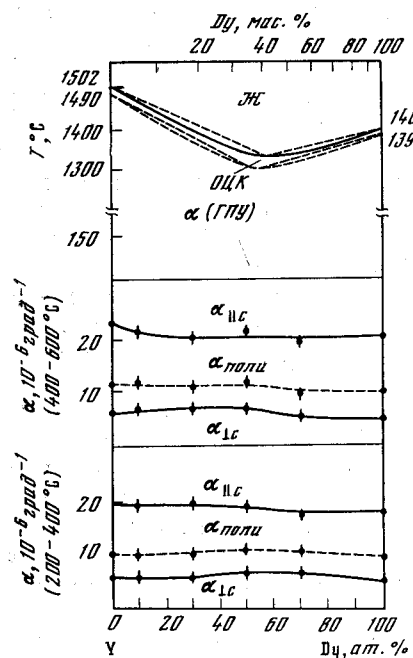


Диаграмма состояния [6] и диаграмма состав — свойство Y—Dy

ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mo—Nb НА ПЛОСКОСТИ (100)

Е. М. Савицкий, И. В. Буров, В. И. Капустин

Количество опубликованных данных по вторичной электронной эмиссии металлических сплавов ограничено [1] и не позволяет сделать определенного заключения о закономерностях изменения коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) в двойных системах. Вместе с тем для большинства элементов в поликристаллическом состоянии КВЭЭ хорошо известен, что может быть использовано для прогнозирования КВЭЭ сплавов.

По данным [1], построена зависимость максимальной величины КВЭЭ элементов в периодической системе и сопоставлена с зависимостью величины энергии межатомной связи [2] (рис. 1). Аналогичный характер изменения этих величин по периодам и группам позволяет предположить, что в сплавах также можно ожидать корреляции КВЭЭ и силы связи.

Цель данной работы состояла в построении диаграммы «состав — свойство (максимальный КВЭЭ)» для двойной системы, образующей непрерывный ряд твердых растворов. Для исследования была выбрана двойная система Mo — Nb.

С целью исключения разброса значений, связанных с анизотропией КВЭЭ [3], все измерения проводились на монокристаллических образцах, на исследуемую поверхность которых была выведена плоскость (100).

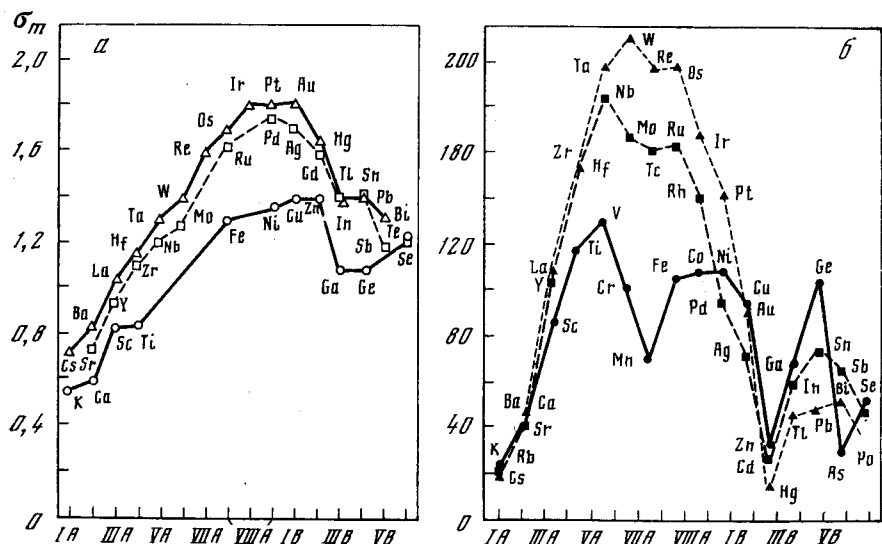


Рис. 1. Характер изменения максимального КВЭЭ элементов (а) и энергии межатомной связи (б) в больших периодах Периодической системы Д. И. Менделеева

Монокристаллы сплавов выращены методом электронно-лучевой перекристаллизации в вакууме за три прохода зоной со скоростью 5 мм/мин.; сплавление компонентов производилось за время первого прохода зоной. Экспериментальные образцы вырезались электроэрозией, полировались механически и электролитически. Точность выведения кристаллографической плоскости составляла 1—2°.

Исследование вторично-эмиссионных свойств проводилось в вакууме 10^{-9} — 10^{-10} мм рт. ст. [4]. Перед измерениями образцы обезгаживались в вакууме 10^{-7} — 10^{-9} мм рт. ст. при температуре до 1900 К в течение 15—20 ч. Измерение первичного и вторичного токов проводилось через интервал энергий 20 эВ с относительной ошибкой 0,3%. Ошибка определения абсолютной величины максимального КВЭЭ составляла около 2% и зависела от точности выведения кристаллографической плоскости на поверхность образца и от геометрии электронной пушки и коллектора.

В результате эксперимента получены зависимости КВЭЭ от энергии первичных электронов E_p в области энергий 50—2000 эВ для всех исследованных сплавов данной системы. Некоторые из них приведены на рис. 2. Кривые $\sigma(E_p)$ для монокристаллов сплавов аналогично кривым для чистых металлов [3] имеют немонотонный характер, обусловленный процессами каналирования первичных электронов и процессами когерентного дифракционного рассеяния первичных электронов на кристаллографических плоскостях решетки. Видны также изломы на кривых при энергиях

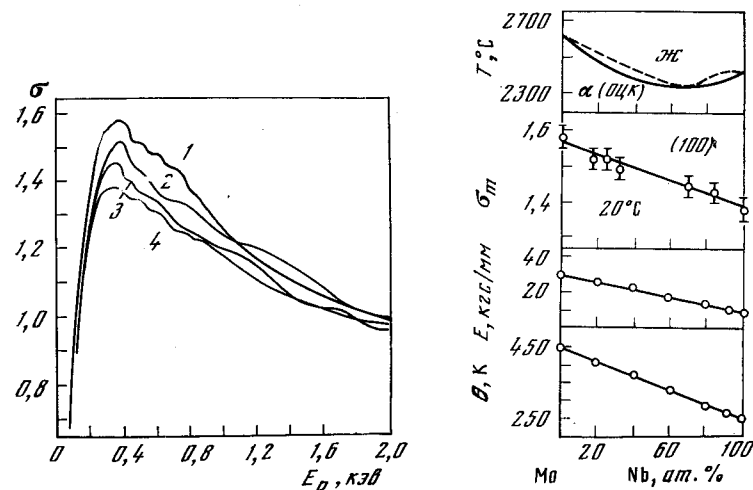


Рис. 2. Кривые $\sigma(E_p)$ монокристаллов некоторых сплавов молибден — ниобий на плоскости (100)

1 — Mo; 2 — Mo + 25 мас. % Nb; 3 — Mo + 70 мас. % Nb; 4 — Nb

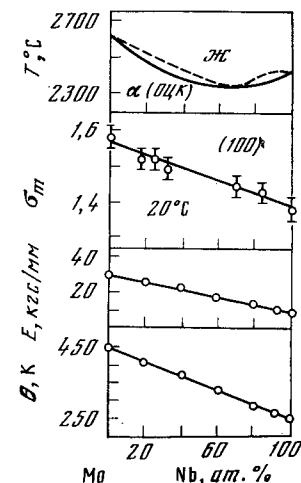


Рис. 3. Диаграмма состояния (а) и диаграммы «состав — свойство» системы Mo—Nb

первичных электронов, равных энергиям ионизации внутренних электронных уровней атомов [5], что было отмечено ранее для случая монокристаллов диэлектриков [6]. Данное обстоятельство может быть использовано для контроля химического состава приповерхностного слоя. Применение метода автоматического электронного дифференцирования [4] позволило существенно поднять чувствительность к экстремумам и изломам на кривой σ (E_p) и качественно определять химический состав поверхностного слоя некоторых исследованных сплавов.

На рис. 3 приведена диаграмма состояния системы Mo — Nb [7] и построенная нами по экспериментальным данным диаграмма «состав — свойство (КВЭЭ)». В пределах экспериментальной ошибки величина максимального КВЭЭ меняется линейно при изменении состава сплава аналогично изменению модуля упругости [8], характеристической температуры [8] и другим свойствам, являющимся характеристикой межатомной связи.

Полученные результаты подтверждают справедливость сделанных нами предположений о характере изменения КВЭЭ в области твердых растворов и позволяют рассматривать вторично-эмиссионные свойства наряду с другими как метод физико-химического анализа металлических систем.

Литература

1. Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия. М., «Наука», 1969, с. 155.
2. Gscheidner K. A. — Sol. State Phys., 1964, 16, 349.
3. Гомоюнова М. В., Алиев Б. З. — Изв. АН СССР, Физика, 1971, 35, с. 231.
4. Савицкий Е. М., Буров И. В., Капустин В. И. — В кн.: Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами. М., «Наука», 1975, с. 148.
5. Зигбан К., Нордлинг К. и др. Электронная спектроскопия. М., «Мир», 1971, с. 324.
6. Фридрихов С. А., Шульман А. Р. — ФТТ, 1959, 1, 8, с. 1268.
7. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. — В кн.: Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1971, с. 114.
8. Недюха И. М., Черный В. Г. — ФММ, 1967, 28, в. 6, с. 1117.

О КРИСТАЛЛОГРАФИИ СКОЛА В ОЦК МЕТАЛЛАХ

А. Я. Красовский, В. А. Вайншток

Сравнительно недавно Айрис и Стейн [1] предложили новую модель для объяснения плоскости легкого скола в ОЦК металлах. В отличие от гипотезы минимальной поверхностной энергии модель не ограничивает проблему случаем идеально хрупкого разрушения кристаллов, а открывает возможность учета реальных процессов пластической деформации в вершине трещины. В осно-

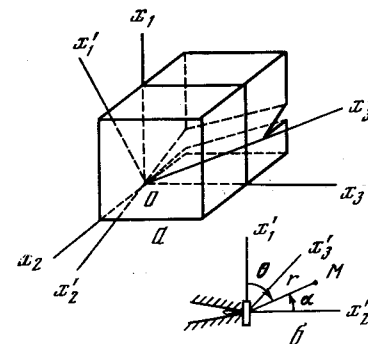
ву модели положен расчет [2] сил взаимодействия между полями напряжений вокруг вершины и подвижной дислокации.

Однако ряд выводов, следующих из работ [1], [6], требует уточнения и дополнения. Это в первую очередь относится к оценке величины погрешности, вызванной заменой реального поля напряжений вокруг вершины трещины полем напряжений вокруг краевой дислокации, а также к учету упругой анизотропии кристалла. Как будет показано ниже, учет этих обстоятельств может привести к принципиально иным выводам.

Схема расчета авторов базируется на модели Айриса и Стейна [1]. Ее основной задачей является сравнительная оценка погло-

Рис. 1. Системы координат, связанные с элементарной ячейкой кубического кристалла ($ox_1x_2x_3$) и с трещиной ($ox'_1x'_2$).

Плоскость скола $x'_2x'_3$; фронт трещины (или линия краевой расклинивающей дислокации) параллелен ox_3 . Направление распространения трещины ox'_2 ; вектор Бюргера трещинообразующей дислокации параллелен ox'_1 .



щаемой энергии при движении трещины в различных кристаллографических плоскостях по разным направлениям. Эта энергия должна в основном расходоваться на пластическую деформацию в вершине трещины, вызываемую движением дислокаций под влиянием интенсивного поля напряжений, и на образование новых свободных поверхностей кристалла.

Для расчета выберем систему координат, связанную с кристаллографическими осями $X_1X_2X_3$, и систему координат $X'_1X'_2X'_3$, связанную с трещиной, как показано на рис. 1 на примере двух элементарных ячеек кубической решетки. Для каждой из четырех систем скола (100) [010]; (100) [011]; (011) [100]; (011) [011] проанализируем все двенадцать систем скольжения типа $\{110\} \langle 111 \rangle$ и двенадцать систем скольжения типа $\{112\} \langle 111 \rangle$, действующих, как правило, в ОЦК кристаллах при комнатных и низких температурах, когда возможно хрупкое разрушение.

Сила, действующая со стороны вершины трещины на единицу длины скользящей дислокации, определяется известной формулой Пича — Келлера [2]:

$$F = \sum_{ij} b_i \sigma'_{ij} n_j, \quad ij = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где b_i и n_j — проекции вектора Бюргера дислокации и единичного вектора внешней нормали к плоскости скольжения на коор-

динатные оси $X'_1 X'_2 X'_3$; σ'_{ij} — тензор напряжений в вершине трещины для условий плоской деформации. Для возможности сравнения наших результатов с результатами работы [1] проводились расчеты силы в формуле (1) для четырех случаев, когда тензор напряжений задавался в изотропном и в анизотропном кристаллах.

Вектор Бюргера подвижной дислокации и нормаль к плоскости скольжения преобразуются к системе отсчета $X_1 X_2 X_3$ в соответствии с формулами

$$\vec{n}' = \hat{T}\vec{n}, \quad \vec{b}' = \hat{T}\vec{b}, \quad (2)$$

где \hat{T} — матрица преобразования координат.

Матрица упругих постоянных для второй системы скола приведена в [4], остальные получаются из нее перестановкой индексов.

Для всех рассматриваемых нами систем скола матрица упругих констант имеет вид:

$$\begin{vmatrix} c'_{11} & c'_{12} & c'_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c'_{12} & c'_{22} & c'_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c'_{13} & c'_{23} & c'_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c'_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c'_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c'_{66} \end{vmatrix} \quad (3)$$

В расчетах использовались следующие выражения для компонент тензора напряжений;

- 1) поле напряжений в малой окрестности вершины трещины [3] в изотропной среде, плоская деформация;
- 2) поле напряжений вокруг краевой дислокации в изотропном кристалле [4];
- 3) поле напряжений вокруг краевой дислокации в анизотропном кристалле [4];
- 4) поле напряжений у вершины трещины в анизотропном кристалле [3].

С использованием формул (1), (2) для четырех видов тензора напряжений проводились численные расчеты на ЭВМ для W, Mo, α -Fe, обладающих различной упругой анизотропией. Значения упругих постоянных взяты из [4].

В результате расчетов по описанным выше формулам были получены графики зависимости величины безразмерной силы, действующей на единицу длины дислокации, принадлежащей каждой из 24 систем скольжения, от угла α при единичном безразмерном расстоянии дислокации от вершины трещины для трещины

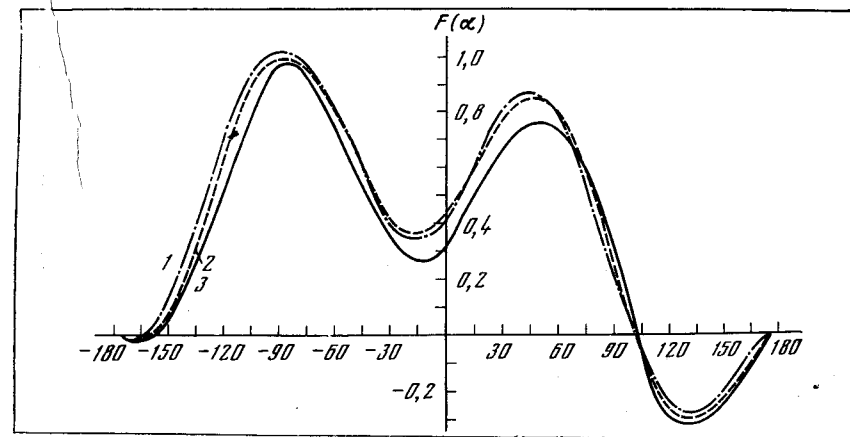


Рис. 2. Значение силы $F(\alpha)$, действующей на единицу длины дислокации в системе скольжения (101) [111] со стороны трещины в системе скола (011) [011]

1 — Mo, 2 — W, 3 — α -Fe

в изотропной среде с коэффициентом Пуассона $\nu = 0,3$ и для краевой дислокации в изотропной среде с $\nu = 0,3$.

С целью иллюстрации влияния анизотропии были проведены аналогичные расчеты для краевой дислокации в анизотропном кристалле.

В тех системах скольжения, для которых расчет для трещины в изотропной среде дал минимальные значения $F(\alpha)$, проведены расчеты для трещины в анизотропных кристаллах Mo и α -Fe. Ввиду того, что фактор упругой анизотропии для W близок к единице; проводился расчет по формулам для трещины в изотропной среде с $\nu = 0,278$.

Результаты расчетов для кристаллов W, Mo и α -Fe помещены в таблице.

На рис. 2 показан пример основных зависимостей, полученных в процессе выполнения расчетов по описанной методике.

В основу анализа полученных результатов расчета положен принцип сравнения различных систем скола по величине поглощаемой в процессе образования в вершине трещины пластической зоны энергии разрушения.

Наиболее благоприятной для скола является система, характеризующаяся минимальной пластической зоной (а следовательно, и минимальной поглощаемой энергией) при прочих равных условиях. Точный критерий для такого сравнения предложить трудно, поэтому мы, как и авторы [1], [6], более благоприятной для скола будем считать ту систему, где максимальная сила $F(\alpha)$ меньше.

Все проведенные расчеты показали, что независимо от того, какой формулой задается тензор напряжений в вершине трещины, характер зависимостей $F(\alpha)$ для каждой системы скольжения

Сравнение расчетных и наблюдаемых плоскостей скола для трех кристаллов с ОЦК решеткой, отличающихся различным характером упругой анизотропии

Кристалл	Упругая анизотропия	Расчетная плоскость скола* по данным			Наблюдаемая плотность скола	Значение R^{**} по данным		Отношение поверхностных энергий $\gamma \langle 110 \rangle / \gamma \langle 100 \rangle$	Наибольшие значения максимумов $F(\alpha)$ для системы скола		
		Критерия поверхности энергии	работы [6]	наблюдаемой работы		работы [6]	наблюдаемой работы		(100) [010]	(100) [011]	(011) [100]
W	1,00	{011}	{100} {100} {100} {011}	{100}, {011}	1,18	0,99	0,70	1,02	1,03	0,997	0,990
Mo	0,774	{011}	{100} {100} {100} {011}	{100}, {011}	1,18	0,96	0,65	1,06	1,03	0,997	1,00
α -Fe	2,38	{100}	{100} {100} {100}	{100}	1,18	1,11	1,20	0,895	1,03	0,997	0,993

* Если $R \approx 1$, то скол возможен как по {100}, так и по {011}.

$$R = \frac{\min_i i_i = 1,2 \max_j j = 1,12 \max_{-\pi \leq \alpha \leq \pi} F_\alpha}{\min_i i_i = 1,2 \max_f f = 1,12 \max_{-\pi \leq \alpha \leq \pi} F_\alpha}$$

где $i_i, (i_s)$ — скол в плоскости {100} ({011}); j — системы скольжения типа {110} <111>

остается аналогичным, лишь с некоторыми небольшими различиями в положении максимумов. В то же время значения функции $F(\alpha)$ в этих максимумах зависят как от анизотропии кристалла, так и от способа задания поля напряжений в вершине трещины.

Экспериментальные данные по сколу в ОЦК кристаллах [6] показывают, что плоскостью легкого скола может быть как {100}, так и {011}. В то же время результаты расчета Айриса и Стейна для всех ОЦК кристаллов давали плоскость скола {100}.

В таблице приводится сравнение результатов расчетов настоящей статьи, расчетов [6], данные по критерию поверхностной энергии, а также экспериментальные данные и расчеты по критерию поверхностной энергии, цитированные в [6].

При движении трещины в плоскости {100} более легким из двух направлений <010> и <011> в кристалле α -Fe оказывается направление <010>, а для Mo — <011>. Скол в плоскости {100} в направлении <010> для α -Fe наблюдал Бичем [5].

Таким образом, из проверенных исследований можно сделать следующие выводы.

В силу высокой симметрии кубических кристаллов и большого набора возможных систем скольжения расчетные минимальные значения максимумов функции $F(\alpha)$ для различных систем скола не отличаются значительно, а учет анизотропии кристалла оказывает существенное влияние на вывод о том, какой кристаллографической плоскости следует отдать предпочтение с точки зрения легкости скола. Поэтому учет упругой анизотропии при проведении расчетов по модели Айриса и Стейна необходим. Имеет существенное значение также и способ задания поля напряжений в вершине трещины. Расчет с использованием различных видов компонент тензора напряжений может привести к различным выводам относительно плоскости легкого скола. Самыми корректными являются расчеты для трещины в анизотропном кристалле, а наименее точными — формулы для дислокации в изотропной среде.

Результаты расчетов по данной модели находят удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для кристаллов W, Mo и α -Fe, в то время как результаты Айриса — Стейна и полученные по критерию минимальной поверхностной энергии могут объяснить не все экспериментальные данные. Из двух типов систем скольжения, характерных для ОЦК металлов при умеренных и низких температурах, — {011} <111> и {112} <111> для всех четырех изученных систем скола минимальные значения максимумов функции $F(\alpha)$ выше в системе {112} <111>. С учетом различной подвижности дислокаций в этих системах можно ожидать, что в зависимости от температуры контролировать процессы релаксации напряжений в вершине трещины может первая или вторая системы.

Литература

1. Ayres R., F. A. Stein D — Acta metallurgica, 1971, 19, N 8, 789.
2. Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. М., «Металлургия», 1957, с. 275.
3. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. М., «Наука», 1974, с. 640.
4. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М., «Атомиздат», 1972, с. 600.
5. Бичем К. Д. Разрушение, т. 1. М., «Мир», 1973, с. 265.
6. Tyson W. R., Ayres R. A., Stein D. F.— Acta metallurgica, 1973, 21, 32.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ Ge и Si

М. Х. Шоршоров, В. А. Надточий, Н. К. Нечволод,
В. П. Алехин, А. З. Калимбет, В. П. Вареца

В ряде работ [1—7] было показано, что деформирование монокристаллов Ge и Si при температурах ниже $0,35 T_{пл}$ может приводить к изменению механических и электрофизических свойств в результате генерации дефектов линейного и точечного типа. Различного рода косвенные результаты, свидетельствующие о процессах дефектообразования в низкотемпературной области деформации Ge и Si в настоящее время не позволяют не только в той или иной мере разделить эти процессы, но и однозначно определить протекание любого из них в силу отсутствия надежных структурных исследований.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных изменений в Ge и Si после многократной низкотемпературной деформации одноосным сжатием. Использовался бездислокационный Ge и Si, выращенный по методу Чохральского. Образцы вырезались в виде прямоугольных призм, размерами $4 \times 5 \times 11$ мм³. Боковые поверхности представляли собой кристаллографические плоскости типа (110), (111) и (112), а наибольшее измерение (11 мм) выбиралось вдоль [110] или [111] и совпадало с направлением деформирования. Химико-механическая полировка образцов позволяла получать поверхности, полностью свободные от дислокаций обработки.

Образцы подвергались циклическому сжатию вдоль [110] до напряжений $\sigma = (10-12)$ кгс/мм². Испытания проводились при температурах 300, 280, 270, 250, 150, 80 и 20° С. После 3—4 циклов сжатия образца при заданной температуре и медленного охлаждения до комнатной наблюдалась дислокационная структура.

На рис. 1, а представлена структура образца, снятая на боковой поверхности (111) Ge у торца после испытания при 300° С. Наблюдаются первые очаги деформации в виде коротких фрагментированных линий. При небольшой плотности дислокации в плосках скольжения выявляются раздельно (б), а после дополнитель-

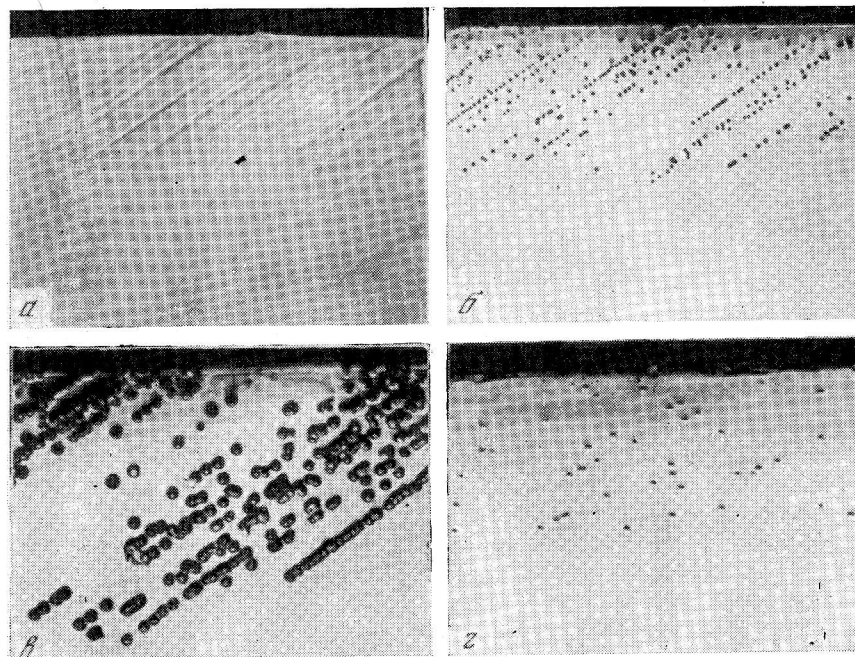


Рис. 1. Структуры, иллюстрирующие развитие пластической деформации на боковой поверхности (111) у торца образца Ge после трех циклов сжатия до $\sigma = 10$ кгс/мм² при 300° С со скоростью $3 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹. Ув. 340

ного травления обнаруживаются достаточно глубокие ямки травления (г), подобные ростовым. В целом структуры свидетельствуют о развитии процессов скольжения с поверхности. Наряду с этим в отдельных участках образца у торца наблюдаются также отдельные ямки или скопления, появляющиеся в результате действия гетерогенных источников в приповерхностных слоях (рис. 1, г).

Циклические нагружения германия при более низких температурах в интервале 250°—20° С до напряжений $\sigma = (10-12)$ кгс/мм² не вызывают подобных линий скольжения. Однако деформационный эффект существует, поскольку после деформации в интервале температур 250°—20° С избирательным травлением выявляется своеобразная полоса, идущая вдоль боковых и торцевых ребер. Подробное обсуждение такого рода структур будет дано ниже.

Большой интерес представляют процессы пластичности Ge непосредственно под нагружающими площадками, т. е. на торцах. Жесткое нагружение при 280° С приводит к появлению отдельных полупетель, выходящих на поверхность, или скоплений дислокаций. При этой температуре деформации еще удается вытравить

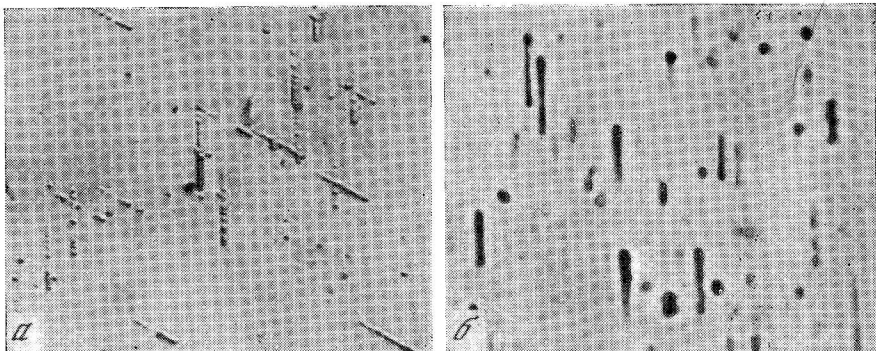
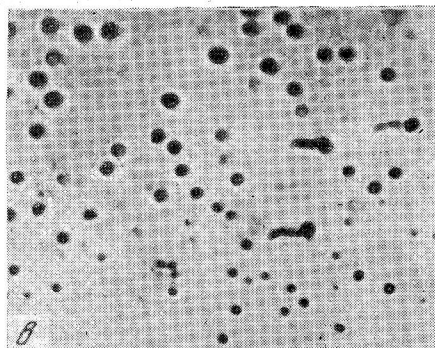


Рис. 2. Дислокационные структуры, снятые с торцевой поверхности (111) после трех циклов (а) и шести циклов (б, в) сжатия до $\sigma = 10$ кгс/мм² со скоростью $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹;

а — 270° С; б, в — 20° С, ув. 1500



глубокие ямки с вершинами, но процессы скольжения по направлениям $\langle 110 \rangle$ уже почти не проявляются. Если кристалл нагружать через пластичные прокладки (медь чистотой 99,98%), то можно при тех же внешних напряжениях наблюдать скольжение в приповерхностных слоях Ge при более низких температурах (рис. 2, а — в). При температурах деформации 270° С и ниже травлением на дислокациях выявляются мелкие ямки (рис. 2). Опринадлежности круглых ямок травления дислокациям свидетельствует то, что в местах, где дислокации выходят почти параллельно поверхности, выявляются борозды от более глубоких их участков (рис. 2, б — в). Более глубокие полупетли наблюдаются в виде парных ямок травления (рис. 2, в). Многократным подтравливанием (по 2—3с) удается проследить постепенное сближение ямок травления на полупетлях и в итоге полное их исчезновение на некоторой глубине от поверхности.

