

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Корнієць Анатолій Васильович

УДК 538.91: 539.32; 539.67

ДИСЕРТАЦІЯ

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ АКУСТИЧНІ ТА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ЧИСТОГО ГАФНІЮ, ЦИРКОНІЮ І АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ

01.04.07 – фізика твердого тіла

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник: **Булатов Олександр Сергійович**, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Корнієць А.В. Низькотемпературні акустичні та пружні властивості чистого гафнію, цирконію і аморфних сплавів на основі цирконію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України. – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків, 2018.

У дисертаційній роботі представлені результати комплексних досліджень особливостей температурних залежностей (78-300 К) акустичних та пружних властивостей чистих металів Hf, Zr в різних структурних станах, аморфних сплавів на основі цирконію (об'ємного металевого скла (ОМС)) – $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ (ат.%) та високоентропійного кристалічного сплаву (ВЕС) $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ (мол. ч.) (як додаток) з метою з'ясування фізичних механізмів, що визначають зміну параметрів, які характеризують основні акустичні (швидкість та поглинання) та пружні властивості матеріалів в інтервалі температур 78-300 К. Досліджено вплив чистоти на температурні залежності акустичних і пружних властивостей гафнію.

Вперше в інтервалі температур 78-300 К для чистого (99,7% основного елемента) монокристалічного гафнію був отриманий весь спектр параметрів, що характеризують його пружні властивості: адіабатичні сталі тензора пружності, коефіцієнти тензора пружної піддатливості, пружні стисливості, модулі Юнга, зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення, коефіцієнт Пуассона. Визначено акустичний та термодинамічний параметри Грюнайзена, характеристичну температуру Дебая та температурні коефіцієнти лінійного і

об'ємного розширення. Визначені показники пружної анізотропії, обчислені критерії стійкості кристала до пружної деформації.

На прикладі адіабатичних сталей тензора пружності Hf показано вплив чистоти на пружні властивості кристалу. Встановлено, що зростання ($\sim 3\%$) величини пружних сталей в рафінованому монокристалі Hf(0,08%Zr) в порівнянні з цими даними для йодидного Hf(0,3%Zr) і зростання $\sim 8-12\%$, в порівнянні Hf(0,3%Zr) з Hf(4,1%Zr), пов'язане зі структурною досконалістю кристалу.

Вперше для чистого (99,7-99,88% основного елементу) гафнію на температурній залежності поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот (20-150 МГц) було виявлено амплітудно-незалежні ефекти внутрішнього тертя, обумовлені резонансним та релаксаційним (по типу Бордоні) дислокаційним тертям. Показано вплив деформації одноосьовим стисненням (до 4,6%) на посилення вкладу релаксаційного дислокаційного тертя в поглинання ультразвуку.

Вперше встановлено, що для ультрадрібнозернистого чистого (99,98% основного елементу) Zr, отриманого інтенсивною пластичною деформацією, наявність максимуму на температурній залежності поглинання поздовжнього ультразвуку, обумовлено внеском коливань дислокацій нерівноважної зернограничної області. Показано, що зменшення його висоти після термоцикування викликано зниженням нерівноважності границь зерен внаслідок «динамічного повернення» в умовах мікронапружень термічної анізотропії.

Вперше в багатокомпонентних аморфних сплавах виявлені нові механізми поглинання енергії ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот пов'язані з термоактивованими релаксаційними процесами, зумовленими «міграцією» кластернограничних атомів в полі знакозмінних ультразвукових напружень. Встановлено, що ця «міграція» атомів є причиною високих значень ($\sim 0,35-0,37$) коефіцієнта Пуассона і параметра Грюнайзена ($\sim 2,1-2,3$).

Проведено аналіз пружних властивостей аморфних сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$, із залученням до розгляду фізичну модель ефективної об'ємної упаковки кластерів з ікосаедричною симетрією атомного впорядкування. Показано, що, завдяки ефективному топологічному і композиційному впорядкуванням кластерів і наявності ковалентно-подібного хімічного зв'язку, величини пружних параметрів досліджуваних аморфних сплавів добре відповідають (~ 96%) «правилу суміші». В рамках моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів вперше визначений розмір області середнього впорядкування сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, який склав, відповідно, 0,98 і 1,05 нм.

Встановлено, що легування сплаву $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ на 1% Y призводить до зниження пружності (модуля Юнга ~ 5%) і підвищення пластичності матеріалу.

Проведені попередні дослідження низькотемпературних (78-300 К) акустичних і пружних властивостей високоентропійного кристалічного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ з метою порівняння їх з аналогічними даними для досліджуваних аморфних сплавів.

Ключові слова: структура, швидкість та поглинання ультразвукових хвиль, модулі пружності, сталі пружності, коефіцієнт Пуассона, параметр Грюнайзена, анізотропія.

Список наукових праць, у яких опубліковані **основні результати дисертації:**

1. Булатов А.С., Великодний А.Н., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А. Особенности акустических свойств ультрамелкозернистого циркония при низких температурах // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23, № 3. С. 72–83.

2. Корниец А.В., Булатов А.С. Упругие и акустические свойства монокристаллического гафния в интервале температур 78...300 К // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и

радиационное материаловедение. 2017. № 4 (110). С. 47–53.

3. Bakai S.A., Bulatov A.S., Dolzhenko V.F., Klochko V.S., Korniets A.V., Fateev M.P. On the low-temperature absorption of longitudinal ultrasound in $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ bulk metallic glass // *Low Temperature Physics*. 2012. Vol. 38, No 10. P. 948–951.

4. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Низкотемпературные упругие свойства объемных металлических стекол на основе циркония // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 5. С. 637–647.

5. Bakai S.A., Bulatov A.S., Dolzhenko V.F., Klochko V.S., Korniyets A.V., Spitsyna V.I. Low-Temperature Elastic Properties of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Bulk Metallic Glass Doped with Yttrium // *Functional Materials*. 2015. Vol. 22, No 3. P. 350–354.

6. Azhazha V.M., Azhazha R.V., Bulatov A.S., V'yugov P.N., Dolzhenko V.F., Korniets A.V. Low-Temperature Acoustic Properties of Single-Crystal Hafnium // *Inorganic Materials*. 2008. Vol. 44, No. 5. P. 481–484.

7. V'yugov P.N., Kozhevnikov O.E., Merisov B.A., Khadzhai G.Ya., Bulatov A.S., Korniets A.V. Production of High-Purity Hafnium and the Study of Some Its Properties // *Russian Metallurgy*. 2011. Vol. 2011, No 7. P. 616–621

8. Кожевников О.Е., Пилипенко Н.Н., Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Клочко В.С., Корниец А.В. Получение и исследование высокочистого моно- и поликристаллического гафния // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2018. № 1 (113). С. 54–61.

Список публікацій, які засвідчують **апробацію матеріалів дисертації**:

9. Бакай С.А., Булатов А.С., Клочко В.С., Корниец А.В. Низкотемпературная и частотная зависимость коэффициента поглощения продольного ультразвука в объемном металлическом стекле $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ // IX Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня 2009 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2009. С. 128, (доповідач).

10. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Особенности температурной зависимости акустических свойств йодидного гафния // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 3-6 грудня 2013 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2013. С. 98, (доповідач).

11. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Корниец А.В. Низкотемпературное расширения монокристаллического гафния // Международная конференция «35-е Совещание по физике низких температур». Черноголовка (Россия). 29 сентября – 2 октября 2009 г.: тезисы докладов / Институт проблем химической физики РАН. Черноголовка, 2009. С. 189, (заочно).

12. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Фатеев М.П. Низкотемпературные акустические свойства объемного металлического стекла $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ // Международная конференция «36-е Совещание по физике низких температур». 2-6 июля 2012 г. тезисы докладов / ФТИ им. А.Ф. Иоффе. С.-Петербург (Россия), 2012. С. 100–101, (заочно).

13. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Фатеев М.П. Низкотемпературные акустические характеристики массивного металлического стекла Zr-Ti-Cu-Ni-Al // 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». 16-20 мая 2011 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. г. Харьков, 2011. С. 172, (доповідач).

14. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Низкотемпературные упругие свойства объемных металлических стекол на основе циркония // 55-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». 9-13 июня 2014 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2014. С. 146, (доповідач).

15. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Клочко В.С., Кожевников О.Е. Особенности низкотемпературной и частотной зависимости поглощения ультразвука в монокристаллах α -Hf, изготовленных различными способами // Международная конференция «Высокочистые материалы:

получение, применения, свойства» 15-18 ноября 2011 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2011. С. 33, (доповідач).

16. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Ключко В.С., Кожевников О.Е., Спицына В.И. Влияние деформации на низкотемпературные акустические свойства зонно-очищенного гафния // 3-я Международная конференция «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства» 15-18 сентября 2015 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2015. С. 17, (доповідач).

17. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Ключко В.С., Кожевников О.Е., Спицына В.И. Амплитудно-независимые резонансные и релаксационные эффекты внутреннего трения в чистом гафнии // 4-я Международная конференция «Высокочистые материалы: Получение, применения, свойства». 12-15 сентября 2017 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2017. С. 15, (доповідач).

18. Булатов А.С., Корниец А.В. Температура Дебая и параметр Грюнайзена гафния // XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 10-15 сентября 2012 г., Алушта: труды / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2012. С. 373–374, (заочно).

19. Булатов А.С., Великодный А.Н., Долженко В.Ф., Ключко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А. Акустические свойства ультрамелкозернистого циркония при низких температурах // 12-я Международная конференция «Высокие давления – 2012, фундаментальные и прикладные аспекты». 23-27 сентября 2012 г., Судак: тезисы / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2012. С. 164, (заочно).

20. Булатов А.С., Великодный А.Н., Долженко В.Ф., Ключко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А. Низкотемпературные ультразвуковые свойства интенсивно-деформированного чистого циркония // II Международная конференция «HighMatTech». 19-23 октября 2009 г.: тезисы конференции / Институт проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2009. С. 73, (заочно).

21. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Колодий И.В., Рудычева Т.Ю., Тихоновский М.А., Тортика А.С. Низкотемпературные акустические свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ // IV Международная конференция «*HighMatTech*». 7-11 октября 2013 г.: тезисы конференции / Институт проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2013. С. 116, (заочно).

22. Булатов А.С., Клочко В.С., Корниец А.В., Колодий И.В., Рудычева Т.Ю., Спицына В.И., Тихоновский М.А., Тортика А.С. Особенности низкотемпературных (78...300 К) акустических свойств высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня 2015 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2015. С. 89, (доповідач).

ABSTRACT

Korniets A.V. «Low-temperature acoustic and elastic properties of Hf and Zr pure metals and Zr-based amorphous alloys». – Research Project. Manuscript copyright.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics in specialty 01.04.07 «Solid State Physics». – National Science Center «Kharkov Institute Physics and Technology», NAS of Ukraine. – National Science Center «Kharkov Institute Physics and Technology», NAS of Ukraine. – Kharkov, 2018.

The results of complex studies of temperature dependence (in the range from 78 to 300 K) of the acoustic and elastic properties of Hf and Zr pure metals in various structural states, Zr-based amorphous alloys (bulk metallic glasses) $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ and $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ high-entropy alloy (in addition to amorphous alloys studied) are presented in this work. The influence of hafnium purity on the temperature dependence of its acoustic and elastic properties is investigated.

For the first time the entire spectrum of parameters which characterize elastic properties of pure (99,7) Hf single-crystal in the temperature range between 78 and 300 K is obtained. These include adiabatic constants of elasticity tensor, elastic compliance coefficients, elastic compressibilities, Young's moduli, shear, bulk modulus, Poisson's ratio. Acoustic and thermodynamic Grüneisen coefficients, Debye characteristic temperature, and expansion coefficients are also determined. Elastic anisotropy indices and coefficients of crystal stability to elastic deformation are calculated.

Using adiabatic constants of elasticity tensor, the influence of purity on the elastic properties of Hf single-crystal is shown. It has been established that the growth (~ 3%) of the elastic constants in a refined Hf(0,08%Zr) single-crystal in

comparison with the value for Hf(0,3% Zr) and the growth ~ 8-12% of the elastic constants in the Hf(0,3%Zr) single-crystal in comparison with the value for Hf(4,1% Zr) are due to the structural perfection of the crystals.

For the first time for pure (99,7-99,88%) hafnium, amplitude-dependent effects of internal friction caused by resonant and relaxation (Bordoni-type) dislocation friction are found on the temperature dependence of longitudinal ultrasonic waves absorption at the megahertz frequency range (20-150 MHz). The effect of uniaxial compression deformation (up to 4.6%) on the enhancement of the relaxation dislocation friction contribution to ultrasound absorption is shown.

It is established for the first time that the observed extreme dependence of longitudinal ultrasound absorption of ultrafine-grained pure (99,98%) Zr, obtained by intense plastic deformation, is caused by the dislocation oscillations contribution of a nonequilibrium grain boundary region. It is shown that the decrease in the extreme dependence of absorption after the thermocycling is caused by the decrease in the boundaries nonequilibrium due to dynamic return under the microstress conditions of thermal anisotropy.

For the first time, new mechanisms for absorbing the energy of ultrasonic waves at the 20-150 MHz frequencies associated with thermally activated relaxation processes caused by the cluster-boundary atoms "migration" under the conditions of alternating ultrasonic stresses were discovered in bulk metal glasses. It is established that the elastic "migration" of the intercluster boundaries atoms of alloys is the cause of high values of Poisson's ratio (~ 0.35-0.37) and Grüneisen coefficient (~ 2.1-2.3).

Using a physical model of effective bulk packing of clusters with icosahedral symmetry of atomic ordering the elastic properties of amorphous alloys $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}$ and $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ are analyzed. It is shown that, due to the effective topological and compositional ordering of clusters and the presence of a covalent-like chemical bond, the values of the elastic parameters of the amorphous alloys are close in magnitude (up to 96%) to their values, determined in accordance with the "rule of the mixture". For the first time, the size of the average ordering region of the $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ and

$Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ alloys was determined to be 0.98 and 1.05 nm, respectively. It is found that microalloying of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy with 1% yttrium leads to the reduction in elasticity (Young's modulus $\sim 5\%$) and the increase in the plasticity of the material.

The magnitude of the bulk metal glasses elastic modules point to the presence of effective atomic packing of clusters.

The initial studies of low-temperature (78-300 K) acoustic and elastic properties of $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ high-entropy alloy were performed to compare with bulk metallic glasses similar data.

Keywords: structure, velocity and absorption of the ultrasound waves, elastic moduli, elastic constants, Poisson's ratio, Grüneisen parameter, anisotropy.

ЗМІСТ

| | Стор. |
|---|-----------|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ..... | 17 |
| ВСТУП..... | 19 |
| РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФІЗИЧНОЇ АКУСТИКИ І ТЕОРІЇ ПРУЖНОСТІ. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД..... | 29 |
| 1.1. Основні закономірності фізичної акустики..... | 29 |
| 1.1.1. Згасання звуку в твердому тілі..... | 30 |
| 1.1.2. Швидкість звуку | 37 |
| 1.2. Основні закономірності теорії пружності | 39 |
| 1.3. Структура, акустичні і пружні властивості гафнію і цирконію | 44 |
| 1.4. Структура, акустичні та пружні властивості об'ємного металевого скла на основі цирконію..... | 49 |
| 1.5. Формування, структура, акустичні і пружні властивості високоентропійних сплавів | 57 |
| 1.6. Висновки | 62 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ І МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ | 63 |
| 2.1. Метод одночасного вимірювання швидкості та згасання ультразвукових хвиль | 63 |
| 2.1.1. Імпульсний акустичний місток, що перебудовується за частотою..... | 64 |
| 2.1.2. Конструкція низькотемпературної частини вимірювальної установки. Термометрія | 67 |
| 2.2. Методики структурних досліджень | 68 |
| 2.2.1. Електронна та оптична мікроскопія | 68 |

| | |
|--|----|
| | 13 |
| 2.2.2. Рентгеноструктурні дослідження | 69 |
| 2.2.2.1. Конструкція низькотемпературної частини вимірювальної установки. Термометрія | 69 |
| 2.2.3. Масспектрометрія..... | 71 |
| 2.2.4. Металографія | 72 |
| 2.3. Матеріали та зразки для досліджень | 72 |
| 2.4. Висновки | 77 |

**РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ (78-300 К)
АКУСТИЧНИХ ТА ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧИСТОГО ГАФНІЮ І
ЦИРКОНІЮ В РІЗНИХ СТРУКТУРНИХ СТАНАХ** 78

| | |
|---|----|
| 3.1. Постановка задачі..... | 78 |
| 3.2. Низькотемпературні (78-300 К) акустичні властивості монокристалічного йодидного Hf..... | 79 |
| 3.2.1. Температурна залежність (78-300 К) швидкості поширення поздовжніх та зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалі йодидного Hf..... | 80 |
| 3.2.2. Вплив температури на поглинання поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в монокристалі йодидного Hf..... | 83 |
| 3.3. Низькотемпературні (78-300 К) пружні властивості монокристала йодидного Hf..... | 89 |
| 3.3.1. Температурна залежність адіабатичних сталих тензора пружності монокристала йодидного гафнію | 90 |
| 3.3.2. Температурна залежність адіабатичних сталих тензора пружної піддатливості, лінійної та об'ємної стисливості монокристала йодидного гафнію | 93 |
| 3.3.3. Температурна залежність модулів пружності і коефіцієнта Пуассона монокристала йодидного гафнію | 95 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.4. Анізотропія пружної деформації монокристала йодидного гафнію.. | 100 |
| 3.3.5. Температура Дебая і параметр Грюнайзена йодидного гафнію..... | 102 |
| 3.4. Температурна залежність акустичних і пружних властивостей в Hf електронно-променевої плавки..... | 108 |
| 3.4.1. Вплив температури на швидкість поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалічному Hf електронно- променевої плавки | 110 |
| 3.4.2. Вплив температури на швидкість поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в полікристалах Hf електронно- променевої плавки | 111 |
| 3.4.3. Вплив температури на поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в монокристалі Hf електронно-променевої плавки | 114 |
| 3.4.4. Температурна залежність поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в полікристалічному Hf електронно-променевої плавки | 118 |
| 3.4.5. Вплив температури на пружні властивості в Hf електронно-променевої плавки | 120 |
| 3.4.6. Вплив деформації одноосьовим стисненням на низькотемпературні (78-300 К) акустичні властивості гафнію електронно-променевої плавки . | 123 |
| 3.4.6.1. Вплив деформації одноосьовим стисненням на температурну залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в Hf електронно-променевої плавки | 123 |
| 3.4.6.2. Вплив деформації одноосьовим стисненням на температурну залежність поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в Hf електронно-променевої плавки | 125 |
| 3.5. Низькотемпературні акустичні властивості інтенсивно деформованого цирконію електронно-променевої плавки | 131 |
| 3.5.1. Вплив інтенсивної пластичної деформації на температурну залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в | |

| | |
|--|-----|
| чистому цирконії електронно-променевої плавки | 132 |
| 3.5.2. Вплив інтенсивної пластичної деформації на температурну залежність поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в чистому цирконії | 136 |
| 3.6. Висновки | 141 |

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ (78-300 К) АКУСТИЧНИХ ТА ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ..... 143

| | |
|--|-----|
| 4.1. Постановка задачі..... | 143 |
| 4.2. Дослідження температурної залежності (78-300 К) швидкості поширення і поглинання ультразвукових хвиль при частотах мегагерцового діапазону в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ | 144 |
| 4.2.1. Температурна залежність (78-300 К) швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ | 145 |
| 4.2.2. Температурна залежність (78-300 К) поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ при частотах мегагерцового діапазону..... | 148 |
| 4.3. Низькотемпературні (78-300 К) пружні властивості об'ємного металевого скла $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ | 153 |
| 4.3.1. Дослідження температурної залежності (78-300 К) пружних властивостей об'ємного металевого скла $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ | 155 |
| 4.3.2. Дослідження температурної залежності (78-300 К) пружних властивостей легованого ітрієм об'ємного металевого скла $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ | 161 |
| 4.4. Висновки | 165 |

| | |
|---|------------|
| ВИСНОВКИ | 168 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 172 |
| ДОДАТКИ..... | 187 |
| ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ | 187 |
| ДОДАТОК Б. НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ (78-300 К) АКУСТИЧНІ ТА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ | 191 |
| Б.1. Дослідження температурної залежності (78-300 К) швидкості поширення та зміни поглинання ультразвукових хвиль при частоті 50 МГц високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ | 191 |
| Б.2. Дослідження низькотемпературних (78-300 К) пружних властивостей високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ | 199 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

a, b, c – параметри кристалічної решітки;

L – довжина сегмента дислокації;

t – час;

F – діюча сила;

E – модуль Юнга;

G – модуль зсуву;

B – об'ємний модуль всебічного стиснення;

c_{ij} – сталі тензора пружності;

s_{ij} – сталі тензора пружної піддатливості;

β – стисливість;

V – об'єм;

V_L – швидкість поширення поздовжніх ультразвукових хвиль;

V_S – швидкість поширення зсувних ультразвукових хвиль;

P – тиск;

R – електричний опір;

T – температура;

α_L – коефіцієнт поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль;

α_S – коефіцієнт поглинання зсувних ультразвукових хвиль;

η – зсувна в'язкість;

ζ – об'ємна в'язкість;

α_w, α_c – лінійний коефіцієнт теплового розширення;

α_V – об'ємний коефіцієнт теплового розширення;

C – теплоємність;

Λ – теплопровідність;

ν – коефіцієнт Пуассона;

ε – деформація;

γ – термодинамічний параметр Грюнайзена;

γ_a – акустичний параметр Грюнайзена;

ρ – щільність;

σ – напруження механічне;

τ – час релаксації;

E_a – енергія активації;

ω – кругова частота;

Θ_D – температура Дебая;

Δ – зміна відповідної фізичної величини;

ОМС – об'ємне металеве скло;

ВЕС – високоентропійний сплав;

ЕКУ – ефективна кластерна упаковка;

ПД – інтенсивна пластична деформація;

УДЗ ультрадрібнозерниста структура;

ГЩУ – гексагональна щільно упакована;

ГЦК – граніцентована кубічна;

ОЦК – об'ємноцентована кубічна;

σ_p^0 – напруга Пайерлса при $T=0$ К.

