

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ МИКРОТВЕРДОСТИ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОФТАЛАТА КАЛИЯ ДО И ПОСЛЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ

Колдаева М. В., Турская Т. Н., Охрименко Т. М., Даринская Е. В.

Институт кристаллографии РАН, Москва
mkoldaeva@ns.crys.ras.ru

Введение

В работе [1] нами впервые было обнаружено влияние магнитного поля (МП) на микротвердость кристаллов гидрофталата калия (КАР). Было показано, что при одинаковых условиях магнитной обработки микротвердость на грани (010) падает, а на плоскости (100) x -среза – возрастает. В обоих случаях МП блокирует процесс старения поверхности. Процессы старения связывали с присутствием в кристалле примеси воды, захваченной при росте, и изменением ее состояния после приготовления образцов. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики микротвердости кристаллов гидрофталата калия до и после магнитной обработки с целью получения новых данных, необходимых для понимания эффекта влияния МП на свойства КАР.

Методика экспериментов

Монокристаллы гидрофталата калия выращены из водного раствора методом понижения температуры [2]. Кристалл КАР, $C_8H_5O_4K$, относится к ромбической сингонии, точечная группа симметрии $mm2$, пространственная группа $Pca2_1$. Кристалл имеет совершенную спайность по (010) [3]. Для этих молекулярных кристаллов характерным является присутствие в них различных типов связей: ковалентных (внутримолекулярных), ионных (катион–анион), ван-дер-ваальсовых (между соседними молекулами), а также межмолекулярных водородных связей $O-H \cdots O$ (H-связей).

Заготовки для образцов выпиливались нитяной пилой из кристаллической булы. Грани выводились механической полировкой на гладком мокром шелке. Измерения микротвердости проводились на гранях (010) и (100). Для измерений на грани (010) из заготовки по плоскости спайности выкальвались образцы, представляющие собой тонкие пластинки размером $3 \times 0.3 \times 7$ мм. Образцы для измерений на плоскости (100) размером $3 \times 3 \times 7$ мм перед экспериментом дополнительно полировались механически, а затем химической полировкой в воде снимался слой толщиной около 0.15 мм. Индентирование пирамидой Виккерса с усилием 0.2 Н и измерение диагонали отпечатка осуществлялись с помощью стандартной насадки к микроскопу Neophot-21. Следует отметить, что в случаях химико–механической полировки на мокром шелке и химической полировки в воде микротвердость x -среза (100) имела одно и то же значение. При индентировании плоскости спайности (010) измерялась диагональ отпечатка вдоль x . При измерении микротвердости на плоскости (100) кристалл ориентировался так, что угол между измеряемой диагональю и z составлял 45° .

Для получения каждой экспериментальной точки использовались 3–5 образцов, приготовленных из двух кристаллов, вырезанных водяной пилой из одной пирамиды роста. Отдельно проверялось совпадение величины микротвердости в них. Усреднение проводилось по 50–150 измерениям микротвердости. За погрешность измерений принималась стандартная статистическая ошибка средней величины. Она составляла 2–4% по выборке из 50–150 измерений.

Более детально методика приготовления образцов и обработки результатов экспериментов описана в работе [1].

Кинетика микротвердости кристаллов гидрофталата калия в отсутствие магнитного поля

На рис. 1а представлены результаты измерения микротвердости на грани (010) в зависимости от времени, прошедшего с момента приготовления образцов из кристалла КАР1. Видно, что микротвердость контрольного образца (кривая 1) сразу после приготовления свежего скола имеет максимальное значение. С течением времени микротвердость H , ГПа