На боковых поверхностях образцов Ge и Si, испытанных многократным нагружением в низкотемпературном интервале 250°—20° С, избирательным травлением выявляется террасообразная полоса (рис. 3, а). Появление такой области обусловлено деформационным эффектом, что может быть доказано следующим. Во-первых, такая область никогда не выявляется на недеформирован-

ных образцах при одновременном травлении с прошедшими испытания сжатием. Во-вторых, количество проявляющихся ступеней (террас) достаточно хорошо коррелирует с числом циклов нагружения. Например, на рис. 3, а выявлены три ступеньки на образце после трех циклов сжатия. И, наконец, в-третьих, выявляющийся слой совпадает с областью максимальных действующих напряжений и является упрочненным, поскольку скорость травления здесь больше. Вследствие того что изображение поверхности в микроскопе инвертируется, наблюдается серия выступов (а не впадин) по аналогии с таким же эффектом инвертирования изображения ямок травления на дислокациях. С увеличением числа циклов сжатия поверхностный слой с особым структурным состоянием постепенно распространяется от ребер образца на всю боковую поверхность (рис. 3, б).

Наблюдаемые структурные изменения при низкотемпературном циклическом деформировании можно объяснить с позиций диффузионной кинетики ухода растворенных примесей из пересыщенной матрицы в поле градиента напряжений и образования мелкодисперсных выделений. Монокристаллы Ge и Si после выращивания могут содержать примеси кислорода от 10^{17} до $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³, углерода в пределах $4 \cdot 10^{16}$ — $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, металлы — $5 \cdot 10^{13}$ см⁻³ и вакансии в виде комплексов «вакансия — примесь» или кластеров с общей концентрацией 10^{15} — 10^{17} см⁻³. Наибольшее пересыщение имеет место для кислорода, концентрация которого выше, чем других примесей. Из всех перечисленных дефектов наиболее подвижны вакансии. Например, уже при температурах 70—150 К в Ge и Si существует диффузия вакансий V^- и V^{--} на большое расстояние [8, 9].

Диффузионные процессы при низких температурах могут быть интенсифицированы механическими напряжениями [10], причем относительное изменение скорости диффузии $\Delta D/D$ пропорционально скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ [11]. Этот результат объясняется ростом стационарной концентрации вакансий, устанавливающейся при равенстве скоростей образования избыточных вакансий и ухода их на стоки (к свободной поверхности, атомам примеси и др.) [11].

Применительно к нашим условиям избыточная концентрация вакансий должна наблюдаться в области ребер образца, где действующие сжимающие напряжения выше, чем в объеме.

В общем случае для кристалла, находящегося под действием внешних напряжений с компонентой сжатия P и внутренних напряжений с компонентой всестороннего сжатия p полный термодинамический потенциал образования вакансий G имеет вид [12]

$$G = G_0 - (P + p)\Delta V_0^* + W_e, \quad (1)$$

где G_0 — термодинамический потенциал образования вакансий при $P = 0$, а W_e — дополнительная внешняя работа, совершае-

мая при перемещении атома на поверхность кристалла. Равновесная концентрация вакансий

$$c_0 = c_v^0 \exp(-W_e/kT), \quad (2)$$

$$c_v^0 = n_v \exp\left[-\frac{G_v - (P + p) \Delta V_v^*}{kT}\right]. \quad (3)$$

Здесь c_v^0 — концентрация вакансий в исходном состоянии, n_v — концентрация возможных вакантных узлов, ΔV_v^* — изменение объема при образовании вакансии. Из (3) следует ожидать повышение концентрации вакансий у ребер, где сжимающие напряжения выше, чем внутри кристалла.

Дополнительный приток вакансий к поверхности может вызывать объединение их в агрегаты больших размеров с последующим осаждением на них примесных атомов. При большом числе циклов сжатия, когда размеры выделения достигают критического размера, возможен обратный процесс — его растворение в течение цикла сжатия.

Появление упроченного поверхностного слоя в общем случае является следствием выпадения из твердого раствора мелкодисперсных выделений, служащих концентраторами напряжений и появления дислокационных петель на тех из них (существующих уже после роста или выделившихся из твердого раствора), где выполняются необходимые условия для зарождения.

Так, при относительно больших скоростях нагружения ($\epsilon \geq 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) до напряжения $\sigma = (10-12) \text{ кгс/мм}^2$ кратковременным избирательным травлением выявляются только примесные выделения (см. рис. 3, *в*). Если применять скорости деформирования от 10^{-5} с^{-1} и меньше, то после нескольких циклов нагружения до тех же значений σ металлографически удастся выявлять также и дислокационные петли (рис. 4).

Теоретическое рассмотрение вопроса о зарождении петли на включении было дано в работе [13]. Авторы [13] нашли уровни критического несоответствия, определяющие условия возникновения петли. Установлен критический размер сегмента петли в первичной плоскости скольжения: будучи больше этого размера сегмент стабилен, если же сегмент меньше этого размера, то он вновь может возвращаться на межповерхность «включение — матрица», т. е. будет наблюдаться эффект захлопывания петель.

Решающим в процессе зарождения является этап дорастания петли до критического размера за время нагружения кристалла. Кроме того, необходимо, учитывать поведение самого включения под действием напряжений в течение испытаний. Скорость движения дислокаций в Ge и Si при 20° C , по данным работы [14] и нашим измерениям, равна примерно $3 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$. В условиях испытаний, после которых сняты структуры (рис. 3, *а — в*), дислокации могут удаляться от включения на расстояния, исчисляемые в долях мкм. Такие короткие петли могут, по-видимому, легко

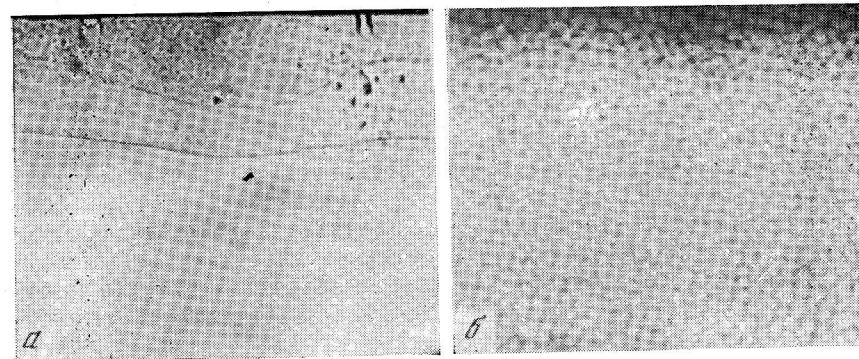
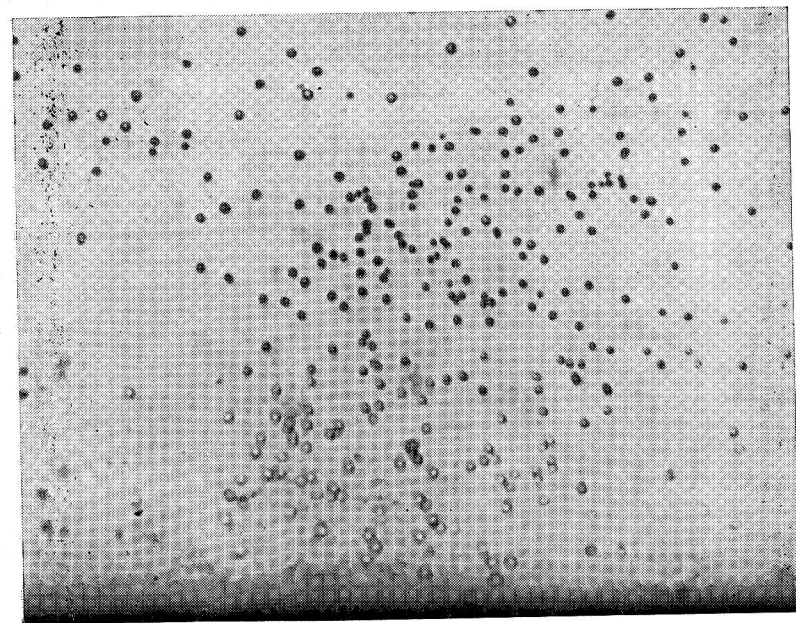


Рис. 3. Структуры, снятые с поверхности (111) у бокового ребра бездислокационного Ge после трех циклов (*а*) и 10 циклов (*б, в*) сжатия до $\sigma = 12 \text{ кгс/мм}^2$ со скоростью $\epsilon = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$
а — 250° C , ув. 340; *б* — 20° C , ув. 500;
в — 20° C , ув. 1100

Рис. 4. Дислокационная структура на боковой поверхности (111) у торца Ge после программного нагружения. Ув. 2000



захлопываться при снятии напряжения или же выходить из очень тонкого поверхностного слоя наружу, а если даже они после зарождения и остаются стабильны, то не обнаруживаются в силу недостаточного разрешения или вытравливаются.

Разогнать дислокационные петли на достаточные для разрешения расстояния можно путем существенного увеличения длительности нагружений (см. рис. 4). Послойный структурный анализ показал, что глубина залегания дислокаций после указанного режима деформирования доходит до нескольких микрон. Анализ возможных причин, ответственных за наблюдаемые структурные изменения в приповерхностных слоях Ge и Si и при низкотемпературной деформации был проведен в работе [14].

Литература

1. *Алехин В. П., Надточий В. А., Нечволод Н. К.* и др.— В кн.: Дефекты структуры в полупроводниках. Новосибирск, ИФП СО АН СССР, 1973, с. 138, 142.
2. *Надточий В. А., Алехин В. П., Нечволод Н. К.* и др.— ФИХОМ, 1974, 3, с. 83; 1974, 6, с. 103.
3. *Масленников Э. М., Попова Н. П.*— В кн.: Труды по полупроводниковым материалам, приборам и их применению. Воронеж, ВПИ, 1968, с. 76.
4. *Солошенко И. И., Золотарев А. Ф.*— В кн.: Механизмы внутреннего трения в полупроводниках и металлических материалах. М., «Наука», 1972, с. 35.
5. *Баранский П. И., Василевская В. Н., Коломиец В. В.* и др.— ФТТ, 17, с. 3, 817.
6. *Figielski T.*— Acta phys. polon., 1972, A 42, N 5, 605.
7. *Zizin J.* Proc. Santa Fe Conference Radiation. Effects Semiconductors. N. Y., Plenum Press. 1968, 3—5, 46.
8. *De Kock A. J. R.*— Philips. Res. Repts. Suppl., 1973, N 1, 105.
9. *Александров Л. Н., Зотов М. И., Ибрагимов Р. Ш.* и др.— ФТТ, 1969, 11, с. 7, 1854.
10. *Дамаск А., Динс Дж.* Точечные дефекты в кристаллах. М., «Мир», 1966, с. 278.
11. *Хирт Дж., Ломе И.* Теория дислокаций. М., Атомиздат, 1972.
12. *Ashby M. F., Johnson L.*— Philos. Mag., 1969, 20, 167, 1009.
13. *Никитенко В. И., Мышляев М. М., Еременко В. Г.*— В кн.: Динамика дислокаций. Харьков, ФТИНТ АН УССР, 1968, с. 135.
14. *Надточий В. А.* Автореф. канд. дис. Киев, Ин-т металлофизики АН УССР, 1975.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОПЛАСТИЧНОСТИ ОЦК МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КВАЗИРЕЛАКСАЦИИ

В. А. Ермишкин, В. М. Пластинин

С практической точки зрения информация о микропластичности имеет особую важность при оценке поведения материалов, условия эксплуатации которых требуют чисто упругого поведения, как, например, в механических стабилизаторах частоты или при необходимости выдерживания весьма жестких допусков на размеры в инерциальных системах управления.

Систематические исследования механических свойств металлов и сплавов показывают, что повышение чувствительности регистрирующей аппаратуры испытательных устройств, улучшение химической чистоты материалов приводят к снижению регистрируемого предела пропорциональности σ_n , а пластическая деформация, как установлено экспериментами по растяжению микрообразцов непосредственно в колонне электронного микроскопа, начинается при напряжениях, много меньших σ_n [1]. К сожалению, еще нет надежного способа оценки величины напряжений, вызывающих старт дислокаций в экспериментах, проводимых в колонне электронного микроскопа. В связи с этим представляется важным установить нижний предел напряжений, при котором возможна пластическая деформация материала, т. е. установить так называемый предел микротекучести σ_m .

Широко распространенными методами изучения микропластичности стали методы механостатического гистерезиса, внутреннего трения [2], акустической эмиссии [3] и релаксации напряжений [4, 5].

В настоящей работе проведено исследование микропластичности монокристаллов W ориентировки $\langle 110 \rangle$, а также поликристаллических проволочных образцов Mo и сплава W — Re. Общее содержание примесей в монокристаллах W $\langle 110 \rangle$ не превышало 10^{-3} мас. %. Максимальная погрешность измерений напряжения не превышала 6%, температура испытаний $+20^\circ\text{C}$. Обработка результатов, полученных по методу механостатического гистерезиса, показала, что величина σ_m для W $\langle 110 \rangle$ лежит в интервале 0,25—0,40 кгс/мм². Найденное значение σ_m находится в хорошем согласии с данными Мэкина [5] ($0,35 \pm 0,08$ кгс/мм²). Эксперименты по квазирелаксации проводили на базе 10—15 мин при каждом уровне начального напряжения. Ступени приращения напряжения были точно такими же, как и при механостатическом гистерезисе (рис. 1). Установлено, что необратимая пластичность деформации в условиях квазирелаксации протекает при напряжениях выше 0,35 кгс/мм², а σ_m лежит в интервале 0,25—0,35 кгс/мм². Тем самым показано, что результаты определения σ_m по обоим методикам хорошо согласуются, но методика испытания, исполь-

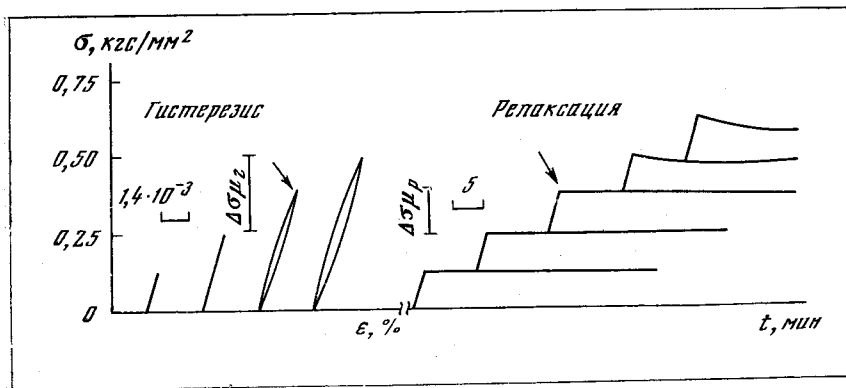


Рис. 1. Предел микротекучести монокристалла вольфрама, определенный по методу механистатического гистерезиса и наименьшего напряжения квазирелаксации

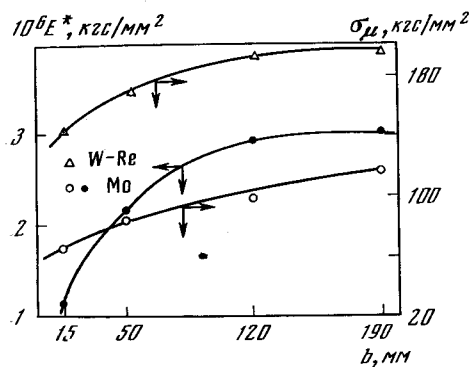


Рис. 2. Зависимость предела микротекучести и релаксированного модуля проволоочных образцов Мо и сплава W—Re от базы испытаний

зующая квазирелаксацию, менее трудоемка и в смысле процедуры эксперимента, и в смысле удобства анализа экспериментальных данных. Интересен также вопрос о том, в какой мере предел микротекучести σ_μ характеризует свойства собственно материала. Для этого в условиях квазирелаксации были определены пределы микротекучести проволоочных образцов Мо и сплава W—15 мас. % Re с разной рабочей длиной. Как видно из рис. 2, σ_μ является функцией длины образца: с увеличением длины на один порядок σ_μ возрастает примерно вдвое, значения релаксированного модуля E^* растут в зависимости от длины испытуемых образцов. Эти результаты дают основание полагать, что ни σ_μ , ни E^* , по-видимому, не являются характеристиками собственно материала.

На основе модельных представлений о механизме пластической деформации проверена теоретическая оценка. Если микротекучесть рассматривать как процесс термофлуктуационного зарождения двойных перегибов на краевых дислокациях и последующего их движения при деформировании, то плотность винтовых

дислокаций ρ_b согласно [2] в единице объема выразится как:

$$\rho_b = 2n \int_0^t V_k(t) dt, \quad (1)$$

где n — число краевых активируемых сегментов, V_k — их скорость. Общая длина краевых сегментов, активируемых в единице объема, равна

$$nl^* = \rho_k \exp[-U(\sigma)/kT], \quad (2)$$

а деформация в результате движения краевых сегментов определится как $\varepsilon = Bnl^*l$, где длина пробега $l = \int_0^t V_k(t) dt$. После подстановки получаем

$$\varepsilon = b \rho_k \exp\left[-\frac{U(\sigma)}{kT}\right] \int_0^t V_k(t) dt. \quad (3)$$

С учетом (3) для плотности винтовых дислокаций находим

$$\rho_b = 2\varepsilon/bl^*. \quad (4)$$

Принимая во внимание, что $\sigma = \alpha G b \rho_{\text{дин}}^{1/2}$, где $\rho_{\text{дин}} = \rho_0 + \rho_b$, а также выражение (4), получаем

$$\sigma = \alpha G b [\rho_0 + (2\varepsilon/bl^*)]^{1/2}. \quad (5)$$

После разложения в ряд выражения (5) в предположении, что $\rho_0 \gg \gg \rho_b$ в области предела микротекучести, а также некоторых преобразований находим

$$\sigma = \alpha G b \sqrt{\rho_0} + \frac{\alpha G}{l^* \sqrt{\rho_0}} \varepsilon \quad (6)$$

или же в более удобной форме

$$\sigma = \sigma_\mu + k\varepsilon,$$

где $\sigma_\mu = \alpha G b \rho_0^{1/2}$, $K = \alpha G/l^* \rho_0^{1/2}$. Предел микротекучести по формуле (7) для исходной плотности дислокаций в монокристаллах вольфрама $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ имеет значение $\sigma_\mu = 0,18 \pm 0,03 \text{ кгс/мм}^2$, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными настоящей работы.

Литература

1. Imura T., Simp J.— Electr. Micr. and Str. of Mat., 1971, 104.
2. Eisner E.— Phys. Acoust., 1965, 1a.
3. Lowly A., Meakin J. D.— Acta metallurgica, 1966, 14, 236, 1854.
4. Ермишкин В. А. Автореф. канд. дис. М., ИМЕТ АН СССР, 1975.
5. Sargent G. A.— Acta metallurgica, 1965, 13, 663.

ГЕОМЕТРИЯ СКОЛЬЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛОВ С ОЦК РЕШЕТКОЙ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В. А. Ермишкин, В. П. Балов

В вопросе о действующих системах скольжения при высокотемпературной деформации монокристаллов большинство исследователей склоняется к выводу, что скольжение носит некристаллографический характер и происходит в плоскостях с наибольшими касательными напряжениями [1, 2]. Вместе с тем имеются экспериментальные свидетельства высокотемпературного скольжения по плоскостям семейств {110}, {211} и {321} [3—6].

Если принять во внимание термофлуктуационный характер движения дислокаций при обычных условиях, скольжение по этим плоскостям в локальных объемах не является неожиданным. Поэтому о характере высокотемпературного скольжения можно судить имея в виду только преимущественное скольжение в масштабе всего образца. В виду того что геометрические особенности движения дислокаций проявляются в формоизменении образцов, можно изучать характер скольжения, исследуя изменение их формы и размеров в результате пластической деформации.

В основе полученных нами результатов лежат следующие положения, обобщающие изучение высокотемпературной деформации в условиях растяжения:

- 1) при температурах выше 750° С скольжение носит множественный характер с момента приложения нагрузки;
- 2) первоначальное круглое сечение образца в результате деформации трансформируется в эллипсное, причем большая ось эллипса равна диаметру исходного круглого сечения;
- 3) действующие плоскости скольжения при деформации поворачиваются относительно оси образца на некоторый угол, оставаясь при этом плоскими;
- 4) объем образца при деформации не изменяется.

Схема на рис. 1 поясняет вывод зависимости угла между плоскостью скольжения и осью образца от деформации $\chi = f(\epsilon)$. Рассмотрим деформацию элемента объема образца с длиной $l = d_0 / \operatorname{tg} \chi_0$, где χ_0 — начальный угол между действующей плоскостью скольжения и осью образца, d_0 — первоначальный диаметр образца. После деформации этот элемент объема будет иметь длину $l_t = d_0 (1 + \epsilon_x) / \operatorname{tg} \chi$, где ϵ_x — продольная деформация образца. Поперечную деформацию образца ϵ_y можно определить из условия постоянства объема до и после деформации: $\pi r_0^2 l_0 = \pi r_t^2 l_t = \pi r_t b l_t$ (3), $\epsilon_y = \epsilon_x / (1 + \epsilon_x)$. Меньшая ось эллипсного сечения образца после деформации $2b = d_0 (1 - \epsilon_y) = d_0 / (1 + \epsilon_x)$. Тогда новое положение плоскости скольжения относительно оси образца можно описать углом χ , тангенс которого

определим по формуле

$$\operatorname{tg} \chi = 2b/l = \operatorname{tg} \chi_0 / (1 + \epsilon_x)^2. \quad (1)$$

Экспериментальная часть работы выполнена на цилиндрических образцах из монокристаллов Мо и W с диаметром рабочей части 4,4—4,6 мм и с рабочей длиной ~ 30 мм в интервале температур 750—1800° С. Рабочий вакуум испытания был не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Результаты измерений размеров поперечного сечения образцов до и после пластической деформации показали, что в пределах точности наших измерений большая ось эллиптического сечения после деформации остается равной диаметру исходного круглого сечения. Это положение не выполняется в отношении образцов с ориентировкой оси [111], для которых и характер скольжения был более сложным, чем в образцах двух других ориентировок. По формуле (1) были рассчитаны зависимости угла χ от деформации для случаев, когда скольжение начиналось в плоскостях с наибольшими касательными напряжениями {110} и {112}. На эти зависимости были нанесены результаты измерений угла χ на соответствующих боковых поверхностях при фиксированных значениях деформации (рис. 2). При температуре испытания выше 1000° С экспериментальные точки ложатся на теоретическую кривую, рас-

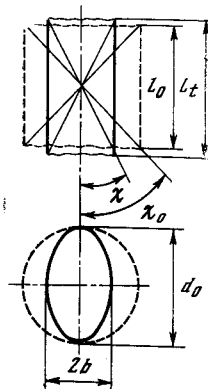


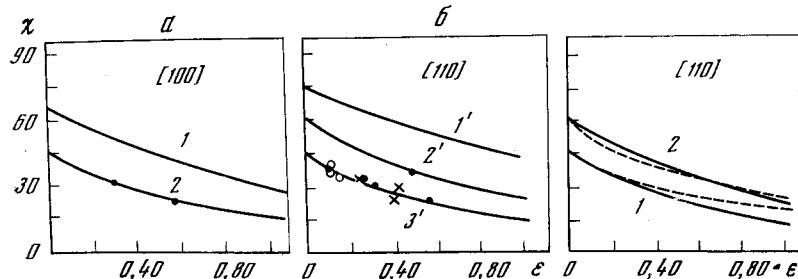
Рис. 1. Схема, поясняющая вывод зависимости угла между плоскостью скольжения и осью образца от деформации $\chi = f(\epsilon)$.

Рис. 2. Зависимость угла χ в функции деформации для образцов с ориентировками оси [100] (а) и [110] (б)

1 — скольжение в плоскости {112}, 2 — скольжение в плоскостях с τ_{\max} W [100]; 1' — скольжение в плоскости {112} [110] W; 2' — скольжение в плоскости {110} [110] Мо; 3' — скольжение в плоскостях с τ_{\max} [110] МоХ

Рис. 3. Расчетные зависимости $\chi = f(\epsilon)$ для образцов с ориентацией оси [110], по формуле Шмида — Боаса:

1 — скольжение по плоскостям с τ_{\max} ; 2 — скольжение по плоскостям {110}



считанную в предположении скольжения по плоскостям с наибольшими касательными напряжениями для образцов с ориентировками оси [100] и [110]. Результаты экспериментов, проведенных при температурах ниже 750° С, не согласуются с расчетными зависимостями, что свидетельствует о нарушении исходных положений. В частности, замечено, что происходит уменьшение большой оси эллипсного сечения по сравнению с диаметром исходного круглого сечения. На рис. 3 показаны расчетные зависимости $\chi = f(\epsilon)$ для образцов с ориентацией оси [110], вычисленные по формуле (1) и по формуле Шмида — Боаса $\sin \chi_a / \sin \chi = 1 + \epsilon$. Из рис. 3 видно удовлетворительное согласие между обеими зависимостями в границах применимости формулы Шмида — Боаса при скольжении по плоскостям семейства {110} и плоскостям с наибольшими касательными напряжениями.

Литература

1. Трефилов В. И., Мильман Ю. Ф., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев, «Наукова Думка», 1975.
2. Конецкий Ч. В. Структура и свойства тугоплавких металлов. М., «Металлургия», 1974.
3. Leber S., Pugh I.— Trans. AIME, 1960, 218, 791.
4. Wolf U.— Trans. AIME, 1960, 224, 327.
5. Harris B.— J. Inst. Met., 1963, 64, 89.
6. Clauer A., Wilcohs B., Hirth I.— Acta Met., 1970, 18, 367, 381.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ПОЛЗУЧЕСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ W и Mo

А. И. Дехтяр, О. П. Карасевская, Г. Я. Козырский,
В. А. Кононенко

В зависимости от напряжения и температуры испытания различные элементы субструктуры (лес дислокаций, сидячие дислокации, малоугловые и большеугловые границы и др.) оказывают разное влияние на скорость деформации [1, 2].