ВСТУП

Актуальність роботи. Серед проблем сучасної фізики твердого тіла вагоме місце займає питання про акустичні та пружні властивості чистих металів і багатокомпонентних сплавів. В силу того, що модулі пружності відносяться до найважливіших характеристик твердого тіла, що містять пряму інформацію про міжатомну взаємодію, а акустичні властивості виявляють фундаментальний зв'язок (через внутрішнє тертя) між його мікроскопічними та макроскопічними характеристиками, тому дослідження акустичних та пружних властивостей чистих металів і перспективних багатокомпонентних аморфних і кристалічних сплавів є актуальним і далеко не вирішеним завданням. Аналіз в широкому діапазоні температур акустичних та пружних характеристик дає можливість з одного боку досліджувати динамічні властивості цих матеріалів, з іншого – отримати прецизійні дані, необхідні для використання в інженерній практиці.

Метали технічного рівня чистоти, які отримують при промисловому виробництві, не завжди задовольняють вимогам, що пред'являються новітніми технологіями до матеріалів. Необхідне поєднання властивостей матеріалів при їх використанні в сучасній електроніці (електронна кераміка), радіотехніці (рентгенівські і телевізійні трубки, резистори та ін.), а також при виробництві суперсплавів, вимагає високої чистоти щодо хімічних домішок. Дослідження, що проводяться з використанням чистих зразків, надають можливість більш правильно оцінити фізико-механічні властивості, які пов'язані з власною природою металів. Особливий інтерес до дослідження таких матеріалів обумовлений, перш за все, можливістю виявлення раніше невідомих властивостей, які належать тільки чистим матеріалам.

Необхідність створення конструкційних матеріалів з високими технологічними та експлуатаційними характеристиками є одним із актуальних завдань сучасної фізики твердого тіла. На даний час вдалося отримати матеріали з комплексом сприятливих для конструкційних матеріалів

властивостей. Сюди можна віднести високоміцні матеріали, які мають ультрадрібнодисперсну або нанорозмірну структуру, отриману шляхом інтенсивних пластичних деформацій. Ці матеріали поряд з високою міцністю мають прийнятну для технологічних обробок пластичність. Перспектива широкого використання таких матеріалів залежить від особливостей їх поведінки в широкому інтервалі температур.

Останнім часом інтенсивно розвиваються технології отримання масивних багатокомпонентних аморфних сплавів, що мають низьку критичну швидкість охолодження розплаву без кристалізації. Інтерес до подібних матеріалів викликаний їх унікальними фізико-механічними та хімічними властивостями, які включають в себе поєднання високої міцності, твердості і пружності, підвищеної зносо- і корозійної стійкості, супермагнітних характеристик. Оскільки природа аморфного стану недостатньо вивчена, це викликало величезний інтерес дослідників до вивчення властивостей цих матеріалів різними методами.

Вимоги високої термічної стабільності в поєднанні з високою міцністю, пластичністю, корозійною стійкістю сприяло створенню нового класу матеріалів – багатокомпонентних високоентропійних сплавів. Ці матеріали поряд з характеристиками, які належать типовим металевим сплавам, мають властивості, притаманні тільки металокерамікам. Оскільки технологія отримання високоентропійних сплавів все ще в процесі розвитку, це також вимагає необхідного дослідження їх властивостей.

У зв'язку з цим є актуальним комплексне дослідження низькотемпературних акустичних і пружних властивостей чистих металів Hf, Zr в різних структурних станах, аморфних сплавів на основі цирконію $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ та, як доповнення для порівняння з аморфними сплавами, високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$. Отримані результати дозволять розширити можливості функціонального використання досліджуваних матеріалів, які наразі знайшли своє місце в таких важливих напрямках, як атомна енергетика, аерокосмічна

галузь, електроніка, медицина.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, НДР

Дослідження виконані в лабораторії фізики кристалів Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України. Результати, наведені в дисертації, отримані в рамках виконання планових бюджетних науково-дослідних робіт:

а) «Дослідження взаємозв'язку структури, сформованої із застосуванням інтенсивних пластичних деформацій і конденсації при криогенних температурах, ультразвукових, термічних і магнітних дій, і фізико-механічних властивостей металів, сплавів і сполук, перспективних для використання в атомній енергетиці» (2008 р., номер держреєстрації 080901UP0009);

б) «Експериментальні та теоретичні дослідження впливу різних фізичних полів (температурно-силових, радіаційних, магнітних, електричних) на формування структури і фізичних властивостей матеріалів атомної енергетики» (2015 р., номер держреєстрації 011U008994).

Метою дослідження є з'ясування фізичних механізмів, що визначають зміну параметрів, які характеризують основні акустичні (швидкість та поглинання ультразвукових хвиль) та пружні властивості матеріалів в інтервалі температур 78-300 К на прикладі чистих металів гафнію і цирконію в різних структурних станах та аморфних сплавів на основі цирконію – $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

– в інтервалі температур 78-300 К провести комплексне дослідження швидкості поширення та зміни поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот для чистих металів Hf, Zr в різних структурних станах;

– за експериментальними даними температурної залежності швидкості поширення ультразвуку частотою 50 МГц визначити пружні характеристики чистого Hf: незалежні сталі тензора пружності та тензора пружної

піддатливості, лінійну та об'ємну стисливість, коефіцієнт Пуассона, лінійні та ізотропні модулі Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; визначити температурну залежність характеристичної температури Дебая, акустичного та термодинамічного параметрів Грюнайзена;

– вивчити вплив структурної досконалості, чистоти та деформації на температурну залежність досліджуваних акустичних і пружних характеристик чистого Hf;

– вивчити вплив інтенсивної пластичної деформації на температурну залежність швидкості поширення і зміни поглинання поздовжнього ультразвуку мегагерцового (20-50 МГц) діапазону частот в чистому Zr;

– в інтервалі температур 78-300 К провести дослідження швидкості поширення та зміни поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот для аморфних сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ та $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$;

– за експериментальними даними отриманих температурних залежностей швидкості поширення ультразвуку частотою 50 МГц визначити пружні характеристики досліджуваних аморфних сплавів: незалежні сталі тензора пружності, коефіцієнт Пуассона, модулі Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; визначити температурну залежність характеристичної температури Дебая та акустичного параметра Грюнайзена;

– на основі аналізу структурних, теплофізичних та активаційних характеристик з'ясувати фізичні механізми, що визначають в інтервалі температур 78-300 К зміну параметрів, які характеризують досліджувані акустичні та пружні властивості чистих металів Hf, Zr і аморфних сплавів на основі Zr.

Об'єктом дослідження є фізичні механізми і процеси, що визначають низькотемпературні акустичні та пружні властивості матеріалів в різних структурних станах.

Предметом дослідження є амплітудно-незалежні резонансні та релаксаційні механізми внутрішнього тертя та їх взаємозв'язок з досконалістю

кристалічної структури в гафнії і цирконії, процеси динамічного повернення в інтенсивно деформованому цирконії в умовах мікронапружень термічної анізотропії; механізми поглинання ультразвукових хвиль в багатокомпонентних аморфних сплавах при низьких температурах, вплив щільності атомного впорядкування та мікролегування аморфного сплаву на пружні і основні (швидкість і поглинання звуку) акустичні характеристики.

Методи дослідження. Для досягнення поставленої мети при експериментальних дослідженнях використовувався комплекс добре апробованих, взаємодоповнюючих експериментальних методів фізики твердого тіла:

- Методами електронної та оптичної мікроскопії, а також за допомогою рентгенографії вивчалася дефектна структура.
- Методом рентгенографії виконувалася орієнтація монокристалів, вивчалася структура і теплове розширення.
- Вимірювання основних акустичних характеристик виконувалися імпульсним методом акустичного містка (який перебудовувався частотою) за схемою на проходження.
- Методом лазерної маспектрометрії досліджувався вміст хімічних домішок.

Висновки і рекомендації були зроблені на основі аналізу отриманих результатів із залученням даних літературних джерел. Розрахункові дослідження роботи проводилися в рамках добре апробованих відомих моделей фізики твердого тіла і базувалися на фундаментальних основах фізики твердого тіла.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в ній:

1) **вперше** для чистого 99,7 %Hf в інтервалі температур 78-300 К одержано весь спектр величин, які характеризують пружні властивості матеріалу: незалежні сталі тензора пружності та тензора пружної піддатливості, лінійна та об'ємна стисливість, коефіцієнт Пуассона, лінійні та ізотропні модулі Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; вперше визначена

температурна залежність характеристичної температури Дебая, акустичного та термодинамічного параметрів Грюнайзена; виявлено зростання ($\sim 60\%$) величини температури Дебая для $99,7\% \text{Hf}$ в порівнянні з $98\% \text{Hf}$; в інтервалі температур $4,2\text{-}300\text{ K}$ для чистого $99,7\% \text{Hf}$ **вперше** отримані дані лінійних і об'ємного коефіцієнтів теплового розширення;

2) встановлено, що зниження концентрації домішок в монокристалічному $\text{Hf}(0,3\% \text{Zr})$ призводить до зростання ($8\text{--}12\%$) величин сталих тензора пружності в порівнянні з $\text{Hf}(4,1\% \text{Zr})$ внаслідок підвищення структурної досконалості кристалу; у мегагерцовому діапазоні частот в чистому Hf **вперше** виявлено релаксаційне (типу Бордоні) і резонансне дислокаційне тертя, обумовлене підвищенням рухливості дислокацій внаслідок зменшення їх стопорів (домішкових атомів);

3) **вперше** для ультрадрібнозернистого Zr встановлено, що наявність максимуму внутрішнього тертя на температурній залежності ($78\text{-}300\text{ K}$) поглинання поздовжнього ультразвуку при частотах 20 та 50 МГц обумовлено внеском коливань дислокацій нерівноважної зернограничної області; показано, що зниження максимуму після термоцикування викликано зменшенням нерівноважності границь внаслідок «динамічного повернення» в умовах мікронапружень термічної анізотропії;

4) **вперше** в інтервалі температур $78\text{-}300\text{ K}$ в аморфних сплавах на основі цирконію виявлені нові механізми поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового ($20\text{-}150\text{ МГц}$) діапазону частот пов'язані з термоактивованими релаксаційними процесами, зумовленими «міграцією» кластернограничних атомів в полі знакозмінних ультразвукових напружень; в рамках феноменологічної моделі Дебая визначена енергія міграції ($E_m \sim 0,3\text{ eV}$) атомів; встановлено, що така «міграція» є причиною високих значень ($\sim 0,35\text{-}0,37$) коефіцієнта Пуассона і параметра Грюнайзена ($\sim 2,1\text{-}2,3$) досліджуваних аморфних сплавів;

5) проведено аналіз пружних властивостей аморфних сплавів на основі фізичної моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів з ікосаедричною

симетрією атомного впорядкування; **вперше** показано, що, завдяки ефективному топологічному і композиційному впорядкуванню кластерів і наявності ковалентно-подібного хімічного зв'язку, величини пружних параметрів аморфних сплавів добре відповідають (~ 96%) «правилу суміші»; встановлено, що легування сплаву $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ на 1% Y призводить до зниження пружності (модуля Юнга на ~ 5 %), в порівнянні з матрицею, та підвищенню його пластичності;

б) в рамках моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів **вперше** визначений розмір області середнього впорядкування, який склав для сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, відповідно, 0,98 і 1,05 нм.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати є цінним довідковим матеріалом для технологів і матеріалознавців. Вони можуть успішно використовуватися для оптимізації вибору матеріалів з метою використання їх в техніці, для прогнозування поведінки даних металів і сплавів в умовах експлуатації при низьких температурах, а також для подальшого розвитку теорії пружності з урахуванням структурних особливостей чистих металів і багатокомпонентних аморфних сплавів. Здобуті прецизійні дані акустичних, пружних та теплофізичних характеристик дають можливість отримати більш достовірні дані при комп'ютерному моделюванні мультифізичних досліджень, яке з розвитком можливостей обчислювальної техніки набуває більш широкого розмаху.

Особистий внесок здобувача представлений в роботах [1-22] і полягає у розв'язанні поставлених завдань, а саме: аналізі літературних джерел, формулюванні мети, постановці завдань для дослідження, плануванні, підготовці та проведенні експериментів, аналізі отриманих експериментальних даних, порівнянні експериментальних даних з результатами інших робіт за тематикою досліджень, написанні статей і тез доповідей на конференції по темі дисертації. Здобувач брав участь у підготовці зразків, вивченні структури, акустичних, пружних, теплофізичних властивостей; виконував ультразвукові та рентгенівські вимірювання; самостійно обробив основну частину

експериментальних результатів. Здобувачем самостійно виконані основні розрахунки в рамках використовуваних моделей. Усі висновки, наведені в дисертаційній роботі, сформульовані здобувачем самостійно.

У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить наступне:

1. Орієнтація на рентгенівському дифрактометрі монокристалів гафнію, їх огранка за допомогою електроерозійного різання, механічне та хімічне полірування контактних поверхонь монокристалів, дослідження рентгенівським методом структурної досконалості (блочність, щільність дислокацій) отриманих монокристалів [2,6-8,11,15,17,18].

2. Проведення низькотемпературних (4,2-300 К) рентгеноструктурних досліджень монокристалів йодидного гафнію вздовж головних кристалічних осей, визначення температурної залежності рентгенівської щільності і об'єму елементарної комірки монокристалів; обчислення та дослідження температурних коефіцієнтів лінійного та об'ємного розширення монокристалів йодидного гафнію [11,18].

3. Огранка за допомогою електроерозійного різання, механічне та хімічне полірування контактних поверхонь полікристалічних зразків гафнію [10,16,17], цирконію [1,19,20], об'ємного металевих скла на основі цирконію [3-5,9,12-14], зразків високоентропійного сплаву [21,22].

4. Дослідження структури (розмір зерна, наявність переважної орієнтації кристалітів) полікристалічних зразків цирконію [1,19,20], полікристалічних зразків зонноплавленого гафнію [10,16,17], зразків високоентропійного сплаву [21,22], контроль аморфного стану зразків об'ємного металевих скла [3-5,9,12-14].

5. Проведення низькотемпературних (78-300 К) акустичних досліджень задіяних в дисертаційній роботі зразків чистих металів і сплавів [1-22]; визначення температурної залежності їх пружних характеристик [2,4-6,10-14,15,18,21], характеристичної температури Дебая [4,5,11,18], термодинамічного та акустичного параметрів Грюнайзена [4,5,10,14,18];

визначення енергії активації утворення релаксаційного дислокаційного тертя (по типу Бордоні) в чистому гафнії [16,17].

б. З'ясування фізичних механізмів відповідальних за зміну (в інтервалі температур 78-300 К) параметрів, які характеризують основні акустичні (швидкість та поглинання звуку), пружні та теплофізичні властивості досліджуваних матеріалів [1-22].

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і отримали позитивний відгук на 12 міжнародних конференціях:

- IX та XI Міжнародних конференціях «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 2009, 2013 рр.);
- 35-а Нарада з фізики низьких температур (Черноголовка, Росія, 2009 р.);
- 36-а Нарада з фізики низьких температур (С.-Петербург, Росія, 2012 р.);
- XX Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства (Алушта, Україна, 2012 р.);
- I, III та IV Міжнародних конференціях «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (Харків, Україна, 2011, 2015, 2017 рр.);
- LI, LV Міжнародних конференціях «Актуальні проблеми міцності» (Харків, Україна, 2011, 2014 рр.);
- 12-а Міжнародна конференція «Високі тиски – 2012, фундаментальні і прикладні аспекти» (Судак, Україна, 2012 р.);
- II Міжнародна конференція «HighMatTech» (Київ, Україна, 2009 р.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 8 статей у спеціалізованих фахових наукових виданнях та 14 матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях. З 8 статей – 7 статей [2-8] опубліковано у спеціалізованих фахових наукових виданнях, що включено до міжнародної наукометричної бази Scopus та Web of Science; 3 статті [3,6,7] опубліковано у

закордонних виданнях (AIP Publishing, Springer); 6 статей [1,3-7] задовольняють вимогам ДАК МОН України до публікацій, на яких ґрунтується дисертація.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, чотирьох розділів основного тексту висновків, списку використаних джерел із 149 найменувань і двох додатків. Об'єм дисертації становить 202 сторінки, з яких 15 сторінок займає список використаних джерел, 16 сторінок займають додатки. В роботі наведено 96 рисунків і 6 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФІЗИЧНОЇ АКУСТИКИ І ТЕОРІЇ ПРУЖНОСТІ. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Відповідно до сучасних уявлень фізики твердого тіла комплекс фізико-механічних властивостей металів і сплавів істотно визначаються типом структури, ступенем спотворення кристалічної решітки в результаті зовнішніх силових та інших впливів, кількістю і характером розподілу різних дефектів (точкових, лінійних, внутрішніх границь розділу, неоднорідності фазового складу).

Нижче представлений короткий огляд результатів теоретичних і експериментальних досліджень акустичних та пружних властивостей металів і сплавів, а також впливу на акустичні і пружні характеристики структурних змін в результаті зовнішніх впливів, що дозволяє отримати уявлення про природу матеріалів та про можливості цілеспрямованої зміни властивостей.

1.1. Основні закономірності фізичної акустики

Акустичні методи дослідження є ефективним інструментом вивчення фізичних властивостей та будови твердого тіла. Багаторічна практика застосування цих методів з використанням широкого діапазону частот (від інфразвукових до гіперзвукових) виробила кілька основних напрямків досліджень.

1. Вивчення процесів структурних релаксацій, викликаних перебудовою атомної структури дифузією домішок і вакансій в решітці. Сюди можна віднести релаксаційні ефекти (пов'язані з атомними перескоками) Сноєка, Зінера, Розіна-Фінкельштейна, гантельний ефект і т. п. [23,24]. Частоти релаксації таких процесів відповідають частотам інфразвукового діапазону.

2. Вивчення дислокаційної структури і різних ефектів, пов'язаних з нею [25]. Сюди можна віднести визначення щільності дислокацій, довжини дислокаційних сегментів, обмежених домішками, визначення характеру

взаємодії дислокацій і точкових дефектів та ін. Дислокаційні ефекти відіграють значну роль в поглинанні енергії пружних хвиль в кілогерцовому та мегагерцовому діапазонах частот.

3. Вивчення характеру міжатомних сил зв'язку [26]. Акустичні методи дозволяють прецизійно визначити величини пружних характеристик твердих тіл, що з одного боку дозволяє перевірити ряд припущень сучасної теорії динаміки решітки, з іншого – отримати чисельні величини, які безпосередньо застосовуються в інженерних розрахунках.

4. Вивчення різних взаємодій акустичних хвиль з електронами і атомними ядрами [27]. Це пов'язано з ультразвуковими дослідженнями напівпровідників і металів (в тому числі в надпровідному стані), ядерного ультразвукового резонансу і т.п.