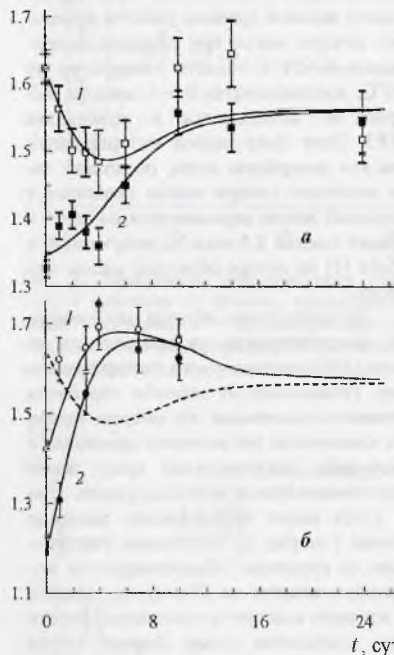


Рис. 1. Зависимость микротвердости грани (010) в неотожженном (а) и отоженном в потоке аргона (б) кристалле КАР1 от времени, прошедшего с момента приготовления зеркальных сколов. 1 – для контрольного образца; 2 – для образца, предварительно обработанного МП 0,9 Тл в течение 5 мин (В || z). Точечной кривой показано предполагаемое продолжение кривой 1 для отоженного образца. Штриховая кривая соответствует кривой 1 для неотожженного образца.

лах КАР микротвердость грани (010) практически не меняется на протяжении 25 суток с момента приготовления свежего скола (кривые 1 для кристаллов КАР2 и КАР3 на рис. 2а и 2б, соответственно). Проведенный методом эмиссионной спектроскопии химический анализ выявил, что в кристаллах КАР2 содержится 2×10^{-4} масс.% примеси железа, в КАР3 – 2×10^{-3} масс.%, а в КАР1 – 7×10^{-4} масс.%, количество остальных примесей в пределах точности метода совпадает. Старение же поверхности наблюдает-

ность падает, достигая минимальной величины на четвертые сутки. Снижение микротвердости в этом кристалле мы связывали с выходом примесной воды из кристалла после его раскалывания. Основанием для такого предположения послужила работа [4], где сообщалось о фиксировании масспектрометром молекул с массой 18 а.е.м. во время раскалывания кристалла КАР в вакууме. По мнению авторов [4] молекулы воды равномерно распределены вдоль плоскости (010) и могут десорбировать с поверхности спайности при отщеплении пластины. При отжиге кристаллов наблюдали потерю массы, также видимо связанную с потерей воды при нагреве [4].

Для уменьшения количества примеси воды кристаллы КАР1 отжигались в потоке аргона. Существенное изменение зависимости микротвердости от времени у образцов из отоженных кристаллов КАР1 показано на рис. 1б, кривая 1. Сразу после раскалывания у отоженных образцов микротвердость минимальна, что можно объяснить существенно меньшим количеством воды, а последующее увеличение микротвердости упрочнением кристалла за счет поглощения воды из воздуха. Судя по ходу экспериментальной кривой 1 на рис. 1б, микротвердость отоженных образцов КАР1 с течением времени должна придти к тому же равновесному значению, что и у неотоженных. Предполагаемый ход кривой 1, спустя более 10 суток после приготовления свежего скола, показан точечной кривой на рис. 1б.

Оказалось, что во многих кристаллах КАР микротвердость не меняется на протяжении 25 суток с момента приготовления свежего скола (кривые 1 для кристаллов КАР2 и КАР3 на рис. 2а и 2б, соответственно). Проведенный методом эмиссионной спектроскопии химический анализ выявил, что в кристаллах КАР2 содержится 2×10^{-4} масс.% примеси железа, в КАР3 – 2×10^{-3} масс.%, а в КАР1 – 7×10^{-4} масс.%, количество остальных примесей в пределах точности метода совпадает. Старение же поверхности наблюдает-

ся только у кристаллов КАР1. Таким образом, можно предположить, что различие характера зависимостей микротвердости от времени у этих кристаллов гидрофталата калия связано именно с разным количеством примеси воды. Наличие примеси воды про-

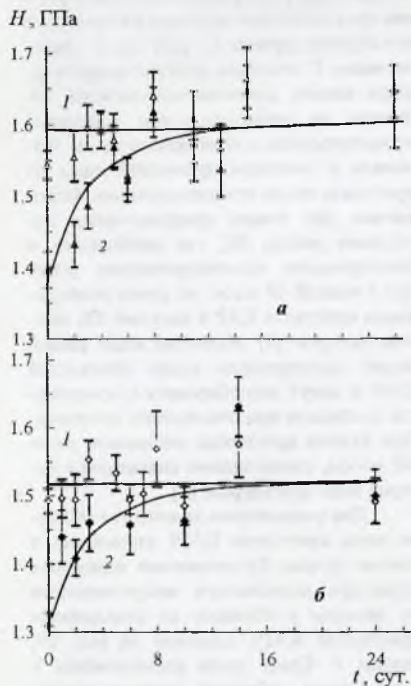


Рис. 2. Зависимость микротвердости грани (010) в кристаллах КАР2 (а) и КАР3 (б) от времени, прошедшего с момента приготовления зеркальных сколов. 1 – для контрольного образца; 2 – для образца, предварительно обработанного МП 0,9 Тл в течение 5 мин (В || z).