В работах [3, 4, 6] было показано, что при высокотемпературной ползучести монокристаллов молибдена и вольфрама всех ориентаций большое влияние на скорость ползучести оказывают формирующиеся субграницы. Появление этих субграниц совпадает с замедлением скорости деформации, а установившаяся стадия ползучести происходит в условиях, когда субграницы уже образованы. Образующиеся субграницы при $0,57 T_{пл}$, как правило, залегают в плоскостях {111} и являются границами наклона.

Образование субзеренной структуры сопровождается значительным ростом азимутального размера рентгеновских рефлексов [3—5, 7].

Поэтому можно ожидать, что предварительное создание большой плотности субграниц с помощью МТО приведет к увеличению сопротивления высокотемпературной ползучести монокристаллов.

В настоящей работе исследованы монокристаллы W (99,998%) и Mo (99,995%), ориентированные вдоль [001], [111] и [112]. Предварительная деформация осуществлялась при $0,1—0,3 T_{пл}$ растяжением или ползучестью при большем, чем при $0,57 T_{пл}$ отношении напряжений к модулю сдвига. На рис. 1 показаны кривые ползучести при $0,57 T_{пл}$ и $\sigma = 0,77 \cdot 10^{-4} G$ предварительно деформированных образцов (кривые 3, 4, 5, 6, 8, 9) и исходных недеформированных образцов (кривые 1, 2, 7). Из рис. 1 видно, что у всех предварительно деформированных образцов скорость ползучести на начальных стадиях деформирования гораздо меньше, чем в исходных образцах.

В предварительно деформированных образцах W ориентации [112] (кривые 5, 6) скорость ползучести в первые 220 ч испытания была примерно на два порядка меньше, чем в исходных образцах (кривая 2), и только увеличение напряжения в 1,3 раза привело к увеличению скорости ползучести. Для предварительно деформированных образцов вольфрама [111] (на рис. 1 не приведены) скорость ползучести была значительно меньшей, чем в исходном состоянии, в течение более 400 ч, при этом последние 250 ч напряжение было $1,7 \text{ кгс/мм}^2$ (первые 220 ч напряжение было 1 кгс/мм^2).

Для отдельных образцов отмечался «срыв» упрочняющей обработки (кривые 3, 4, 8, 9), при этом наблюдалось увеличение скорости ползучести. Иногда скорость возрастала до скорости установившейся ползучести исходных образцов, а иногда оставалась все еще в два-три раза меньше ее.

Упрочнение монокристаллов Mo при $0,4 T_{пл}$ с помощью предварительной деформации в области $4,2—273 \text{ К}$ и срыв упрочняющей обработки наблюдали ранее в работе [8]. Авторы отметили,

1, 2 — исходное состояние;
3—6 — предварительная деформация (ползучесть при $0,3 T_{пл}$); 1, 3, 4 — ось растяжения [011], 2, 5, 6 — ось растяжения [112];
7 — исходное состояние;
8, 9 — предварительная деформация (растяжение при $0,1 T_{пл}$, ось растяжения [011]). Стрелками указаны места повышения напряжения с $0,77 \cdot 10^{-4} G$ до $10^{-4} G$

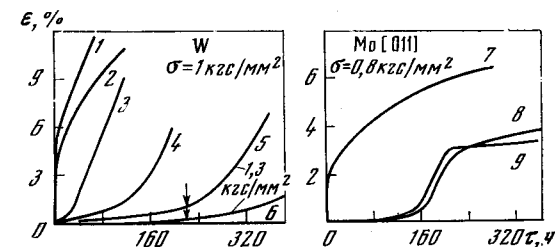


Рис. 1. Влияние предварительной деформации при пониженных температурах на ползучесть монокристаллов W и Mo при $0,57 T_{пл}$ и $\sigma = 0,77 \cdot 10^{-4}$

что субструктурное упрочнение достигается при ориентации [112] и не наблюдается для монокристаллов Mo, ориентированных вдоль [011]. Полученный эффект упрочнения монокристаллов связывался авторами с наличием сидячих дислокаций, а невозможность упрочнения — с отсутствием соответствующих дислокационных реакций.

При $0,57 T_{пл}$, как показано выше, высокотемпературное упрочнение при ползучести получено для образцов всех исследованных ориентаций, однако длительность и эффективность упрочнения оказывается зависит от ориентации оси растяжения и условий предварительной деформации.

Анализ структуры образцов после упрочняющей обработки и стабилизирующего отжига показал, что в образцах создана полигональная структура с малыми размерами субзерен. При этом оказалось, что чем больше был угол разориентировки субструктуры после обработки, тем дольше сохранялась упрочняющая обработка и был больше упрочняющий эффект. В образцах, исследованных после срыва упрочняющей обработки, наблюдалось большое количество разорванных и «рассыпавшихся» субграниц, примеры которых приведены на рис. 2.

По-видимому, срыв упрочняющей обработки связан с потерей устойчивости субграницами и закрепление субграниц примесями должно повышать сопротивление высокотемпературной ползучести.

Одним из возможных эффективных методов закрепления субграниц может быть поверхностное легирование монокристаллов небольшим количеством элементов замещения. Это хорошо иллюстрируется специальным исследованием ползучести при $0,57 T_{пл}$ и $\sigma = 1,24 \cdot 10^{-4} G$ (рис. 3) монокристаллов молибдена, отожженных (кривые 1, 6), прошедших обработку легированием без предварительной деформации (кривые 2, 3), обработанных легирующим элементом (в данном примере Fe) после создания развитой субзеренной структуры при ползучести (кривые 3, 6) и после деформации при комнатной температуре растяжением со скоростью $10^{-3} c^{-1}$ и полигонизационного отжига (кривая 4 — без легирования, кривая 5 — с легированием).

Операция легирования состояла из: обезгаживания с целью очищения поверхности и дислокационных ядер от загрязнений и газов; напыления легирующего элемента; диффузионного отжига для перевода легирующего элемента в твердый раствор на поверхности концентрацией до 0,5 ат. % и слоем, не превышающим 2—4 мкм. Все операции производились в безмасляном вакууме 10^{-7} — 10^{-9} Тор.

Из анализа рис. 3 и данных других испытаний следует интересная закономерность: во всех случаях поверхностное легирование небольшим количеством элементов замещения предварительно деформированных монокристаллов молибдена снижает скорость ползучести в 2—8 раз, тогда как совершенно идентичная обработ-

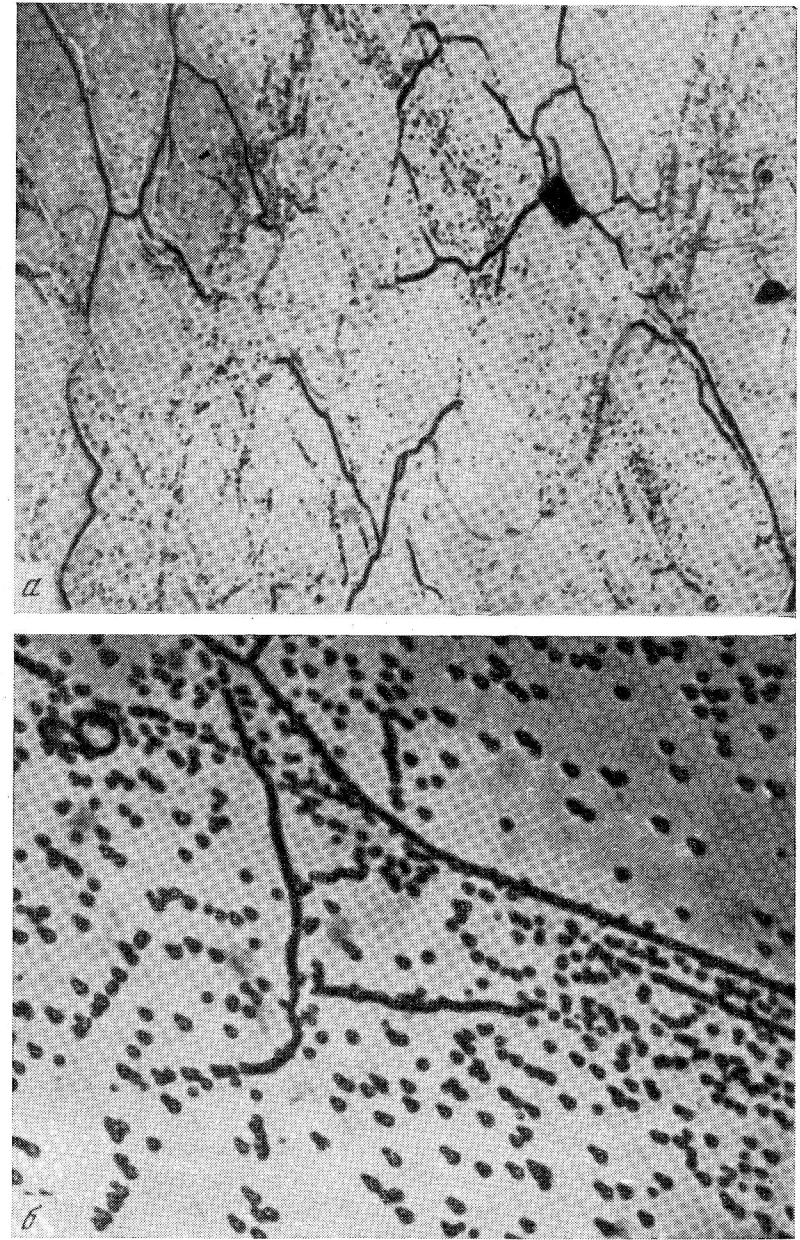
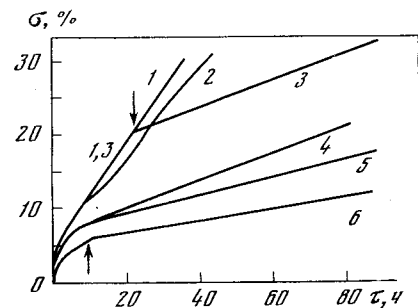


Рис. 2. Примеры разорванных (а) и рассыпавшихся (б) субграниц, наблюдаемых после ползучести предварительно деформированных монокристаллов W с осью растяжения [112] при $0,57 T_{пл}$

а — ув. 340; б — ув. 600



1 — исходное состояние; 2, 3 (до стрелки) — поверхностное легирование без предварительной деформации; 4 — предварительная деформация растяжением при $0,1 T_{пл}$ без легирования; 5 — то же, что и 4 с последующим легированием; 3, 6 (после стрелок) — поверхностное легирование после деформации при ползучести в указанных выше условиях

Рис. 3. Влияние поверхностного легирования незначительными количествами элементов примесей замещения на характеристики ползучести монокристаллов Мо с осью растяжения [011] при $0,57 T_{пл}$ и $\sigma = 1,24 \cdot 10^{-4} G$

ка недеформированных образцов не приводит к положительному эффекту упрочнения.

Исследования наблюдаемого эффекта различными методами позволили прийти к заключению, что, вероятнее всего, он связан с закреплением дислокаций в субграницах примесями замещения и замедлением возможных рассыпания и миграции субграниц, являющихся основным упрочняющим элементом субструктуры при высокотемпературной ползучести. Об этом, в частности, свидетельствует наблюдаемое нами после обработки увеличение темпа прироста максимальной разориентировки субструктуры при высокотемпературной ползучести, связанного с увеличением вероятности задержки и накопления дислокаций в субграницах. Возможно следующее объяснение механизма наблюдаемого нами упрочнения. Благодаря значительно большей скорости диффузии атомов примесей замещения по ядрам дислокаций [9] атомы легирующего элемента наряду с образованием разбавленного твердого раствора на поверхности заполняют ядра дислокаций в субграницах в значительном объеме образца. Этот факт установлен исследованием монокристаллов Мо, легированных Fe, с помощью метода ядерного гамма-резонанса [10]. Такое расположение атомов Fe в дислокациях Мо приводит к заметному увеличению степени расщепленности дислокаций (показано методом позитронно-электронной аннигиляции). Это позволяет предположить, что взаимодействие атомов Fe с дислокациями в Мо в нашем случае осуществляется по принципу атмосфер Судзуки. Создание таких атмосфер на дислокациях в субграницах затрудняет их подвижность, замедляя их миграцию и рассыпание.

Литература

1. Мышляев М. М. В кн: Несовершенство кристаллического строения и мартенситного превращения. М., «Наука», 1972, с. 194.
2. Орлов А. Н., Степанов В. А.; Шпейзман В. В.— Труды Ленинградского политехн. ин-та, 1975, № 343, с. 3.
3. Карасевская О. П., Кононенко В. А., В кн.: Металлофизика. Киев, «Наукова думка», 1976.
4. Демченко Л. В. и др. В кн.: Металлофизика. Киев, «Наукова думка», 1972.
5. Барабаш Р. И., Кривоглаз М. А., Рябошапка К. П. — ФММ, 1976, 41, с. 1, 33.
6. Slater A. H.— Trans. ASM, 1968, 61, 701.
7. Карасевская О. П., Кононенко В. А., Рябошапка К. П. Авт. свид. № 494670. Бюл. изобрет., 1975, № 45, с. 130.
8. Гиндин И. А., Стародубов Я. Д., Захаров В. И.— ФММ, 1968, 28, № 6, с. 1046.
9. Баллуффи Р.— В кн.: Новости физики твердого тела. Вып. 2. М., «Мир», 1973, с. 42.
10. Дехтяр А. И., Низин П. С.— ФТТ, 1976, 18, с. 5, 1437.

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ МОЛИБДЕНОВОЙ ПРОВОЛОКИ

Е. Е. Савицкая, В. Ф. Терентьев, В. Н. Геминев

В последнее время возрос интерес к исследованию прочностных свойств материалов в тонких сечениях: фольг, волокон и проволоки. Среди механических свойств материалов в тонких сечениях особое место занимает циклическая прочность, которая в ряде случаев и определяет служебные свойства материала.

В настоящей работе изучали механические свойства и циклическую прочность проволоки из молибдена и его сплава в различных структурных состояниях при комнатной температуре. Исследовалась проволока диаметром от 0,18 до 0,5 мм, изготовленная из молибдена марки МЧ и проволоки с повышенной температурой рекристаллизации из монокристаллов молибдена [1].

Механические свойства исследованных серий проволочных образцов из молибдена и его сплава представлены в таблице. Из таблицы видно, что предел прочности молибденовых проволок диаметром 0,3 мм в деформированном состоянии составляет 142—146 кгс/мм². Отжиг в интервале температур 1200—1400° С приводит к резкому снижению предела прочности (до 88 кгс/мм²), но к значительному повышению пластичности (до 4—17%), в то время как в деформированном состоянии удлинение составляло около одного процента. Для молибденовой проволоки диаметром 0,4 мм наблюдается такая же тенденция изменения механических свойств. Уровень максимальной прочности составляет также около 140 кгс/мм². У молибденовых проволок диаметром 0,5 мм уже начинает проявляться масштабный эффект и максимальное значение

Изменение механических свойств проволоки из молибдена в зависимости от структурного состояния

№ серии	Состояние материала	Диаметр проволоки, мм	σ_b , кгс/мм ²	$\sigma_{цл}$, кгс/мм ²	$\sigma_{0,1}$, кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %	σ_w , кгс/мм ²	σ_w/σ_b
Проволока из монокристаллов									
1	Деформация	0,3	142	94	108	114	1,0	104	0,73
2	Отжиг 1400° С (30 мин)	0,3	97	72	88	92	4,0	68	0,70
3	Отжиг 1300° С	0,35	90	73	83	85	16,0	52	0,58
Поликристаллический молибден									
4	Деформация	0,3	146	113	131	142	0,8	68	0,46
5	Отжиг 1200° С (15 мин)	0,3	88	64	77	81	17,8	50	0,57
6	Деформация								
7	Деформация + электрополировка	0,4	144	100	124	132	1,0	58	0,4
8	Отжиг 1000° С (15 мин)	0,4	144	100	120	130	0,45	64	0,44
9	Отжиг 1200° С (15 мин)	0,4	116	88	100	106	1,5	58	0,5
10	Деформация	0,4	98	69	90	95	18,5	56	0,57
11	Деформация + электрополировка	0,5	102	64	82	90	0,8	68	0,66
12	Отжиг 1000° С (15 мин)	0,5	102	77	92	100	8,7	70	0,68
		0,5	98	72	87	92	12,0	50	0,51
Молибденовый сплав									
13	Деформация	0,18	300,	205	276	290	0,5	—	—
14		0,3	200	—	—	—	4,0	104	0,52
15	Отжиг 1500° С (30 мин)	0,3	156	—	—	—	11,0	36	0,23
16	Деформация	0,5	205	155	185	190	2,0	55	0,27

предела прочности для деформированных проволок составляет 102 кгс/мм².

Прочность проволоки диаметром 0,18—0,3 мм из сплава в деформированном состоянии достигает 200—300 кгс/мм² при минимальной пластичности около 0,5%. Отжиг при 1500° С в течение 30 мин снижает σ_b с 200 до 156 кгс/мм². Снижение прочностных характеристик молибденовой проволоки и проволоки из сплава, по-видимому, связано с протеканием процессов полной или частичной рекристаллизации. Однако в некоторых случаях для последующих технологических операций важна не максимальная прочность, а достаточная пластичность сплавов. Уровень пластичности также оказывает сильное влияние на показатели циклической прочности.

В таблице приведены также данные об изменении отношения σ_w/σ_b в зависимости от толщины проволоки и ее структурного состояния. Среднее значение этого отношения для конструкционных сталей равно 0,5, однако для многих ОЦК металлов оно достигает величины 0,8 [2]. Из таблицы видно, что у проволок из молибдена оно колеблется в пределах от 0,23 до 0,73. Минимальное значение наблюдается у проволоки ($\sigma_b = 205$ кгс/мм²) из сплава, что, по-видимому, связано с низкой пластичностью этой проволоки и высокой чувствительностью к поверхностным концентраторам напряжений.

Кривые усталости молибденовых проволок диаметром 0,3 мм в различных структурных состояниях представлены на рис. 1, а (номера кривых соответствуют номерам серий в таблице). Видно, что предел усталости деформированных молибденовых проволок, изготовленных из монокристаллов с повышенной температурой рекристаллизации, составляет около 104 кгс/мм² (см. рис. 1, кривая 1), в то время как деформированная проволока такого же диаметра, изготовленная из металлокерамического молибдена марки МЧ, имеет предел усталости лишь 68 кгс/мм² (кривая 4). Отжиг в интервале температур 1200—1400° С приводит к снижению циклической прочности. Предел усталости проволоки, изготовленной из монокристаллов, снижается с 104 до 68 кгс/мм² (кривые 1 и 2 соответственно), а предел усталости металлокерамической проволоки с 68 до 50 кгс/мм² (кривые 4 и 5 соответственно), т. е. отжиг снижает предел усталости обеих серий примерно на 18—35 кгс/мм². Таким образом, из приведенных на рис. 1, а экспериментальных данных и анализа механических свойств видно, что при примерно равном пределе прочности циклическая прочность проволоки, изготовленной из монокристаллов как в деформированном, так и в отожженном состояниях выше прочности металлокерамической проволоки. Это значит, что вязкость разрушения и надежность проволок, изготовленных из монокристаллов, должна быть значительно выше.

На рис. 1, б представлены кривые усталости молибденовых проволок диаметром 0,35 и 0,4 мм. Для сравнения приведена так-

же кривая усталости проволоки диаметром 0,2 мм, изготовленной из монокристаллов молибдена. Уровень предела усталости деформированных металлокерамических проволок молибдена диаметром 0,4 мм (см. рис. 1, б, кривая 6) несколько ниже (примерно на 10 кгс/мм²) предела усталости проволок диаметром 0,3 мм (см. рис. 1, а, кривая 4). У образцов серии 7 перед испытанием на усталость электрополировкой был удален поверхностный слой глубиной 8—10 мкм. Видно, что и долговечность, и предел усталости электрополированной проволоки (кривая 7) заметно выше, в частности предел усталости возрастает на 6 кгс/мм² по сравнению с серией 6. Это связано с тем, что при электрополировке происходит удаление поверхностных дефектов, которые являются эффективными концентраторами напряжений при усталости.

Однако на проволочных образцах диаметром 0,5 (см. рис. 1, в) снятие поверхностных слоев электрополировкой не приводит к изменению циклической прочности деформированной проволоки (серии 10, 11). Отжиг при 1000° С в течение 15 мин (кривая 12) приводит к снижению долговечности и предела усталости до уровня 55 кгс/мм².

Данные по циклической прочности проволоки из молибденового сплава приведены на рис. 1, г. Предел усталости проволоки диаметром 0,18 и 0,3 мм (кривые 13 и 14) находится на уровне

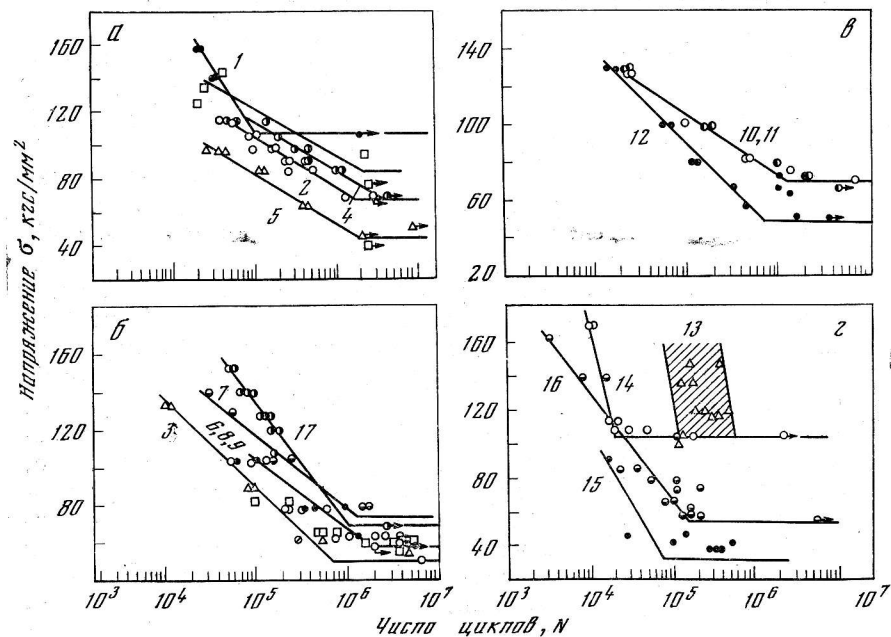


Рис. 1. Кривые усталости молибденовой проволоки и проволоки из сплава МР47ВП. Номера кривых соответствуют сериям образцов, приведенным в таблице

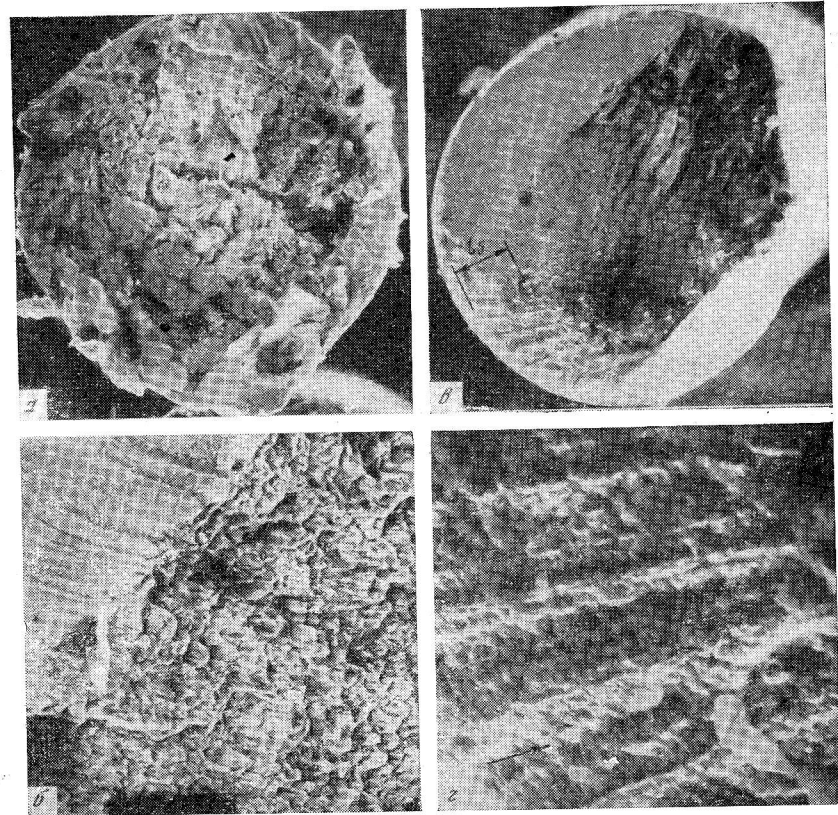


Рис. 2. Фрактография усталостного разрушения молибденовой проволоки и проволок из сплава МР47ВП
а — молибденовая проволока диаметром 0,3 мм, $\sigma = 84$ кгс/мм², $N = 2,5 \cdot 10^5$ циклов, ув. 260; б, в, г — молибденовый сплав, диаметр 0,5 мм, $\sigma = 140$ кгс/мм²; $N = 1,5 \cdot 10^4$ циклов; б — ув. 1000; в — ув. 160; г — ув. 1000

100 кгс/мм², как у проволочек из монокристаллического молибдена серии 1 (рис. 1, а), хотя предел прочности этих проволок возрос более чем на 50—100 кгс/мм².

Увеличение диаметра проволоки из сплава до 0,5 мм и отжиг проволок диаметром 0,3 мм приводят к снижению предела усталости (кривые 15 и 16).

Рассмотренные выше данные по исследованию механических свойств и циклической прочности проволок из молибдена и его сплава показывают, что проволоки, полученные из монокристаллов молибдена и его сплава, обладают достаточной циклической прочностью.

Для сравнительной оценки вязкости разрушения исследованных серий молибденовых проволок и проволоки из его сплава

были проведены фрактографические исследования усталостных изломов с использованием растрового электронного микроскопа.

На рис. 2, а представлена общая картина поверхности разрушения молибденовой проволоки (изготовленной из монокристаллов) диаметром 0,3 мм, испытанной на усталость при напряжении 84 кгс/мм² и долговечности $2,5 \cdot 10^6$ циклов. Видно, что наблюдается очень сложная картина разрушения. На этом изломе трудно выделить зону стабильного роста трещины, однако в центральной части образца (зона долома) отчетливо видно расслоение металла (указано стрелками) вдоль вытянутых во время протяжки зерен. Более детально подобный участок разрушения представлен на рис. 2, б. Здесь видна плоскость расслоения (вдоль зерен волокон) и зернистая поверхность разрушения (поперек зерен волокон).

Зона стабильного роста усталостной трещины была обнаружена лишь в проволоках из молибденового сплава. На рис. 2, в, где представлена общая картина разрушения, можно уверенно выделить зону стабильного роста усталостной трещины (зона l_s), которая характеризуется гребнями, вытянутыми вдоль направления роста усталостной трещины, и усталостными бороздками, расположенными перпендикулярно направлению распространения усталостной трещины. Расстояние между бороздками составляет примерно 1 мкм (рис. 2, г). На рис. 2, в можно выделить также зону ускоренного развития усталостной трещины и зону долома. Расчет циклической вязкости разрушения [3] для этого образца показал, что K_{1C}^2 равно 88,2 кгс/мм^{3/2}, что близко к значению вязкости разрушения пластичных сплавов молибдена.

Литература

1. В. Н. Геминев, И. М. Копьев, Л. П. Ейльман и др. — В кн.: Усталость и вязкость разрушения металлов. М., «Наука», 1974, с. 239.
2. В. Л. Брукарт, В. С. Хайлер. — В кн.: Проблемы современной металлургии. М., ИЛ, 1955, с. 88.
3. В. С. Иванова, В. Ф. Терентьев. Природа усталости металлов. М., «Металлургия», 1975, с. 456.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВАНАДИЯ

Л. Н. Лариков, В. В. Жолудь, Н. П. Плотникова

Взаимодействие радиационных дефектов с дефектами, введенными пластической деформацией кристаллов, приводит к некоторому их перераспределению, что может оказать влияние на ход диффузионных процессов, протекающих при отжиге облученных после деформации металлов.