5. Вивчення доменної структури феромагнетиків і сегноелектриків [28-32].

Таким чином, акустичні методи дослідження дозволяють ефективно вивчати широкий діапазон динамічних властивостей в решітці, починаючи з локальних переміщень атомів, закінчуючи масштабними – поліморфними перетвореннями. Виконуючи вимірювання швидкості і поглинання пружних хвиль в широкому інтервалі температур, можна безупинно вести спостереження за фізико-хімічними перетвореннями в твердих тілах, вивчати кінетику фазових переходів.

1.1.1. Згасання звуку в твердому тілі

Згасання звукової хвилі в твердому тілі (зменшення амплітуди, а відповідно, і інтенсивності при її розповсюдженні) обумовлено її поглинанням, розбіжністю і розсіюванням.

Розбіжність звукової хвилі відбувається внаслідок її «розпливання» і визначається джерелом звуку. Розсіювання хвилі виникає при її дифракції на неоднорідності структури, яка відрізняється щільністю та стисливістю. Крім

того, в першому випадку відбувається ще й осциляції, у другому – пульсації неоднорідності. Максимальне розсіювання енергії, в даному випадку, виникає при сумірності довжини звукової хвилі з розмірами неоднорідності. Дані види дисипації пружної енергії, як правило, не залежать від температури. Поглинання енергії звукової хвилі відбувається за рахунок в'язкості і теплопровідності середовища внаслідок внутрішнього тертя між шарами середовища, що рухаються з різними швидкостями. Отже, коефіцієнт поглинання звукової хвилі являє собою міру внутрішнього тертя середовища. У в'язко-пружному ізотропному середовищі, якому властива теплопровідність, коефіцієнт поглинання звуку ($\alpha_{s, L}$) визначається наступними виразами [33] для зсувних (S) і поздовжніх (L) звукових хвиль:

$$\alpha_s = \frac{\omega^2}{2\rho V_s^3} \eta, \quad (1.1)$$

$$\alpha_L = \frac{\omega^2}{2\rho V_L^3} \left[\left(\frac{4}{3} \eta + \xi \right) + \frac{\lambda T \alpha^2 \rho^2 V_L^2}{C_p^2} \left(1 - \frac{4V_s^2}{3V_L^2} \right)^2 \right] \quad (1.2)$$

де ω – кругова частота; ρ – щільність; V – швидкість звуку; η , ξ – зсувна і об'ємна в'язкість; λ – теплопровідність; T – температура, α – коефіцієнт теплового розширення; C_p – теплоємність при постійному тиску. Ці вирази також приблизно визначають і поглинання звуку в анізотропних монокристалах. Поглинання звуку, обумовлене незворотнім процесом теплопровідності, має місце тільки в разі поздовжніх звукових хвиль, при поширенні яких в середовищі виникають області стиснення і розтягування, які мають різні температури. У мегагерцовій області частот такі термопружні втрати дають вагомий внесок у поглинання ультразвуку.

Зовсім відмінний від розглянутого вище механізму поглинання звуку процес, який викликає поглинання енергії звукової хвилі навіть без наявності вище згаданого температурного градієнту, був запропонований Ахієзером [34]. Він показав, що звукова хвиля, поширюючись в кристалі, порушує рівноважний

розподіл фононів. Таким чином, фонони, які відповідають тепловим коливанням решітки, вже не підкоряються рівноважного розподілу Планка. До того ж спровокована звуковою хвилею деформація звукового поля, завдяки наявності ангармонізму міжатомної взаємодії, викликає зміну швидкості фононів. Ця зміна буде відмінною для різних фононних гілок. Отже, при поширенні звуку в кристалі між фононними гілками матиме місце періодичний градієнт температури. Протягом деякого часу між фононними гілками відбуватиметься теплообмін, який приводить до збільшення ентропії, отже, до поглинання енергії звуку. Припускаючи, що фононні групи мають однакову питому теплоємність, вираз для коефіцієнта поглинання звуку (в dB/см) матиме вигляд:

$$\alpha = 4,34 \frac{CT\gamma^2}{\rho V^3} \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.3)$$

де C – питома теплоємність; γ – параметр Грюнайзена; τ – час релаксації, необхідний для обміну енергією між фононними гілками. Час релаксації зазвичай оцінюється виходячи з даних теплопровідності. Слід зазначити, що рівняння (1.3) справедливо за умови $\omega\tau < 1$.

Помітний внесок у поглинання ультразвуку також можуть давати термоактивовані процеси структурної релаксації. Коефіцієнт поглинання, обумовлений такими процесами, можна описати в рамках феноменологічної моделі Дебая:

$$\alpha = \frac{\Delta}{2V_L^3} \int \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} f(\tau) d\tau \quad (1.4)$$

де $f(\tau)$ – функція розподілу часу релаксації; Δ – параметр, що описує взаємодію пружного поля з релаксаційними модами. Втрати, спричинені релаксаційними процесами, проявляються на температурній залежності коефіцієнта поглинання

у вигляді піків внутрішнього тертя, характерною особливістю яких є зміщення температури локалізації зі зміною частоти звуку. У мегагерцовому діапазоні частот такі втрати механічної енергії часто викликані релаксацією Бордоні – виникненням (в результаті термічних флуктуацій) пари перегинів протилежного знаку на сегменті дислокації, обмеженої домішками (рис. 1.1) [35,36]. Частота спроб виникнення перегинів дорівнює частоті коливань відрізка дислокації в потенційній ямі Пайерлса. При цьому максимальний

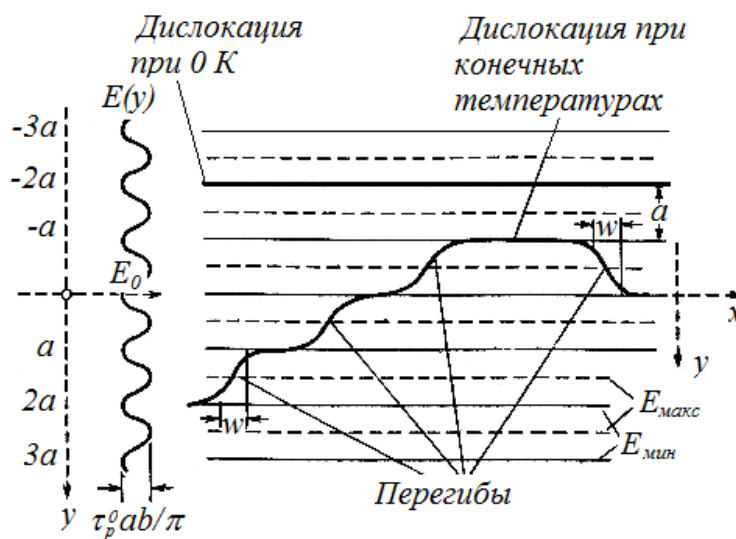


Рис. 1.1. Схематичне зображення поверхні потенційної енергії (E) лінії дислокації, обумовленої напругою Пайерлса-Набарро (τ_p^0) [35,36]. Масштаб не дотримується.

внесок у внутрішнє тертя буде за умови, коли частота виникнення перегинів буде збігатися з частотою прикладених ультразвукових напружень. Наближено енергію активації E_a релаксації Бордоні можна визначити, використовуючи рівняння по типу Арреніуса:

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.5)$$

де f – частота виникнення перегинів; $f_0 \approx \frac{1}{2\pi a} \sqrt{\frac{2\sigma_p^0}{\rho}}$ – частота спроб

виникнення перегинів; a – параметр решітки; ρ – щільність; σ_p^0 – напруження Пайерлса при $T=0$ К.

Перегини утворюються на всіх типах дислокацій. Наприклад, релаксаційний спектр внутрішнього тертя ОЦК металів, схематично зображений на рис. 1.2 [37], містить чотири типи піків, три з яких пов'язані з

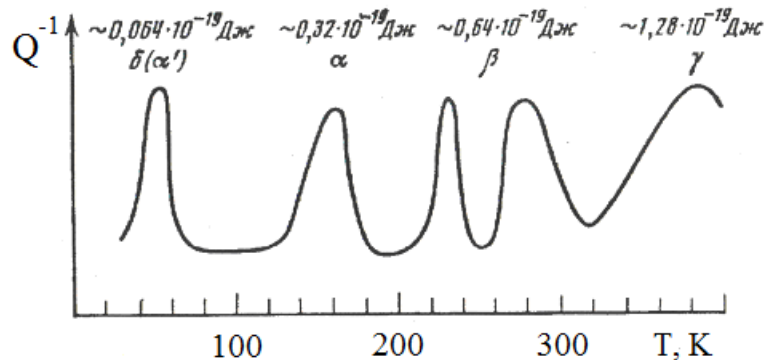


Рис. 1.2. Релаксаційний спектр внутрішнього тертя ОЦК-металів [37].

утворенням подвійних перегинів. В області температур 30-50 К розташований пік δ , обумовлений утворенням подвійних перегинів на негвинтових (71°) дислокаціях. Його енергія активації становить $\sim 0,02-0,04$ еВ. Пік α пов'язаний з утворенням подвійних перегинів на крайових дислокаціях. Він має енергію активації $\sim 0,2$ еВ, і спостерігається в діапазоні температур 100-150 К. Більш високу енергію активації 0,4-0,6 еВ і більш високу температуру локалізації 250-400 К має γ -пік. Він викликаний утворенням подвійних перегинів на гвинтових дислокаціях. У проміжній області температур 100-250 К розташований пік β , обумовлений взаємодією дислокацій різних орієнтацій з точковими дефектами і домішками впровадження. Разом з тим, при досить низьких температурах на релаксаційному спектрі відзначається пік, який відповідає руху подвійних перегинів уздовж лінії гвинтової дислокації. Гвинтові дислокації мають більш високий потенційний бар'єр Пайерлса і більш низьку рухливість, тому релаксаційні піки пов'язані з утворенням подвійних перегинів та взаємодією дислокацій з точковими дефектами розташовані при більш високих

температурах у порівнянні з піками, викликаними негвинтовими дислокаціями.

Помітний внесок у поглинання звуку роблять втрати на тертя при русі дислокацій в межах потенційної ями Пайерлса-Набарро. Сила в'язкого тертя, що діє на рухому дислокацію, виникає внаслідок збудження фононів полем спотворень кристалічної решітки, яке поширюється навколо дислокації. Поряд з цим виникає градієнт температури, що призводить до термопружних втрат механічної енергії, які значно менше втрат викликаних фононними ефектами. У мегагерцовому діапазоні частот цей вид дислокаційного тертя призводить до помітного додаткового вкладу в дисипацію енергії пружної хвилі. У струнній моделі Гранато і Люкке [27,38,39] дислокаційне поглинання звуку представлено виразом:

$$\alpha = N \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) F(\omega) d \Lambda L^2, \quad (1.6)$$

$$\omega_0 = \frac{1}{L} \left(\frac{2G}{\rho(1-\nu)} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.7)$$

$$F(\omega) = \left\{ \left[1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right)^2 \right] + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left(\frac{d}{\omega_0} \right)^2 \right\}^{-1}, \quad (1.8)$$

$$N = \frac{2(1-\nu)}{V\pi^3}, \quad (1.9)$$

$$d = \frac{B}{2\pi\rho b^2} \quad (1.10)$$

де d – величина демпфування; B – коефіцієнт динамічного гальмування; b – вектор Бюргерса; ρ – щільність; ω – кругова частота; Λ – щільність дислокацій; ω_0 – власна частота коливань дислокаційних сегментів; L – довжина дислокаційних сегментів; G – модуль зсуву; ν – коефіцієнт Пуассона, V – швидкість звуку.

Мезон [40] для коефіцієнтів динамічного гальмування крайової (B_K) і гвинтового (B_G) отримав наступні вирази:

$$B_k = \frac{3\eta b^2}{32\pi(1-\nu)^2 R_0^2}, \quad (1.11)$$

$$B_r = \frac{\eta b^2}{8\pi R_0^2} \quad (1.12)$$

де η – коефіцієнт зсувної в'язкості; ν – коефіцієнт Пуассона; R_0 – радіус ядра дислокації; b – вектор Бюргерса.

Таке дислокаційне тертя може привести до резонансних та гістерезисних втрат енергії звукової хвилі і проявлятися на температурній залежності поглинання у вигляді резонансних максимумів та нерегулярностей, викликаних взаємодією дислокаційних сегментів з різними стопорами. Приклад руху дислокацій резонансного та гістерезисного типу, видозмінений домішками двох типів, струнної моделі Гранато і Люкке, проілюстрований на рис. 1.3. Резонансні втрати (рис. 1.3, В) виникають в амплітудно-незалежній області

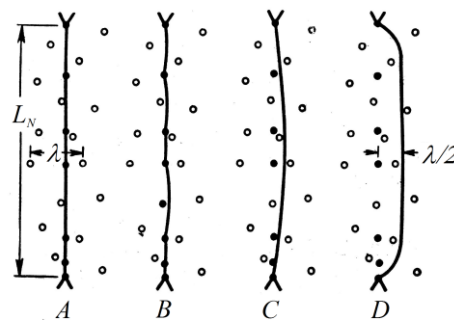


Рис. 1.3. Модель Гранато і Люкке, видозмінена обмежуючим впливом домішок, розташованих поблизу дислокації [41].

внутрішнього тертя, коли власна частота коливань дислокаційних сегментів, обмежених полем напружень домішкових атомів, збігається з частотою ультразвукових коливань. Ділянка дислокації при цьому вигинається у полі зсувних деформацій ультразвукової хвилі подібно струні. Гістерезисні втрати (рис. 1.3, С, D) виникають в умовах звукових напружень, достатніх для відриву дислокацій від домішкових атомів (заміщення) з подальшим закріпленням домішками впровадження. При цьому ці напруження не перевищують напружень Пайерлса-Набарро, які необхідні для переміщення ділянки

дислокації на одну міжатомну відстань. Слід також зазначити, що більш наочно резонансні втрати механічної енергії можна спостерігати на частотній залежності поглинання ультразвуку, а гістерезисні – на амплітудній.

Таким чином, в мегагерцовому діапазоні частот поглинання звуку, головним чином, відбувається за рахунок термопружного, «ахієзеровського» та дислокаційного механізмів втрат енергії. При цьому дислокаційний і «ахієзеровський» механізми реалізуються відповідно при наявності в твердому тілі достатньої щільності дислокацій і густозаселених фононних мод.

1.1.2. Швидкість звуку

Поширення звуку в фізичному середовищі можна розглядати як послідовне збудження коливань частинок середовища щодо вихідного положення рівноваги. При адіабатичних деформаціях це не що інше, як поширення пружних коливань в середовищі. Для плоских хвиль рівняння руху ізотропного пружного середовища має вигляд [42]:

$$\frac{\partial^2 u_l}{\partial t^2} - V_l^2 \Delta u_l = 0, \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial^2 u_t}{\partial t^2} - V_t^2 \Delta u_t = 0 \quad (1.14)$$

де u_l – зміщення частинок середовища в умовах об'ємних стиснень і розширень; u_t – зміщення частинок не пов'язане зі зміною об'єму середовища; V_l і V_t – швидкості поширення, відповідні поздовжніх та зсувних хвиль, значення яких можна отримати як через модуль Юнга (E) та коефіцієнт Пуассона (ν), так і через об'ємний модуль всебічного стиснення (B) та модуль зсуву (G):

$$V_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad (1.15)$$

$$V_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}}, \quad (1.16)$$

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}, \quad (1.17)$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (1.18)$$

При цьому завжди виконується нерівність $V_l > V_t \sqrt{\frac{3}{4}}$.

Як бачимо, швидкість поширення звуку в ізотропному середовищі визначається величинами, котрі характеризують щільність та пружність середовища.

В рамках моделі Гранато і Люкке [36] рівняння, що визначає величину швидкості поширення пружної хвилі, може залежити від частоти:

$$V(\omega) = V_0 \left[1 - \frac{\Lambda \Delta_0 \pi C}{2A} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \right], \quad (1.19)$$

$$V_0 = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (1.20)$$

$$\Delta_0 = \frac{8Gb^2}{\pi^3 C}, \quad (1.21)$$

$$A = \pi \varphi b^2, \quad (1.22)$$

$$C = \frac{2Gb^2}{\pi(1-\nu)}, \quad (1.23)$$

$$d = \frac{B}{A} \quad (1.24)$$

де V_0 – швидкість поширення звуку за відсутністю дислокаційного впливу; Λ – щільність дислокацій, b – вектор Бюргерса, ω_0 – власна частота коливань дислокаційних сегментів, d – величина демпфування, B – коефіцієнт динамічного гальмування. Отже, дефектність структури також впливає на

величину швидкості поширення пружної хвилі в середовищі. На відміну від швидкості поширення пружних хвиль в ізотропних середовищах, в анізотропних кристалах існують лише окремі напрямки, уздовж яких поширюються поздовжні і зсувні пружні хвилі, тобто напрям зміщення частинок середовища збігається з напрямком поширення пружної хвилі. Величина анізотропії швидкості поширення пружних хвиль в анізотропних кристалах визначається ступенем анізотропії їх пружних властивостей.

Таким чином, швидкість поширення пружних хвиль у твердому тілі визначається, головним чином, щільністю та пружністю середовища.

1.2. Основні закономірності теорії пружності

Пружністю, як відомо, називають властивість твердого тіла повертатися до свого первісного стану після зняття зовнішніх впливів. Пружні властивості матеріалів, звісно, характеризуються силовими параметрами міжатомної взаємодії і визначаються першою похідною сил і другою похідною потенційної енергії міжатомної взаємодії від міжатомної відстані. З ростом температури, завдяки збільшенню кінетичної енергії атомних коливань, відстань між атомами (внаслідок асиметрії потенційної енергії) збільшується. Отже, слабшають сили, які діють між атомами в кристалічній решітці, викликаючи тим самим зниження величин пружних характеристик. Зв'язок адіабатичного об'ємного модуля всебічного стиснення (B) з температурним коефіцієнтом об'ємного розширення (α_V) визначений трансформованим рівнянням Грюнайзена [43]:

$$\alpha_V = \frac{\gamma C_p \rho}{3B}, \quad (1.25)$$

де γ – параметр Грюнайзена; C_p – теплоємність при постійному тиску; ρ – щільність. Параметр Грюнайзена характеризує міру ангармонізму коливань решітки і нелінійності сил, які діють між атомами в кристалічній решітці. Він

визначається виразом:

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta_D}{d \ln V} \quad (1.26)$$

де θ_D – характеристична температура Дебая; V – об'єм. Об'ємний модуль всебічного стиснення визначає опір об'ємним змінам матеріалів і визначається виразом:

$$B = -\frac{PV}{\Delta V} \quad (1.27)$$

де P – тиск, V – об'єм. Іноді в рівнянні (1.27) замість об'ємного модуля всебічного стиску можна зустріти пружну стисливість (β) – величину, обернено пропорційну B .

Лінійно-пружні тіла характеризуються тим, що напруження в них пропорційні деформаціям. Відповідно до узагальненого закону Гука, якщо деформації малі, то компоненти деформації є лінійними функціями компонент напружень. З іншого боку, компоненти напружень також є лінійними функціями компонент деформації. Для ізотропного твердого тіла коефіцієнтом пропорційності між напруженням (σ) і деформацією (ε) (одноосьовим розтягуванням і зрушенням) є, відповідно, модуль поздовжнього розтягування (модуль Юнга (E)) і модуль зсуву (G): $\sigma = E\varepsilon$, $\sigma = G\varepsilon$ [49]. Перший характеризує опір деформації розтягуванням, другий – опір зсувній деформації. В обох випадках деформація не викликає зміна об'єму твердого тіла.

Зазвичай, коли матеріали стискаються в одному напрямку, вони будуть розширюватися в двох інших взаємно перпендикулярних напрямках. Величина, що характеризує відношення поперечного стиснення до поздовжнього розтягування, називається коефіцієнтом Пуассона, а саме явище – ефектом Пуассона. Коефіцієнт Пуассона можна на якісному рівні вважати мірою

пластичності матеріалів. Прийнято вважати, що метали, які мають коефіцієнт Пуассона 0,32 і вище мають високу пластичність.