зованием упрочненного слоя из-за медленной диффузии воды в глубь кристалла. Толщина такого слоя сравнима с глубиной отпечатка индентора ~15 мкм, поскольку снятие слоя при полировке возвращает значение микротвердости.

Влияние магнитного поля на кинетику микротвердости кристаллов гидрофталата калия

Для изучения влияния магнитного поля на кристаллы гидрофталата калия на грани (010) кристалл раскалывали по плоскости спайности. Один из свежих зеркальных сколов помещался в постоянное магнитное поле 0,9 Тл на 5 мин (В || z), другой – оставался контрольным. Затем измерялась микротвердость обеих поверхностей в зависимости от времени, прошедшего с момента приготовления скола на протяжении 7–25 суток. После выдержки в магнитном поле 0,9 Тл в течение 5 мин величина микротвердости всех исследованных кристаллов (КАР1–КАР3) уменьшается (кривые 2 на рис. 1а,

контролировать методами ИК-спектроскопии, КРС не удалось, в спектрах не было выявлено линий, характерных для молекул воды, возможно, из-за их небольшого количества. С помощью термического анализа удалось увидеть небольшую потерю массы при нагревании кристаллов КАР1 в области температур до 180°C, составляющую 0,6–1 масс.%, которой не наблюдается в кристаллах КАР3. Этот факт нельзя интерпретировать как десорбцию воды, поскольку такая величина потери массы сравнима с толщиной линии дериватограммы, хотя и меньше оценки 3,5 масс.%, полученной в работе [4] по потере образцом массы при отжиге.

Приготовление образца для измерения микротвердости на поверхности х-среза (100) связано с его полировкой в воде. Независимо от способа обработки (химико-механическая на мокром шелке или химическая без контакта кристалла с какой-либо поверхностью) сразу после подготовки образца микротвердость грани (100) имеет минимальное значение (кривая 1 на рис. 3), постепенно увеличиваясь со временем. Микротвердость, которая достигается на 25-е сутки, больше не меняется и остается постоянной спустя очень длительное время. Именно такую микротвердость имеют кристаллы до полировки. По-видимому, этот рост микротвердости после полировки связан с обра-

2а, 2б, соответственно) по сравнению с контрольным зеркальным сколом образца, который обсуждался в предыдущем разделе. Влияние магнитного поля максимально сразу после воздействия, в течение нескольких суток происходит медленная релаксация и на 7–8 сутки микротвердость возвращается к исходной величине.

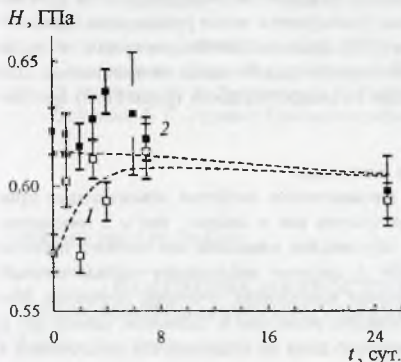


Рис. 3. Зависимость микротвердости грани (100) в кристалле от времени, прошедшего с момента полировки. 1 – для контрольного образца; 2 – для образца, предварительно обработанного МП 0.9 Тл в течение 5 мин ($B \parallel z$).

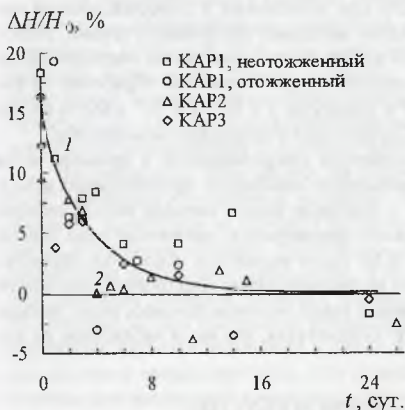


Рис. 4. Зависимость относительной разницы величин микротвердости на грани (010) контрольных и образцов, обработанных МП 0.9 Тл в течение 5 мин ($B \parallel z$) от времени, прошедшего после выдержки образцов в МП.