Ранее было показано, что облучение нейтронами предварительно деформированных моно- и поликристаллов молибдена тормозит развитие процесса рекристаллизации [1—4] и в некоторых случаях предотвращает ее [1, 4].

В данной работе исследовались структурные изменения, происходящие в деформированных монокристаллах ванадия под влиянием нейтронного облучения и последующего отжига.

Использовались монокристаллы ванадия электронной бестигельной зонной плавки чистотой 99,98%. Монокристаллические блоки исходной ориентации $\{110\} \langle 001 \rangle$ деформировали прокаткой на 90 и 95%. Искаженный поверхностный слой удаляли электрополировкой в растворе H_2SO_4 в метилом спирте (1 : 4), микроструктуру выявляли химическим травлением в растворе HNO_3 , CH_3COOH и H_2O (1 : 1 : 1).

Облучение образцов проводили в эвакуированных кварцевых ампулах интегральной дозой $2 \cdot 10^{19}$ н/см² (интенсивность потока $2 \div 5 \cdot 10^{13}$ н/см²·с) при 70° С. Радиационное упрочнение при этом было незначительным.

Отжиг деформированных и облученных образцов проводили в вакуумной печи при температуре 700° С, в вакууме не ниже 10^{-4} мм рт. ст. В работе применяли рентгеновский метод исследования текстур, количественный металлографический анализ и метод микротвердости.

Текстура прокатки ванадия ориентации $\{110\} \langle 001 \rangle$ формируется вращением к стабильной конечной ориентировке $\{111\} \langle 112 \rangle$. Основное рассеяние максимумов полюсной плотности наблюдается в продольном направлении. Текстура деформации прокатанного на 90% образца описывается компонентом $\{111\} \langle 112 \rangle$ с незначительным рассеянием.

Увеличение обжатия до 95% приводит к заметному рассеянию текстуры (рис. 1, а, штриховые линии). Текстура прокатанного на 95% образца многокомпонентная: главный компонент — $\{111\} \langle 112 \rangle$, в область рассеяния текстуры попадают симметричные слабые компоненты $\{111\} \langle 110 \rangle$ и ряд других ориентировок. Анализ рассеяния текстуры свидетельствует о возможном существовании областей с исходной ориентировкой $\{110\} \langle 001 \rangle$.

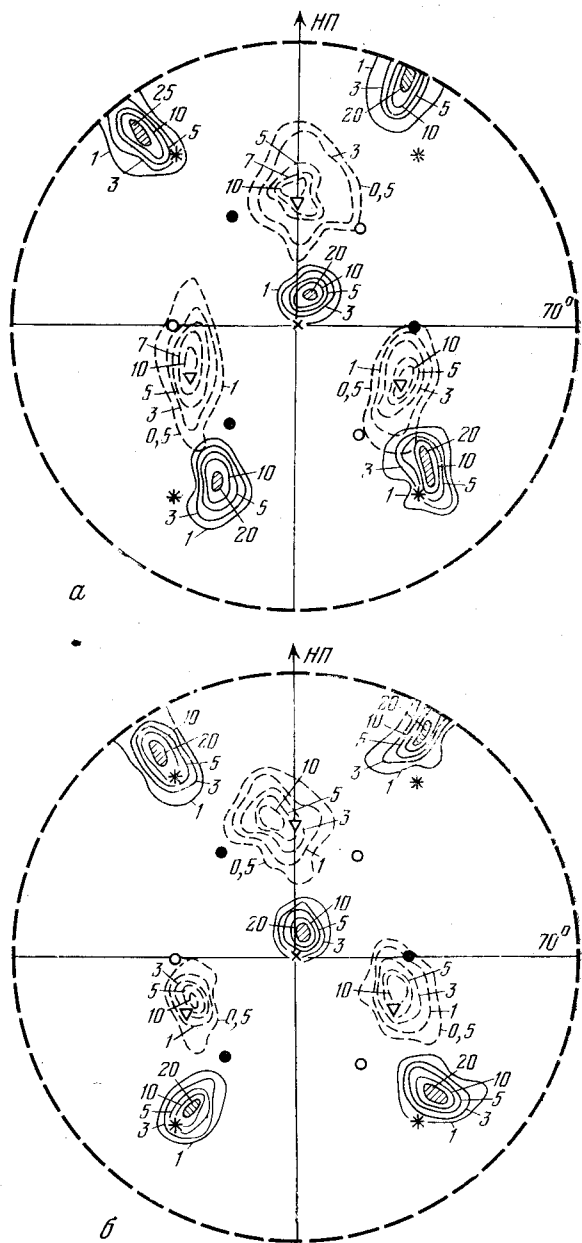


Рис. 1. Полусные фигуры деформированного (штриховые линии) и рекристаллизованного (сплошные линии) ванадия
 а — необлученный; б — облученный

В макроструктуре деформированных и облученных монокристаллов наблюдаются отдельные области, соответствующие ориентировкам $\{111\} \langle 112 \rangle$ и $\{111\} \langle 110 \rangle$, что свидетельствует о макронеоднородности деформации монокристалла при прокатке.

Необходимо отметить, что различие между текстурами деформации до и после облучения в пределах каждой макрообласти невелико. После облучения тип текстуры сохраняется, но наблюдается некоторое изменение положения и величины текстурных максимумов и деталей рассеяния текстуры (уменьшение степени рассеяния за счет беспорядочных ориентировок).

Текстура рекристаллизации деформированного на 90% образца, возникающая в результате пятиминутного отжига при 700°C , характеризуется наличием основной ориентации $\{111\} \langle 112 \rangle$ и слабого компонента $\{110\} \langle 001 \rangle$. В каждой микрообласти сосуществуют зерна обеих ориентировок. На микрофотографии (рис. 2) эти зерна выявляются в виде светлых $\{110\} \langle 001 \rangle$ и темных $\{111\} \langle 112 \rangle$ областей. Эпиграммы подтверждают наличие участков деформированной матрицы.

Текстура рекристаллизации облученного образца подобна текстуре рекристаллизации деформированного, однако в облученном образце деформированной матрицы сохраняется больше, чем в необлученном. Микротвердость светлых и темных областей отличается. В облученных образцах микротвердость (кгс/мм^2) обеих областей несколько выше, что свидетельствует о неполном отжиге радиационных дефектов [5]:

	Не облучен		Облучен	
	90%	95%	90%	95%
Исходное состояние	150 ± 2	160 ± 2	151 ± 2	165 ± 2
Отжиг (700°C , 5 мин)	$75,5 \pm 1,5^*$	—	$79 \pm 1,5^*$	—
	$79 \pm 1,5^{**}$		$85 \pm 1,5^{**}$	
Отжиг (700°C , 1 ч)	—	$79 \pm 1,5$	—	$79 \pm 1,5$

* Микротвердость светлых областей. ** Микротвердость темных областей.

Отжиг в течение 1 ч при температуре 700°C деформированного на 95% монокристалла приводит к почти полному завершению рекристаллизации. Текстура рекристаллизации характеризуется основным компонентом $\{110\} \langle 001 \rangle$, который имеет тенденцию отклоняться от идеальной ориентировки $\{110\} \langle 001 \rangle$ (см. рис. 1 а, сплошные линии).

Текстура рекристаллизации в облученных после деформации на 95% образцах не отличается от текстуры рекристаллизации деформированных образцов (см. рис. 1, б, сплошные линии), однако размер рекристаллизованных зерен в облученных образцах несколько больше. На рис. 3 приведены теоретические кривые распределения рекристаллизованных зерен по размерам, рассчитанные по фактическим параметрам распределения в соответствии

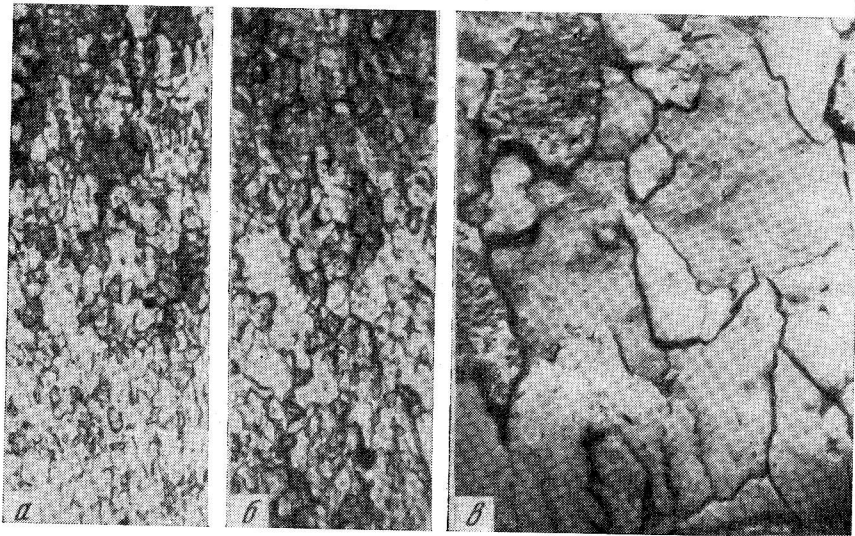


Рис. 2. Микроструктура рекристаллизованного ванадия ($\epsilon = 90\%$, отжиг 700°C , 5 мин.)

а — необлученный, ув. 50; б, в — облученный, ув. 50, 200

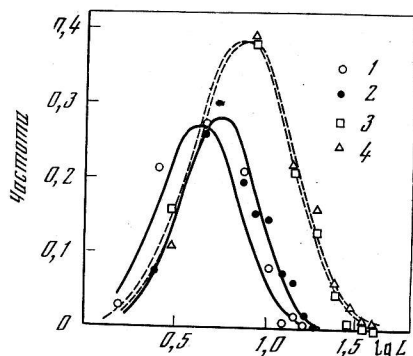


Рис. 3. Частотные кривые распределения рекристаллизованных зерен по размерам

1, 2 — $\epsilon = 95\%$; 3, 4 — $\epsilon = 90\%$;
1, 3 — необлученный; 2, 4 — облученный

с формулой логонормального распределения с нанесенными на них экспериментальными точками. В деформированных на 90% образцах рекристаллизованные зерна $\{110\} \langle 001 \rangle$, образующиеся после пятиминутного отжига, значительно больше, чем при деформации на 95% и отжиге в течение 1 ч.

Преимущественное развитие рекристаллизованных зерен ориентации $\{110\} \langle 001 \rangle$ на поздних стадиях рекристаллизации связано, по-видимому, с более низким значением свободной поверхностной энергии для плоскостей $\{110\}$ в ванадии. Преимущественный рост зародышей рекристаллизации $\{110\} \langle 001 \rangle$ в текстуре деформации $\{111\} \langle 112 \rangle$ наблюдался также в кремнистом железе [6]. Таким образом, влияние нейтронного облучения проявляется в уменьшении скорости образования центров рекристаллизации.

Литература

1. Ларигов Л. Н. — В кн.: *Металлы, электроны, решетка*. Киев, «Наукова думка», 1975, с. 315.
2. Ларигов Л. Н., Плотникова Н. П. — В кн.: *Металлофизика*. Киев, «Наукова думка», 1973, с. 9.
3. Кравченко В. С., Ларигов Л. Н., Плотникова Н. П. — В кн.: *Монокристаллы тугоплавких и редких металлов*. М., «Наука», 1971, с. 143.
4. Боримская С. Т., Дубовицкая Н. В., Ларигов Л. Н. и др. — *ФТХОМ*, 1975, № 4, с. 12.
5. Shiraiishi K., Katano Y., Fukaya K. — *Crystal Lattice Defects*, 1975, 6, N 1—2, 51.
6. Furubayashi E. — *Trans. ISIJ*, 1969, 9, N 2, 222.

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗВРАТА МОНОКРИСТАЛЛОВ Мо и СПЛАВА Мо—Re ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКОЙ И ОТЖИГЕ

Л. Н. Ларигов, В. И. Исачев, Е. А. Максименко

Исследованы монокристаллические образцы Мо и сплава Мо — 27 мас. % Re электронно-лучевой зонной плавки. Образцы деформировали прокаткой при комнатной температуре в широком диапазоне степеней деформации с обжатиями за проход от $2 \cdot 10^{-2}$ до 3% в плоскостях и направлениях $\{112\} \langle 111 \rangle$, $\{112\} \langle 110 \rangle$, $\{110\} \langle 110 \rangle$, $\{110\} \langle 100 \rangle$ и $\{100\} \langle 110 \rangle$. Во всех случаях после деформации исходная ориентировка сохранялась. На эпиграммах, снятых от деформированных образцов, наблюдали астеризм Лауэ-пятен, связанный с образованием в процессе пластической деформации избыточного количества дислокаций одного знака изгибом решетки.

Отжиг деформированных на 20% образцов Мо и сплава Мо — 27 мас. % Re в интервале температур $800\text{—}1500^\circ\text{C}$ в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. приводит к развитию процесса полигонизации, о чем свидетельствует расщепление размытых полос астеризма и уменьшение общего углового интервала дифракции.

При дальнейшем повышении температуры отжига в узком интервале ($1600\text{—}1800^\circ\text{C}$) на полигонизацию накладывается процесс, заключающийся в изменении кристаллографической ориентации образцов с выходом на поверхность определенных кристаллографических граней [1]. Этот процесс характеризуется следующими основными чертами: 1) образование совершенных центров с определенной кристаллографической ориентировкой, зависящей от геометрии деформации; 2) значительная разориентировка между матрицей и центром; 3) осуществление поворота кристалла на начальных стадиях в поверхностном слое малой толщины; 4) одновременное образование нескольких центров с одинаковой

кристаллографической ориентировкой; 5) наличие следов двойного поперечного скольжения на поверхности образцов после завершения процесса по плоскостям скольжения $\{110\}$ и $\{112\}$; 6) увеличение несовершенства структуры образцов по мере завершения процесса переориентировки; 7) значительная скорость протекания процесса, превышающая скорость роста центров рекристаллизации для Mo и его сплавов, рассчитанная по данным работы [2].

Представляет интерес сравнить процесс поворота кристалла с уже известными стадиями возврата, включающего отдых, полигонизацию и рекристаллизацию [3, 4].

Наблюдаемый процесс не может быть отнесен к отдыху, поскольку последний связан с аннигиляцией точечных дефектов и дислокационных диполей без существенного изменения микроструктуры и кристаллографической ориентации.

В процессе полигонизации при формировании субзерен происходит поворот решетки, обусловленный разориентировкой субграней. При разориентации свыше 1° эффективным является механизм перемещения «тройных точек». Лишь путем многократного и направленного повторения этого процесса возможно достижение значительного поворота (более 20°). Для нашего случая слабодеформированных прокаткой Mo и Mo—Re возможная концентрация «тройных точек» мала и должна быстро исчерпываться в ходе процесса. Таким образом, с помощью полигонизационных процессов не могут быть реализованы условия, характерные для процесса поворота кристалла.

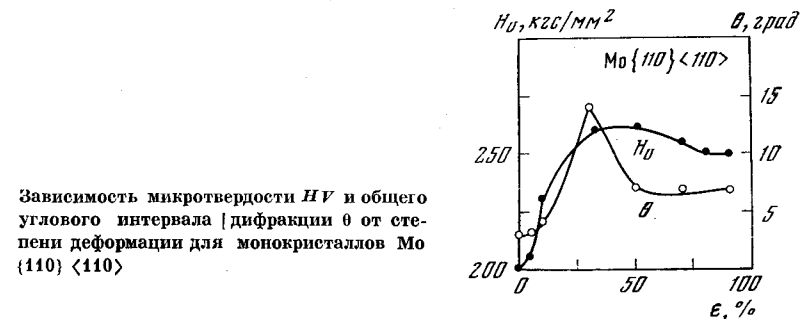
При рекристаллизации также происходит образование новых неискаженных областей кристаллической решетки, ориентация которых сразу сильно отличается от ориентации матрицы. Однако, рассматривая возможность образования даже единственного центра рекристаллизации, который прорастает через весь кристалл, нельзя получить одну и ту же ориентировку от образца к образцу. Рекристаллизация является вероятностным процессом и поэтому кристаллографическая ориентировка центра будет определяться размытой вероятностной кривой. Остальные черты наблюдаемого нами процесса явно противоречат условиям протекания рекристаллизации.

Таким образом, проведенное сравнение подтверждает тот факт, что мы имеем дело с новым типом возврата. Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что своеобразное поведение деформированных прокаткой монокристаллов Mo и Mo—Re связано с термически активированной подвижностью винтовых компонент дислокаций. В работе [5] показано, что при деформации растяжением монокристаллического Mo при комнатной температуре подвижность винтовых компонент дислокаций из-за наличия высокой плотности ступенек ($5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$) составляет величину, в 40 раз меньшую по сравнению с подвижностью краевых компонент дислокаций.

На подвижность винтовых компонент дислокаций также ока-

зывает существенное влияние наличие примесей, понижающих энергию дефектов упаковки, таких, например, как рений в сплавах Mo — 27 мас. % Re. Это показано в работах [6, 7] на сплавах Mo с переменной концентрацией рения. Понижение ЭДУ приводит к образованию малоподвижных расщепленных винтовых компонент дислокаций.

Таким образом, пластическая деформация при комнатной температуре осуществляется преимущественно за счет перемещения краевых компонент дислокаций. Скорость винтовых компонент



дислокаций определяется либо термически активированной подвижностью, либо достаточным внешним напряжением при комнатной температуре.

В определенном температурном интервале скорость винтовых компонент становится достаточной для перемещения за счет дальнего действующего поперечного скольжения. Такой механизм термически активированной подвижности заключается в непрерывно повторяющейся трансформации расщепления винтовых компонент при движении в плоскостях, одновременно действующих систем скольжения $\{110\}$ и $\{112\}$ [8]. При этом происходит поворот кристалла с выходом определенных кристаллографических граней на поверхность и образование границы кручения между матрицей и переориентированным участком [9]. Дальнейший поворот кристалла может осуществляться за счет перемещения такой границы путем скольжения винтовых компонент по плоскостям систем $\{110\}$ и $\{112\}$.

Другим путем повышения подвижности винтовых компонент при комнатной температуре является создание высоких внешних напряжений. Тогда уже в процессе пластической деформации происходит переориентация решетки. Одновременно при прокатке монокристаллов Mo и Mo—Re свыше 35—50% наблюдается снижение микротвердости и уменьшение общего углового интервала дифракции (см. рисунок), происходящие вследствие динамического возврата. Следует отметить, что аналогичная зависимость микротвердости от степени деформации монокристаллов вольфрама получена в работе [10].

Литература

1. Исайчев В. И., Ларикова Л. Н.— ДАН СССР, 1975, 224, № 2, с. 320.
2. Белякова М. Н., Засимчук Е. Э.— ФММ, 1971, 31, № 5, с. 982.
3. Лариков Л. Н., Физические основы прочности и пластичности. М., «Металлургия», 1963, с. 255.
4. Лариков Л. Н. Металлы, электроны, решетка. Киев, «Наукова думка», 1975, с. 315.
5. Lawley A., Gaiher H. L.— Philos. Mag., 1964, 10, 103, 15.
6. Davidson D. L., Brotzen F. R.— Acta metallurgica, 1970, 18, 463.
7. Votava E.— Acta metallurgica, 1962, 10, 8, 745.
8. Витек В., Кроуна Ф. Актуальные вопросы теории дислокаций. М., «Мир», 1968, с. 255.
9. Marcinkowski M. J., Dwarakadasa E. S.— Phys. Stat. Solidi(a), 1973, 19, 2, 597.
10. Ohba Y., Tamura Y., Fujii T.— Trans. Japan Inst. Met., 1971, 12, 5, 348.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СТРУКТУРУ МОНОКРИСТАЛЛОВ W

С. А. Алешина, В. Д. Хвостикова, Б. Н. Золотых,
А. И. Марчук

Экспериментальные данные [1, 2] свидетельствуют о том, что в процессе эрозии поверхностные слои электродов подвергаются не только тепловым, но и механическим воздействиям. Проявление механических сил в поверхностных слоях металлов в процессе электроэрозионной обработки обусловлено термическими напряжениями; величина термических напряжений может превосходить не только предел текучести, но и предел прочности и определяется энергией импульса, что приводит к возникновению упругих пластических деформаций и развитию микротрещин в поверхностных слоях.

В работе [2] показано, что после электроэрозионной обработки монокристаллов тугоплавких металлов на поверхности металла образуется поликристаллический слой с аксиальной текстурой. Тонкая структура этого слоя, а также механизм его образования тесно связаны с анизотропией свойств исследуемых металлов.

В частности, при исследовании характера разрушения на поверхности монокристаллов вольфрама нами высказано предположение [3], что для кристаллов с ОЦК решеткой работает механизм хрупкого разрушения. Было показано, что хрупкое разрушение происходит по плоскости (100).

В настоящей работе сделана попытка вскрыть механизм хрупкого разрушения монокристаллов вольфрама в процессе электроэрозионного воздействия.

Электроэрозионная обработка монокристаллов вольфрама производилась на установке с тиратронным генератором импуль-

сов. Энергия импульса изменялась от 1200 до 5000 мкДж при длительности импульса 1 мкс.

Изучение характера и величины измененного (дефектного) слоя в зависимости от параметров импульса производилось на плоскостях реза с кристаллографической ориентацией {100}, {110}, {111}.

Для исследования микроструктуры поверхностного слоя и процессов разрушения была применена растровая (сканирующая) электронная микроскопия.

Исследование поверхностного слоя монокристаллов вольфрама показало, что поверхность дефектного слоя после электроэрозионной обработки имеет оплавленный слой со следами металлической пены, выброшенной из зоны лунок на поверхность, и включениями элементов материала электрода — инструмента. Величина этого слоя не превышает ~5—7 мкм (рис. 1). Такое строение структура приобрела вследствие кристаллизации выброшенного металла с большими скоростями охлаждения. Этот поверхностный слой не может использоваться в качестве рабочей поверхности вследствие низких физико-механических свойств.

Под металлической пеной на поверхности монокристаллов вольфрама после электроэрозионной обработки в воде просматриваются даже без травления следы разрушения поверхности в виде геометрически правильной сетки трещин и следы оплавления. Поверхность носит ячеистый характер и состоит из отдельных блоков (рис. 2). Форма ячеек сетки микротрещин определяется кристаллографической ориентацией обрабатываемой поверхности. В области ячеек просматриваются микродефекты (микротрещины, следы пластической деформации), свидетельствующие о значительных искажениях кристаллической структуры поверхностного слоя (рис. 3). По мере сраствливания микротрещины в области ячеек исчезают, однако фрагментарный характер структуры еще сохраняется. Зона интенсивного скопления микродефектов составляет 40—60% от глубины распространения трещин.

Наряду с микротрещинами на плоскости (111) вследствие кристаллографического построения наблюдаются локализованные области скалывания (слущивания) слоев металла (см. рис. 2, в).

Проведенные исследования зависимости распространения трещин от кристаллографической ориентации показало взаимосвязь плоскостей хрупкого разрушения и плоскости реза. Было установлено, что у монокристаллов вольфрама, выращенных в направлении [001], на взаимно перпендикулярные плоскости (100) и (010) трещины выходят под углом 90° (рис. 4). У монокристаллов вольфрама, выращенных в направлении [110], трещины на взаимно перпендикулярные плоскости (110) и (001) выходят под углом 90° на плоскость (110) и 45° на плоскость (001). У монокристаллов вольфрама, выращенных в направлении [111], трещины на взаимноперпендикулярные плоскости (112) и (110) выходят под углом 70° на плоскость (112) и 30° на плоскость (110).