Для анізотропних кристалів узагальнений закон Гука записується в тензорному вигляді [45]. Це означає, що тензор напружень (σ_i) лінійно залежить від тензора деформацій (ε_j), і ця лінійна залежність визначається тензором пружності c_{ij} . Для кристалів, які, зокрема, мають гексагональну структуру, тензор пружності визначається п'ятьма незалежними коефіцієнтами пружності. Відповідна матриця пружних коефіцієнтів [46] приймає вигляд (з урахуванням правила заміни індексів):

$$\|c_{ij}\| = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{vmatrix}$$

Пружні властивості гексагонального кристалу більш зрозумілі, якщо розглянути геометричну модель виникнення пружної деформації внаслідок прикладених навантажень [47,48]. Для гексагональних кристалів існує три незалежні напрямки їх деформування зі збереженням об'єму кристалів:

1) $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ являє собою жорсткість до зрушення в площині (110) і напрямку $[1\bar{1}0]$. Така напруга призводить до деформації рівностороннього базису гексагональної комірки, при якій її площа залишається незмінною, в той час як кути між векторами базису в комірці змінюються. Деформація уздовж осі c при цьому відсутня.

2) c_{44} являє собою жорсткість до зсуву в площині (010) і напрямку $[001]$. Ця напруга викликає зсув базисної площини, при якому базисна площина не змінюється. Вісь c при цьому нахилиється по відношенню до базисної площини.

3) $\frac{1}{6}(c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})$ викликає стиснення (розтягування) уздовж осі c і одночасно розширює (стискає) базисну площину. Об'єм і симетрія кристалу при такій деформації зберігається, при цьому осьове відношення c/a змінюється.

У гексагональних кристалах існує тільки один варіант напружень, які призводять до однорідного розтягування об'єму: $\frac{1}{9}(2c_{11} + c_{33} + 2c_{12} + 4c_{13})$. Таке напруження викликає однорідне розтягування або стиснення вздовж усіх векторів, при якому зберігається осьове відношення c/a . Також при цьому зберігається рівнобічна шестигранна форма базисної площини. Така деформація не включає ніяких зсувів.

$c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ (впливає з умови симетрії кристалів з гексагональною щільно упакованою (ГЩУ) решіткою) являє собою жорсткість до зрушення в площині (100) і напрямку $[010]$, в той час як $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ є жорсткість до зрушення в площині (110) і напрямку $[1\bar{1}0]$. Таким чином, для всіх площин з віссю зони $[001]$ стала пружного зсуву не залежить від конкретного напрямку зсуву. Це означає, що пружні сталі тензора пружності інваріантні по відношенню до осі c . Отже, в базисній площині ГЩУ кристал є пружно ізотропним.

За умови, коли деформації лінійно залежить від напруг, деформації можна виразити як функцію напруг: $\varepsilon_i = s_{ij}\sigma_j$. Коефіцієнт пропорційності s_{ij} називається тензором коефіцієнтів пружної піддатливості. Як і тензор сталих пружності, тензор s_{ij} визначається п'ятьма незалежними компонентами, в даному випадку, пружної піддатливості. Його внутрішня симетрія така ж, як і у тензора c_{ij} . Коефіцієнти пружної піддатливості s_{ij} можна виразити через сталі пружності c_{ij} , застосувавши рівняння [49]:

$$s_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} \Delta c_{ij}}{\Delta^c} \quad (1.28)$$

де $(-1)^{i+j} \Delta c_{ij}$ – алгебраїчне доповнення величини c_{ij} в детермінанті Δ^c , Δc_{ij} – мінор, який отриманий викреслюванням i рядки та j стовпця, Δ^c – детермінант $\|c_{ij}\|$.

За даними сталих пружності можна наближено визначити величину сил, які діють між найближчими атомами в кристалічній решітці. У гексагональних щільно упакованих кристалах відношення між сталими пружності c_{ij} і атомними силовими константами α , β , γ визначаються рівняннями [26]:

$$c_{11} = \frac{1}{2\sqrt{3}c} \left[9\alpha + 3\beta \cos^2 \psi + 12\gamma \cos^2 \theta - \frac{(2\gamma \cos^2 \theta - \beta \cos^2 \psi)^2}{\gamma \cos^2 \theta + \beta \cos^2 \psi} \right] + \sigma, \quad (1.29)$$

$$c_{12} = \frac{1}{2\sqrt{3}c} \left[3\alpha + \beta \cos^2 \psi + 4\gamma \cos^2 \theta + \frac{(2\gamma \cos^2 \theta - \beta \cos^2 \psi)^2}{\gamma \cos^2 \theta + \beta \cos^2 \psi} \right] + \sigma, \quad (1.30)$$

$$c_{33} = \frac{\sqrt{3}c}{a^2} [\beta \cos^2 \psi + \gamma \sin^2 \theta] + \sigma, \quad (1.31)$$

$$c_{44} = \frac{\sqrt{3}c}{2a^2} [\beta \cos^2 \psi + 3\gamma \cos^2 \theta] \quad (1.32)$$

де a , c – параметри решітки; α , β , γ – сили, які діють між сусідніми атомами та атомами, що є найближчими до сусідніх атомів і мають довжину міжатомного зв'язку a , $[(c^2/4 + (a^2/3))]^{1/2}$ і $[(c^2/4 + (4a^2/3))]^{1/2}$, відповідно; $\cos^2 \psi = a^2/(a^2 + 3c^2/4)$, $\cos^2 \theta = a^2/(a^2 + 3c^2/16)$, $\sigma = c_{13} - c_{44}$; σ – додаткова величина, яка визначає об'ємний модуль електронного газу. Маючи в розпорядженні інформацію про пружні характеристики твердого тіла, можна також розглядати питання, пов'язані з міцністю, пластичністю, твердістю, теплоємність твердих тіл [47]. З експериментальних значень швидкості розповсюдження звуку (або визначених сталих пружності) та щільності можна досить точно визначити характеристичну температуру Дебая.

Таким чином, можна зробити висновки, що відомості про пружні властивості унікальні тому, що вони дають відповіді на багато питань,

пов'язаних з фізико-механічними властивостями твердих тіл.

1.3. Структура, акустичні і пружні властивості гафнію і цирконію

Гафній і цирконій відносяться до IVB підгрупи періодичної системи Менделєєва. Вони існують в двох поліморфних модифікаціях. При високих температурах (β -модифікація) ці метали мають кубічну структуру. При низьких (α -модифікація) вони мають гексагональну щільно упаковану кристалічну структуру (рис. 1.4, *a*) з осьовим співвідношенням $c/a=1,581$ для Hf і $c/a=1,593$ для Zr, що є нижче, ніж в ідеальній ГЦУ-решітці ($c/a=1,633$). Шість атомів «В» (рис. 1.4, *б*) першої координаційної сфери даних металів розташовані на

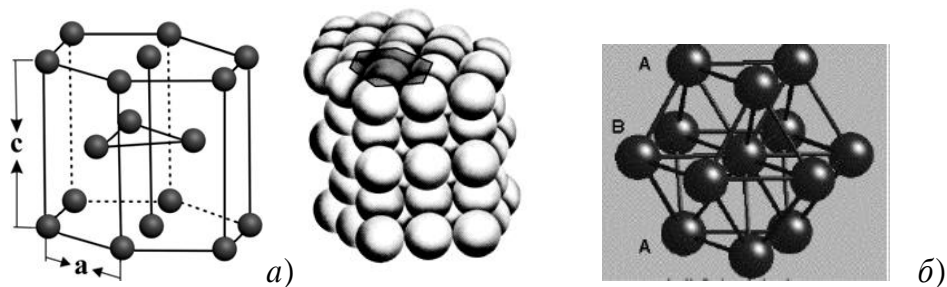


Рис. 1.4. ГЦУ-решітка (*a*), атоми першої координаційної сфери (*б*) [50].

відстані $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$, інші шість атомів «А» знаходяться на відстані $\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$, яка є найближчою до сусідів. Щільність атомів на базисних площинах (0001) становить $\frac{2}{a^2\sqrt{3}}$, призматичні площині $\{10\bar{1}0\}$ мають щільність $\frac{2}{ac}$, а на пірамідальних площинах $\{10\bar{1}1\}$ вона дорівнює $\frac{4}{a\sqrt{3a^2 + 4c^2}}$ [50]. Найбільш щільно упакованими площинами в гафнію та цирконії є призматичні площини, наступними в порядку зменшення йдуть базисні, потім пірамідальні. Співвідношення щільності упаковки атомів на цих площинах, нормоване на щільність атомів базисної площини (0001), відображено в таблиці 1.1.

Пластична деформація Hf і Zr відбувається як шляхом ковзання, так і двійникування. Первинною системою ковзання в цих металах є призматична

Таблиця 1.1.

Співвідношення щільності упаковки атомів на площинах ГЦУ Hf та Zr.

| Щільність упаковки атомів, нормована на $\rho_{(0001)}$ | | | |
|---|---------|------------------|------------------|
| Площини | (0001) | $\{10\bar{1}0\}$ | $\{10\bar{1}1\}$ |
| Zr (відповідно [50]) | 1,00000 | 1,08726 | 0,95550 |
| Hf (наші результати) | 1,00000 | 1,09519 | 0,96059 |

система $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$, вторинною – базисна $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$. До інших систем ковзання відносяться пірамідальні системи ковзання $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ та $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ для Hf і пірамідальні системи ковзання $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}0\rangle$, $\{11\bar{2}1\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ та $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ для Zr [50].

Легке ковзання відбувається уздовж напрямків, що лежать в базисній площині, важке – уздовж осі c . Тільки пірамідальне ковзання з вектором Бюргерса $\langle c+a \rangle$ та двійникування роблять внесок в деформацію в напрямку осі c . Основні системи двійникування для ГЦУ-металів приведені в роботі [50,51]. Слід зазначити, що при кімнатній температурі тільки призматичне ковзання і двійникування діє при деформації даних матеріалів.

Таким чином, наявність такої атомної структури, сумісно з електронною конфігурацією атомів, визначає сприятливий комплекс фізико-механічних і хімічних властивостей даних металів. Ця обставина дозволяє успішно застосовувати їх в аерокосмічній техніці, атомній та електронній промисловості. Сприятливі властивості цих металів дозволяють використовувати їх не тільки у вигляді компонентів сплавів та сполук, але і у якості конструкційних матеріалів через їх високу міцність, пружність, щільність та стійкість до радіаційного і механічного зносу. Гафній в атомній промисловості застосовується для виготовлення елементів систем управління і захисту ядерних реакторів, а також боксів для зберігання радіоактивних матеріалів, оскільки ефективність гафнію і його ізотопів, як поглиначів теплових нейтронів, проявляється у високому значенні перетину поглинання,

яке досягає величини на рівні 105 барн. На відміну від гафнію, цирконій, навпаки, «прозорий» для теплових нейтронів. Це дозволяє використовувати його для виготовлення конструкцій тепловиділяючих елементів.

Наразі можливість отримання більш чистих матеріалів спонукало і дослідженню їх властивостей під впливом різних зовнішніх факторів: температури, тиску, опромінення і т.п. Тому чистий гафній і цирконій інтенсивно досліджується різними методами, як на стадії отримання, так і після різних технологічних обробок. Проте, до теперішнього часу ряд властивостей цих чистих матеріалів вивчено недостатньо. Зокрема, це відноситься до теплового розширення, структурних, акустичних та пружних властивостей, які несуть цінну інформацію про їх фізико-механічні та експлуатаційні характеристики. Такі дослідження не тільки підсилюють фундаментальні уявлення в галузі фізики конденсованого стану та фізичного матеріалознавства, а й мають прикладне значення, з огляду на потребу в матеріалах з високим рівнем експлуатаційних властивостей.

В останні роки зріс інтерес до отримання чистого гафнію і цирконію в монокристалічному стані. Дослідження чистих металів в монокристалічному стані дає можливість більш коректно оцінити різні фізико-механічні властивості, які пов'язані з природою металу, виключивши вплив домішок та границь зерна. Аналіз літературних джерел показав на те, що відомості щодо низькотемпературних акустичних та пружних властивостей в чистому (враховуючи труднощі очищення гафнію від домішки цирконію, то – високочистому) монокристалічному Hf відсутні на відміну від полікристалічного, де дослідження проведені в герцовому і кілогерцовому діапазонах.

В інформаційному полі є єдині відомості [52] (рис. 1.5-1.7) щодо низькотемпературних пружних властивостей монокристалічного Hf, що містить 4,1 % домішки цирконію, а також монокристалів цирконію і титану. Пружні характеристики в цій роботі визначалися згідно експериментальних даних швидкості поширення поздовжніх і зсувних хвиль, які в даній роботі не

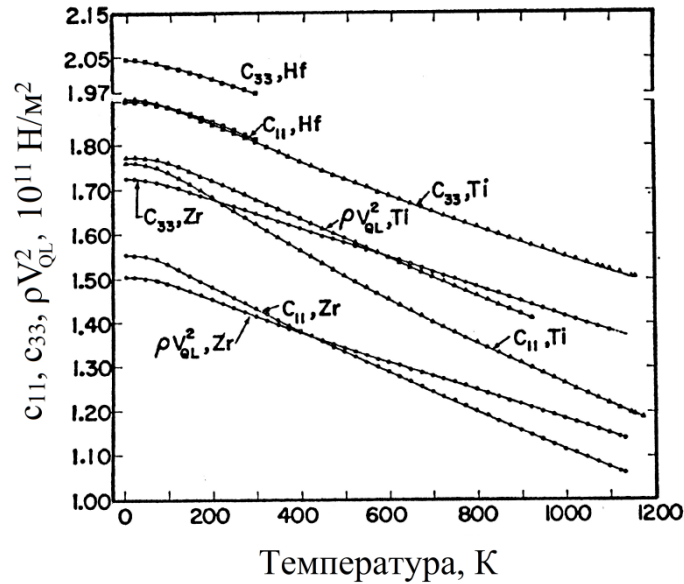


Рис. 1.5. Залежність від температури сталих тензора пружності c_{11} , c_{33} та квазіпродольного модуля ρV_{QL}^2 монокристалів Hf, Zr і Ti [52].

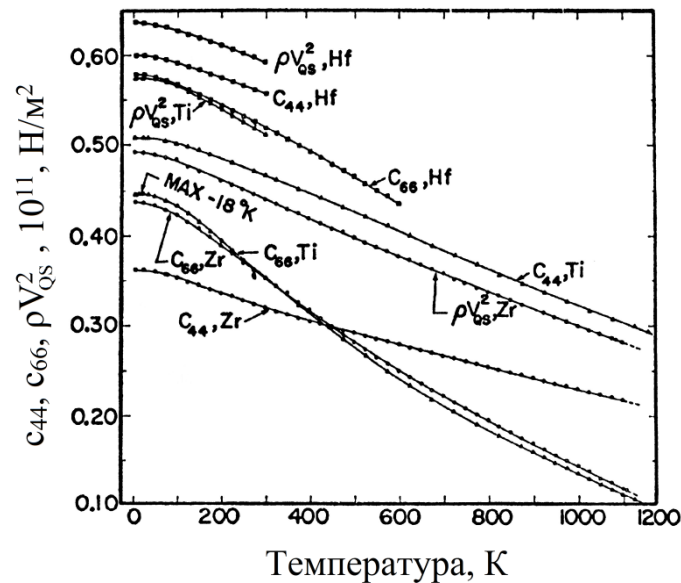


Рис. 1.6. Залежність від температури сталих тензора пружності c_{44} , c_{66} і квазізсувного модуля ρV_{QS}^2 монокристалів Hf, Zr і Ti [52].

наводилися.

Інформація про коефіцієнт поглинання, який, крім дисипації енергії акустичних хвиль, визначає і досконалість монокристалів (враховуючи поляризаційну та проникаючу здатність акустичних хвиль) в літературних джерелах відсутня.

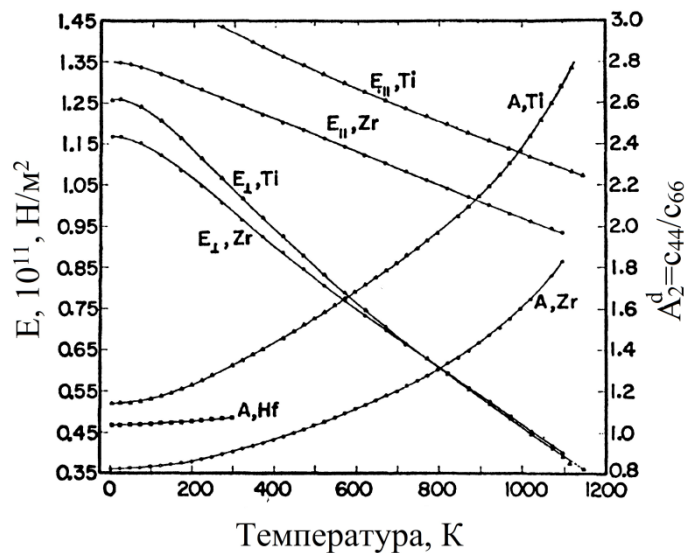


Рис. 1.7. Залежність від температури модуля Юнга в напрямку паралельному (E_{\parallel}) і перпендикулярному (E_{\perp}) відносно осі c , та показника анізотропії до пружного зсуву A_2^d монокристалів Hf, Zr та Ti [52].

Дисипативні властивості деформованого полікристалічного гафнію марки ГЕФ-1 чистотою 99,7 ваг. % основного елемента відзначені в роботі [53]. Тут також представлені дані температурної залежності модуля зсуву. В інтервалі температур 70-950 К методом крутильного маятника при частотах 0,16 і 0,36 Гц в амплітудно-незалежній області внутрішнього тертя досліджувався вплив відпалу на дисипативні і пружні властивості гафнію. У діапазоні температур 160-250 К показана наявність піку внутрішнього тертя і відповідного перегину на залежності від температури модуля зсуву, обумовленого тепловою активацією специфічних дислокаційних сегментів, утримуваних в матеріалі високими напруженнями, що створювалися текстурою деформації гафнію, при наявності вакансій і домішкових атомів. Величина активаційних параметрів дала підставу авторам стверджувати, що природа піку має той же механізм, що і пік Бордоні в ГЦК- і ГЦУ-металах.

Що стосується полікристалічного цирконію, то відомо кілька робіт присвячених дослідженню впливу деформації на акустичні властивості в цирконії. В роботі [54] при частотах кілогерцовому діапазону вивчені низькотемпературні акустичні властивості в крупнозернистому,

ультрадрібнозернистому і нанокристалічному цирконію, отриманому методом інтенсивної пластичної деформації «осаду-видавлювання». На температурному спектрі внутрішнього тертя досліджуваного матеріалу виявлені піки, пов'язані з термоактивованими релаксаційними процесами типу Бордоні і Хазігуті, при цьому модуль Юнга у фрагментованому цирконію, як і очікувалося, виявився нижче, ніж у недеформованому крупнозернистому полікристалі. В роботі [55] при частоті 0,6 Гц в нанокристалічному Zr, з розмір зерен ~ 100 нм, отриманому інтенсивною пластичною деформацією (прокаткою), спостерігалась аналогічна картина. При цьому пік мав місце і після відпалу (1 година) при температурі 573 К.

Таким чином, виходячи з аналізу літературних джерел, можна зробити висновок, що подальше дослідження акустичних та пружних властивостей чистого гафнію і цирконію є актуальними, оскільки дають можливість доповнити існуючі і заповнити відсутні відомості досліджуваних властивостей даних матеріалів.