графической плоскости, на которой проводятся испытания. После выдержки образца в магнитном поле 0.9 Тл в течение 5 мин ($B \parallel z$) микротвердость x -среза (100) увеличивается (кривая 2 на рис. 3). Микротвердость после магнитной обработки близка по величине к микротвердости состаренных после полировки образцов и очень слабо меняется со временем. Можно предположить, что изменения, происходящие в кристалле в маг-

После магнитного воздействия кинетика микротвердости кристаллов KAP1 отлична от KAP2 и KAP3 как и в отсутствие магнитного поля. После магнитной обработки в кристаллах KAP1 старение поверхности первые трое суток идет гораздо медленнее, чем в контрольных образцах, не побывавших в магнитном поле (рис. 1а). В кристаллах KAP2 и KAP3, где у контрольных образцов нет эффекта старения поверхности, восстановление микротвердости до исходного уровня имеет монотонный характер (рис. 2).

В отожженных кристаллах KAP1, содержащих гораздо меньше количество межслоевой воды, микротвердость также уменьшается после выдержки образцов в магнитном поле, а начальный наклон кривых зависимостей $H(t)$ не меняется в результате магнитной обработки кристалла (рис. 1б). Таким образом, примесь воды не является причиной изменений, происходящих в кристаллах гидрофталата калия в магнитном поле. Оказалось, что изменение микротвердости после магнитной обработки не зависит от количества примеси железа в кристаллах KAP в диапазоне $2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$ масс.%. Как можно видеть на рис. 4, зависимость относительного изменения микротвердости после магнитного воздействия у всех испытанных кристаллов практически совпадает. На рис. 4 величина $\Delta H(t)/H_0(t)$ соответствует относительной разности микротвердости контрольного и образца после выдержки в магнитном поле. Таким образом, практически нет корреляции изменения микротвердости после магнитной обработки от количества примеси железа в диапазоне $2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$ масс.%.
Знак эффекта зависит от кристалло-

графической плоскости, на которой проводятся испытания. После выдержки образца в магнитном поле 0.9 Тл в течение 5 мин ($B \parallel z$) микротвердость x -среза (100) увеличивается (кривая 2 на рис. 3). Микротвердость после магнитной обработки близка по величине к микротвердости состаренных после полировки образцов и очень слабо меняется со временем. Можно предположить, что изменения, происходящие в кристалле в маг-

нитном поле, позволяют примеси воды быстро проникнуть и закрепиться в приповерхностных слоях, а в отсутствие магнитного поля на эти процессы требуется несколько суток.

Повторная магнитная обработка кристаллов не влияет на микротвердость плоскости (100), но на грани (010) эффект полностью повторяется после релаксации. Если образцы с полированной поверхностью x -среза (100) хранить длительное время, то после выдержки их в магнитном поле на этой грани микротвердость также не изменится. Для наблюдения эффекта влияния магнитного поля на микротвердость грани (100) необходимо сделать свежую полировку.

Обсуждение полученных результатов и выводы

Влияние слабых магнитных полей на механические свойства немагнитных кристаллов (магнитопластический эффект) наблюдается как в микро-, так и в макропластичности (см., например обзоры [5–8]). Он обусловлен влиянием магнитного поля на спин-зависимые электронные переходы либо в системе дислокация–парамагнитный примесный центр, либо в магниточувствительных комплексах точечных дефектов. Механизмы таких спин-селективных реакций хорошо известны в спиновой химии [9] и удовлетворительно объясняют влияние магнитного поля на подвижность дислокаций в немагнитных кристаллах.

Как было показано в работе [1], эффект влияния магнитного поля на свойства КАР является объемным эффектом и не зависит от предварительной термообработки кристалла. Кроме того, в КАР эффект повторяется многократно после релаксации. Эти факты, а также деформационные особенности кристаллов (наблюдаемые нами и изученные ранее в [10]): отсутствие дислокационных розеток вокруг отпечатка индентора, разрушение образца по плоскостям спайности при испытаниях в деформационной машине, а также наблюдение упругой деформации методами внутреннего трения, позволяют исключить дислокационные механизмы деформации в кристаллах гидроталатов. Отсутствие корреляции изменения микротвердости после магнитной обработки от количества примеси железа в кристаллах КАР в диапазоне 2×10^{-4} – 2×10^{-3} масс.% не позволяет предположить, что изменения в МП происходят в примесных комплексах.