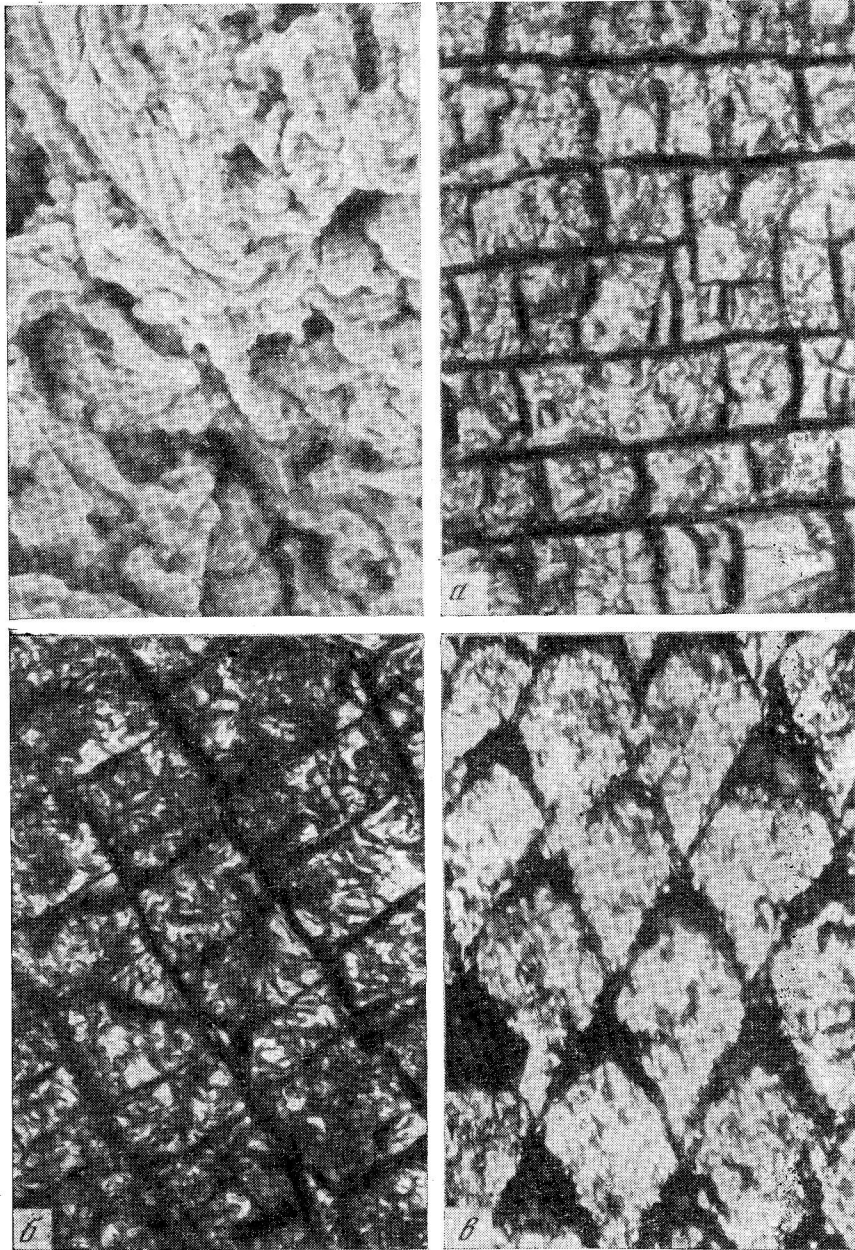


Рис. 1. Микроструктура поверхности монокристаллов после электроэрозионной обработки; без травления. Ув. 5000

Рис. 2. Микроструктура монокристаллов W после электроэрозионной обработки в воде; без травления

a — плоскость (100); *б* — (110); *в* — (111). Ув. 200

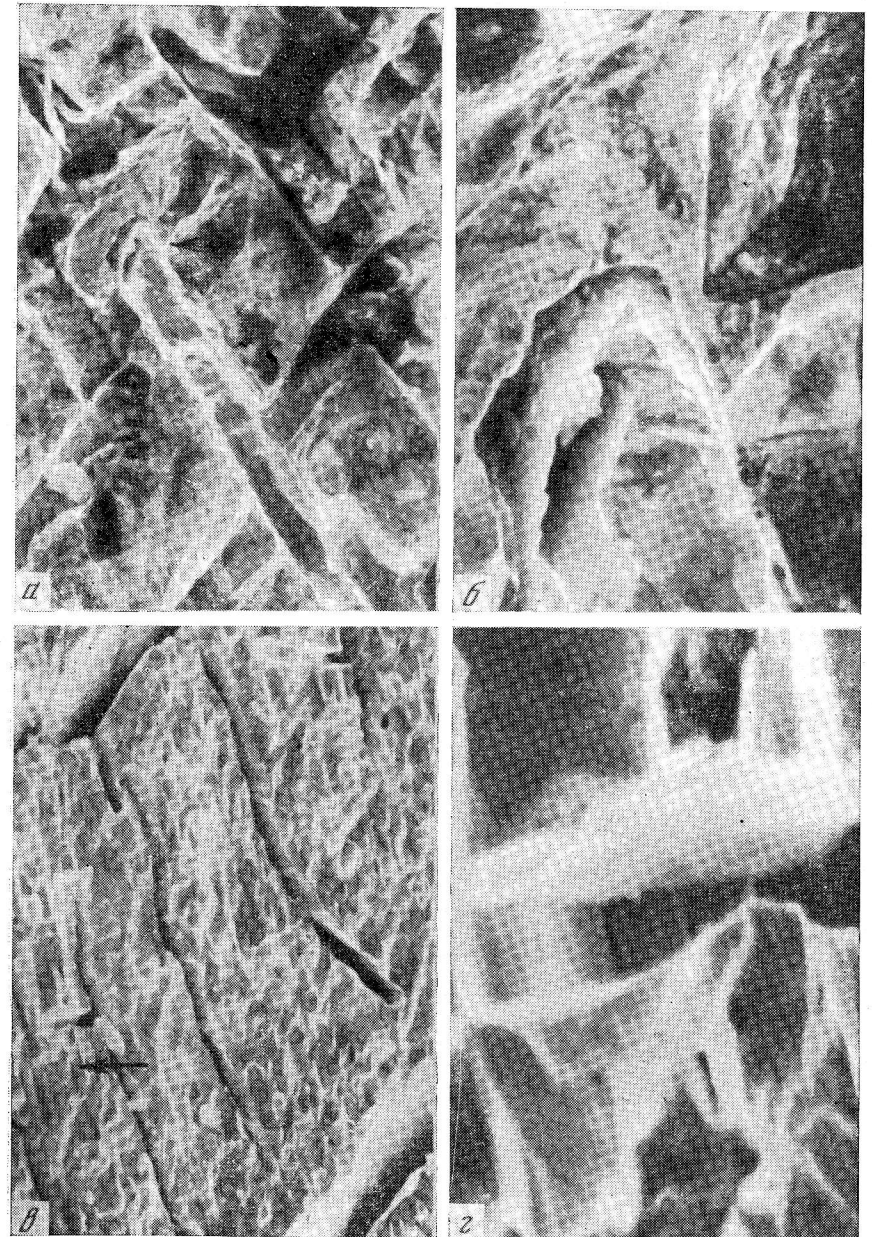


Рис. 3. Микроструктура монокристаллов W после электроэрозионной обработки ($h \approx 10$ мкм); плоскость реза (110)

a — ув. 500; *б* — ув. 2000; *в* — ув. 500; *г* — ув. 7000

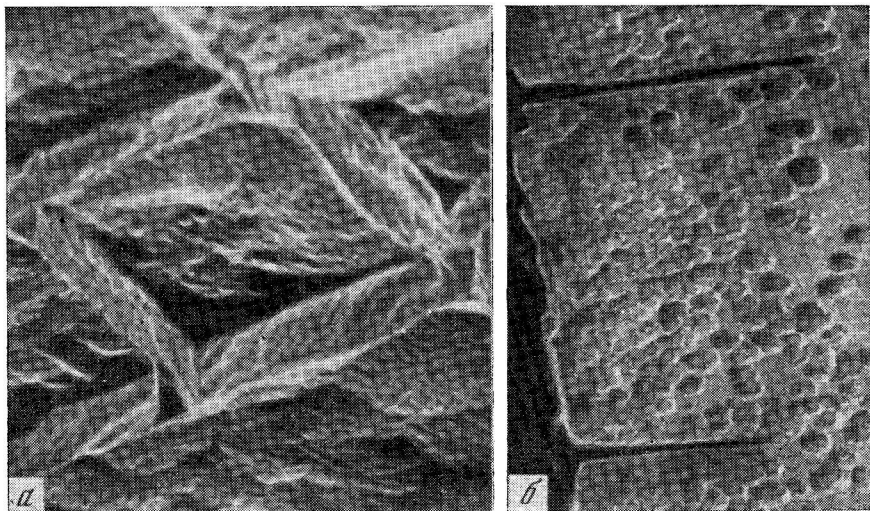


Рис. 4. Микроструктура монокристаллов вольфрама с выходом трещин на исследуемые плоскости

а — ув. 500; б — ув. 1000

Таким образом, электроэрозионная обработка монокристаллов вольфрама характеризуется: образованием дефектного слоя с сеткой микротрещин, глубина залегания которых лежит в пределах ~ 80 мкм; разрушением монокристаллов вольфрама по плоскостям (100), (110) и (112); выходом и распространением трещин на поверхность в поперечном сечении образцов монокристаллов вольфрама, зависящим от кристаллографической ориентации. При этом наблюдается взаимосвязь плоскостей хрупкого разрушения с плоскостями реза.

Литература

1. Золотых Б. Н. Автореф. докт. дисс., М., МИЭМ, 1968.
2. Голованов Ю. Н., Золотых Б. Н., Кириллов И. В. и др. — Физика и химия обработки материалов, 1969, № 6, с. 85.
3. Золотых Б. Н., Кириллов И. В., Марчук А. И. и др. — Физика и химия обработки материалов, 1974, № 3, с. 123.

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ W ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ

С. А. Алешина, В. Д. Хвостикова, Б. Н. Золотых,
А. И. Марчук

Широкое распространение при изготовлении деталей приборов электронной техники из монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов получил метод электроэрозионной обработки. Электроэрозионная обработка приводит к изменению физико-механических свойств поверхностного слоя материала, что определяет эффективность работы приборов. В результате электроэрозионной обработки на обрабатываемой поверхности развиваются нестационарные, кратковременно действующие тепловые источники, которые вызывают структурные изменения в поверхностном слое материала, т. е. приводят к образованию дефектного поверхностного слоя материала [1, 2]. Характер и величина образующегося дефектного слоя определяются удельной мощностью импульса и кристаллографической ориентацией обрабатываемой поверхности материала.

В данной работе исследовались изменения плотности дислокаций и микротвердости в поверхностных слоях монокристаллов вольфрама после электроэрозионной обработки по плоскости (100).

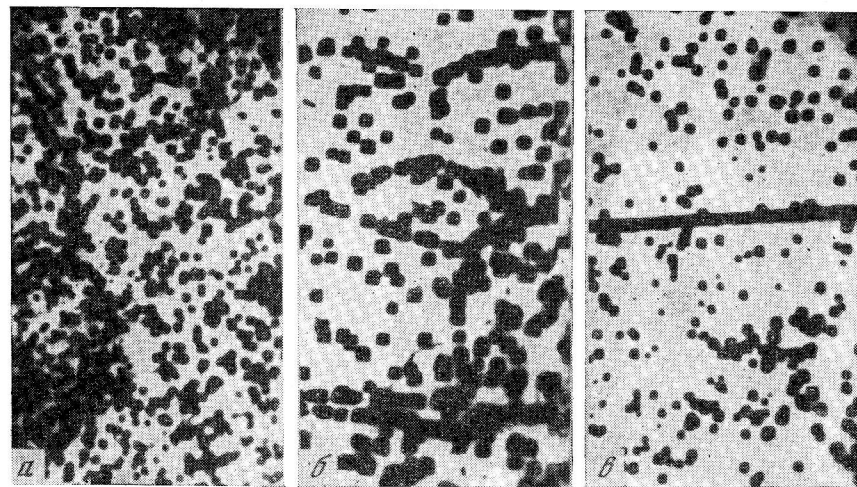


Рис. 1. Микроструктура изменения плотности дислокаций поперечного сечения монокристаллов вольфрама, плоскость (100)

а — 5000; б — 2500; в — 1200 мкДж. Ув. 200

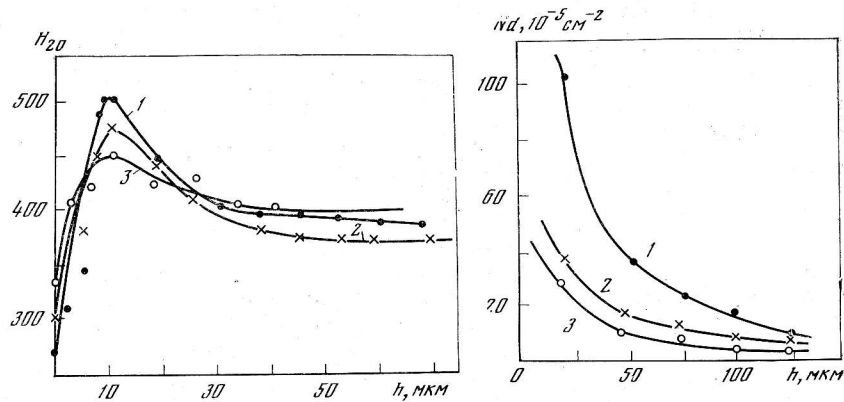


Рис. 2. Изменение микротвердости по глубине дефектного слоя, плоскость {100}

1 — 5000; 2 — 1500; 3 — 1200 мкДж

Рис. 3. Изменение плотности дислокаций в зависимости от расстояния до поверхности обработки, плоскость {100}

1 — 5000; 2 — 2500; 3 — 1200 мкДж

Определение плотности дислокаций проводилось на поперечных сечениях (3—5 участков на образец) монокристаллов вольфрама, обработанных по плоскостям {100}. Подсчет плотности дислокаций осуществлялся статистическим методом. В результате плотность дислокаций в исходном состоянии составила $5-7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Исследования изменения плотности дислокаций в поперечных сечениях образцов плоскостей {100} с направлением роста монокристаллов $\langle 100 \rangle$ при энергиях импульса 5000, 2500, 1200 мкДж и длительности 1 мкс показали, что на глубине ~ 10 мкм от поверхности реза наблюдается максимальная плотность дислокаций для всех режимов (рис. 1).

На рис. 1 представлено изменение плотности дислокаций в поперечном сечении монокристаллов вольфрама; отчетливо видны скопления дислокаций на отдельных участках (клубки дислокаций), которые образуются за счет изменения удельной мощности в импульсе в данном режиме. В этой же зоне наблюдается также и максимальная твердость $H_{20} \approx 500-520$ (рис. 2).

Далее по мере удаления от поверхности реза в глубь материала плотность дислокаций уменьшается и на глубине $\sim 125-150$ мкм (рис. 3) составляет примерную плотность дислокаций исходного материала — $7-9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Микротвердость также изменяется до значений $H_{20} = 390-410$.

Изменение плотности дислокаций (см^{-2}) на плоскости {100} в зависимости от расстояния до поверхности монокристаллов вольфрама после электроэрозионной обработки представлено ниже. Толщина каждого слоя ≈ 25 мкм.

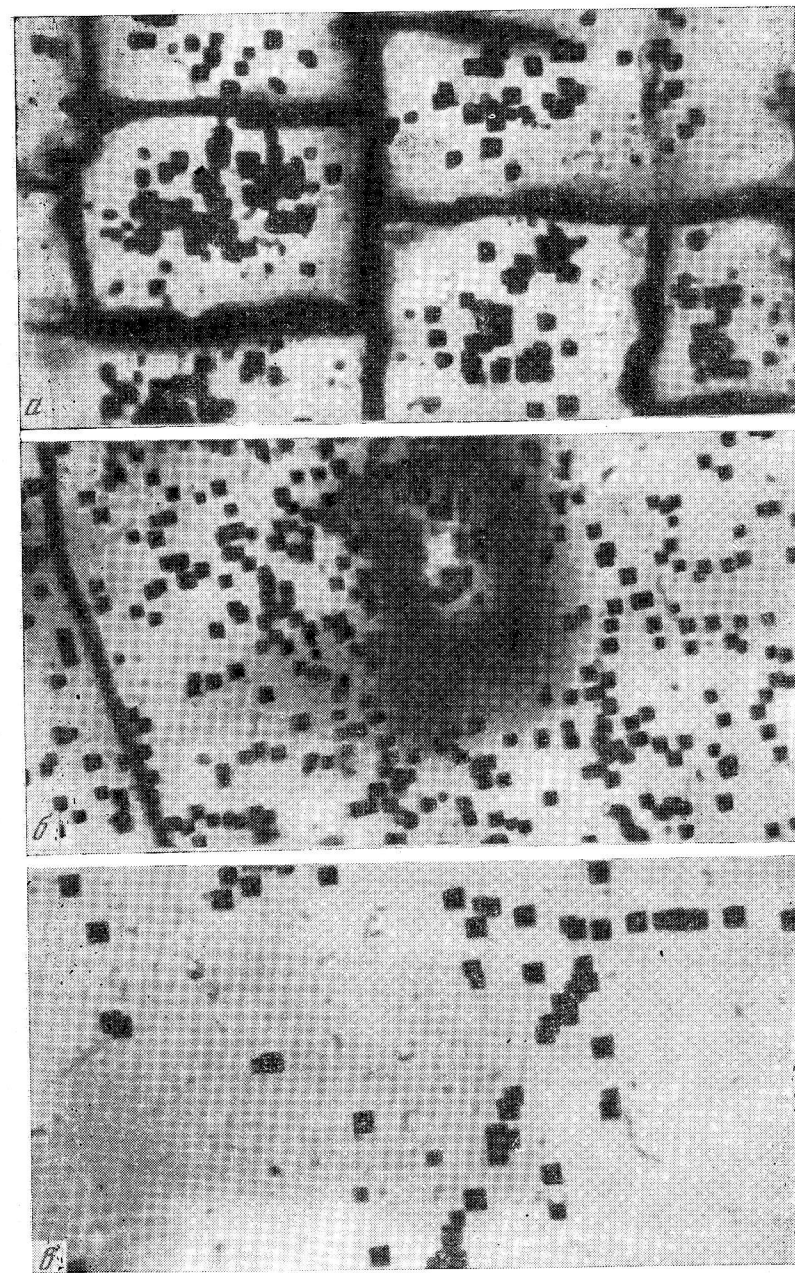


Рис. 4. Изменение плотности дислокаций монокристаллов вольфрама при послойном снятии слоев, плоскость {100}

a — $h \approx 35$ мкм; б — 65 мкм; в — 75 мкм. Энергия импульса 2500 мкДж. Ув. 450

Результаты исследования показали, что плотность дислокаций в поверхностном слое монокристаллов вольфрама после электро-

	1 слой	2 слой	3 слой	4 слой	5 слой
5000 мкДж	$1,2 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	$9,2 \cdot 10^5$
2500 мкДж	$6,1 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$8,2 \cdot 10^5$
1200 мкДж	$4,4 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$7,1 \cdot 10^5$

эрозионной обработки пропорциональна энергии импульса и при увеличении от 1200 до 5000 мкДж возрастает \sim в 2—3 раза в зоне глубиной до 100 мкм.

При исследовании изменения плотности дислокаций при послойном стравливании дефектных слоев (плоскости, перпендикулярные осевому направлению роста монокристаллов) было обнаружено неравномерное распределение дислокаций. Увеличение плотности дислокаций в центре ячейки свидетельствует о неравномерности теплового потока источника от импульсного разряда (рис. 4).

В результате проведенной работы можно сделать следующие выводы.

В поверхностном слое вследствие электроэрозионной обработки образуется зона с повышенной плотностью дислокаций, которая на порядок выше по сравнению с матрицей.

Плотность дислокаций определяется энергией в импульсе и лежит в пределах $4,4 \cdot 10^6$ — $1,2 \cdot 10^7$ мкм в энергетическом диапазоне от 1200 до 5000 мкДж.

Максимальная плотность дислокаций наблюдается в зоне поверхностного слоя толщиной ~ 20 — 25 мкм.

Зона повышенных значений плотности дислокаций распространяется на глубину ~ 100 мкм по плоскостям $\{100\}$ и превышает величину зоны распространения трещин.

Полученные данные дают возможность оценить оптимальное значение межоперационного припуска в зависимости от энергии импульса.

Литература

1. Золотых Б. Н., Коробова И. П., Стрыгин Э. М.— В кн.: Физические основы электронской обработки материалов. М., «Наука», 1966, с. 25.
2. Дудко Г. В., Митрофанов О. В., Овечкин О. А.— Электрическая размерная обработка материалов, 1967, № 2, с. 3.
3. Золотых Б. Н., Марчук А. И., Сенкина М. С.— Физика и химия обработки материалов, 1972, № 1, с. 145.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАБАТЫВАЕМОСТИ РЕЗАНИЕМ W В ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

Д. Н. Клауч, Э. М. Фетисова, В. В. Алфутов,
Е. Г. Каприлянец

Применение вольфрама в монокристаллическом состоянии позволяет наиболее полно использовать свойства этого материала. Большой положительный эффект получают от использования анизотропии свойств монокристаллов, например термоэмиссионных свойств [1].

Одной из причин, сдерживающих более широкое применение монокристаллов и поликристаллических сплавов вольфрама, является низкая обрабатываемость этого материала резанием. Исследования обрабатываемости малолегированных сплавов и монокристаллов вольфрама показывают, что основные трудности при обработке резанием этих материалов обусловлены чрезвычайно высокой интенсивностью износа режущего инструмента и возможностью возникновения дефектов поверхностного слоя в виде трещин и сколов. К числу дефектов поверхностного слоя изделий из монокристаллов вольфрама следует отнести также возникновение в процессе резания деформированного слоя металла, величина которого зависит как от применяемых методов обработки, так и от режимов резания.

С целью изыскания рациональных условий обработки резанием сплавов и монокристаллов вольфрама были проведены исследования по выбору рациональных инструментальных материалов, режимов резания и смазочно-охлаждающих жидкостей на операциях точения, сверления, развертывания и шлифования. Исследования показали, что обрабатываемость резанием малолегированных сплавов вольфрама и монокристаллов вольфрама практически одинакова.

Установлено, что при обработке вольфрама лезвийным инструментом наибольшую стойкость обеспечивают инструменты, оснащенные твердыми сплавами группы ВК с особомелкозернистой структурой.

При выборе рациональных режимов резания необходимо учитывать специфическое влияние скорости резания на износ и стойкость резцов. Из данных рис. 1 следует, что при точении вольфрама существует три зоны скоростей резания с различным влиянием скорости на стойкость резцов; оптимальной является скорость резания, соответствующая максимуму кривой стойкости (50 м/мин) при данном значении подачи и глубины резания.

В связи с существованием горбообразной зависимости влияния скорости резания на стойкость инструмента (см. рис. 1) для выбора рациональной скорости резания целесообразно пользоваться не стойкостью инструмента, поскольку она не отражает количества

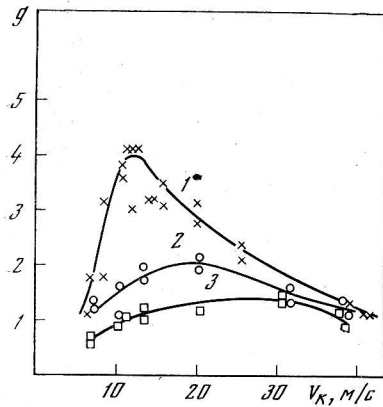
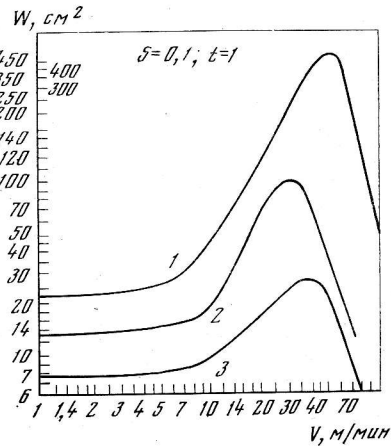
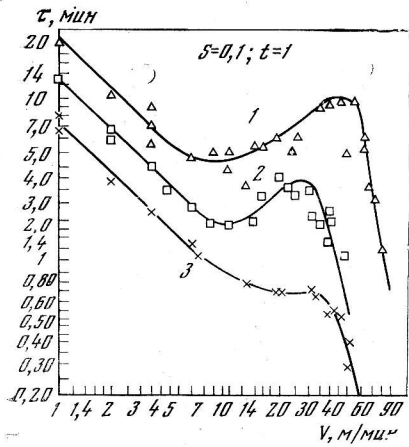


Рис. 1. Влияние скорости резания на стойкость резцов из различных марок твердого сплава

1 — BK6—OM, 2 — BK10—OM;
3 — BK6—M

Рис. 2. Влияние скорости резания на площадь обработанной поверхности до затупления резцов из различных марок твердого сплава

1 — BK6—OM; 2 — BK10—OM;
3 — BK6—M

Рис. 3. Влияние скорости шлифования на величину удельной производительности

1 — $S = 0,075B = 1,5$ мм/об;
2 — $S = 0,15B = 3$ мм/об;
3 — $S = 0,3B = 6$ мм/об

обрабатываемых изделий до затупления резца, а площадью обработанной поверхности (рис. 2).

Изучение характера износа инструмента при резании вольфрама показало, что низкая стойкость его и специфическое поведение при резании обусловлены главным образом существованием весьма интенсивного усталостно-адгезионного износа инструмента в широкой области скоростей резания. Сопоставление интенсивности этого вида износа при обработке вольфрама и такого труднообрабатываемого тугоплавкого металла, как молибден [2], показывает, что она в 50 раз выше при обработке вольфрама.

Помимо обработки лезвийным инструментом были проведены исследования по выбору рациональных условий шлифования как наиболее распространенной операции финишной обработки.

Были сопоставлены результаты экспериментов по влиянию характеристик абразивного инструмента с зерном из различных

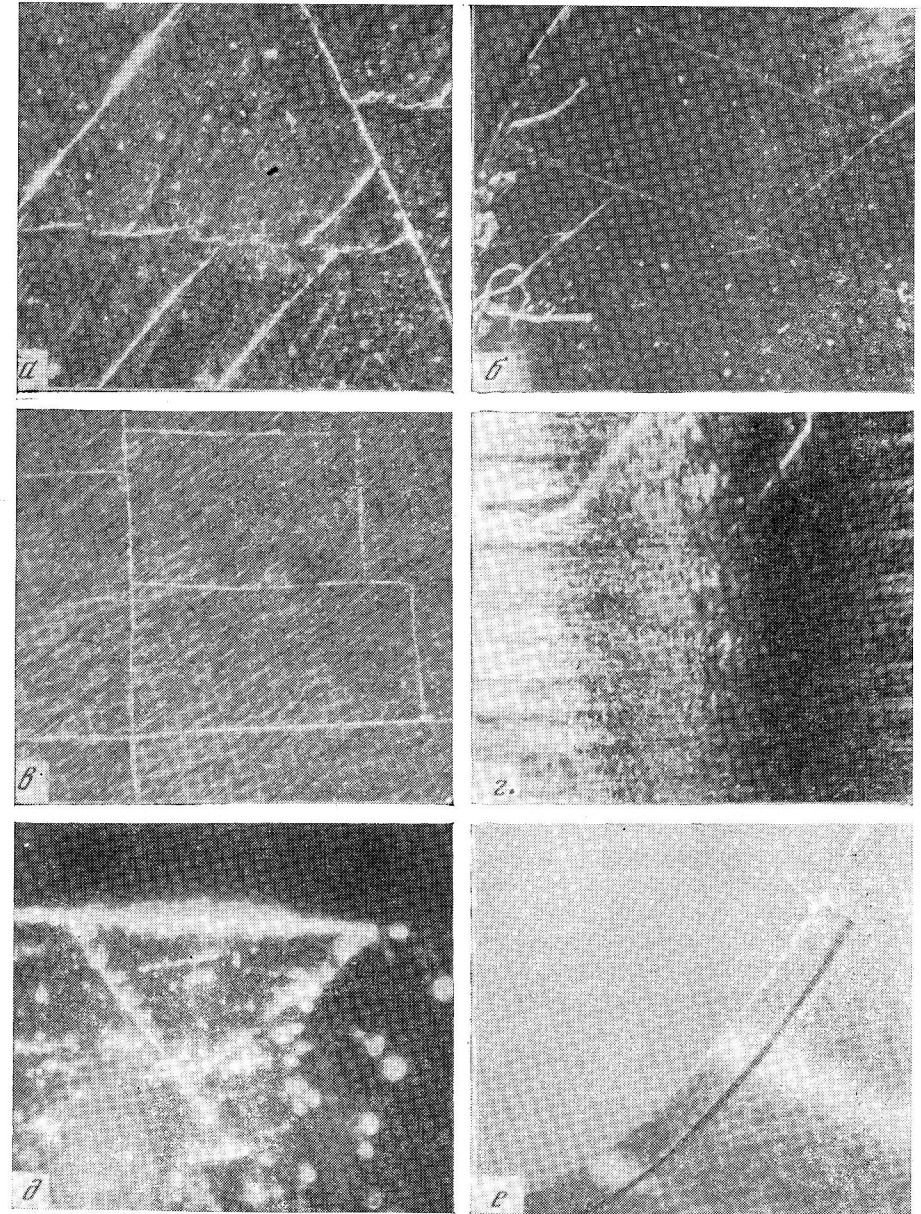


Рис. 4. Трещины на монокристаллах

a — торец образца ориентации [111]; б — торец образца ориентации близкой к [110]; в — торец образца ориентации [100]; г — выход трещин на боковую поверхность образца ориентации [111]; д — выход трещин на боковую поверхность ориентации [110]; е — выход трещин на боковую поверхность и подповерхностная трещина на образце ориентации [100]

марок электрокорунда, карбида кремния, синтетических алмазов и эльбора, а также параметров режима обработки и состава смазочно-охлаждающих жидкостей. Наилучшие результаты из абразивных инструментов дают круги с зерном из карбида кремния зеленого и СОЖ на водной основе.

Из параметров режима обработки наиболее сильное влияние оказывает скорость шлифования. На рис. 3 показано влияние скорости шлифования на удельную производительность (коэффициент

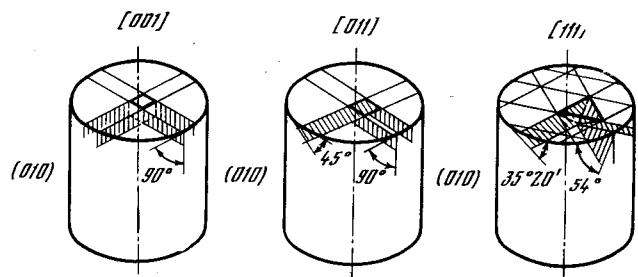


Рис. 5. Схема трещинообразования на монокристаллах ориентации [100] [110] [111]

шлифования). Из приведенных данных видно, что для наиболее эффективного ведения процесса необходимо бесступенчатое регулирование скорости шлифования. Наиболее важным, однако, является чрезвычайно сильное влияние скорости шлифования на качество поверхностного слоя, в частности, на интенсивность трещинообразования. При шлифовании со скоростью 10—12 м/с можно достичь значительно более высокой производительности, обеспечив при этом отсутствие трещин.