1.4. Структура, акустичні та пружні властивості об'ємного металевих скла на основі цирконію

Багатокомпонентне об'ємне металеве скло являє собою некристалічний (аморфний) евтектоїдний металевий сплав, у якому відсутній дальній порядок атомного впорядкування. За своєю природою воно уособлює собою нерівноважний стан метастабільної аморфної фази. ОМС формується при дуже низьких (в межах $(1-10^2)$ К/сек) швидкостях охолодження, що відрізняє його від традиційних аморфних сплавів, які створюються при високих (10^5-10^6 К/сек) швидкостях з метою уникнення можливого утворення кристалічних фаз. Зниження на два-три порядки швидкості охолодження (в порівнянні з відомими аморфними сплавами) може призводити до формування особливої структури ближнього порядку, зміни кінетики процесів структурної релаксації і ряду інших важливих фізичних властивостей ОМС. Для опису структури ОМС було

здіяно безліч моделей [56], в яких робилися зусилля врахувати реальну структуру аморфних матеріалів. Найбільш ранньою серед них є мікрокристалічна модель. Відповідно до цієї моделі структура аморфного матеріалу уявляє собою сукупність випадковим чином орієнтованих кристалітів розміром не більше 1-1,5 нм. Останнім часом широкого поширення для трактування експериментальних результатів отримала полікластерна модель. Детально ця структурна модель об'ємного металевого скла представлена Бакаєм О.С. в науковій праці [57]. Полікластерна структура ОМС (рис. 1.8)

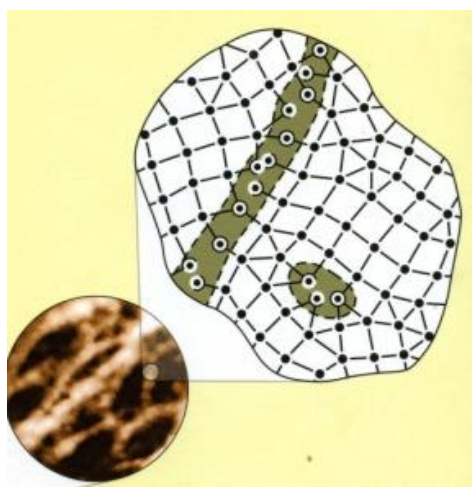


Рис. 1.8. Полікластерна модель об'ємного металевого скла [57]

являє собою сукупність «локально-регулярних кластерів» розділених між собою двовимірними межами. Кожен такий кластер характеризується наявністю одного або декількох типів локального порядку, який може бути як кристалографічним, так і не кристалографічним. Розмір кластера оцінюється величиною ~ 10 нм. Товщина границі передбачається в один моношар. Атоми кластерів розташовані в регулярних вузлах, граничні атоми розташовуються як в збіжних, так і незбіжних вузлах. Збіжний вузол в умовах пружної деформації може стати регулярним. Це означає, що збіжні граничні атоми мають дволямні (і більше) потенціали, отже, утворюють багаторівневі системи міжатомної взаємодії. Характерною особливістю такої полікластерної моделі є наявність границь всередині кластера.

Більш досконала модель полікластерної структури ОМС була

запропонована Міракллом [58-60]. Ця модель передбачає наявність середнього порядку (до ~ 1 нм) ГЦУ (рис. 1.9, а) і ГЦК (рис. 1.9, б) атомного впорядкування. «Аморфна решітка» такої структури являє собою взаємно

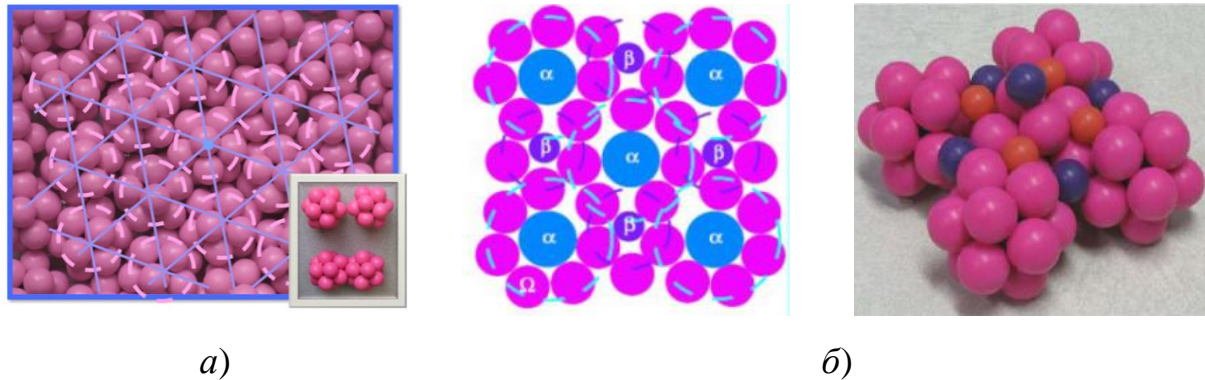


Рис. 1.9. Ефективна кластерна упаковка багатокомпонентного об'ємного металевих скла [58,60].

проникаючи кластери, топологічне і композиційне впорядкування яких передбачає найбільш ефективну атомну упаковку, виходячи з величини атомних радіусів елементів, які є складовими ОМС. Залежно від співвідношення атомних радіусів ($R=r_i/r_j$) щільноупаковані кластери бінарного металевих скла, наприклад, мають координаційне число атомів від 3 до 20. У двовимірній моделі вираз, який визначає таким чином кількість атомів r_j першої координаційної сфери атома r_i , має вигляд [61]:

$$N^T = \frac{\pi}{\arcsin[1/(1+R)]} \quad (1.33)$$

де R – співвідношення атомних радіусів i -го та j -го атомів.

Ефективність упаковки такого бінарного кластера відображена на рис. 1.10. В роботі [61] так само розглянута ефективність упаковки бінарного кластера виходячи з тривимірної моделі.

Слід також зазначити, що на відміну від звичайних аморфних матеріалів, ОМС характеризуються наявністю фазового переходу від переохолодженої рідини в склоподібний стан з проявом характерної температури переходу T_g як

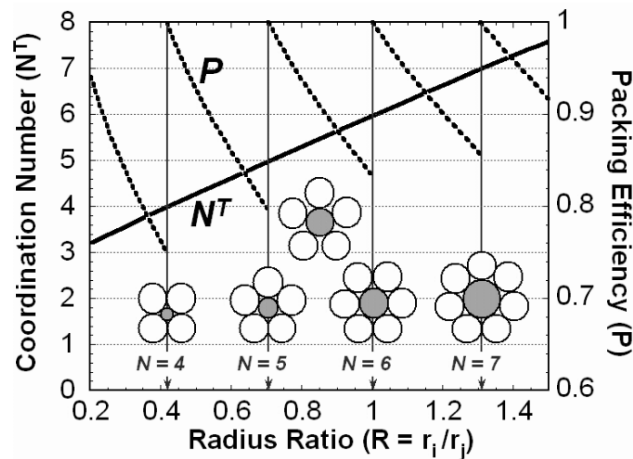


Рис. 1.10. Залежність координаційного числа та ефективності атомної упаковки бінарного кластера від співвідношення атомних радіусів [61].

при охолодженні, так і нагріванні. Тому з наукової позиції об'ємне металеве скло визначають як сплав, який має склоутворююче фазове перетворення. В результаті такого перетворення матеріал набуває характерну структуру, яка володіє сприятливим комплексом фізико-механічних і хімічних властивостей. При переході через температуру T_g термодинамічні і фізичні властивості ОМС зазнають суттєві стрибкоподібні зміни. Однак, незважаючи на це, широке застосування ОМС наштовхуються на технічні труднощі внаслідок гранично низької пластичності при деформації розтягуванням (стисненням).

Для вирішення цієї проблеми були витрачені значні зусилля у вивченні високоміцних сплавів ОМС, та поки тільки знайдена універсальна кореляція між відношенням об'ємного (B) модуля всебічного стиснення та зсувного (G) модуля B/G (або аналогічно коефіцієнт Пуассона (ν)) і енергією руйнування аморфного сплаву [62,63]. Металеве скло з високою величиною B/G має більш високу «тріщиностійкість», іншими словами підвищену пластичність (поблизу T_g ОМС надпластичні). З іншого боку проявляється подібний прямий зв'язок B/G з кінетичною крихкістю переохолодженої рідини m , яка визначається як енергія активації її зсувної в'язкості при температурі перетворення T_g [64,65]. Залежність $m(B/G)$ використовується для оцінки склоутворюючої здатності (GFA) сплаву. Рідина з низьким значенням m має підвищену GFA. Нарешті, слід зазначити і взаємозв'язок модуля Юнга (E) з температурою T_g на прикладі

сплавів на основі цирконію. Величина E зростає з підвищенням T_g [66,67]. Таким чином, сукупність механічних параметрів B , G , E і ν грає ключову роль в конструюванні нових ОМС з високими GFA і властивостями міцності.

Останнім часом знайдено технологічний прийом підвищення механічних і фізичних властивостей ОМС шляхом додаткового мікролегування аморфної матриці рідкісноземельним елементом, у тому числі ітрієм, в межах концентрації 0,05-2,0 ат. % [68-72]. Позитивний ефект досягається в підвищенні склоутворюючої здатності переохолодженого розплаву внаслідок видалення кисневої домішки з утворенням нешкідливих оксидів Y_2O_3 та стримування зародження кристалічних фаз. Особливо результативно застосовується ітрієвий в перспективних комерційних ОМС на основі цирконію, присутність кисню в яких призводить до підвищеної крихкості сплаву. Поряд з цим окис цирконію сприяє утворенню інтерметалевих кристалічних фаз. В цьому закладена основна причина високої чутливості ОМС на основі цирконію до вмісту кисневої домішки.

Всі ці зусилля дозволили отримати величезну кількість багатокомпонентних аморфних сплавів на основі різних металів: Co, Fe, Ni, Cu, Zr, Mg, РЗМ-металів та ін. [73]. Серед цього різноманіття ОМС виділяються сплави на основі цирконію, що викликають незмінний інтерес через чудову склоутворюючу здатність, широку область переохолодженої рідини, високу міцність і прийнятну пружність (модулі Юнга ≤ 100 ГПа). Серед них особливо яскраво виділяються комерційні ОМС серії Vitreloy¹, відкриті у 1993 році Перкер і Джонсоном. Саме сплавам Vitreloy 1 ($Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, Vit 1) і Vitreloy 5 ($Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, Vit 5), а також сплаву, легованому на 1 % ітрієм ($(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$) приділено пильну увагу в даній роботі.

Таким чином, можна з упевненістю зазначити, що об'ємне металеве скло представляє новий перспективний клас мультикомпонентних металевих аморфних сплавів з унікальним комплексом фізико-механічних і хімічних

¹ <https://www.crunchbase.com/organization/liquidmetal-technologies>

властивостей [74,75]. Вони знайшли активне використання в різних областях науки, техніки і промисловості, таких як електроніка, авіабудування, біомедицина і т.п. Наприклад, вражає використання ОМС як осердя силових трансформаторів. Ефективність перетворення електроенергії досягає рівня 99,3 % в порівнянні з 97 % для традиційних кристалічних матеріалів (беручи до уваги мільйони трансформаторів в світовій практиці). Особливо, для практичного застосування, металеве скло звертає на себе увагу завдяки його високій міцності, близької до теоретичної при звичайних температурах, і великій $\sim 2\%$ пружній деформації. Крім того, створення повнорозмірних аморфних зразків (діаметром більше 30 мм) створює умови для розширення експериментальних досліджень природи аморфного стану. Зокрема, прецизійні дослідження температурної залежності акустичних та пружних властивостей дають додаткову інформацію щодо силових параметрів міжатомної взаємодії і, відповідно, про об'ємну конфігурацію ближнього порядку, про динамічні властивості ОМС. Постійний розвиток технологій отримання ОМС, з метою широкого конструкційного використання, робить актуальним систематичні дослідження таких матеріалів для отримання корисної інформації про їх фізико-механічні властивості.

Проте, не дивлячись на пильну увагу дослідників до вивчення властивостей ОМС, в літературних джерелах існують поодинокі дані, що стосуються вивчення низькотемпературних акустичних і пружних властивостей цих матеріалів. Серед них слід відзначити результати досліджень пружних модулів ОМС на основі цирконію, відмічені в роботі [76] (рис. 1.11-1.12), де також представлені дані і для Vit 5. Як видно з рисунка, вище 90 К пружні модулі представлені з великим температурним кроком (~ 25 К), що не дозволяє виявити окремі особливості їх температурної залежності. Аналогічним чином представлені дані температурної залежності коефіцієнту Пуассона і відношення модулів B/G .

Температурні залежності низькочастотного (5-40 Гц) внутрішнього тертя і модуля зсуву в області температур від кімнатної до температури кристалізації в

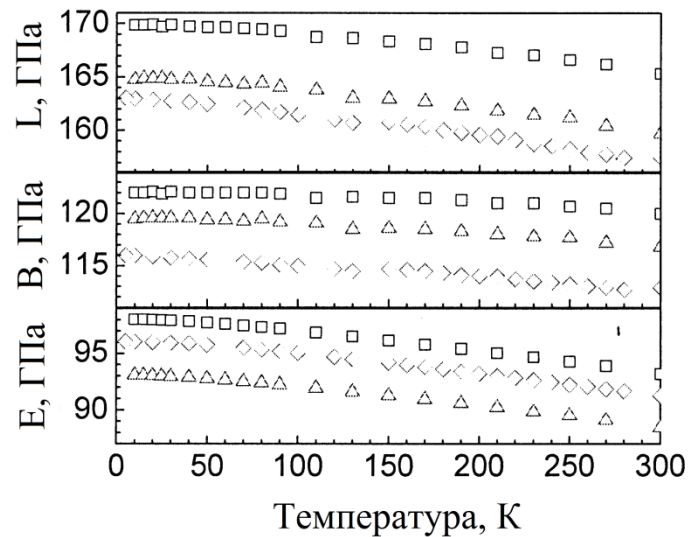


Рис. 1.11. Температурна залежність модуля Юнга E , об'ємного модуля всебічного стиснення B і поздовжнього модуля L для $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ (\square), $Zr_{50}Al_{10}Ni_{10}Cu_{30}$ (\diamond) і $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ (Δ) [76].

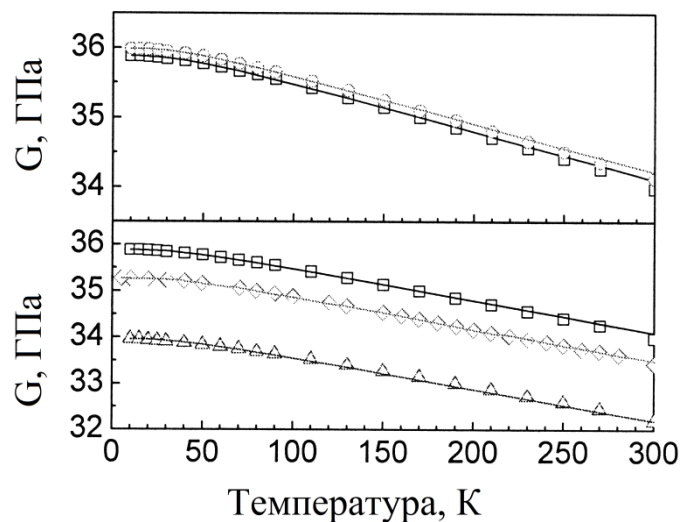


Рис. 1.12. Температурна залежність модуля зсуву для $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ (\square), $Zr_{50}Al_{10}Ni_{10}Cu_{30}$ (\diamond) і $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ (Δ) [76].

Vit 5 досліджувалися в роботі [77,78]. Вивчалися процеси зворотної і незворотної структурної релаксації. Отримані результати обговорювалися в рамках моделі дворівневих енергетичних станів.

У мегагерцовій області частот (4-10 МГц) [79,80] при кімнатній температурі досліджувався вплив стиску на швидкість поширення ультразвукових хвиль Vit 5. Використовуючи отримані експериментальні дані швидкості поширення звуку, були визначені пружні модулі третього порядку.

Залежність швидкостей поширення поздовжніх і зсувних хвиль частотою 5 МГц в ОМС Vit 5 (при кімнатній температурі) як функція температури відпалу (до 700°C) відображена в роботі [81,82]. Показано, що відпал при температурах вище 200°C призводить до зростання величин швидкостей звуку і, відповідно, пружних модулів. Пружні характеристики ОМС Vitreloy 1 (Vit 1) відзначені тільки при кімнатній температурі в роботі [83], де представлені дані швидкості поширення і поглинання поздовжніх і зсувних хвиль частотою 10 МГц як функція тиску. Показане монотонне зростання величини швидкості поширення ультразвукових хвиль зі збільшенням тиску та наявність піку на залежність коефіцієнта поглинання ультразвуку, обумовлене процесами структурної релаксації, яка мала місце в Vit 1 вже при незначному (~0,5 ГПа) тиску. Слід зазначити, що при кімнатній температурі швидкість поширення та пружні характеристики ОМС відзначені в достатку у наукових працях [73,84].

Вивчення акустичних і пружних властивостей сплавів ОМС на основі цирконію, легованих ітрієм гранично обмежена. При цьому дані представлені при температурах від кімнатної і вище. Що стосується досліджуваного нами сплаву $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$, то в літературі відзначені результати дослідження пружних властивостей (при температурах вище кімнатної) тільки матриці $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ [85]. Пружні характеристики матриці визначалися, використовуючи експериментальні дані швидкостей поширення поздовжніх і зсувних хвиль при частотах 350 і 150 кГц, відповідно. В роботі [73,86] наведені дані величин (зміряних при кімнатній температурі) пружних характеристик ряду сплавів, легованих ітрієм. Серед них сплав $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20})_{98}\text{Y}_2$, процентний вміст елементів якого близький до сплаву, досліджуваного нами. Показано, що легування ітрієм незначно впливає на пружні, але істотно видозмінює їх термічні властивості.

На відміну від пружних властивостей ОМС, їх дисипативні властивості вивчені набагато менше. До теперішнього часу немає повної ясності в розумінні основних механізмів поглинання звукових хвиль в аморфних тілах, особливо в області температур, де в кристалічних матеріалах «працює»

квантомеханічний механізм Ахієзера. Тому експериментальні дослідження в цьому напрямку залишаються особливо затребуваними.

Таким чином, вивчення акустичних та пружних властивостей ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ при низьких температурах є актуальним завданням, оскільки дає можливість доповнити існуючі і заповнити відсутні відомості в галузі фізичної акустики і теорії пружності даних матеріалів. Особливу цінність низькотемпературні дані представляють для побудови різних теоретичних уявлень, оскільки найбільш прецизійні вимірювання властиві саме низьким температурам. Інформація ж щодо температурної залежності акустичних та пружних властивостей ОМС украй важлива для побудови динамічної теорії аморфних систем, оскільки дає можливість виявляти різні термоактивовані процеси структурної перебудови.

1.5. Формування, структура, акустичні і пружні властивості високоентропійних сплавів

На відміну від ОМС високоентропійні сплави – це багатоконпонентні кристалічні сплави (тверді розчини), які мають високе значення ентропії змішання елементів ($\Delta S_{\text{mix}} > 13,5 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$). У складі ВЕСів, на відміну від традиційних сплавів, всі елементи є основними, отже, їх атоми мають однакову ймовірність заняття вузлів кристалічної решітки при формуванні твердого розчину. Таким чином, атом кожного елемента можна розглядати як атом розчиненої речовини, який призводить до спотворення кристалічної решітки через різницю атомних радіусів з атомами інших компонентів (рис. 1.13), що робить структуру твердого розчину в ВЕСах відмінною від чистих металів і звичайних сплавів [87]. Для високоентропійних сплавів є характерним сильне спотворення решітки. Це в свою чергу ускладнює дифузійні процеси в широкому інтервалі температур і, тим самим, забезпечує стабільність сплавів (в поєднанні з високою міцністю і досить хорошою пластичністю) при циклічних навантаженнях. Дані властивості дозволяють застосовувати ці матеріали в

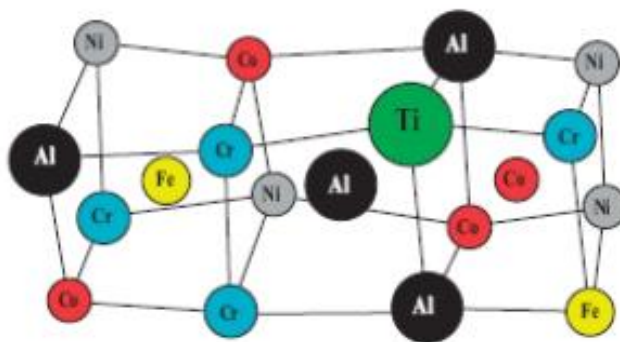


Рис. 1.13. Схематична ілюстрація спотворення кристалічної решітки, викликана відмінністю атомних радіусів елементів, які складають тверді розчини [87].

космічній галузі, кріогенній техніці, у сфері створення ракетних двигунів, в атомній промисловості, медицині і т. п.

Структура високоентропійних сплавів в залежності від складу та способу їх отримання являє собою однофазні тверді розчини, однофазні інтерметаліди (фаза Лавеса, μ -фаза, σ -фаза, фаза Гейслера і ін.); двофазні тверді розчини: два ОЦК-твердих розчину з різними параметрами решітки, ОЦК+ГЦК, твердий розчин та інтерметаліди; поліфазні (інші фази також високоентропійні) тверді розчини та аморфні фази. Отримують дані сплави, як за допомогою ливарних технологій, так і загартуванням розплаву, механічним легуванням, а також шляхом осадження плівок.

В основу формування структури ВЕСів закладений термодинамічний підхід, згідно якого протікання процесів фазових перетворень визначається дією наступних факторів [88]:

1. Енергетичного (ентальпійного) фактору, обумовленого прагненням системи перейти в стан з найменшою енергією ($\Delta H < 0$).
2. Структурного (ентропійного) фактору, обумовленого прагненням системи перейти в стан з максимальним ступенем розупорядкування, тобто підвищити ентропію ($\Delta S > 0$).