С другой стороны чувствительность кинетики микротвердости к примеси воды говорит о том, что эта примесь является индикатором изменений, происходящих в МП, возможно, в структуре кристалла. Конечно, с помощью наших методик нельзя определить, появление каких долгоживущих состояний инициировало магнитное поле. Метод КРС также не выявил изменений в спектре КАР после магнитной обработки. Возможно, в этих кристаллах магнитное поле влияет на распределение электронной плотности в межмолекулярной водородной связи. В рамках такой гипотезы примесь воды должна быть чувствительна к состоянию групп $O-H \cdots O$ кристалла, что мы и наблюдаем по кинетике микротвердости.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 05-02-16825.

Список литературы

1. М. В. Колдаева, Т. Н. Турская, Е. В. Даринская, Кристаллография 50, 312–318 (2005).
2. Л. М. Беляев, Г. С. Беликова, А. Б. Гильварг, И. М. Сильверстова, Кристаллография 14, 645–651 (1969).
3. Т. А. Еремина, Н. Г. Фурманова, Л. Ф. Малахова, Т. М. Охрименко, В. А. Кузнецов, Кристаллография 38, 236–240 (1993).
4. О. Ф. Поздняков, Б. П. Редков, А. С. Смирнов, Г. С. Беликова, В. Р. Регель, Н. Л. Сизова, Т. М. Охрименко, Кристаллография, 33, 994–999 (1988).

5. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржиж, Кристаллография, 48, 826–854 (2003).
6. Ю. И. Головин, ФТТ 46, 769–803 (2004).
7. Р. Б. Моргунов, УФН 174, № 2, 131–153 (2004).
8. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, Кристаллография 48, 855–872 (2003).
9. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
10. Н. Л. Сизова, Л. А. Лутфуллаева, В. Р. Регель, С. И. Дохновская, И. М. Сильверстова, Г. С. Беликова, Т. Н. Турская, Кристаллография 37, 1047 (1992).

УДК 669.295:539.52(438)

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАНИЮ ПРИ СВЕРХПЛАСТИЧНОМ ТЕЧЕНИИ СПЛАВОВ

Аубакирова Р. К.

*Институт космических исследований,
Алматы, Казахстан*

Для инициирования и развития эффекта сверхпластичности в металлах и сплавах применяется предварительная подготовка материала путём термической или термомеханической обработки. При этом одновременно с резким повышением пластичности металлов происходит сильное снижение их прочности [1]. Существенный интерес представляет изучение дальнейшего поведения металлов, их механические свойства и структура как в процессе сверхпластической деформации, так и после неё т. к. это предопределяет впоследствии служебные свойства изделий.

Эксперименты проводились на сплаве титана с 5% алюминия, 1,5% ванадия и 1,2% молибдена в различных исходных состояниях: отожжённом, горячекованном с закалкой, закалённом из верхнего интервала температур α - фазы, из $(\alpha + \beta)$ и из β -области. Растяжение образцов проводилось в диапазоне температур от 800 до 1050⁰С с различными скоростями деформации. В ходе пластического деформирования проводилась фиксация размеров образца с одновременным измерением действующего усилия по методике [2] для построения кривых истинных напряжений течения. После разрыва половинки образцов закаливали в ледяной воде, а затем готовили продольные шлифы для изучения микроструктуры. Это позволяет проследить изменение микростроения образца при постоянной температуре, начиная от недеформированной головки вплоть до места разрушения, оценивая влияние степени пластической деформации на строение сплава.

Результаты экспериментов показали, что сверхпластичность в сплаве Ti–Al–V–Mo наблюдается в температурном интервале от 850 до 1000⁰С, причём возникновение и развитие эффекта очень сильно зависит от исходного состояния материала. Наибольшая пластичность достигается у горячекованных мелкозернистых образцов (рис. 1 кривая 2), достаточно высокие показатели отмечаются у закалённых сплавов и самое слабое проявление сверхпластичности наблюдается у равновесных отожженных образцов.

Исследуемые сплавы относятся к классу «бетированных» или «псевдо»-твёрдых растворов, т.е. это α -сплавы титана с малым содержанием второй фазы и с достаточно