Исследованные нами малолегированные сплавы вольфрама в поликристаллическом состоянии и монокристаллы различных ориентаций показали, что в характере трещинообразования в поли- и монокристаллическом вольфраме имеются существенные отличия. На монокристаллах вольфрама независимо от ориентации трещины образуются на плоскостях типа [100] (рис. 4).

Каждой плоскости монокристалла соответствует определенная картина шлифовочных трещин. На торцах цилиндрических образцов из монокристалла вольфрама ориентации [111] сетка шлифовочных трещин образует равнобедренные треугольники, а на боковую поверхность образцов трещины выходят под углами, близкими к 36° и 54°. На торцах образцов ориентации [110] трещины образуют прямоугольники и выходят на боковую поверхность под углами 45° и 90°. На торцах образцов ориентации [100] трещины также образуют прямоугольники, а на боковую поверхность выходят под углом 90°, на некоторых образцах этой ориентации наблюдается подповерхностная трещина (рис. 5).

В поликристаллическом вольфраме трещинообразование происходит главным образом по границам зерен.

При механической обработке монокристаллов поверхностный слой подвергается интенсивной пластической деформации и его свойства могут отличаться от свойств, определяемых на гранях монокристаллов. Исследования показали, что глубина деформированного слоя при чистовом шлифовании может достигать 40—55 мкм.

Проведенные исследования позволили разработать рекомендации по выбору рациональных условий механической обработки изделий из монокристаллов вольфрама, обеспечив при этом получение бездефектного поверхностного слоя.

При обработке лезвийным инструментом целесообразно применять следующие инструментальные материалы:

- 1) для инструментов, оснащенных твердыми сплавами, — сплав ВК6—ОМ;
- 2) для быстрорежущих инструментов — сталь Р6М5;
- 3) для инструментов из синтетических материалов — Эльбор «Р».

Рекомендуемые режимы резания при точении: для твердосплавного инструмента скорости резания — 40—50 м/мин, подачи — 0,1—0,3 мм/об; для быстрорежущего инструмента скорости резания — 10—14 м/мин, подачи — 0,1—0,3 мм/об; для Эльбора «Р» при тонком чистовом течении скорости резания — 100—120 м/мин, подачи — 0,05—0,07 мм/об.

При шлифовании следует применять абразивные круги из карбида кремния зеленого типа КЗ (25—40) (МЗ—СМ2) К (6—8) на скоростях шлифования 10—15 м/с. Если скорость шлифования нельзя уменьшить, то следует использовать алмазные и эльборные круги на органических связках. Глубину шлифования следует выбирать равной 0,005—0,02 мм. Скорость изделия должна равняться 10—30 м/мин, а продольная подача 1—3 мм/ход.

Литература

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. М., «Наука», 1972.
2. Зорев Н. Н., Фетисова З. М. Обработка резанием тугоплавких сплавов. М., «Машиностроение», 1966.

ПЛАСТИЧНОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ДЕФОРМИРОВАННЫХ И РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ W

Б. Л. Линецкий, А. В. Крупин, Н. Н. Блохин,
Н. В. Чириков, Р. М. Михридинов, С. М. Михайлов

При прокатке листов вольфрама в них из-за резко выраженной неоднородности деформации и развития текстуры деформации возникает анизотропия свойств, проявляющаяся, в частности, в различии механической прочности вдоль направления прокатки и по нормали к плоскости прокатки. С увеличением деформации эта разница существенно возрастает, что при больших обжатиях в конечном счете выражается в расслоении листов.

Чем значительнее деформация, тем больше вероятность расслоения и разрушения при механических воздействиях на лист.

Существуют различные взгляды на физическую природу расслоения. Часть исследователей причиной расслоения считает разрушение по границам вытянутых и расплюснутых зерен или субзерен в процессе деформации [1]. Другие видят причину расслоения в плоском распределении примесей между слоями, что снижает пластичность в поперечном направлении [2].

Задачей предлагаемой работы явилось изучение влияния условий деформации на пластичность получаемых вольфрамовых листов. Одновременно изучали связь структуры проката с его пластичностью. Для ослабления влияния примесей и границ зерен на расслаиваемость вольфрама использовали в качестве заготовок монокристаллы вольфрама высокой чистоты, полученные электронно-лучевой зонной плавкой.

Преимуществом используемых монокристаллов явилась их сравнительно высокая чистота по углероду (0,003 мас. %). Как известно, углерод существенно снижает пластичность вольфрама при деформации.

Чтобы исключить загрязнение вольфрама при высокотемпературной прокатке газами атмосферы, снижающими его пластичность, деформацию вели в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Режимы вакуумной прокатки приведены в табл. 1. В работе оценивалась пластичность металла по критической температуре перехода из пластичного в хрупкое состояние. Определялись верхняя и нижняя температуры перехода из пластичного в хрупкое состояние; T_B — соответствует изгибу образца на 90° , T_H — на $2-5^\circ$ без разрушения. Испытания на статический изгиб велись на образцах, деформированных на 90 и 95% (рис. 1).

Сопоставление полученных результатов показывает, что наиболее хрупкими оказались листы, прокатанные при постоянной температуре 1400°C (режим 8). Наиболее пластичны листы, прокатанные при температуре начала прокатки 1200°C с последующим

Таблица 1
Результаты испытания на изгиб

Режим	Температура прокатки, $^\circ\text{C}$		ϵ_s , %	Толщина, мм
	Начало	Конец		
1	1400	800	90	0,5
2	1300	800	90	1
3	1200	800	90	1
4	1100	800	90	1
5	1000	800	90	1
6	850	850	90	1
7	1400	1200	90	1
8	1400	1200	95	0,5
9	1400	1400	80	2

снижением ее на 100°C перед каждым новым проходом, так что последнее обжатие проводилось при 800°C (режим 3).

Рентгенографическое исследование рекристаллизации монокристаллов вольфрама, прокатанных на 90% и выше, показало, что при одночасовом отжиге температура начала рекристаллизации лежит в интервале $800-900^\circ\text{C}$.

Результаты измерения микротвердости дают тот же температурный интервал начала рекристаллизации (рис. 2).

Таким образом, при прокатке по режиму 8 происходит частичная рекристаллизация листа во время прогрета (порядка 5 мин) перед очередным проходом. Насколько интенсивно идет процесс рекристаллизации при выбранной температуре деформации видно хотя бы из того, что часового отжига при 1400°C достаточно для прохождения собирательной рекристаллизации (рис. 3, а).

Деформация по режиму 3 позволяет избежать рекристаллизации, и структура листа приобретает слоисто-волокнистый характер (см. рис. 3, б). Следствием этого является более высокая пластичность листа.

Таким образом, несмотря на высокую чистоту исходных монокристаллов и вакуумную прокатку, рекристаллизация приводит к значительному снижению пластичности деформируемых образцов. Наблюдаемый эффект мы связываем со все еще невысокой абсолютной чистотой деформируемого вольфрама. В работе [3] приведены данные по предполагаемой равновесной растворимости углерода, кислорода, азота, водорода. Равновесное содержание этих элементов в твердом растворе не превышает 10^{-5} мас. %. Поэтому используемые нами относительно высокочистые монокристаллы являются на самом деле пересыщенными твердыми растворами внедрения названных элементов в вольфраме. В ходе деформации начинается, а при рекристаллизации заканчивается

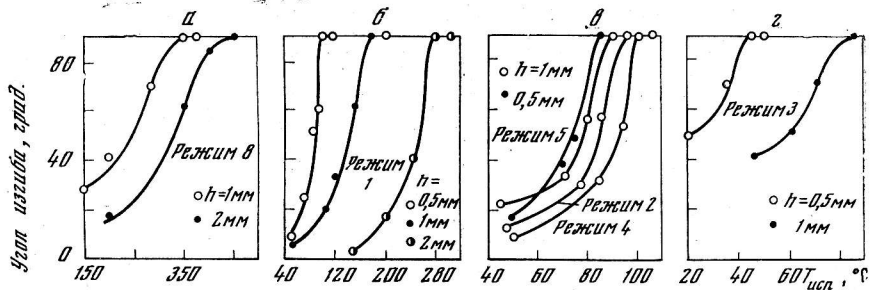


Рис. 1. Температура перехода из пластичного в хрупкое состояние монокристаллов вольфрама после прокатки в вакууме

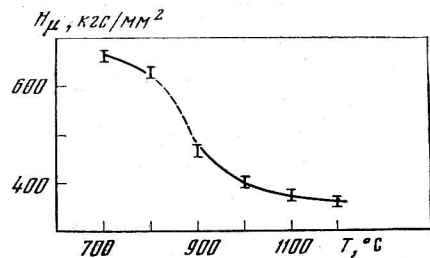


Рис. 2. Изменение микротвердости вольфрамовой фольги ($\epsilon_c = 99\%$, $h = 0,15$ мм) при отжиге (1 ч)

распад пересыщенных твердых растворов и активно идет перераспределение примесей с концентрацией их по границам зерен, что ослабляет межзеренную связь.

Повышение чистоты вольфрама по названным элементам на два порядка, возможно, позволит избежать рекристаллизационного охрупчивания, однако в настоящее время столь высокая очистка металла представляется трудно осуществимой.

В виду сказанного понятно значение разработки режимов прокатки, которые позволили бы создавать структуру, препятствующую расслоению и охрупчиванию листов. Для этого необходимо иметь детальное представление о процессах формирования кристаллической структуры вольфрама и о ее влиянии на пластичность при прокатке.

На рис. 4, а дан снимок микроструктуры листового вольфрама — вольфрамовой фольги ($\epsilon_c = 99\%$), прокатанной по режиму 3 из монокристалла до толщины 0,3 мм, а затем до 0,15 мм в холодную. Сложный слоисто-волокнистый характер структуры фольги препятствует в какой-то мере распространению трещин между слоями, т. е. расслоению.

При рекристаллизации (см. рис. 4, б) каждый слой разбивается на множество слабосвязанных между собой зерен и разрушение листа происходит как по слоям, так и по границам образовавшихся зерен.

Авторы попытались рентгенографически обнаружить неоднородность течения металла по сечению. Для этого исследовались три слоя (зоны) по сечению образцов: поверхность, средний слой

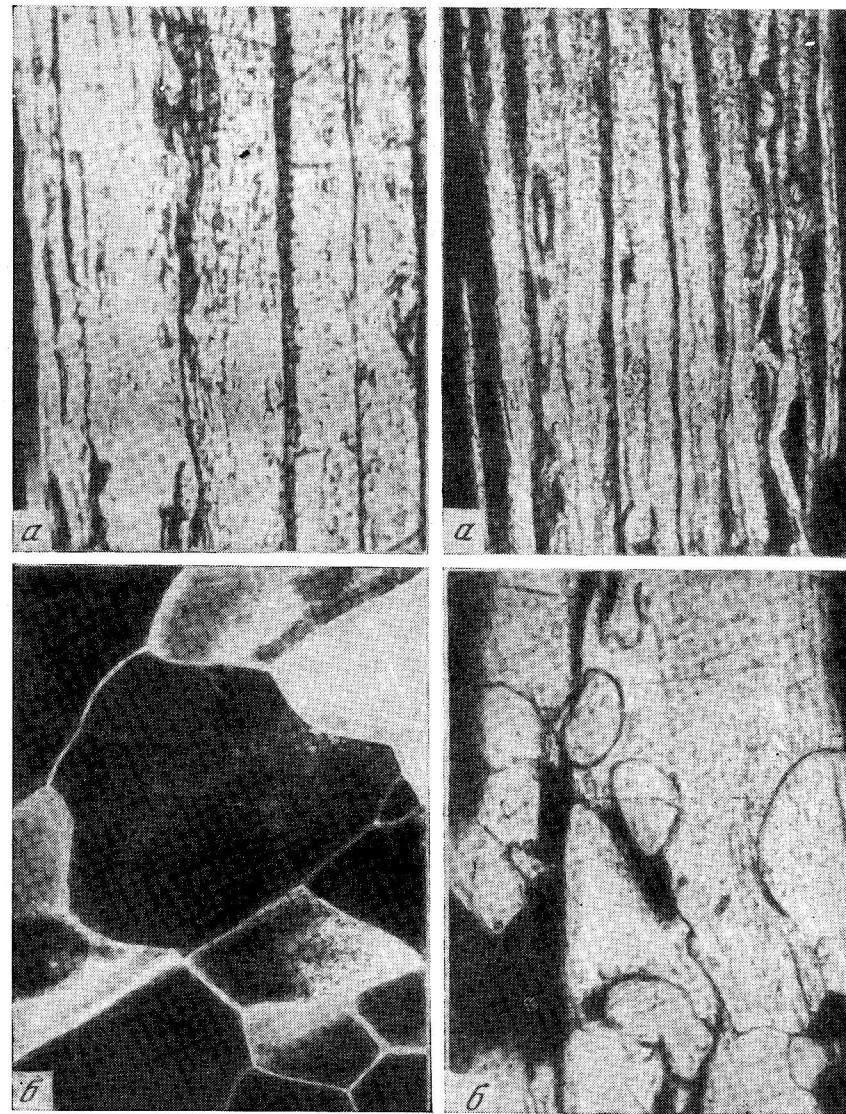


Рис. 3. Микроструктура прокатанных монокристаллов вольфрама ($\epsilon_c = 90\%$)
а — после прокатки (режим 3), ув. 340; б — после отжига (1400°C 1 ч), ув. 200×3

Рис. 4. Микроструктура вольфрамовой фольги $\epsilon_c = 99\%$
а — после прокатки (режим 3), ув. 270; б — после отжига (1200°C , 1 ч), ув. 340

(на глубине $0,25h$), центральный слой (на глубине $0,5h$, где h — высота образца). Слои удалялись механически с последующей электрополировкой в растворе NaOH .

Проводилась послойная съемка текстурogramм и дифрактограмм прокатанных монокристаллов. Текстурogramмы снимались на отражение (по Шульцу), на дифрактограммах регистрировались отражения (110) и (220) . Анализ текстур проводился по построенным полюсным фигурам для отражения (110) , степень развития текстур оценивалась по интенсивности отражения.

Исследовались монокристаллы, деформированные на 54, 76, 80, 87, и 90%. В фольге ввиду ее малой толщины исследовались два слоя: поверхностный и центральный.

На рис. 5 приведены для примера наиболее характерные полюсные фигуры поверхности среднего и центрального слоев монокристаллов, деформированные на 54 и 90%. Сравнение полюсных фигур позволяет заметить развитие текстуры $(001) [1\bar{1}0]$ с ростом деформации и по направлению к середине образцов. Микродеформации (10^{-4}) в полуфабрикатах при различных обжатиях показаны ниже:

	54 %	76 %	80 %	87 %	90 %
Поверхностный слой	1	1	2	1	2
Середина	1	4	10	10	5
Центральный слой	<1	1	6	10	5

Для фольги при указанных степенях обжатия микродеформации > 10 .

Блоки для всех степеней деформации и слоев более 2000 \AA . Изменение текстуры от слоя к слою дает основание говорить о наличии неодинаково текстурованных зон (табл. 2).

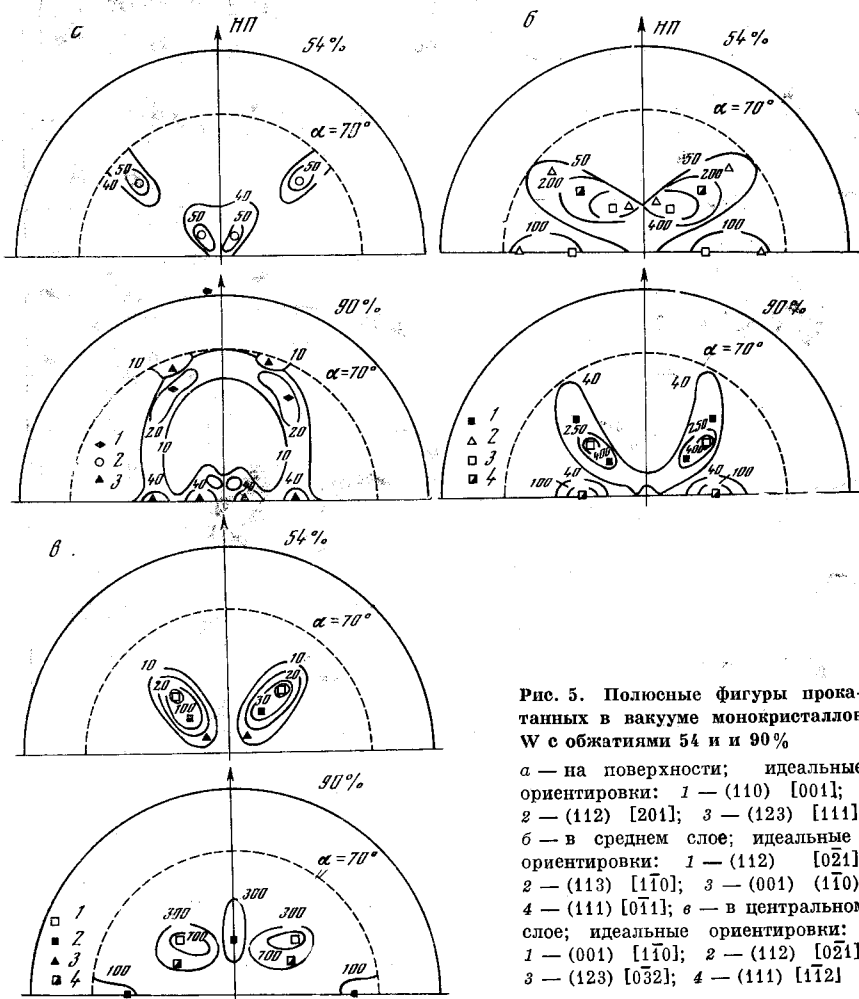


Рис. 5. Полюсные фигуры прокатанных в вакууме монокристаллов W с обжатиями 54 и 90%

a — на поверхности; идеальные ориентировки: 1 — $(110) [001]$; 2 — $(112) [201]$; 3 — $(123) [111]$; b — в среднем слое; идеальные ориентировки: 1 — $(112) [021]$; 2 — $(113) [1\bar{1}0]$; 3 — $(001) [110]$; 4 — $(111) [011]$; c — в центральном слое; идеальные ориентировки: 1 — $(001) [1\bar{1}0]$; 2 — $(112) [021]$; 3 — $(123) [032]$; 4 — $(111) [1\bar{1}2]$

Таблица 2

Текстуры монокристаллов вольфрама, деформированных в вакууме

E, %	Сильная	Слабая	Сильная	Слабая	Сильная	Слабая
	Поверхностный слой		Средний слой		Центральный слой	
54		$(112) [201]$	$(113) [1\bar{1}0]$	$(001) [1\bar{1}0]$	$(001) [1\bar{1}0]$	$(112) [021]$
70	$(114) [1\bar{1}0]$	$(230) [3\bar{2}1]$	$(112) [201]$	$(114) [221]$	$(001) [1\bar{1}0]$	$(112) [201]$
80	$(112) [201]$	$(001) [110]$	$(112) [1\bar{1}0]$	—	$(001) [1\bar{1}0]$	$(112) [1\bar{1}0]$
87	$(123) [111]$	$(110) [1\bar{1}0]$	$(112) [1\bar{1}0]$	$(111) [011]$	$(001) [110]$	$(111) [1\bar{1}0]$
90	$(123) [111]$	$(110) [001]$	$(001) [1\bar{1}0]$	$(111) [011]$	$(001) [011]$	$(112) [1\bar{1}0]$
99 (фольга)	—	$(001) [1\bar{1}0]$			$(112) [1\bar{1}0]$	$(111) [1\bar{1}2]$

Первая зона — поверхностный слой. Здесь обнаружено несколько слабых текстур: $(114) [110]$, $(112) [110]$, $(123) [111]$, $(113) [1\bar{1}0]$; вторая зона — средний слой. Усиливаются текстуры $(001) [1\bar{1}0]$, $(112) [1\bar{1}0]$; третья зона — центральный слой, здесь преобладает текстура $(001) [1\bar{1}0]$.

С ростом деформации доля текстуры $(001) [1\bar{1}0]$ увеличивается во всех трех зонах. Отступление от этой закономерности в фольге связано с тем, что последние обжатия вели в холодную.

Микродеформации сравнительно невысоки, что связано с отходом, проходящим при нагреве образцов перед очередным про

ходом. Значительно большие микроискажения в структуре фольги связаны с ее холодной прокаткой на последней стадии. Хотя разница микроискажений в зонах снижается вследствие отдыха, однако она улавливается достаточно надежно, так что можно говорить о неоднородности напряженного состояния по сечению образцов. Подобная неоднородность на прокатанных при нагрузке 0,2 кгс монокристаллах фиксируется и при определении микротвердости (кгс/мм²):

	54 %	76 %	80 %	87 %	90 %
Поверхностный слой	490	490	540	540	536
Середина	460	460	516	530	540
Фольга	—	6	8	0	—

Следует заметить, что структурные неоднородности по сечению возникают также при протяжке вольфрамовой проволоки [4], при прокатке молибдена, железа и других ОЦК металлов [5]. Среди этих металлов максимальными силами связи атомов в решетке обладает вольфрам, и эффект расслоения при деформации здесь наиболее ярко выражен. Интересно отметить, что эффекты расслоения наблюдались нами и при прокатке рения и иридия, обладающих еще более высокими силами связи, чем вольфрам.

Слоисто-волоконистый характер структур прокатанных монокристаллов заставляет предположить зональный (слоевой) характер течения при деформации. Переход от одной зоны к другой возможен лишь через промежуточный слой — условие сплошности, структура которого наиболее искажена. С ростом деформации эти слои все более искажаются, что в конце концов приводит к междуслойному разрушению.

Зональный характер течения металла, обуславливает расслоение листов. Примеси же, активно концентрируясь в наиболее искаженных областях — промежуточных слоях, ослабляют еще больше их прочность и усиливают вероятность расслоения.

Исходя из высказанных представлений можно уже при существующей чистоте монокристаллов вольфрама добиться повышения качества листового проката. Для этого надо уменьшить неоднородность течения металла при прокатке, что может быть достигнуто снижением скорости и величины деформации за проход. Большую однородность деформации обеспечивает прямоугольное сечение прокатываемых образцов.

Для того чтобы избежать насыщения промежуточных слоев примесями в результате диффузии, прокатку следует вести со снижением температуры деформации. Температура первых проходов не должна превышать 1200° С, поскольку выше этой температуры значительно возрастает скорость рекристаллизации деформированных монокристаллов.

Литература

1. Каневская Ц. А., Мильман Ю. В., Рачек А. П. — ФММ 1973, 36, № 6, с. 1278.
2. Свойства тугоплавких металлов и сплавов. Под ред. чл.-корр. АН СССР Е. М. Савицкого. М., «Металлургия», 1968.
3. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев, «Наукова думка», 1975.
4. Смителлс К. Д. Вольфрам. М., ИЛ, 1958.
5. Вассерман Г., Граев И. Текстуры металлических материалов. М., «Металлургия», 1969.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОВОЛОКИ И ПЛЮЩЕНКИ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ Мо

С. М. Михайлов, В. В. Несговоров, Л. Г. Кабакова,
В. Е. Корзунин, Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов,
Е. В. Оттенберг

Изделия из монокристаллов молибдена находят все большее применение в электронной технике [1, 2, 3]. Например, фольга из монокристаллов молибдена была успешно применена для изготовления анодов ряда электровакуумных приборов [4].

Высокая технологическая пластичность полуфабрикатов из монокристаллов молибдена позволяет получать из них детали сложной формы, а их пониженное газоотделение и повышенная формоустойчивость обеспечивают надежность и долговечность приборов, в которых применяются эти детали.

Было установлено, что выбор наиболее благоприятной ориентации исходного монокристалла и микрорегирирование термодинамически активными добавками могут обеспечить резкое повышение температуры начала рекристаллизации молибденовой проволоки до 1700° С [5].

Целью настоящей работы была разработка технологии получения проволоки и плющенко с повышенной температурой рекристаллизации из монокристаллов молибдена.

Проволоку и плющенко получали из монокристаллов молибдена электронно-лучевой зонной плавки диаметром 18—20 мм с микродобавками циркония и титана (0,05 мас. % Zr; 0,02 мас. % Ti) трех ориентаций [100], [110] и 10—15° от [100].

Для получения проволоки монокристаллы молибдена подвергались ротационной ковке и волочению. Ковку проводили при температуре 700—900° С, в отдельных случаях 1000—1100° С. Степень деформации за проход составляла 10—15%.

При ковке монокристаллов было установлено значительное нарушение монокристаллической структуры: на первых стадиях

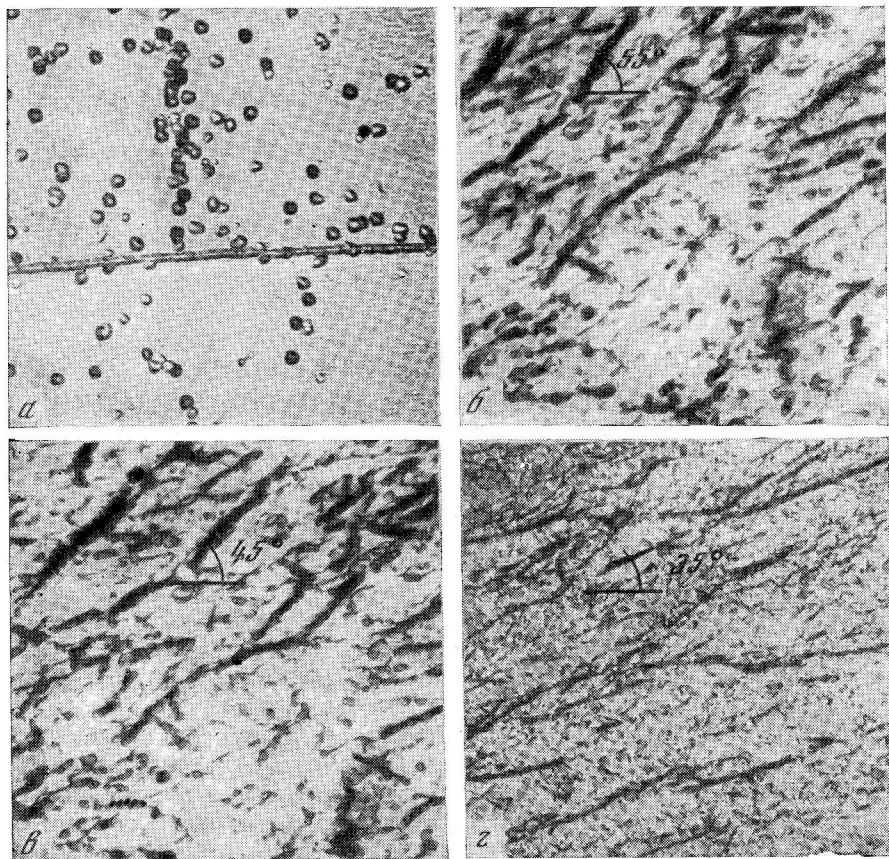
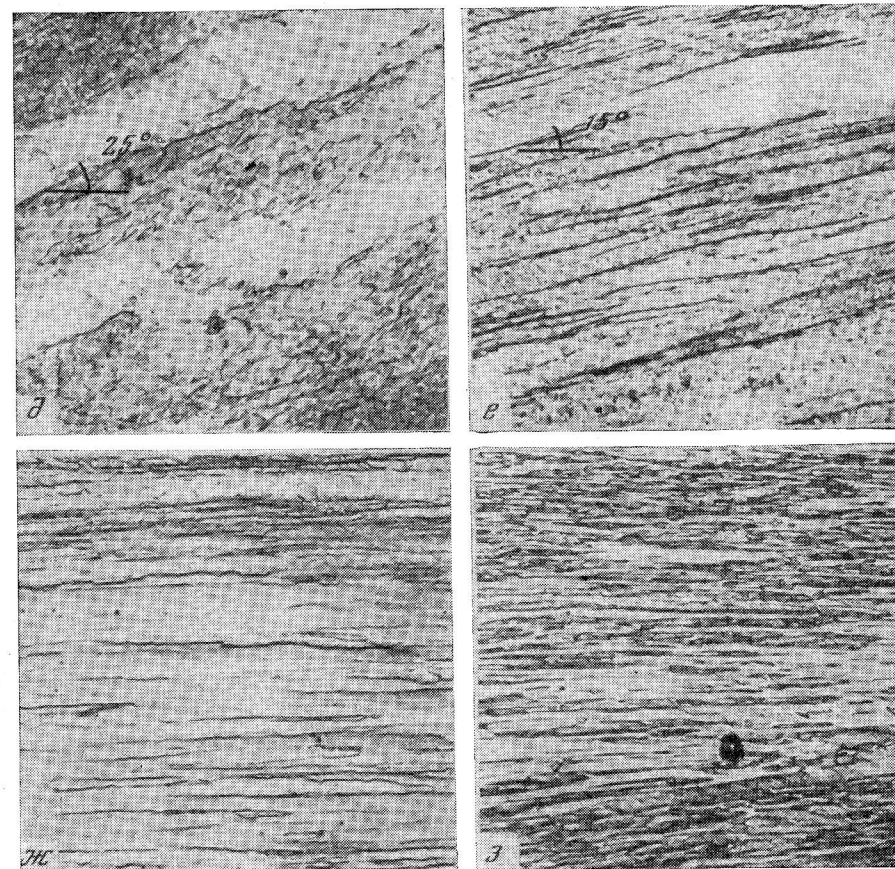


Рис. 1. Изменение субструктуры монокристаллов молибдена при ковке

a — исходная субструктура; *б* — деформация на 20%, $\alpha = 55^\circ$; *в* — 30%, 45° ; *г* — 40%, 35° ;

деформации происходит дробление монокристалла на блоки и скольжение. С увеличением степени деформации разориентация между блоками растет, происходит их поворот и вытягивание, что приводит в конце концов к образованию волокнистой структуры.