Для прогнозування отримання неупорядкованих твердих розчинів заміщення додатково використовуються правила Юм-Розері [89]:

- 1) відмінність між атомними радіусами легованих елементів не повинно перевищувати 15%;
- 2) однакова кристалічна структура;
- 3) однакова валентність;
- 4) близькі значення електронегативності (різниця не повинна перевищувати 0,2-0,4).

Матузіні [90] уточнив правила Юм-Розері, звернувши увагу на електронну концентрацію, яка витікає із розглядів, що певна кристалічна структура спостерігається при характерній кількості електронів, яка припадає на елементарну комірку. Якщо всі положення атомів зайняті, це рівнозначно числу електронів, які припадають на один атом.

Таким чином, варіюючи складом або концентрацією окремих елементів сплаву можна спрогнозувати його структуру. Тим не менш, на даний час все ж немає універсального параметра та/або їх поєднання, які могли б точно прогнозувати утворення тієї чи іншої структури в багатокомпонентних системах сплавів.

Незалежно від фазового складу ВЕСів їх мікроструктура визначається інтенсивністю охолодження розплаву. Так в залежності від швидкості охолодження розплаву для ВЕСу AlCoCrCuFeNi характерна типова двофазна зеренна або дендритна структура з неоднорідним розподілом елементів в сплаві. Мікроструктура, кристалічна структура і хімічний склад ВЕСу AlCoCrCuFeNi вичерпно представлені в роботі [91,92]. Було встановлено, що в литому металі в процесі ліквідації відбулося утворення мікроструктури з типовою морфологією дендритів і междендритних з'єднань і їх подальший розпад. При цьому гілки дендритів мали ОЦК-структуру, а междендритні проміжки характеризувалася в основному ГЦК-структурою. Було показано, що в литому металі стався розпад з виділенням не менше шести нанорозмірних фаз з різною морфологією, типом структур і хімічним складом.

Автори роботи [93] провели дослідження структури і механічних властивостей сплаву в залежності від вмісту Al. Показали, що збільшення

вмісту алюмінію веде до переходу від ГЦК структури, спочатку, до двофазної ГЦК і ОЦК, а потім до однофазної ОЦК структури. Такий перехід, тобто поява і збільшення об'ємної частки ОЦК фази з підвищенням концентрації Al, призводить до зростання міцності і зниження пластичних властивостей. До того ж цей сплав стійкий до корозії, що підтверджується результатами роботи [94,95] де також наведений фазовий склад сплаву $Al_xCoCrFeNiCu$ в залежності від вмісту Al.

Аналіз літературних джерел показує, що сплав системи $Al_xCoCrFeNiCu$ є одним з найбільш вивчених сплавів. Однак це, як правило, стосується кімнатних температур і вище. Властивості ВЕСу при криогенних температурах вивчені вкрай недостатньо. При цьому відомості про акустичні та пружні властивості даних матеріалів зовсім поодинокі.

Результати низькотемпературних (4,2-325 К) акустичних (при частоті згинальних коливань 513 Гц) досліджень, в поєднанні з механічними та структурними дослідженнями високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$, представлені в роботі [96] (рис. 1.14). На думку авторів в досліджуваному

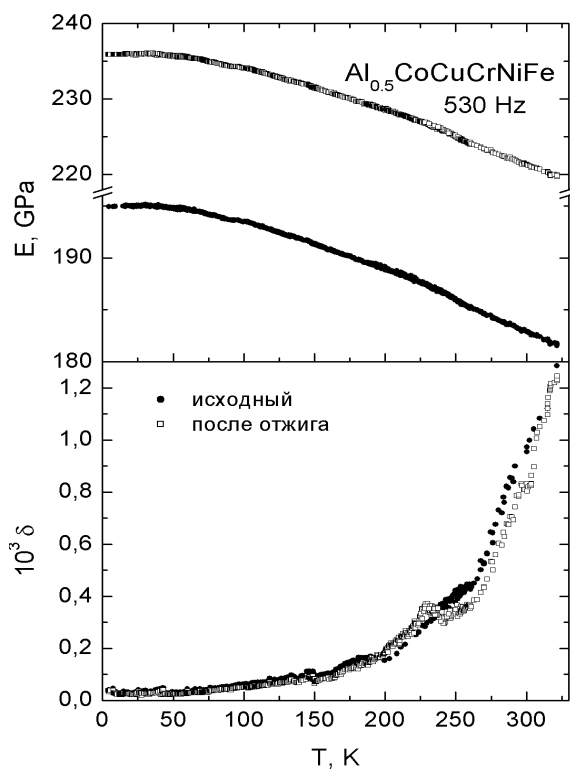


Рис. 1.14. Акустичні та пружні властивості ВЕСу $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$

діапазоні температур не було виявлено особливостей температурної залежності, які б вказували на розвиток будь-яких структурних процесів. Отримані при цьому значення модуля Юнга узгоджувалися з літературними даними для сплавів подібного складу [97]. Величина модуля Юнга істотно (~ 20%) зростає після відпалу сплаву при $T=1243$ К (протягом 6 год) з подальшим повільним охолодженням. На температурному спектрі у відпаленому сплаві

з'явився пік внутрішнього тертя з температурою локалізації ~ 230 К.

Слід зазначити різноманіття літературних даних щодо величини модуля Юнга у ВЕСі AlCoCrCuFeNi , яка пов'язана з його структурою. Наприклад [91], у вихідному відлитому зразку AlCoCrCuFeNi величина модуля Юнга була 180 ГПа, тоді як у зразку, отриманому швидким гартуванням, вона склала тільки 40 ГПа. Але після відпалу при $T=550^\circ\text{C}$ (2 год.) загартованого сплаву відмічалось значне (в 3 рази) підвищення цього параметру. Очевидно, що такі зміни викликані зміною структури ВЕСів.

Вплив температури відпалу на структуру та властивості сплавів CoCrFeNiAlCu було досліджено в роботі [98]. Сплав піддавався термічній обробці в інтервалі $500\text{-}1000^\circ\text{C}$ протягом 5 годин. Виявлено, що з підвищенням температури відпалу вище 645°C спостерігається зниження об'ємної частки ОЦК фази і збільшення об'ємної частки ГЦК фази. При цьому не було помічено змін фазового складу, проте спостерігалися значні зміни морфології сплаву, а саме, зменшення розміру дендритів та міждендритної складової.

Отже, зміна пружних властивостей вочевидь була пов'язана зі зміною об'ємних часток ОЦК і ГЦК фаз.

Таким чином, наведений аналіз літературних джерел показує, що високоентропійні сплави можуть мати структуру на основі простих твердих розчинів, змішаних фаз і складної структури. Залежно від складу і мікроструктури ВЕСи поєднують в собі такі важливі характеристики як міцність, пластичність, високу корозійну стійкість та пружність. Виходячи з цього, високоентропійні сплави мають великий потенціал для використання їх в якості жароміцних матеріалів, покриттів, що вимагають високої твердості і високої зносостійкості, а також корозійностійких матеріалів з високою міцністю. Перспектива такого застосування вимагає подальших досліджень властивостей цих матеріалів різними методами, в тому числі методами фізичної акустики, де, зокрема, немає інформації, отриманої при частотах мегагерцового діапазону. Це обмежує виявлення можливих термоактивованих процесів структурної релаксації, особливо в кріогеній області температур, де поведінка

ВЕСів вивчена недостатньо.

1.6. Висновки

Наведені дані літературних джерел свідчать про недостатнє вивчення низькотемпературних акустичних та пружних властивостей досліджуваних матеріалів. Застосування гафнію і цирконію в атомній енергетиці, перспектива застосування багатокомпонентних аморфних і кристалічних сплавів як конструкційних матеріалів вимагають всебічної інформації стосовно цих матеріалів у широкому діапазоні температур. Крім того, необхідність в інформації про поведінку даних матеріалів при криогенних температурах, можливість отримання прецизійних даних для перевірки різних теоретичних уявлень дає вагому підставу для продовження подальших досліджень в цьому напрямку.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ І МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Метод одночасного вимірювання швидкості та згасання ультразвукових хвиль

Існуючі безперервні або імпульсні методи акустичних досліджень, як правило, засновані на роздільному вимірі швидкості та згасання звуку. З огляду на специфіку таких досліджень, вимірювання обох акустичних характеристик в одному експерименті є більш інформативним і істотно спрощує трактування отриманих результатів. У даній роботі використовувалася установка, що працює за схемою, докладно представленій в роботі [99], яка дозволяє одночасно вимірювати як швидкість, так і затухання ультразвукових хвиль, використовуючи метод імпульсного акустичного містка. Вибір імпульсного методу пов'язаний з використанням високочастотних (20-150 МГц) звукових коливань. При таких частотах важко якісно заекранувати вхідні кола приймача від «просочування» електромагнітних коливань, які підводяться від генератора до п'єзоперетворювача. А це, в свою чергу, може привести до значних помилок при вимірах. Крім того, безперервний режим призводить значно більшого виділення тепла в досліджуваному зразку, що стає дуже вагомим при низьких температурах. Поділ за часом випромінюваного і прийнятого сигналів в імпульсному режимі мінімізує першу похибку, а мінімальна тривалість імпульсів в порівнянні з періодом повторення – другу. Слід також зазначити, що використання імпульсного методу виключає домішкові коливальні моди, які генеруються п'єзоперетворювачем через його неідеальність.

За умовами експерименту було потрібно забезпечити як необхідну точність вимірювань акустичних характеристик, так і можливість роботи в широкому (до 40 дБ) динамічному діапазоні згасання звукової хвилі. Вимірювальні схеми, побудовані як акустичний місток, що працюють в імпульсному режимі, як раз задовольняють викладеним вище вимогам. В

основу цього методу покладено загальний принцип: зміна акустичних характеристик досліджуваного зразка, розміщеного в одному з «плечей» акустичного містка, є наслідком зміни фази і амплітуди сигналу, який пройшов через зразок по відношенню до відповідних величин сигналу порівняння, який поширювався по другому «плечу» акустичного містка.

У даній роботі використовувалася установка, побудована за принципом імпульсного акустичного містка, що компенсується за частотою. Блок схему даної установки можна розділити на три частини: високочастотна частина, блок імпульсно-кової модуляції і низькочастотна виконавча система.

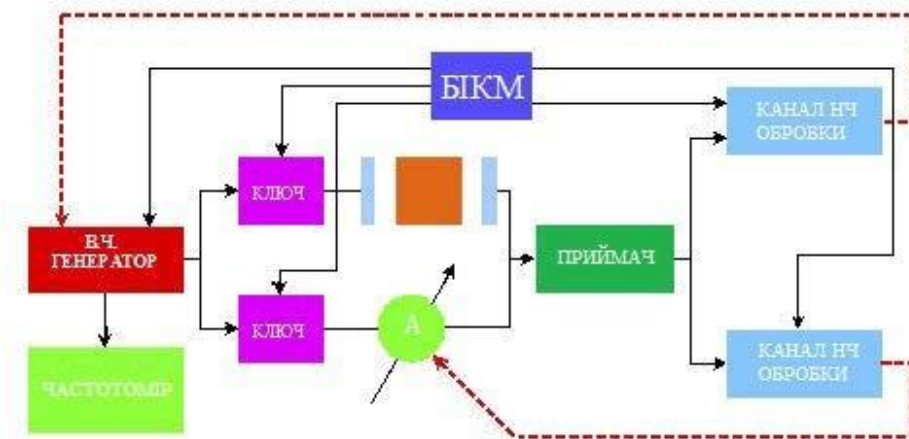
2.1.1. Імпульсний акустичний місток, що перебудовується за частотою

Вибір даного методу пов'язаний з тим, що акустичні установки, що працюють на фіксованій частоті, не дають можливість визначити абсолютне значення швидкості поширення звуку. Незмінність частоти ВЧ генератора в даній схемі зовсім не обов'язкова. При досить великих значеннях qL (q – хвильове число, L – довжина зразка) ефективна електрична довжина акустичного плеча мосту виявляється значно більше електричної довжини плеча містка сигналу порівняння. У разі рівного розподілу електричних довжин фідерів обох плечей, це означає, що в режимі компенсації $qL \sim (2n-1)\pi$, будь-яка зміна фази за рахунок зміни швидкості звуку може бути скомпенсована відповідною зміною частоти.

Характерною особливістю даної методики також є той факт, що одна половина імпульсів використовується для амплітудних вимірів (згасання звуку), інша – для фазових вимірювань (швидкості поширення звуку).

Блок схема установки і епюри напруг, які виробляються блоком імпульсно-кової модуляції (БІКМ), наведені на рис. 2.1.

БІКМ управляє ключами таким чином, що на приймальному кінці містка імпульси радіосигналу з вимірювального плеча, що містить зразок з п'єзоперетворювачами, і плеча сигналу «порівняння», яке заключає в собі



ЕПЮРИ НАПРУГ, ЯКІ ВИРОБЛЯЄ БІКМ

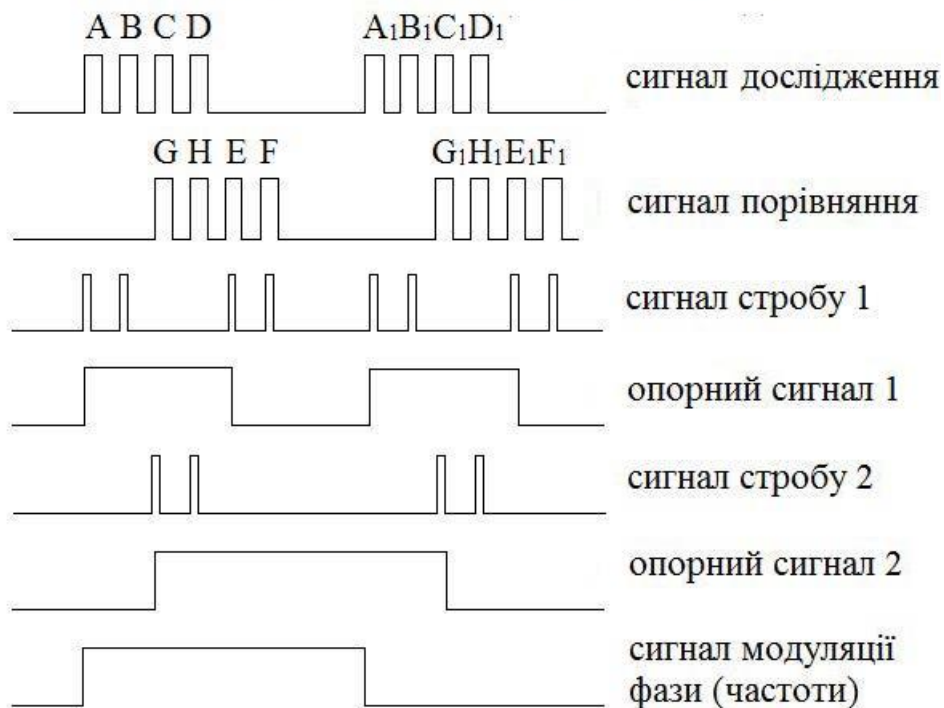


Рис. 2.1. Блок-схема імпульсного акустичного містка, що перебудовується за частотою та епюри напруг, які виробляються БІКМ.

змінний атенюатор та варікап, вбудований в коливальний контур ВЧ генератора, з'являлися одночасно. Перебудовою амплітуди та фази високочастотного імпульсу «порівняння» обидва сигналу можуть бути вирівняні по амплітуді і виставлені в фазі (інтерференція) або протифазі (взаємна компенсація). Приймач при цьому використовується як нульіндикатор.

Будь-які зміни загасання і швидкості звуку призводять до неузгодженості сигналу різниці і можуть бути визначені по зміні показань атенюатора та частотоміра. При цьому частина імпульсів досліджуваного сигналу (A, B, A_1, B_1) і сигналу порівняння (E, F, E_1, F_1) за допомогою комутації строб-імпульсів використовуються для амплітудних вимірів; інтерферуючі сигнали ($C, D, G, H, C_1, D_1, G_1, H_1$) призначаються для фазових вимірювань. Модуляція перемикачів фази сигналів здійснюється значно раніше моменту інтерференції, що дозволяє вважати фазу сигналу установленою.

З огляду на незначну зміну фази сигналу з частотою і рівності електричних довжин фідерів акустичного плеча та плеча сигналу «порівняння», вираз для визначення абсолютного значення швидкості звуку можна з досить хорошим наближенням записати у вигляді:

$$V = \Delta f \cdot L \quad (2.1)$$

де Δf – зміна частоти, яка відповідає зміні фази в акустичному плечі на 2π ; L – довжина зразка. У разі, коли тимчасова затримка сигналу в акустичному плечі містка була недостатньою, то для того, щоб уникнути попадання на вхід приймача сигналу від наведення, використовувалася буферна лінія затримки з кристалічного кварцу, яка послідовно з досліджуваним зразком монтувалася в вимірювальній комірці. В цьому випадку результуюча зміна фази сигналу в акустичному плечі буде визначатися зрушенням фази вимірювального сигналу в зразку і лінії затримки. З урахуванням цієї обставини вираз для визначення абсолютного значення швидкості звуку вже матиме вигляд:

$$V = \frac{\Delta f_{\Sigma} L}{1 - \frac{\Delta f_{\Sigma}}{\Delta f_{л.з.}}} \quad (2.2)$$

де $\Delta f_{л.з.}$, Δf_{Σ} – зміна частоти, що відповідає зміні фази сигналу на 2π в

акустичному плечі лінії затримки та акустичному плечі містка, який складається зі зразка і лінії затримки.

Похибка відносних вимірювань швидкості звуку на зразках довжиною близько 1 см була на рівні 10^{-6} , а згасання – 10^{-3} .

2.1.2. Конструкція низькотемпературної частини вимірювальної установки. Термометрія

Для вивчення температурної залежності швидкості поширення і коефіцієнта поглинання ультразвукових хвиль використовувалася ємність, зібрана за схемою «дюар в дюарі», в яку заливався рідкий азот. Така конструкція дозволила забезпечити зміну температури зразка в межах 77-360 К.

Тримач зразка розміщувався в масивному (~0,5 кг) мідному блоці, обладнаному піччю, яка використовувалася для нагрівання зразка до необхідної температури. При проведенні експериментів температура зазвичай змінювалася з швидкістю не більше 1 К/хв. При вивченні акустичних особливостей температурної залежності ця величина була ~0,3 К/хв. Стабілізація температури в заданих точках (на рівні 0,01 К) і швидкість зміни температури задавалися терморегулятором РИФ-101. Ця конструкція дозволяла досліджувати температурну залежність зразка як при його охолодженні, так і при відігріванні.

Тримач зразків складався з корпусу, нижнього та верхнього контактних пристроїв. Контактні пристрої забезпечувались пружними контактами, які притискувалися до п'єзоперетворювачів, між якими розташовувався зразок. Ця конструкція забезпечила надійну фіксацію зразків різних розмірів.

Збудження і детектування поздовжніх і зсувних акустичних коливань здійснювалося за допомогою п'єзоперетворювачів із ніобату літію (LiNbO_3), який мав високу частоту акустичних мод та значний коефіцієнт електромеханічного зв'язку.

У разі недостатньої довжини зразків (час проходження сигналу менше

його тривалості) застосовувалися акустичні лінії затримки з монокристалічного кварцу. Це дозволяло забезпечити надійну «розв'язку» сигналу, який пройшов через акустичне плече, від сигналу наведення. Для створення електричного контакту між п'єзоперетворювачем і лінією затримки застосовувалася металева фольга товщиною 1 мкм. Акустичний контакт між п'єзоперетворювачем та зразком досягався за допомогою кремній органічної рідини та меду.

Підведення високочастотної електромагнітної хвилі здійснювався за допомогою коаксіальних фідерів. Зв'язок контактних пристроїв з фідерами здійснювалася за допомогою гнучких радіочастотних кабелів. Високочастотний тракт фідерів розраховувався на хвильовий опір 75 Ом. Коаксіальні фідери, радіочастотні кабелі та утримувач зразків були складовою частиною акустичного містка.

Вимірювання температури у всьому досліджуваному діапазоні температур проводилося за допомогою напівпровідникових термометрів та термопар «мідь-константанту».