На рис. 1 приведены микроструктуры монокристаллов молибдена после деформации ковкой. На микроструктурах хорошо видно, что при ковке, так же как и при прокатке в ручьевых валках [6], с увеличением степени деформации следы скольжения все больше приближаются к направлению обработки. В процессе деформации происходит поворот плоскостей скольжения по направлению к действующей силе. При ковке, так же как и при прокатке в ручьевых валках, изменение угла α между направлением



д — 50%, 25° ; *е* — 60%, 15° ; *ж* — 75%, 0° ; *з* — 90%, 0° . Ув. 340

прокатки и положением плоскостей скольжения при данной степени деформации a , можно представить эмпирической формулой

$$\alpha = k^{-1}(c - a),$$

где c — степень деформации, при которой плоскости скольжения располагаются вдоль направления прокатки ($\alpha = 0$); k — эмпирический коэффициент (град^{-1}). В данном случае формула имеет вид $\alpha = 90^\circ - a$. При ковке монокристаллов молибдена разброс текстуры больше, чем при прокатке в ручьевых валках.

Из прокованных прутков проволоку получали волочением с подогревом на первых стадиях до $400-500^\circ\text{C}$ и степенью деформации за проход 14—15%. При включении с диаметра 0,8 мм степень обжатия понижали до 8—10%.

Проволоку диаметром 0,8 мм, предназначенную для последующего волочения, и проволоку, протянутую на выходные размеры, подвергали электрохимическому травлению (20 мкм) и отжигу. Такая глубокая очистка не только снимала аквадаг, но также удаляла с поверхности проволоки заусенцы и шероховатости, которые при последующем волочении и плющении приводят к образованию расслоения.

Наряду с обработкой в режиме граничного трения (смазка — аквадаг) проволоку получали волочением в режиме гидродинамического или жидкостного трения, когда трущиеся тела разделены слоем смазки толщиной, превышающей высоту шероховатости поверхностей. Вследствие этого поверхности не входят в зацепление друг с другом, значительно уменьшается коэффициент трения и улучшаются все производственные показатели процесса волочения [7]. При волочении в гидродинамическом режиме создается возможность значительного повышения скоростей волочения, обработки проволоки без нагрева в широком диапазоне диаметров, ужесточения маршрутов волочения, улучшения качества изделий.

Процесс волочения в режиме гидродинамического трения был использован для получения молибденовой проволоки с повышенной температурой рекристаллизации. Основная цель при этом — повышение равномерности прочностных и пластических характеристик и улучшение состояния поверхности проволоки.

Волочение в режиме гидродинамического трения проводили с диаметра 0,8 мм без нагрева со скоростью до 200 м/мин. Отсутствие нагрева исключало загрязнение проволоки примесями внедрения при деформации. Обжатие за проход составляло 20—25%, что в 2—3 раза выше, чем при волочении в режиме граничного трения. В качестве смазки использовался мыльный порошок с добавками дисульфида молибдена.

Исследование структуры и свойств проволоки, полученной волочением в гидродинамическом режиме трения, показало, что она обладает большим пределом прочности, более стабильными пластическими характеристиками и более гладкой поверхностью.

Разброс относительного удлинения по длине проволоки, полученной по обычному режиму и гидродинамическим волочением, составил соответственно 5—6 и 1—3 абс. ед. Предел прочности проволоки тонких диаметров, обработанной в режиме гидродинамического трения, на 25—30% выше при одинаковом относительном удлинении.

При исследовании зависимости температуры начала рекристаллизации проволоки от ориентации исходных монокристаллов подтвердились ранее полученные данные [5]: максимальную температуру начала рекристаллизации имела проволока из монокристалла ориентации [110].

На рис. 2 приведены данные по изменению предела прочности и относительного удлинения проволоки диаметром 0,4 мм, полученной из монокристаллов с ориентацией оси — 10—15° от [100],

с повышением температуры отжига от 800 до 1500° С. Сильное разупрочнение проволоки, связанное с процессами рекристаллизации, начинается при 1300° С. Проволоку перед плющением отжидали в водороде на мелкое зерно при 1300—1400° С. Предел прочности проволоки после отжига составлял 80—85 кгс/мм, относительное удлинение — 17—20%.

Плющенку получали из отожженной проволоки деформацией на плющильном стане за один проход без подогрева. Степень деформации при плющении составляла 20—30%. Предел прочности плющенки 90—100 кгс/мм², относительное удлинение 7—10%. Высокая технологическая пластичность плющенки обеспечивала изготовление из нее спиралей пластич на тонкий цилиндрический керн, диаметр которого был равен пяти толщинам плющенки, без расслоения и образования трещин.

Кроме технологической пластичности и пониженного газоотделения, проволока и плющенка из монокристаллов Мо, легированных микродобавками Zr и Ti, обладает высокой формоустойчивостью при повышенных температурах, которую обеспечивает высокая температура рекристаллизации.

Для косвенной оценки формоустойчивости проволоки и плющенки с повышенной температурой рекристаллизации из монокристаллов Мо проводили испытания на разрыв.

Измерения предела прочности (кгс/мм²) проволоки из различных монокристаллов молибдена и вольфрама и технических марок в вакууме $2-5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. [8] в интервале температур 20—1700° С показали следующее:

	ВА	W _{моно}	МЧ	Мо _{моно}	Mo + 0,05 мас. % Zr + 0,02 мас. % Ti	Mo + 0,05 мас. % Zr + 0,02 мас. % Ti *
20°С	250	220	172	176	136	92
700°С	138	136	98	92	102	18
900°С	87	87	65	51	79	65
1100°С	62	46	38	23	52	49
1300°С	49	21	17	—	32	33
1500°С	43	—	6	—	19	20
1700°С	7	—	—	—	7	7

* Плющенка.

Наиболее быстрое разупрочнение наступало у проволоки из нелегированных монокристаллов молибдена, имеющих низкую температуру рекристаллизации порядка 700° С.

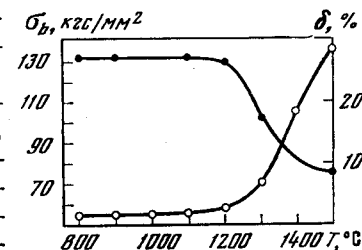


Рис. 2. Зависимость предела прочности и относительного удлинения проволоки диаметром 0,4 мм от температуры отжига
Время отжига — 15 мин

По комплексу свойств высокотемпературной прочности и формоустойчивости, температуре рекристаллизации, технологической пластичности и газоотделению проволока и плющенко из монокристаллов молибдена с термодинамически активными добавками оказались наиболее оптимальными материалами для изготовления спиралей СВЧ приборов. Приборы, в которых применяются проволока и плющенко с повышенной температурой рекристаллизации из монокристаллов молибдена, имеют более высокие выходные параметры, большую надежность и долговечность по сравнению с приборами, в которых используется молибден марки МЧ [9].

Авторы благодарят Д. А. Ятропова за помощь в проведении эксперимента.

Литература

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1971.
2. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1972.
3. Савицкий Е. М. Перспективы развития металловедения. М., «Наука», 1972.
4. Чибисова Е. В., Ничик И. П., Беккер Б. Г.— В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М., «Наука», 1969, с. 168.
5. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Бокарева Н. Н. и др.— ДАН СССР, 1967, 172, № 1, с. 37.
6. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Бокарева Н. Н.— ДАН СССР, 1964, 159, № 5, с. 1137.
7. Колмогоров В. Л., Орлов С. И., Щелищев К. П.— Цветные металлы, 1963, № 12, с. 65.
8. Геминев В. Н., Фридман З. Г.— МИТОМ, 1969, с. 29.
9. Пасечник З. Н., Твердохлеб Н. Г., Савицкий Е. М. и др.— В кн.: Металлические монокристаллы. М., «Наука», 1976, с. 243.

Предисловие. 3

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

- Развитие плазменных методов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов 5
- Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. П. Бондаренко, В. А. Дементьев, В. А. Кузьмищев, Г. Д. Шнырев, В. М. Шишин*
- Влияние вакуумных условий выращивания на степень очистки монокристаллов вольфрама 14
- Н. П. Катрич, Г. М. Пугач, И. И. Сажновский*
- Вакуумная зонная перекристаллизация ниобия различной исходной чистоты 14
- В. Г. Глебовский, В. В. Гриневич, Б. М. Шипилевский*
- Получение монокристаллов W из материалов различной чистоты 18 ✓
- Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, В. М. Кириллова, В. А. Кузьмищев*
- Исследование влияния тугоплавких окислов на пористость монокристаллов молибдена 20
- В. В. Шишков, А. С. Петухова, В. П. Морозов, Д. В. Кормилицын, Э. Н. Андриканис*
- Исследование примесной неоднородности в молибденовых монокристаллах 23
- О. С. Кобяков, С. М. Михайлов, Е. Е. Петушков*
- Получение монокристаллических осадков W из хлоридов с помощью транспортных реакций 27 ✓
- А. И. Евстюхин, И. И. Гаврилов, С. В. Левин, В. П. Смирнов, А. В. Рябенко, В. П. Янчур*
- Исследование процесса роста монокристаллов NbC 32
- Е. М. Савицкий, В. С. Синельникова, Г. С. Бурханов, В. А. Кузьмищев, Т. Я. Косолапова, В. Е. Мацера, И. А. Некрасов, В. В. Сдобырев*
- Формирование структуры роста монокристаллов ZrC 36
- Е. М. Савицкий, В. С. Синельникова, Г. С. Бурханов, В. А. Кузьмищев, И. А. Некрасов, Т. Я. Косолапова*

Твердые растворы В, С, Si в алюминиды переходных металлов	39
<i>В. Н. Гурин, М. М. Корсукова, В. Е. Попов, О. В. Елизарова, Н. Н. Белоусов, Ю. Б. Кузьма</i>	
Выращивание монокристаллов ниобата лития	43
<i>А. А. Блистанов, В. В. Антипов, О. Камалов, А. В. Пахнев</i>	
Выращивание пластинчатых монокристаллов Ti в твердом состоянии	49
<i>Л. Д. Курмаева, Л. В. Смирнов, Е. А. Фокина</i>	
Получение, структура и свойства монокристаллической молибденовой проволоки	52
<i>Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Е. В. Оттенберг, А. М. Анисимов</i>	
Получение и структура эпитаксиальных пленок Re и Mo	55
<i>В. С. Постников, В. М. Иселев, И. В. Золотухин, В. Ф. Туркин</i>	
Взаимодействие тонких пленок некоторых тугоплавких металлов и их сплавов с подложками монокристаллического Si	59
<i>А. П. Достанко, В. В. Баранов</i>	

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ

Экспрессное определение кислорода в монокристаллах тугоплавких и редких металлов на автоматизированной установке нейтронно-активационного анализа	63
<i>И. М. Пронман, А. М. Казанцев</i>	
Современные методы анализа чистых тугоплавких и редких металлов	67
<i>Ю. А. Карпов, Т. М. Малютина, В. В. Недлер, И. М. Пронман, М. Н. Щупенников</i>	
Изучение совершенства структуры монокристаллов Mo с помощью лауэграмм высокого разрешения	71
<i>В. М. Колтыгин, В. В. Шишков, А. Я. Дубровский, А. В. Пуняшев, В. М. Лавров</i>	
Цветное травление моно- и поликристаллического W методом окисления	75
<i>Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, В. М. Кириллова</i>	
Изменение субструктуры по сечению монокристаллов W	77
<i>Е. Ф. Сидохин, Л. П. Чупятова, В. В. Шишков</i>	

Влияние концентрации кислорода на субструктуру монокристаллов Mo, выращенных зонной плавкой с электронным нагревом	81
<i>К. Н. Болотникова, С. М. Михайлов, Е. Е. Петушков</i>	
Структура и неметаллические включения в монокристаллах сплавов, легированных серой и углеродом	86
<i>А. И. Гриднев, И. П. Чабан, Г. А. Федорова, В. В. Морозов</i>	
Параметры объемной самодиффузии моно- и поликристаллических W и Mo	89
<i>В. М. Катлинский, Ю. Г. Кузнецов</i>	
Механические и диффузионные свойства монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов	92
<i>А. Я. Шиняев, Н. И. Копалейшвили</i>	
Получение и структура монокристаллов Ag, Pd, Rh и Ir.	95
<i>Е. М. Савицкий, Н. Л. Кореновский, Н. Б. Горина, В. П. Полякова</i>	
Получение, исследование структуры и механических свойств некоторых монокристаллических сплавов на основе W	98
<i>Ю. С. Беломытцев, Е. М. Савицкий, Л. Н. Саратовский, В. Г. Мещеряков</i>	
Содержание углерода и кислорода в сплавах вольфрама с рением	100
<i>В. В. Шишков, Г. И. Александрова, А. И. Кладов, Е. А. Юдин</i>	
Некоторые свойства монокристаллов рения и сплавов на его основе	103
<i>Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, <u>О. Х. Хамидов</u></i>	
Структура и свойства сплавов ниобия с высоким содержанием карбидной фазы	106
<i>Е. Н. Шефтель, В. К. Григорович</i>	
Анодное поведение монокристаллов W и V различной ориентации в щелочи	113
<i>А. Г. Атанасянц</i>	
Адсорбция азота на грани (100) монокристалла Fe	115
<i>В. П. Иванов, В. И. Савченко, Г. К. Боресков, Н. Б. Бажутин</i>	
Влияние кристаллографической ориентации на адсорбционные и электрокаталитические свойства Rh	119
<i>А. М. Мерецкий, И. В. Кудряшов, В. В. Белик, Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, Н. Б. Горина</i>	

Кинетические свойства монокристаллов соединения Ni Al	125
<i>Е. М. Савицкий, И. В. Буров, Е. Хегенбард, С. В. Пирогова</i>	
Выращивание монокристаллов Tb-Y, исследование структуры и физических свойств	128
<i>Г. Е. Чуприков, В. П. Посядо, Т. Т. Киселева</i>	
Влияние магнитострикции на тепловое расширение монокристаллов редкоземельных сплавов Gb-Dy	133
<i>К. П. Белов, Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, С. А. Никитин, Д. Ким, О. Д. Чистяков</i>	
Анизотропия коэффициента теплового расширения монокристаллов сплавов в системе Y-Dy	139
<i>Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров, О. Д. Чистяков, Н. А. Томилини</i>	
Вторичная электронная эмиссия монокристаллов сплавов системы Mo-Nb на плоскости (100)	142
<i>Е. М. Савицкий, И. В. Буров, В. И. Капустин</i>	
О кристаллографии скола в ОЦК металлах	144
<i>А. Я. Красовский, В. А. Вайншток</i>	
Низкотемпературная деформация в монокристаллах Ge и Si	150
<i>М. Х. Шоршоров, В. А. Надточий, Н. К. Нечволод, В. П. Алехин, А. З. Калимбет, В. П. Вареза</i>	
Исследование микропластичности ОЦК металлов методом квазирелаксации	157
<i>В. А. Ермишкин, В. М. Пластинин</i>	
Геометрия скольжения монокристаллов металлов с ОЦК решеткой при высокотемпературной деформации	160
<i>В. А. Ермишкин, В. П. Балов</i>	
Влияние структурного состояния на высокотемпературную ползучесть монокристаллов W и Mo	162
<i>А. И. Дехтяр, О. П. Карасевская, Г. Я. Козырский, В. А. Кононенко</i>	
Циклическая прочность молибденовой проволоки	167
<i>Е. Е. Савицкая, В. Ф. Терентьев, В. Н. Геминев</i>	
Исследование структурных изменений при нейтронном облучении деформированных монокристаллов ванадия	173
<i>Д. Н. Лариков, В. В. Жолудь, Н. П. Плотникова</i>	

О механизме возврата монокристаллов Mo и сплава Mo-Re при деформации холодной прокаткой и отжиге	177
<i>Л. Н. Лариков, В. И. Исайчев, Е. А. Максименко</i>	
Влияние электроискровых импульсов на структуру монокристаллов W	180 ✓
<i>С. А. Алешина, В. Д. Хвостикова, Б. Н. Золотых, А. И. Марчук</i>	
Изменение плотности дислокаций монокристаллов W после электроэрозивной обработки	185 ✓
<i>С. А. Алешина, В. Д. Хвостикова, Б. Н. Золотых, А. И. Марчук</i>	
Исследование обрабатываемости резанием W в поли- и монокристаллическом состояниях	189 ✓
<i>Д. Н. Клауч, З. М. Фетисова, В. В. Алфутов, Е. Г. Каприлланц</i>	
Пластичность и особенности структуры деформированных и рекристаллизованных монокристаллов W	194
<i>Б. Л. Линецкий, А. В. Крупин, И. Н. Блохин, Н. В. Чуриков, Р. Н. Михридинов, С. М. Михайлов</i>	
Получение проволоки и плющенко с повышенной температурой рекристаллизации из монокристаллов Mo	201
<i>С. М. Михайлов, В. В. Несговоров, Л. Г. Кабакова, В. Е. Корзунин, Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Е. В. Оттенберг</i>	

УДК 669—669. 27 + 548.55

Развитие плазменных методов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Бондаренко К. П., Дементьев В. А., Кузьмищев В. А., Шнырев Г. Д., Шин В. М. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 5.

Обобщен многолетний опыт научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по разработке плазменных методов выращивания монокристаллов тугоплавких металлов, сплавов и соединений. Показаны возможности плазменных методов для получения профилированных (трубы, пластины) монокристаллов тугоплавких соединений при кристаллизации из жидкой фазы. Разработаны различные методы регулирования кривизны фронта кристаллизации и термического градиента вдоль оси слитка, плавной регулировки тепловой мощности плазменного нагрева.

Ил. 5, библиогр. 4 назв.

УДК 546.78 : 548.533.6 : 548.552.24

Влияние вакуумных условий выращивания на степень очистки монокристаллов вольфрама. Катрич Н. П., Пугач Г. М., Сахновский И. И. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 11.

Выращивание монокристаллов вольфрама проводилось в различных вакуумных условиях в интервале давления 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. Чистота монокристаллов оценивалась по отношению $\alpha = R_{293K}/R_{4,2K}$. Монокристаллы, выращенные при откачке камеры низкотемпературным титановым насосом, по сравнению с полученными в условиях откачки диффузионным насосом более чистые, имеют более низкую плотность дислокаций и микротвердость.

Ил. 2, табл. 1, библиогр. 2 назв.

УДК 669.849.4

Вакуумная зонная перекристаллизация ниобия различной исходной чистоты. Глебовский В. Г., Гриневич В. В., Шипилевский Б. М. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 14.

Исследовано изменение чистоты монокристаллов ниобия различного исходного состава диаметром до 18 мм в процессе многократной зонной перекристаллизации в вакууме не хуже 10^{-4} — 10^{-7} Тор. Показано, что первые 5—10 зонных проходов позволяют выращивать монокристаллы ниобия, остаточное электросопротивление которых достигает 700, однако дальнейшая зонная перекристаллизация не приводит к существенному повышению чистоты материала. Четкой корреляции между изменением содержания примеси в рафинируемом ниобии и остаточным электросопротивлением обнаружить не удалось.

Ил. 2, табл. 1, библиогр. 8 назв.

УДК 669.28

Получение монокристаллов W из материалов различной чистоты. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Кириллова В. М., Кузьмищев В. А. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 18.

Показано, что наиболее эффективную очистку вольфрама от примесей внедрения на стадии химического передела обеспечивает метод получения вольфрама из галогенидных соединений, в частности из фторидов вольфрама. Этот вид сырья и существующая технология выращивания монокристаллов обеспечивает получение монокристаллов в промышленных масштабах со следующим комплексом свойств: $T_{пер} = +20K$, $\rho = 5000$.

Ил. 1, библиогр. 3 назв.

УДК 669.054.2 : 669.018.45

Исследование влияния тугоплавких окислов на пористость монокристаллов молибдена. Шинков В. В., Петухова А. С., Морозов В. П., Кормилицын Д. В., Андриянис Э. Н. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 20.

Проведено экспериментальное исследование изменения пористости монокристаллов молибдена в зависимости от вида вводимого окисла. В исходный материал было введено по 0,1 мас.% окислов Al, Mg, Ca и Si. Использование масс-спектрального анализа позволило установить связь между концентрацией кислорода, тепловой обработкой окисла и пористостью монокристаллов.

Табл. 1, библиогр. 5 назв.

УДК 669.172

Исследование примесной неоднородности в молибденовых монокристаллах. Кобяков О. С., Михайлов С. М., Петушков Е. Е. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 23.

Обнаружено наличие полос примесного захвата в виде периодического изменения механических свойств (микротвердости) и дислокационной структуры Мо кристаллов, полученных бестигельной электронной зонной плавкой. Предполагается, что наблюдаемая периодичность свойств определяется нестационарными теплофизическими условиями роста и, в частности, колебаниями нагрева зоны, вносимыми обнаруженными неустойчивостями анодного тока плавки. Анализируются взаимосвязь поверхностных нарушений кристалла с распределением примесей, дислокационной структурой и условиями нагрева образца при плавке. Обсуждается устройство, разработанное для устранения импульсов анодного тока и стабилизации процесса зонной плавки.

Ил. 2, библиогр. 6 назв.

УДК 779.017 + 669.28

Получение монокристаллических осадков W из хлоридов с помощью транспортных реакций. Евстихин А. И., Гаврилов И. И., Левин С. В., Смирнов В. П., Рябенко А. В., Янчур В. П. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 27.

Тонкие монокристаллические осадки толщиной в несколько миллиметров получали из хлоридов с помощью транспортных реакций. В качестве подложки использовались молибденовые монокристаллические трубки. Изучено состояние границы Mo—W, исследованы структура и свойства полученных осадков.

Ил. 4, библиогр. 7 назв.

УДК 661.665.2

Исследование процесса роста монокристаллов NbC. Савицкий Е. М., Синельникова В. С., Бурханов Г. С., Кузьмищев В. А., Косолапова Т. Я., Мацера В. Е., Некрасов И. А., Сдобырев В. В. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 32.

Изучены возможности выращивания монокристаллов тугоплавких карбидов с использованием плазменно-дугового нагрева. Подбором соответствующих режимов удалось получить монокристаллы NbC диаметром 6—8 мм и длиной 100 мм. Произведена оценка основных структурных параметров и микротвердости монокристаллов NbC.

Ил. 2, табл. 1, библиогр. 6 назв.

УДК 661.665.2

Формирование структуры роста монокристаллов ZrC. Савицкий Е. М., Синельникова В. С., Бурханов Г. С., Кузьмищев В. А., Некрасов И. А., Косолапова Т. Я. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 36.

Установлены оптимальные условия получения монокристаллов карбида циркония при использовании плазменно-дугового нагрева. Исследованы состав, структура, микротвердость полученных монокристаллов. Проведена оценка величин коэффициента термического расширения в направлении [100] монокристалла ZrC.

Ил. 2, библиогр. 3 назв.

УДК 669.71'781'784'782 : 54—165

Твердые растворы В, С, Si в алюминиде переходных металлов. Гурин В. Н., Корсукова М. М., Попов В. Е., Елизарова О. В., Белоусов Н. Н., Кузьма Ю. Б. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 39.

Приводятся данные о получении кристаллов твердых растворов бора, углерода и кремния в алюминиде переходных металлов IV—VI групп из растворов и расплавов алюминия. Сообщается также об их составе, структуре и некоторых свойствах. Указывается на возможность использования таких твердых растворов в качестве модификаторов структуры алюминия и его сплавов. Ил. 1, табл. 2, библиогр. 6 назв.

УДК 548.5 + 548.52 + 548.55 + 548 : 539 + 548 : 0 : 535

Выращивание монокристаллов ниобата лития. Блистанов А. А., Антипов В. В., Камалов О. П., Пахнев А. В. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 43.

Исследовались процессы монокристаллизации кристаллов ниобата лития непосредственно во время роста с помощью легирования расплава, а также прикладывания постоянного электрического поля. Проведены сравнения эффективности воздействия каждого из этих методов в зависимости от типа примеси, степени легирования, направления и плотности тока. Для оценки качества кристаллов сняты спектры пропускания в интервале волн 0,3—5,5 мкм и измерены возникающие внутренние напряжения вдоль оптической оси «С». Показано изменение свойств кристаллов в зависимости от легирования, отжига и распределения примесей. Ил. 5, табл. 1, библиогр. 7 назв.

УДК 669.018.45—172

Выращивание пластинчатых монокристаллов Ti в твердом состоянии. Курмаева Л. Д., Смирнов Л. В., Фокина Е. А. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 49.

Исследовалось влияние фазовой перекристаллизации и времени выдержки в области существования β -фазы на рост зерен в образцах иодидного титана. Показано, что многократным нагревом с переходом через точку фазового превращения можно получить крупные кристаллы $\beta = \text{Ti}$, из которых при охлаждении образуются монокристаллы $\alpha = \text{Ti}$. Ил. 2, библиогр. 6 назв.

УДК 669.28 + 548.55

Получение, структура и свойства монокристаллической молибденовой проволоки. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Оттенберг Е. В., Анисимов А. М. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 52.

Методом рекристаллизации выращена монокристаллическая молибденовая проволока. Проволока получена на установке, обеспечивающей непрерывную перематку проволоки в процессе выращивания. Показано, что различные примеси по-разному влияют на скорость роста зерен. Изучена структура и свойства монокристаллической молибденовой проволоки. Ил. 3, библиогр. 3 назв.

УДК 669.018.6

Получение и структура эпитаксиальных пленок Re и Mo. Постников В. С., Иевлев В. М., Золотухин И. В., Туркин В. Ф. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 55.