2.2. Методики структурних досліджень

2.2.1. Електронна та оптична мікроскопія

Вивчення дислокаційної структури зразків цирконію проводилося за допомогою електронного мікроскопа ЕМВ-100БР. Деформований зразок попередньо хімічно доводився до товщини ~70-80 мкм. Потім з отриманої фольги електроіскровим способом вирізувався диск діаметром ~3 мм, остаточне зменшення товщини якого здійснювалося струменевим методом в спеціальному тримачі до появи отвора в його центральній частині. Для визначення середньої щільності дислокацій застосовувався метод січних [100]. Щільності дислокацій підраховувалася за формулою:

$$A=2MN/Lh \quad (2.3)$$

де M – збільшення, N – кількість перетинів; L – довжина ліній; h – товщина фольги. Визначення щільності дислокацій, а також розмірів дислокаційних осередків і двійників проводилося при значеннях товщини фольги більше 90 нм. Наведені кількісні дані дефектних структур в кожному випадку відповідають усередненим даними, отриманим при обробці не менше 10-12 окремих знімків.

Методом оптичної мікроскопії за допомогою мікроскопа ММР-4 при збільшенні до 1500 проводили дослідження поверхонь деформованих зразків, а також визначали розмір зерен. Розмір зерен обчислювався методом двох взаємно перпендикулярних січних [101].

2.2.2. Рентгеноструктурні дослідження

Рентгеноструктурні дослідження зразків Hf, Zr, ВЕСу $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$, а також контроль аморфного стану об'ємного металевого скла $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$, $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$ проводилися на серійному дифрактометрі ДРОН 4-07 у CuK_α випромінюванні. Орієнтація монокристалів виконувалися на дифрактометрі ДРОН 1, оснащеному відповідним гоніометричним пристроєм. Рентгенівські дослідження за методом кривих «гойдання» дозволи судити про досконалість монокристалічних зразків. Оцінка щільності дислокацій монокристалів визначалася за інтегральною шириною дифракційних рефлексів і підраховувалася за формулою Вассаміле-Смолуховського [102].

2.2.2.1. Конструкція низькотемпературної частини вимірювальної установки. Термометрія

Низькотемпературні рентгеноструктурні дослідження монокристалів Hf в інтервалі температур 4,2-300 К виконувалися на дифрактометрі, оснащеному гелієвим проточним кріостатом [103], який дозволяв вимірювати температурну

залежність параметрів решітки кристала уздовж головних осей, що дало повну інформацію про його низькотемпературне теплове розширення. Схематично конструкція гелієвого проточного кріостату зображена на рис. 2.2.

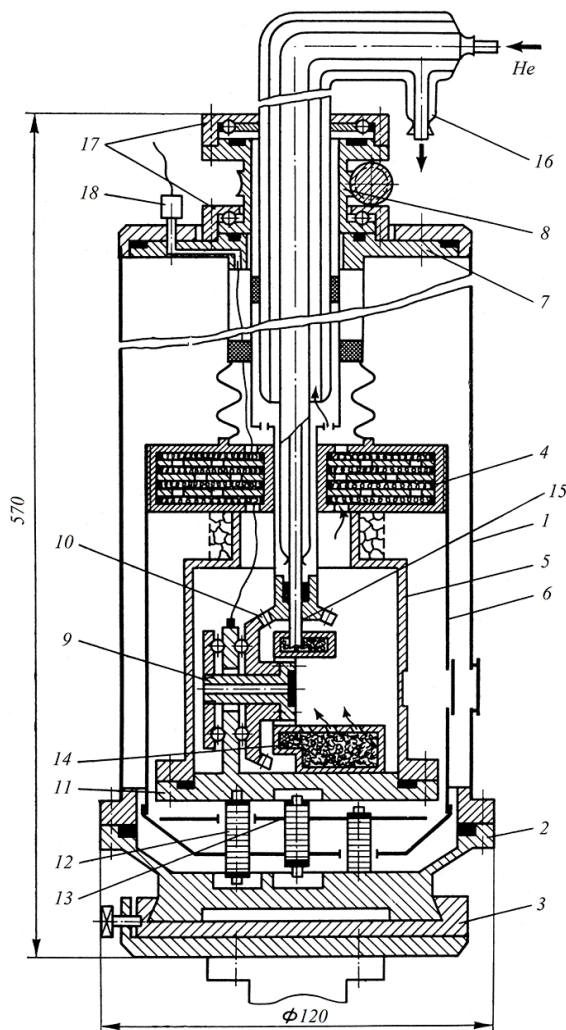


Рис. 2.2. Схема гелієвого проточного кріостату для рентгеноструктурних досліджень в інтервалі температур 4,2-300 К [103].

Він складається з корпусу 1 із прозорим для рентгенівських променів вікном у вигляді радіальної щілини. Корпус через фланцеві з'єднання пов'язаний з основою 2, закріпленою через юстувальний пристрій 3 на предметному столі гоніометра дифрактометра. Усередині корпусу розміщений теплообмінник 4, до нижньої частини якого припаяна робоча камера 5 у вигляді берилієвої склянки з фланцем. Досліджуваний зразок встановлювався в кристалотримач 9, який за допомогою юстувального пристрою 3 виводив рентгенографуючу поверхню зразка на вісь гоніометра. Обертанням тримача зразка нормаль до досліджуваної кристалографічної площини виводилася в екваторіальну площину гоніометра. Первісне юстування виконувалася, коли на предметному столику гоніометра знаходилася тільки основа корпусу та утримувач зразку з юстувальним пристроєм. Остаточне юстування проводилася після того, як кріостат був зібраний. Процедура складання та опис схеми кріостату в деталях описані в роботі [103].

Охолодження зразка здійснювалося потоком холодного гелію, який по

внутрішній трубці вхідного сифону 15 надходив з транспортного дьюару через теплообмінник 14 в робочу камеру. Для цього в робочій камері форвакуумним насосом, приєднаним до вихідного сифона 16, створювалося розрядження. Потім пари гелію з робочої камери потрапляли в основу теплообмінника 4 і через коаксіальну порожнину між сифонами 15 і 16 видалялися в газгольдер. Швидкість охолодження та необхідна температура зразка забезпечувалася інтенсивністю відкачування парів гелію, яка регулювалася за допомогою голчатих вентилів. Точність підтримки температури до 20 К не перевищувала $\pm 0,1$ К, а вище 20 К – $\pm 0,05$ К.

Максимальні витрати рідкого гелію для досягнення температури 4,2 К були на рівні 700 мл/год. З підвищенням температури витрата гелію експоненціально зменшувався до 100, 40 і 15 мл/год, відповідно для підтримки температури 20, 50 і 150 К.

Жорстка фіксація робочої камери з тримачем зразка за допомогою блоку теплоізолюючих опор забезпечувала високу стабільність положення площини зразка щодо гоніометра. Температурна дрейфівка зразка в інтервалі температур 4,2-300 К не перевищувала 1,5-2'. Це дозволило прецизійно виконати низькотемпературні вимірювання параметрів решітки монокристалу Hf з відносною точністю $\pm 1 \cdot 10^{-5}$.

Вимірювання температури у всьому досліджуваному діапазоні проводилося за допомогою напівпровідникового термометра.

2.2.3. Масспектрометрія

Вміст металевих домішок визначався за допомогою лазерної спектрометрії з використанням енергомасаналізатора ЕМАЛ 2, який складається з лазерного мас-спектрометра високої роздільної здатності і реєструючого мікрофотометра ИФО-451. Похибка результатів аналізу характеризувалася величиною відносного стандартного відхилення 0,15 ... 0,30. Гранична чутливість методу аналізу по металевих домішок склала $\sim 10^{-5} \dots 10^{-6}$ ат. %.

Визначення газових домішок здійснювалося газоаналізатором LECO TC 600.

2.2.4. Металографія

Структура зразків кристалічних матеріалів на всіх етапах роботи досліджувалася на металографічному обладнанні. Поверхня зразків для аналізу готували механічним поліруванням із застосуванням алмазної пасти на кінцевому рівні. Для виявлення мікроструктури зразкі застосовувалося хімічне травлення за допомогою суміші хлорної, азотної, плавикової, сірчаної кислот і дистильованої води.

2.3. Матеріали та зразки для досліджень

У дисертації досліджувалися чисті метали гафнію і цирконію в різних структурних станах, об'ємне металеве скло $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$, а також (для порівняння з властивостями ОМС) високоентропійний кристалічний сплав $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$. Вибір досліджуваних металів обумовлений їх широким використанням в якості конструкційних матеріалів, зокрема в атомній енергетиці. Об'ємне металеве скло та високоентропійні сплави належать до класу нових матеріалів, до вивчення властивостей яких тільки приступають. Цим пояснюється головний інтерес щодо дослідження даних матеріалів.

Монокристали гафнію вирізалися електроерозійним способом з металургійних заготовок, які були отримані двома методами. У першому випадку (рис. 2.3, а) використовувався друз йодидного гафнію, отриманий шляхом сублімації і термічною дисоціацією HfI_4 на молібденовий дріт, нагрітий до $850^\circ C$ [104]. При такому процесі за даними рентгеноспектрального аналізу, вміст основної домішки цирконію не перевищував 0,3 ат. %, а сумарний вміст інших металів був не більше 0,5 ат. %. Інтегральна чистота, яка визначалася за

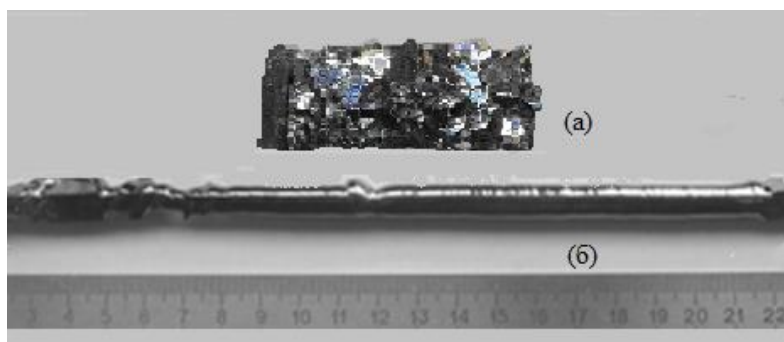


Рис. 2.3. Друз йодидного гафнію (а) і переплавлена електронно-променевою плавкою частина друза йодидного гафнію (б).

допомогою залишкового опору $R_{300K}/R_{4,2K}$, була ~ 20 . Зразок цього методу отримання гафнію надалі іменувався як йодидний гафній. У другому – використовувався зонноплавлений пруток (рис. 2.3, б) – випадок, коли вихідний йодидний гафній піддавався процесу безтігельного рафінування на установці для зонного плавлення з електронно-променевим нагрівом в вакуумі $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Па при температурі плавлення Hf (2220°C) [105,106]. Зонна перекристалізація вихідної заготовки при цьому здійснювалася при швидкості руху зони приблизно 2 мм/с. Вміст основної домішки цирконію, в даному випадку, не перевищував 0,08 ат. %, а сумарний вміст інших металів був не більше 0,06 ат. %. Відношення опорів $R_{296K}/R_{4,2K} \approx 35$ [22]. Даний тип зразків гафнію іменувався надалі як гафній електронно-променевої плавки або зонноплавлений гафній.

Слід зазначити, що для описаних способів отримання зразків був характерний різний механізм кристалізації. Якщо в йодидному варіанті відбувалася кристалізація за схемою пар-кристал на молібденову підкладку, при цьому формувалася безпосередньо гексагональна α -фаза, то при електронно-променевій плавці гафній відчував поліморфне перетворення при 1766°C . Високотемпературна об'ємцентрована β -фаза переходила в α -фазу з великими об'ємними змінами. Це істотно ускладнювало отримання монокристалів великих розмірів. Проте, шляхом чотири-кратної зонної перекристалізації вдалося отримати крупнозернисті полікристали з розмірами

зерна до 4 мм, з яких потім вирізалися монокристали.

Орієнтація монокристалів з виділенням напрямків $[0001]$, $[10\bar{1}0]$ та $[11\bar{2}0]$ ГЦУ решітки виконувалася на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 1. Точність орієнтації не перевищувала $\pm 1,5^\circ$, мозаїчність кристалів була в межах $\pm 10'$ і $\pm 4-5'$ відповідно для зразків йодидного гафнію та для гафнію електронно-променевої плавки. Середній розмір зразків «йодидних» монокристалів був в межах $4,3 \times 2,9 \times 2,8$ і $4,0 \times 4,5 \times 2,8$ мм³. «Зонноплавлені» монокристали вирізалися з фрагменту, взятого із середини прутка. Зразки мали дископодібну форму діаметром ~ 5 мм і товщиною 3,2 і 3,3 мм. За рентгеноструктурними даними були визначені параметри кристалічної решітки гафнію: $a=3,1950 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ Å і $c=5,0542 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ Å (при 298 К), що відповідало його щільності $\rho=13,263$ г/см³. Для обох типів монокристалів була виконана оцінка щільності дислокацій за формулою Вассаміле і Смолуховського [102]:

$$\Lambda = \frac{\beta}{\sqrt{\langle b^2 \rangle L_1 L_2}} \quad (2.4)$$

де β – розширення дифракційної лінії («крива гойдання») за рахунок наявності дислокацій; L_1 – площа освітлюваної ділянки; L_2 – глибина освітлюваної області; $\langle b^2 \rangle$ – середнє значення квадрата проекції вектора Бюргерса на відображаючу поверхню. Для обох типів монокристалів в якості відображаючої площини в Cu-K β випромінюванні використовували площину (0001). При $\beta=9,62 \cdot 10^{-3}$ рад. для «йодидного» і $\beta=2,4 \cdot 10^{-3}$ рад. для «зонноплавленого» монокристалів їх щільність дислокацій складала $4,6 \cdot 10^6$ см⁻² та $1,1 \cdot 10^6$ см⁻², відповідно. Значення $L_1=8 \cdot 10^{-3}$ см², $L_2=2,2 \cdot 10^{-3}$ см², $\langle b^2 \rangle=c^2=25,683 \cdot 10^{-16}$ см² (c – параметр ГЦУ решітки кристалу) відповідало обом типам монокристалів.

Полікристалічні зразки гафнію електронно-променевої плавки вирізалися в формі паралелепіпеду розмірами $6,0 \times 5,0 \times 4,5$ мм³ з різних ділянок зонноплавленого прутка. З початкової ділянки вирізував Hf01, середньої – Hf02, Hf03 і кінцевої ділянки вирізував Hf04. Зразок Hf02 піддавався

деформації одноосьовим стисненням на ~ 2 та $4,6$ %. Для огранки монокристалів використовували частину заготовки, вирізану з середини прутка (Hf03). Розмір зерна в зонноплавлених полікристалах був в межах $1-3$ мм. Дані зразки незначно відрізнялися концентрацією хімічних домішок. Максимальна різниця щодо домішкового складу було на рівні $0,02$ ат. %. Більш детальна інформація по елементного складу зразків гафнію електронно-променевої плавки представлена в розділі 3.

Цирконій (чистотою $99,98$ ваг. %) досліджувався у вигляді крупнозернистого полікристала розміром $5,5 \times 5,5 \times 10$ мм³ та ультрадрібнозернистих полікристалів розмірами $5,6 \times 5,6 \times 5,3$ мм³ і $6,0 \times 5,6 \times 5,4$ мм³. Вихідним матеріалом був йодидний Zr, який двічі переплавляють за допомогою електродугової плавки. Розмір зерна переплавленого Zr був на рівні $1-3$ мм; величина залишкового опору $R_{293\text{ K}}/R_{4,2\text{ K}} \approx 40$. Ультрадрібнозернистий (УДЗ) стан переплавленого цирконію досягався за допомогою інтенсивної пластичної деформації за методом «осаду-вितискування» спочатку при температурі $500-550^\circ\text{C}$ (величина істинної теплової деформації $\sim 1,2$), а потім при кімнатній температурі (величина істинної холодної деформації була $\sim 3,7$). Величина істинної пластичної деформації визначалася відомим виразом:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{S_{in}}{S_{fin}}\right) \quad (2.5)$$

де S_{in} і S_{fin} – початкова та кінцева площа поперечного перерізу деформованого матеріалу. За даними електронної мікроскопії середній розмір зерна деформованого Zr складав ~ 270 нм при цьому його структура мала однорідний розподіл за розмірами та велику розорієнтацію областей, оточених розмитими межами. Сформована таким чином структура мала щільність дислокацій $\sim 10^{11}$ см⁻². Характерною особливістю даної структури був той факт, що тіло зерна було практично вільно від дислокацій. Дані рентгенівської

дифрактометрії вказують на наявність в УДЗ цирконії аксіальної текстури типу $\langle 001 \rangle$, зорієнтованої під кутом 60° до напрямку деформації.

Об'ємне металеве скло $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (вихідні сплави) готувалося прямим сплавом компонент (чистотою 99,95% ваг.) в атмосфері чистого аргону. Сплави переходили в склоподібний стан при струменевому загартуванні зі швидкістю ~ 10 К/сек в охолодженій мідній матриці. Отримані сплави мали розміри 5 і 3 мм в діаметрі та 50-100 мм в довжину для $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, відповідно. За даними диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) температура склування та температура кристалізації для сплаву $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ складала $T_g=703$ К і $T_c=741,8$ К, відповідно. По кривим ДСК температура склування і температура кристалізації сплаву $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ була $T_g=702$ К і $T_c=755$ К, відповідно. Нагрівання проводився від 300 К до 873 К зі швидкістю 40 К/хв. При кімнатній температурі сплави $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ та $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ мали щільність $\rho=6,590\pm 0,005$ г/см³ і $\rho=5,970\pm 0,005$ г/см³, відповідно.

Злиток сплаву $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ готувався дуговою плавкою складових компонент чистотою $>99,95$ ваг. % в атмосфері ультрачистого аргону. Для досягнення хімічної однорідності сплав тричі переплавляли. Отриманий розплав розливався в мідну водоохолоджувану форму. Злиток сплаву мав розміри 2 мм в діаметрі та 75 мм довжиною. Температура склування та температура кристалізації даного сплаву була 674 і 676 К, відповідно. При кімнатній температурі сплав мав щільністю $\rho=7,38$ г/см³. З отриманих таким чином злитків ОМС електроерозійним способом вирізалися зразки довжиною 5 мм. Аморфний стан досліджуваних зразків ОМС контролювалося за допомогою рентгенографії.

Високоентропійний сплав з вмістом Al-4,46 ваг. %, Co-19,48 ваг. %, Cu-21,01 ваг. %, Cr-17,18 ваг. %, Ni-19,4 ваг. %, Fe-18,46 ваг. % був отриманий шляхом сплаву компонентів (чистота $\sim 99,9$ ваг. %) на мідному водоохолоджуваному поду в дуговій печі в середовищі очищеного аргону з

використанням невитратного вольфрамового електрода. Для забезпечення рівномірного розподілу компонентів сплав п'ять разів переплавляли, кожен раз перевертаючи на поду. Щільність сплаву при кімнатній температурі склала $7,979 \text{ г/см}^3$.

Структурні дослідження, показали, що досліджуваний ВЕС мав типову двофазну дендритну мікроструктуру із неоднорідним розподілом елементів в сплаві. Первинні гілки дендритів мали товщину 15-20 мкм і були зорієнтовані вздовж напрямку відводу тепла. Мікротвердість сплаву на шліфах, де осі первинних гілок дендритів розташовані перпендикулярно поверхні шліфа, становила 2500 МПа, а паралельно – 2300 МПа. Гілки дендритів та міждендритні проміжки мали кристалічну ГЦК-структуру, що розрізнялася величиною параметра решітки. Значення параметра решітки $a=3,596\pm 1\cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ відповідало дендритам, $a=3,625\pm 3\cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ – міждендритним проміжкам.

Досліджувані зразки (ВЕС1 і ВЕС2) електроерозійним способом вирізалися в формі паралелепіпеда розміром $5,7\times 4\times 4 \text{ мм}^3$ з суміжних ділянок вихідної заготовки. Відпал зразків високоентропійного сплаву проводився при температурі 1243 К протягом 6 годин з подальшим повільним охолодженням зразка. Всі зразки досліджуваних матеріалів піддавалися механічному шліфуванню та поліруванню для отримання необхідних гладких плоскопаралельних поверхонь, на яких в подальшому при акустичних експериментах розташовувалися п'єзоперетворювачі з ніобату літію.

Матеріали цього розділу були опубліковані в роботах [1-8] і представлені в матеріалах конференцій [9-22].