Проведено электронномикроскопическое исследование структуры и ориентации эпитаксиальных пленок Re и Mo, полученных конденсацией в вакууме на поверхности скола фторфлюорита при 600—1050°С. Показана возможность получения монокристаллических пленок Re. Сплошные пленки Mo образованы областями

трех азимутальных ориентаций при параллельности (110) Mo и (001) Ф: [001] Mo и [010], или [310], или [310] Ф. Размеры областей увеличиваются с ростом t_n и при 1050°С достигают 1—2 мм. Ил. 2, библиогр. 12 назв.

УДК 669.018.6 : 669.234.292 : 539.23

Взаимодействие тонких пленок некоторых тугоплавких металлов и их сплавов с подложками монокристаллического Si. Достанко А. П., Баранов В. В. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 53.

Рассмотрены особенности взаимодействия тонких пленок палладия и его сплавов с ванадием и титаном с монокристаллическими подложками кремния (111) и (100), полученных методом термического испарения. На основании изучения структуры пленок методом рентгеновской дифрактометрии и электронографии показано, что характер взаимодействия палладия и его сплавов с кремнием значительно различается. Ил. 2, библиогр. 5 назв.

УДК 669.28.054.2.546.21.

Экспрессное определение кислорода в монокристаллах тугоплавких и редких металлов на автоматизированной установке электронно-активационного анализа. Пронман И. М., Казанцев А. М. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 63.

Предлагаемые в работе метод и установка позволяют проводить анализ на уровне исследования, наблюдать распределение кислорода в образце данного материала, показывать его истинное содержание в объеме образца на уровне концентраций $3 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Предел обнаружения кислорода в монокристаллах тяжелых тугоплавких металлов достигает $1 \cdot 10^{-3}$ мас.%, время одного определения кислорода в образце 2—3 мин. Разработанные метод и установка могут быть широко использованы в технологии производства монокристаллов. Табл. 1, библиогр. 10 назв.

УДК 669.28.054.2.546.21

Современные методы анализа чистых тугоплавких и редких металлов. Карпов Ю. А., Малютин Т. М., Недлер В. В., Пронман И. М., Щулепников М. Н. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 67.

Рассмотрены преимущества и ограничения высокочувствительных аналитических методов (масс-спектрального, активационного, химико-спектрального, полярографического и др.), применяющихся для определения микропримесей в тугоплавких и редких металлах. Показано, что наибольший эффект в исследовании этих сложных объектов анализа достигается при комплексном применении рассмотренных методов. Библиогр. 12 назв.

УДК 669.28

Изучение совершенства структуры монокристаллов Mo с помощью лауэграмм высокого разрешения. Колтыгин В. М., Шишков В. В., Дубровский А. Я., Пупышев А. В., Лавров В. М. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 71.

В данной работе с помощью коэффициента несовершенства структуры определено влияние различных параметров процесса выращивания монокристаллов молибдена с заданной кристаллографической ориентацией на их совершенство. Ил. 1, табл. 1, библиогр. 8 назв.

УДК 669.28

Цветное травление моно- и поликристаллического W методом окисления. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Кириллова В. М. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 75.

Разработана методика цветного травления вольфрама методом окисления. Разработанная методика позволяет определить ориентацию зерен и четко выявить неметаллические включения.

Илл. 5, библиогр. 6 назв.

УДК 669.172

Изменение структуры по сечению монокристаллов W. Сидохин Е. Ф., Чупцова Л. П., Шишков В. В. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 77

Методами рентгеновской дифракционной топографии и аномального прохождения рентгеновских лучей показано, что совершенство монокристаллов вольфрама, выращенных электронной бестигельной зонной плавкой, уменьшается от центра к периферии кристалла. Увеличивается величина разориентировки блоков. Меняются плотность дислокаций и характер их распределения по сечению кристалла. Изменение субструктуры связывается с изменением стабильности теплового режима зоны.

Илл. 4, библиогр. 3 назв.

УДК 669.172

Влияние концентрации кислорода на субструктуру монокристаллов Mo, выращенных зонной плавкой с электронным нагревом. Болотникова К. Н., Михайлов С. М., Петушков Е. Е. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 81.

Варьирование концентрации кислорода в монокристаллах производилось путем изменения содержания этой примеси в исходных заготовках. Установлена зависимость между концентрацией кислорода и субструктурой монокристаллов. Монокристаллы, выращенные из наокислороженных заготовок, резко отличаются от выращенных из чистых по кислороду заготовок. По мере увеличения концентрации кислорода увеличивается общая плотность структурных дефектов. Приведены данные металлографического и рентгеноструктурного исследования монокристаллов молибдена с разной концентрацией кислорода.

Илл. 1, библиогр. 4 назв.

УДК 669.85/86.859.

Структура и неметаллические включения в монокристаллах сплавов, легированных серой и углеродом. Гриднев А. И., Чабан И. П., Федорова Г. А., Морозов В. В. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 86.

Исследовано совместное влияние добавок серы и углерода на распределение и состав неметаллических включений и структуру монокристаллов сплава типа ЮНДК35Т5. Показано, что совместное легирование сплавов типа ЮНДК35Т5 серой и углеродом способствует в процессе выращивания монокристаллов образованию прямоугольных дендритов пластинчатой формы, разделенных прослойкой неметаллических включений состава $Ti_3C_2S_2$. Определены допустимые значения серы и углерода, не оказывающие значительного влияния на шлифуемость и магнитные свойства получаемых монокристаллов.

Илл. 2, библиогр. 1 назв.

УДК 593.219.3 : 669.27 : 669.28

Параметры объемной самодиффузии моно- и поликристаллических W и Mo, Катлинский В. М., Кузнецов Ю. Г. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 89.

Уточнены характеристики самодиффузии вольфрама и молибдена. Значение частотного множителя, равное $0,72 \text{ см}^2/\text{с}$, позволяет заключить, что самодиффузия в вольфраме осуществляется общепринятым вакансионным механизмом. Экспериментальные данные по самодиффузии в монокристаллическом вольфраме и молибдене находятся приблизительно на порядок ниже объективных прямых Аррениуса, однако они входят в доверительный интеграл индивидуальных значений параметров самодиффузии.

Илл. 1, табл. 1, библиогр. 14 назв.

УДК 669.017 : 669 : 29, 27

Механические и диффузионные свойства монокристаллов тугоплавких металлов и сплавов. Шиняев А. Я., Копалейшвили Н. И. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 92.

Рассмотрена температурная зависимость прочности тугоплавких металлов и сплавов с точки зрения диффузионных данных. Для получения последних для сплавов были проведены исследования взаимной диффузии на монокристаллических образцах ниобия с танталом и молибдена с танталом. Анализ полученных и литературных данных показал, что обнаруживаемые экспериментально спады кратковременной и длительной прочности при повышении температуры определяются сначала развитием межкристаллитной, а затем объемной диффузии. Относительная температура спадов у чистых металлов и близких к идеальным твердым растворам сплавов Nb — Ta имеет близкое значение, тогда как у сплавов Mo — Ta с существенным отклонением от идеального положение спадов значительно смещается в сторону больших значений относительных температур.

Илл. 2, библиогр. 5 назв.

УДК 669.23

Получение и структура монокристаллов Ag, Ph, Rb и Ir. Савицкий Е. М., Кореновский Н. Л., Горина Н. В., Полякова В. П. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 95.

Монокристаллы Ag, плотность дислокаций роста которых оценивается $5-9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, и монокристаллы палладия с плотностью дислокаций $3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, выращены методом Чохральского. Разработан способ выявления субструктуры монокристаллов палладия по различным граням. Монокристаллы родия и иридия получены методом зонной плавки с электронно-лучевым нагревом. Приведена субструктура монокристаллов серебра, палладия и родия.

Илл. 1, библиогр. 4 назв.

УДК 669.172

Получение, исследование структуры и механических свойств некоторых монокристаллических сплавов на основе W. Беломытцев Ю. С., Савицкий Е. М., Саратовский Л. Н., Мещеряков В. Г. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 98.

Исследован процесс получения монокристаллических сплавов на основе вольфрама с небольшими добавками молибден — углерод и ниобий — углерод методом электронно-лучевой зонной плавки. Исследована структура, а также механические свойства сплавов при 20 и 1800° С. Показано, что даже слабое легирование указанными элементами приводит к некоторому упрочнению монокристаллического вольфрама как при комнатной температуре, так и при 1800° С.

Илл. 1, библиогр. 1 назв.

УДК 543.272 + 548.55

Содержание углерода и кислорода в сплавах вольфрама с рением. Шишков В. В., Александрова Г. И., Кладов А. И., Юдин Е. А. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 100.

Методом активации ионами гелия исследовано содержание кислорода и углерода в вольфраме при легировании его рением. Показано, что концентрация углерода не зависит от состава сплава и изменяется в пределах $1-5 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$. Содержание кислорода в вольфраме при введении рения сначала уменьшается, а затем увеличивается. Минимум концентрации кислорода наблюдается при $2-5 \text{ мас. \% Re}$. При этих концентрациях содержание кислорода примерно на порядок ниже, чем в чистом вольфраме.

Илл. 1, библиогр. 9 назв.

УДК 669.849

Некоторые свойства монокристаллов рения и сплавов на его основе. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Хамидов О. X. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 103.

Исследованы некоторые свойства рения и его сплавов с молибденом и вольфрамом до 15 ат.%. Для монокристаллов рения и его сплавов с молибденом и вольфрамом получены более высокие значения пластичности, установлено повышение прочности и твердости, а также допущения больших степеней обжатия без образования трещин при легировании Re. На основании проведенных исследований разработана методика получения полуфабрикатов из рения и сплавов на его основе с Mo и W.

Ил. 2, табл. 1, библиогр. 3 назв.

УДК 669.017

Структура и свойства сплавов ниобия с высоким содержанием карбидной фазы. Шефтель Е. Н., Григорович В. К. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 106.

Рассмотрены сравнительные данные по эффективности оксидного, нитридного и карбидного упрочнения ниобия и сплава ниобия с молибденом. Приведены результаты исследований структуры и свойств сплавов Nb — Zr — C и Nb — Mo — Zr — C с высоким содержанием карбидной фазы, продеформированных при комнатной температуре методом гидроксужки с противодействием 15—17 кБар. Показано, что общее упрочнение этих сплавов определяется совместным вкладом дисперсионного, деформационного и растворного упрочнения.

Ил. 3, библиогр. 4 назв.

УДК 541.138.2: (546.881—162.2 + 546.78—162.2)

Анодное поведение монокристаллов W и V различной ориентации в щелочи. Ата-носянц А. Г. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 113.

Показана анизотропия термодинамических и кинетических свойств граней различных индексов вольфрама и ванадия в щелочи в отсутствие внешнего напряжения и при электрорастворении. Грань с наименьшей ретикулярной плотностью имеет более отрицательный стационарный потенциал и характеризуется наибольшей скоростью растворения. В то же время эта грань характеризуется наибольшей эффективной энергией активации. Дано объяснение установленному экспериментальному факту. Найдено также, что наименее плотно упакованная грань имеет наиболее отрицательный потенциал начала пассивации.

Ил. 2, библиогр. 4 назв.

УДК 539.27 + 541.1.183.02

Адсорбция азота на грани (100) монокристалла Fe. Иванов В. П., Савченко В. И., Боресков Г. К., Бажутин Н. Б. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 115.

Методами дифракции медленных элементов и Оже-спектроскопии изучено влияние примесей (S, C, P) на адсорбцию азота на грани (100) монокристалла Fe. Найдено, что кинетика адсорбции азота сильно зависит от концентрации примесей на поверхности. Так, начальный коэффициент прилипания равен 10^{-3} для концентрации примесей ~2 мас. % и 10^{-4} для ~7 мас. %. Скорость адсорбции пренебрежимо мала, когда концентрация серы на поверхности 30%. Адсорбция азота, по-видимому, не приводит к образованию регулярной поверхности структуры, тогда как сера и углерод образуют структуру C (2×2). Очистка монокристалла с использованием бомбардировки ионами аргона, чередующейся с отжигом в вакууме и в водороде ($P_{H_2} \approx 10^{-6}$ Тор, $T < 1000K$), не приводит к получению чистой поверхности.

Ил. 3, библиогр. 13 назв.

УДК 669.23.

Влияние кристаллографической ориентации на адсорбционные и электрокаталитические свойства Rh. Мерецкий А. М., Кудряшов И. В., Белик В. В., Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 119.

Исследовано влияние кристаллографической ориентации на адсорбционные и электрокаталитические свойства Rh. Показано, что адсорбция водорода в значительной степени зависит от индекса грани монокристалла Rh. Степень заполнения поверхности адсорбированным водородом при данном парциальном давлении P_{H_2} уменьшается в ряду: $(100) > 1k > (110) > (111)$. Наибольшие различия в теплотах адсорбции водорода на разных гранях монокристалла (3—3,5 ккал/моль) имеют место при степенях заполнения $\theta_H < 0,5$. Адсорбция кислорода на родии мало зависит от кристаллографической ориентации. Характер влияния кристаллографической ориентации на кинетику реакций электрохимического выделения водорода и кислорода на родии одинаков: скорость обеих реакций уменьшается в ряду: $(111) > 1k > (100) > (110)$, т. е. параллельно с изменением плотности упаковки атомов Rh на поверхности. Однако разница в скоростях на разных гранях для катодной реакции заметнее, чем это наблюдается для анодного процесса, что объясняется большей необратимостью последнего.

Ил. 4, табл. 1, библиогр. 11 назв.

УДК 548.55 + 536.2 + 537.3

Кинетические свойства монокристаллов соединения NiAl. Савицкий Е. М., Буров И. В., Хегенбард Е., Пирогова С. В. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 125.

На монокристаллах изучено влияние состава в области гомогенности соединения NiAl, температуры и деформации на низкотемпературные электро- и теплопроводность. Установлено, что 1 ат.% вакансий увеличивает электросопротивление вквантованного состава на 4,8, а междоузельных атомов на 4,4 мкОм·см. В температурном интервале 20—80K пластическая деформация резко снижает теплопроводность соединения NiAl, а возрастание в основном электронной части теплопроводности свидетельствует о значительном влиянии дефектов кристаллической решетки, возникающих при пластической деформации, на кинетические свойства соединения NiAl.

Ил. 2, библиогр. 7 назв.

УДК 548.55: 546.641: 546.663

Выращивание монокристаллов Tb — Y, исследование структуры и физических свойств. Чуприков Г. Е., Посядо В. П., Киселева Т. Т. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 128.

Методом Чохральского во всем интервале концентраций выращены монокристаллы сплавов системы Tb — Y. Содержание тербия по длине и сечению кристаллов определено инструментальным нейтронно-активационным методом по радионуклиду ^{140}Tb . Результаты анализа показали равномерность концентрационного распределения тербия по сечению и длине кристаллов. Методом Лауэ исследована субструктура кристаллов. Установлено, что фрагментация не превышает 2° и уменьшается по мере приближения к исходным компонентам; угол поворота оси $\langle 0001 \rangle$ в выращенных кристаллах менее $0,25$ град·мм $^{-1}$. Измерено электросопротивление и тепловое расширение вдоль кристаллографических направлений $\langle 0001 \rangle$, $\langle 1210 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ в интервале температур 4,2—300K для всех выращенных монокристаллов.

Ил. 4, библиогр. 10 назв.

УДК 669.85/86—172: 669.018.6

Влияние магнитоэлектрики на тепловое расширение монокристаллов редкоземельных сплавов Gd — Dy. Белов К. П., Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Никитин С. А., Ким Д., Чистяков О. Д. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 133.

На монокристаллах сплавов гадолиний — диспрозий измерено тепловое расширение в отсутствие и в магнитных полях до 50 кэ. Выявлен магнитоэлектрический вклад в тепловое расширение монокристаллов вдоль осей a, b, и c. Построены кривые изменения коэффициента теплового расширения от состава сплавов, измеренные вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

Ил. 4, библиогр. 10 назв.

Анизотропия коэффициента теплового расширения монокристаллов сплавов в системе Y — Dy. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Буров И. В., Чистяков О. Д., Томилини Н. А. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 139.

На монокристаллах сплавов Y — Dy измерено тепловое расширение в интервале температур от комнатной до 600° С вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Построена диаграмма «состав — свойство (RTP)». Показано, что величина анизотропии коэффициента теплового расширения сплавов в системе «иттрий — диспрозий» изменяется монотонно, немного уменьшаясь в области средних концентраций.

Ил. 1, библиогр. 10 назв.

УДК 537.533.8

Вторичная электронная эмиссия монокристаллов сплавов системы Mo — Nb на плоскости (100). Савицкий Е. М., Буров И. В., Капустин В. И. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 142.

Экспериментально построена диаграмма «состав — свойство» (коэффициент вторичной электронной эмиссии) для непрерывного ряда твердых растворов. Измерения проведены в вакууме 10^{-9} — 10^{-10} мм рт. ст. Показано, что при изменении состава величина КВЭЭ меняется линейно, аналогично изменению физических свойств, являющихся характеристиками силы межатомной связи.

Ил. 3, библиогр. 8 назв.

УДК 669.017 + 669.27/28

О кристаллографии скола в ОЦК металлах. Красовский А. Я., Вайнштотк В. А. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 144.

На основе учета сил взаимодействия между вершиной трещины и дислокацией проведен сравнительный анализ условий релаксации напряжений в вершине трещины в различных системах скола в кристаллах W, Mo, α -Fe. Численные расчеты на ЭВМ позволили проанализировать условия разрушения кристаллов в четырех различных системах скола без учета и с учетом упругой анизотропии кристаллов и при различных способах задания поля напряжений в вершине трещины. Показана важность учета этих факторов при проведении расчетов в соответствии с использованной расчетной моделью. В расчетах анализировались системы скола (100) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$; (100) $\langle 01\bar{1} \rangle$; (011) $\langle 100 \rangle$ и (011) $\langle 01\bar{1} \rangle$ возможность релаксации напряжений в вершине трещины оценивалась на основе учета движения дислокаций в каждой из двенадцати систем скольжения типа $\langle 110 \rangle$ $\langle 111 \rangle$ и в каждой из двенадцати систем скольжения типа $\langle 112 \rangle$ $\langle 111 \rangle$.

Ил. 2, табл. 1, библиогр. 6 назв.

УДК 539.376.

Низкотемпературная деформация в монокристаллах Ge и Si. Шоршоров М. Х., Надточий В. А., Нечволод Н. К., Алехин В. П., Калимбет А. З., Вареца В. П. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 150.

Проведены исследования механизма дефектообразования в монокристаллах Ge и Si под действием циклических нагружений сжатием в интервале температур 300—20° С. Установлено, что многократное деформирование может приводить к распаду твердого раствора примесей и зарождению дислокаций в тонких приповерхностных слоях кристаллов.

Ил. 4, библиогр. 14 назв.

УДК 539.31

Исследование микропластичности ОЦК металлов методом квазирелаксации. Ермишкин В. А., Пластинин В. М. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 157.

Показано, что определение предела микротекучести монокристаллов вольфрама по известному методу механостатического гистерезиса и по методу испытания на минимальное напряжение квазирелаксации, предложенному авторами, дает хорошо согласующиеся результаты. Сделано предположение о том, что, по-видимому, ни предел микротекучести, ни релаксированный модуль, как это показано экспериментально, не могут быть приняты как характеристики собственно материала.

На основе модельных представлений получена формула, описывающая кривую деформирования в области микротекучести.

Ил. 2, библиогр. 5 назв.

УДК 669.018.531

Геометрия скольжения монокристаллов металлов с ОЦК решеткой при высокотемпературной деформации. Ермишкин В. А., Балов В. П. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 160.

Исследовано скольжение в монокристаллах вольфрама и молибдена в диапазоне температур 750—1800° С. Установлено, что в результате высокотемпературной пластической деформации происходит изменение формы и размеров образца, по которым можно судить о характере преимущественного скольжения в монокристаллах. При температурах выше 1000° С скольжение происходит по плоскостям с наибольшими касательными напряжениями. Получена формула, определяющая новое положение плоскости скольжения относительно оси образца. Расчетные закономерности $\chi = f(\epsilon)$ для образцов с ориентацией оси $\langle 110 \rangle$, вычисленные по полученной формуле, удовлетворительно согласуются с результатами, полученными по формуле Шмидта — Боаса.

Ил. 3, библиогр. 6 назв.

УДК 539.376/26 : 548.55 : 546.77

Влияние структурного состояния на высокотемпературную ползучесть монокристаллов W и Mo. Дехтяр А. И., Карасевская О. П., Козырский Г. Я., Кононенко В. А. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 162.

При 0,57 T_{пл} и напряжениях $0,75$ — $1,24 \cdot 10^{-4}$ исследована ползучесть монокристаллов W и Mo с осью растяжения $\langle 011 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, подвергнутых различным предварительным обработкам. Показано, что механико-термическая обработка может приводить к заметному снижению скорости ползучести при высокой температуре. Отмечено, что в некоторых случаях наблюдается «срыв» упрочняющей обработки, который связывается с потерей устойчивости субграниц. Установлено, что поверхностное легирование небольшими количествами элементов примеси замещения способствует повышению устойчивости субграниц, уменьшая подвижность составляющих их дислокаций. Различными методами исследован механизм упрочнения монокристаллов.

Ил. 3, библиогр. 10 назв.

УДК 539.385.

Циклическая прочность молибденовой проволоки. Савицкая Е. Е., Терентьев В. Ф., Геминев В. Н. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 167.

Исследовали механические свойства и циклическую прочность проволок диаметром от 0,18 до 0,5 мм из Mo и его сплавов с Re в различных структурных состояниях (деформированное, отожженное) при комнатной температуре. Показано, что максимальный предел усталости проволок составляет 104 кгс/мм^2 , а циклическая вязкость разрушения $88,2 \text{ кгс/мм}^{3/2}$. Фрактографические исследования показали наличие всех зон усталостного разрушения у высокопрочных проволок из молибдена и его сплавов.

Ил. 2, табл. 1, библиогр. 3 назв.

УДК 620.18.539.16.04

Исследование структурных изменений при нейтронном облучении деформированных монокристаллов ванадия. Ларионов Л. Н., Жолудь В. В., Плотникова Н. П. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 173.

Исследовано влияние облучения нейтронами и последующего отжига на структуру деформированных монокристаллов ванадия. Показано, что облучение не ока-

зывает существенного влияния на тип текстуры деформации монокристаллического ванадия. В прокатанных и облученных после прокатки монокристаллах наблюдаются области макросеоднородной деформации. Конечные текстуры рекристаллизации деформированных и облученных после деформации образцов не отличаются. Облучение снижает скорость образования центров рекристаллизации.

Ил. 3, библиогр. 6 назв.

УДК 669.28—172 : 621.785.375 : 539.26

О механизме возврата монокристаллов Mo и сплава Mo — Re при деформации холодной прокаткой и отжиге. Лариков Л. Н., Исайчев В. И., Максименко Е. А. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 177.

Проведено исследование влияния возврата на структуру прокатки монокристаллического Mo и сплава Mo — Re. Для выбранной геометрии деформации при отжиге деформированных прокаткой монокристаллических образцов обнаружен новый тип возврата, который в определенном температурном интервале накладывается на обычный тип полигонизации. В этом случае возврат заключается в повороте кристалла с выходом определенных кристаллографических граней на поверхность исследуемых образцов. При соответствующем выборе обжатия за проход и общей степени деформации поворот кристаллической решетки в исследуемых кристаллах происходит уже в процессе самой холодной прокатки. В связи с этим проведено исследование явления деформационного разупрочнения, связанного с динамическим возвратом.

Ил. 1, библиогр. 10 назв.

УДК 629.027.

Влияние электронных импульсов на структуру монокристаллов W. Алешина С. А., Хвостикова В. Д., Золотых Б. Н., Марчук А. И. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 180.

Показано влияние электрических параметров импульсов и кристаллографической ориентации плоскости реза монокристаллов вольфрама на характер разрушения поверхностных слоев. Установлено, что при электроэрозионной обработке определяющую роль наряду с испарением и плавлением имеет хрупкое разрушение монокристаллов. Делается вывод, что трещины в монокристаллах вольфрама при электроэрозионной обработке образуются по плоскостям (100), (110) и (112).

Ил. 4, библиогр. 3 назв.

УДК 629.027

Изменение плотности дислокаций монокристаллов W после электроэрозионной обработки. Алешина С. А., Хвостикова В. Д., Золотых Б. Н., Марчук А. И. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 185.

Исследовано изменение плотности дислокаций в поверхностных слоях монокристаллов вольфрама после электроэрозионной обработки по плоскости (100) при энергиях импульса 5000, 2500, 1200 мкДж и дана количественная оценка плотности дислокаций и микротвердости в поперечном сечении образцов.

Ил. 4, библиогр. 3 назв.

УДК 669.017

Исследование обрабатываемости резанием W в поли- и монокристаллическом состоянии. Клауч Д. Н., Фетисова З. М., Алфуров В. В., Каприллянц Е. Г. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 189.

Изложены результаты исследований по обрабатываемости резанием поли- и монокристаллического W с применением лезвийного и абразивного инструментов. Показаны специфические особенности процесса резания этих материалов и даны практические рекомендации по выбору рациональных инструментальных материалов и условий обработки резанием, обеспечивающих получение бездефектного поверхностного слоя при изготовлении изделий из монокристаллов W. Экспериментально установлена глубина деформированного слоя при чистовом шлифовании монокристаллического W.

Ил. 5 библиогр. 2 назв.

УДК 669.172

Пластичность и особенности структуры деформированных и рекристаллизованных монокристаллов W. Линецкий Б. Л., Круциц А. В., Блохин Н. Н., Чириков Н. В., Михридинов Р. М., Михайлов С. М. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 194.

Рассматривается влияние режимов деформации на структуру и пластичность монокристаллов при прокатке в вакууме. Показано, что наиболее пластичными являются образцы, прокатанные с последовательным снижением температуры деформации при проходах. Такой режим обработки создает слоисто-волоконистую структуру, обеспечивающую наибольшую пластичность. Выказано предположение о слоистом характере течения металла. Даны рекомендации для повышения пластичности вольфрамовых полос при прокатке в вакууме.

Ил. 5, табл. 2, библиогр. 5 назв.

УДК 669.017 + 669.27/28.

Получение проволоки и плющенко с повышенной температурой рекристаллизации из монокристаллов Mo. Михайлов С. М., Несговоров В. В., Кабакова Л. Г., Корзухин В. Е., Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Оттенберг Е. В. Сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений». М., «Наука», 1977, с. 201.

Разработана технология получения проволоки и плющенко с повышенной температурой рекристаллизации из монокристаллов молибдена. Применение гидродинамического волочения позволило улучшить состояние поверхности проволоки, получить более стабильные пластические характеристики. Показано, что проволока и плющенко из монокристаллов молибдена с заданной кристаллографической ориентировкой, легированных микродобавками циркония и титана, сочетают высокую технологическую пластичность, повышенную температуру, температуру рекристаллизации и высокотемпературную прочность. Этот комплекс свойств позволил успешно применить проволоку и плющенко из монокристаллов молибдена в электровакуумных приборах.

Ил. 2, библиогр. 9 назв.

**Монокристаллы
тугоплавких
и редких металлов,
сплавов и соединений**

Утверждено к печати
Институтом металлургии
им. А. А. Байкова АН СССР

Редактор издательства
С. М. Райкова

Художник
Н. П. Фролов

Художественный редактор
С. А. Литвак

Технические редакторы
Т. А. Прусакова, Р. Г. Грузинова

Корректор
Л. В. Письман

Сдано в набор 8/VI 1977 г.
Подписано к печати 11/X 1977 г. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага типографская № 1.
Усл. печ. л. 14,25. Уч.-изд. л. 14,5.
Тираж 1650. Т-17839. Тип. зак. 2524.
Цена 1 р. 60 к.

Издательство «Наука»
117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., д. 94а
2-я типография издательства «Наука».
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10