2.4. Висновки

Обрані методики є сучасними і адекватно відповідають рішення поставлених завдань. Дані методи дозволяють прецизійно вивчити структурні, акустичні, пружні і теплофізичні властивості досліджуваних матеріалів в широкому інтервалі температур.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ (78-300 К) АКУСТИЧНИХ ТА ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧИСТОГО ГАФНІЮ І ЦИРКОНІЮ В РІЗНИХ СТРУКТУРНИХ СТАНАХ

3.1. Постановка задачі

Однією з актуальних задач досліджень чистих матеріалів (крім вивчення впливу чистоти на фізико-механічні властивості) є визначення раніше невідомих властивостей. У зв'язку з цим зростає значимість саме низькотемпературних досліджень, оскільки при низьких температурах найбільш виразно проявляються особливості в поведінці фізичних властивостей матеріалів. Аналіз літературних джерел показав на істотний недолік у вивченні акустичних і пружних властивостей чистого гафнію та цирконію. Все це дає можливість визначити постановку задачі в цьому розділі:

- експериментально дослідити в інтервалі температур 78-300 К особливості швидкості поширення та зміни поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в чистому гафнії і цирконії в різних структурних станах;

- з'ясувати основні механізми, які контролюють поведінку акустичних характеристик H_f на основі аналізу структурних, теплофізичних і активаційних характеристик;

- встановити взаємозв'язок дефектності структури H_f , утвореної як в процесі кристалізації H_f , так і сформованої за допомогою деформації одноосьовим стисненням, з особливостями акустичних характеристик гафнію в інтервалі температур 78-300 К;

- на прикладі цирконію визначити вплив дефектності структури, сформованої інтенсивною пластичною деформацією «осадом-витисненням», на особливості низькотемпературних (78-300 К) акустичних властивостей;

- за експериментальними даними швидкості поширення ультразвуку частотою 50 МГц визначити незалежні сталі тензору пружності та тензору

пружної піддатливості, модулі Юнга, зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення, коефіцієнт Пуассона, пружну стисливість; обчислити температуру Дебая та акустичний параметр Грюнайзена;

– встановити взаємозв'язок чистоти Hf і особливостей його пружних характеристик в інтервалі температур 78-300 К.

3.2. Низькотемпературні (78-300 К) акустичні властивості монокристалічного йодидного Hf

У фізичній акустиці високочастотні звукові хвилі, будучи потужним інструментом дослідження динамічних властивостей твердого тіла, дають можливість ефективно вивчати процеси електрон-фононного, фонон-фононної взаємодії, процеси, пов'язані з локальним переміщенням точкових і лінійних дефектів, а також великомасштабні зміни структури матеріалу, викликані різними фазовими перетвореннями. Найважливішою перевагою вивчення кінематики та динаміки дислокаційного руху є можливість дослідження дислокаційної структури зразка без руйнування останнього.

Іншим важливим напрямом використання високочастотних звукових хвиль є дослідження характеру внутрішньокристалічних сил, що діють між атомами. Методи фізичної акустики дозволяють досить точно вимірювати пружні сталі твердих тіл. Це дає можливість з одного боку отримати параметри, що застосовуються в інженерних розрахунках, з іншого – перевірити ряд висновків сучасної динамічної теорії кристалічної решітки.

Дослідження акустичних властивостей монокристала йодидного гафнію виконувалися в контексті подальшого застосування їх для визначення пружних характеристик.

3.2.1. Температурна залежність (78-300 К) швидкості поширення поздовжніх та зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалі йодидного Hf

Дослідження температурної залежності швидкості поширення ультразвукових хвиль виконувалося у двох монокристалах гафнію. Кристал Hf-I був зорієнтований плоскопаралельними площинами в напрямках паралельному та перпендикулярному c -осі, а кристал Hf-II – в напрямку під кутом $\varphi=61,2^\circ$ щодо напрямку c -осі кристалу. Вимірювання швидкості поширення поздовжніх (V_L) ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в зразках Hf виконувався при поширенні хвиль в напрямках паралельному (V_{33}) та перпендикулярному (V_{11}) до гексагональної осі c . У напрямку під кутом $61,2^\circ$ виконувалися вимірювання температурної залежності квазіпоздовжніх ультразвукових хвиль (V_{ql}), також при частоті 50 МГц. Результати вимірювань представлені на рис. 3.1.

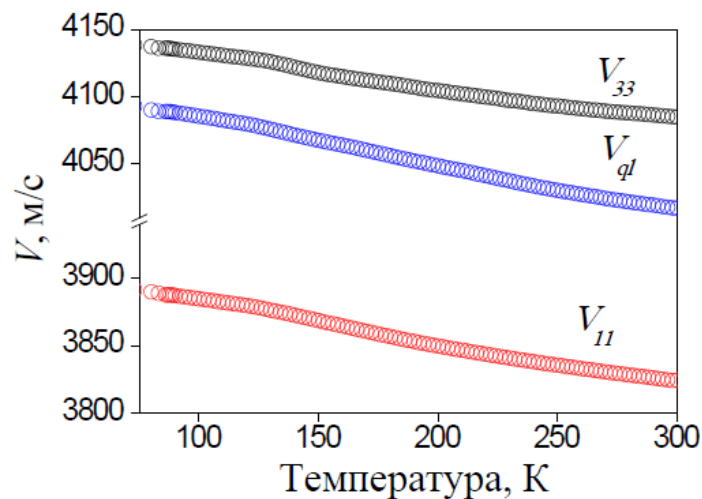


Рис. 3.1. Температурна залежність швидкості поширення поздовжнього (V_{11} , V_{33}) і квазіпоздовжнього (V_{ql}) ультразвуку частотою 50 МГц в монокристалі йодидного гафнію. V_{33} , V_{11} , V_{ql} – відповідно, поширення звуку паралельно, перпендикулярно та під кутом $\varphi=61,2^\circ$ щодо напрямку c -осі кристалу.

Як видно з рисунку, величина швидкості поширення ультразвукових хвиль зі збільшенням температури зростає (до $\sim 2\%$) внаслідок впливу теплового

руху в кристалі. З однієї сторони це пов'язано з поступовим «вимерзанням» коливальних мод фононного спектру, з другого – впливом теплового розширення Nf внаслідок ангармонізму міжатомної взаємодії. Все це в свою чергу призводить до підвищення жорсткості решітки, отже, і зростання величини швидкості поширення звуку. З огляду на вплив акустичної хвилі на функцію розподілу фононних станів, адіабатична зміна швидкості ультразвуку може бути представлена у вигляді [107]:

$$\frac{\Delta V}{V} \sim -\frac{TC_V}{2\rho V^2} \gamma^2 \quad (3.1)$$

де C_V – теплоємність при постійному об'ємі; γ – температурно усереднений тензор сталих Грюнайзена першого та другого порядків; ρ – щільність. При розгляді даних залежностей $V(T)$ видно, що досліджувана акустична характеристика проявляє анізотропію. Максимальна різниця у величині швидкості поздовжніх ультразвукових хвиль відповідно при їх поширенні паралельно і перпендикулярно c -осі становить $\sim 7\%$. Можна також зауважити на незначне розходження крутизни температурного ходу.

Швидкість звуку, як відомо, залежить від щільності, пружності і структури матеріалу. Отже, причину анізотропії швидкості ультразвуку в гафнію слід шукати в анізотропії його пружних властивостей, які в свою чергу є структурно-чутливим параметром. Властивості матеріалів, які мають гексагональну структуру анізотропні, при цьому ступінь анізотропії істотно залежить від різниці у щільності упаковки атомних площин гексагональної структури. Так, величина швидкості ультразвукових хвиль для магнію, осьове співвідношення $c/a=1,625$ якого близьке до рівномірної щільності упаковки ГЦУ решітки ($c/a=1,633$) [108], практично не залежить від напрямку поширення хвиль. У той час як в кадмії ($c/a=1,89$) спостерігається гігантська ступінь анізотропія даного параметру. Максимальна різниця величини швидкості поздовжнього ультразвуку відповідно при його поширенні

паралельно та перпендикулярно напрямку гексагональної осі монокристалу Cd становить $\sim 50\%$. Що стосується незначної різниці крутизни температурної залежності швидкості поширення ультразвуку в Hf, то відмінність залежностей $V(T)$ для зазначених напрямків поширення ультразвукових хвиль обумовлена впливом температури на його пружні властивості. Пружність також впливає і на вигляд самої залежності $V(T)$. При розгляді кривих $V(T)$, наведених на рис. 3.1, можна помітити дві характерних області зміни швидкості поширення ультразвукових хвиль. Ліва (78-130 K) – швидкість ультразвуку демонструє лінійну залежність від температури, права (130-300 K) – увігнуту. Прийнято вважати, що увігнутий характер залежності $V(T)$ ультразвукових хвиль в кристалах викликаний релаксацією ультразвукових напружень внаслідок термоактивованої інтенсифікації різних релаксаційних процесів, у тому числі і фононного розсіювання. Більш докладно про це явище буде сказано далі.

Вимірювання температурної залежності швидкості зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в Hf виконувалося при його поширенні в напрямках паралельному (незалежно від напрямку вектора поляризації в базисної площини (0001)) і перпендикулярному c -осі (напрямок вектора поляризації перпендикулярно c -осі кристалу). У першому випадку вимірювалася $V_{44}(T)$, у другому $V_{66}(T)$. Результати вимірювань відображені на рис. 3.2.

При розгляді даних представлених на рис. 3.2 видно, що температурна залежність швидкості поширення зсувних ультразвукових хвиль має подібний вигляд швидкості поздовжнього ультразвуку. При цьому зростання величини V_{44} і V_{66} зі зниженням температури було приблизно 4% , а максимальна різниця у величині V_{44} і V_{66} при цьому становила $\sim 6\%$. У меншій мірі на залежності $V_S(T)$ проявляється внесок процесів фононного розсіювання. Це вказує на менший вплив (порушення рівноважного розподілу фононів) зсувних ультразвукових хвиль на фононний спектр монокристалу Hf на відміну від поздовжніх хвиль. Слід зазначити, що така особливість відзначалася і в кадмії [108] (на прикладі коефіцієнту поглинання), де внесок фононного розсіювання (втрат Ахієзера) в

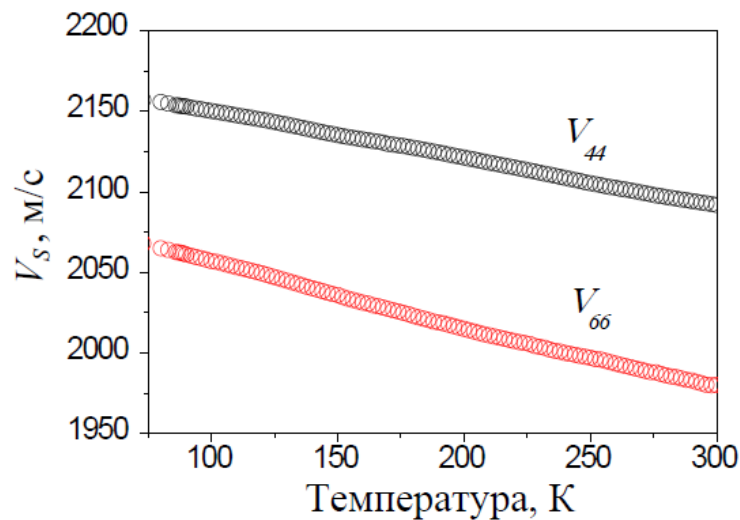


Рис. 3.2. Температурна залежність швидкості поширення зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалі йодидного гафнію. V_{44} , V_{66} – напрям поширення хвиль, відповідно, паралельно та перпендикулярно напрямку c -осі кристалу.

поглинання поздовжніх хвиль був значно вищий, ніж у зсувних.

3.2.2. Вплив температури на поглинання поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в монокристалі йодидного Hf

Вплив температури на поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в йодидному монокристалічному гафнії проілюстрований на рис. 3.3. Оскільки метод вимірювання не дозволяє прецизійно визначити абсолютні величини коефіцієнту поглинання ультразвукових хвиль, то в даній роботі робиться акцент на його зміні від довільного початкового нульового значення, однакового для всіх кривих $\Delta\alpha(T)$. Потім всі величини отриманого таким чином відносного коефіцієнту поглинання ультразвукових хвиль були унормовані на максимальне значення $\Delta\alpha_{33}$. Все це дозволило нам простежити за впливом температури на динамічні властивості Hf в досліджуваному діапазоні температур. Термін «поглинання» наразі (і далі) використовується тому, що розбіжність звукового пучка і його розсіювання на неоднорідності структури

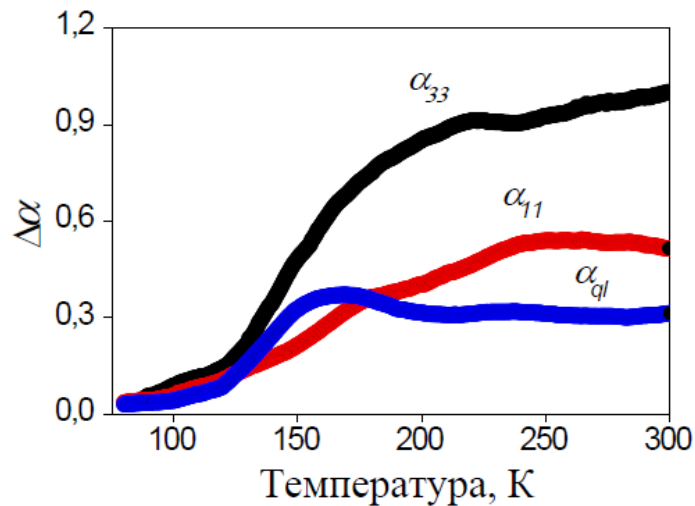


Рис. 3.3. Температурна залежність зміни нормованого поглинання поздовжніх ($\Delta\alpha_{11}$, $\Delta\alpha_{33}$) і квазіпоздовжніх ($\Delta\alpha_{ql}$) ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалі йодидного гафнію. α_{33} , α_{11} , α_{ql} – поглинання ультразвукових хвиль при поширенні їх в напрямках, відповідно, паралельному, перпендикулярному та під кутом $\varphi=61,2^\circ$ до напрямку c -осі кристалу.

практично не залежать від температури, отже ці втрати можна віднести до фоновій складовій згасання ультразвуку.

Як можна помітити, в температурному ході кривих $\Delta\alpha(T)$ (рис. 3.3) має місце низькотемпературна область з лінійним видом залежності, яка змінюється на круту «перехідну» область, а при більш високих температурах відзначається тенденцією до слабкої температурної незалежності.

Прийнято вважати, що крута температурно-залежна частина поглинання відповідає за фонон-фононну взаємодія, коли між ультразвуковою хвилею і тепловими пружними хвилями решітки спостерігається ефективна взаємодія [34]. Ультразвукові хвилі в даному випадку можуть розглядатися як статична однорідна деформація. Ця деформація модулює частоти теплових фононних мод, і таким чином модулює їх рівноважні заселеності. Для переходу до нового рівноважного заселення мод необхідно кінцевий час релаксації. Оскільки фактична заселеність фононних мод відстає по фазі хвилі розповсюдження деформації, спричиненою акустичною хвилею, то між напругою і деформацією в хвилі є невелика різниця фаз, отже, відбуваються втрати енергії акустичних

коливань за кожен період. Крім того, в наслідок ангармонізму, в'язкість і пружність середовища також залежить від заселеності теплових фононних мод.

Наявність «нерегулярностей», відсутність гладкого характеру $\Delta\alpha(T)$ в невеликих температурних інтервалах обумовлене дефектами в кристалі, основними з яких є дислокації. Слід врахувати, що зародження монокристалів йодидного Hf відбувається за схемою пар-кристал і подальше їх зростання відбувається шляхом послідовного відкладення кристалічних шарів. Найпростішою моделлю може бути ешелон паралельних один одному однакових елементарних або більш товстих шарів. Ступінчаста поверхня, як ціле, переміщається паралельно нормалі до вихідної сингулярної межі. При цьому реалізується ситуація, коли на поверхню виходять гвинтові дислокації, які не зникають в процесі росту, в силу того, що кристал фактично складається з атомних площин згорнутих в «гелікоїд». Присутність дислокацій зростання вносять «нерегулярність» на залежностях $\Delta\alpha(T)$ і зсув вище зазначених температурних областей. Останній результат, а також величина зміни поглинання в залежності від температури свідчить про чутливість коефіцієнту поглинання ультразвуку до орієнтації вектора Бюргерса дислокації.

Як відомо, при малих амплітудах ультразвукової деформації дислокаційне поглинання ультразвуку може бути як резонансним, так і релаксаційним [33-35]. Для з'ясування характеру втрат привнесених дислокаціями були проведені додаткові вимірювання поглинання ультразвуку при інших частотах. Результати вимірювань представлені на рис. 3.4-3.6.

На рис. 3.4 продемонстровані дані $\Delta\alpha_{33}(T)$ при незначній зміні частоти. Видно, що немонотонність температурного ходу, яка спостерігалася на $\Delta\alpha_{33}(T)$ при частоті 50 МГц поступово перетворюється в характерний максимум, який при подальшій зміні частоти зростає, не змінюючи при цьому температури своєї локалізації. При частоті ультразвукових хвиль 20 і 150 МГц (рис. 3.5) [22] відзначається властиве розходження в крутизні нахилу $\Delta\alpha_{33}$, оскільки $\alpha \sim \omega^2$, проте максимум при цьому не спостерігається. Також не спостерігається на $\Delta\alpha_{33}(T)$ характерне релаксаційному процесу зрушення нерегулярностей на

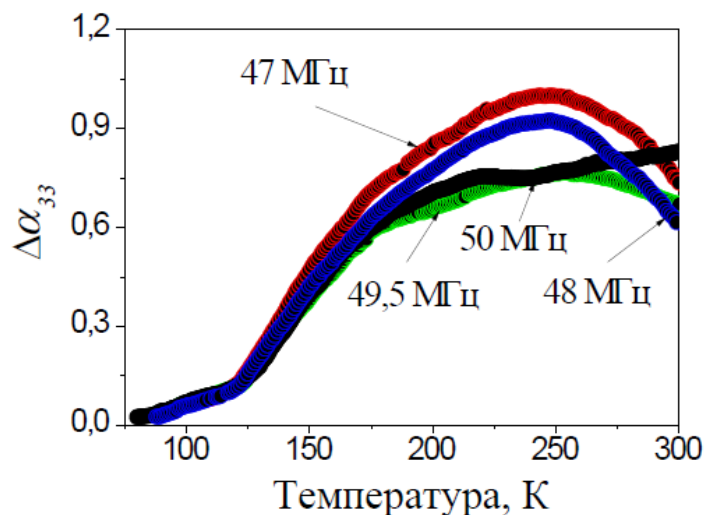


Рис. 3.4. Вплив частоти ультразвуку на температурну залежність зміни його поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_{33}$) в монокристалі йодидного Hf. Поширення ультразвуку паралельно c -осі кристалу.

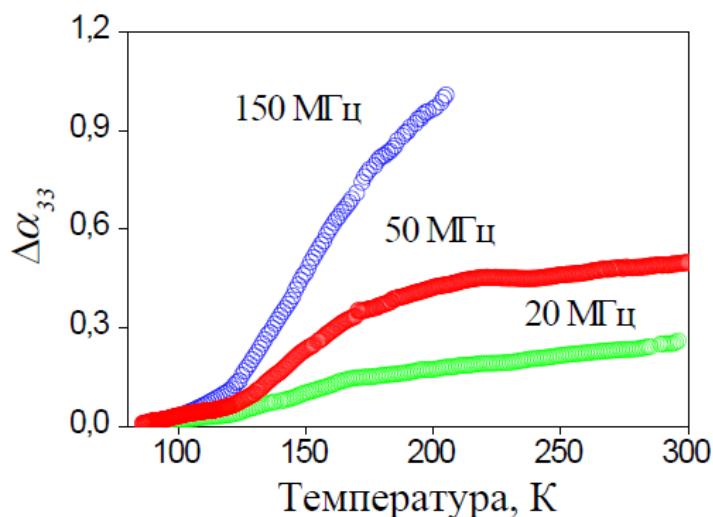


Рис. 3.5. Вплив частоти ультразвуку на температурну залежність зміни його поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_{33}$) в монокристалі йодидного Hf. Поширення ультразвуку паралельно c -осі кристалу [22].

температурній залежності поглинання ультразвуку при зміні його частоти.

Цей факт свідчить про те, що нерегулярності, які спостерігаються на температурній залежності $\Delta\alpha(T)$ в монокристалі йодидного гафнію викликані резонансними ефектами. У якості резонаторів, в даному випадку, виступають дислокації. В рамках струнної моделі Гранато і Люкке ділянки дислокації, які закріплені полем пружних напруг домішкових атомів, не відриваючись,

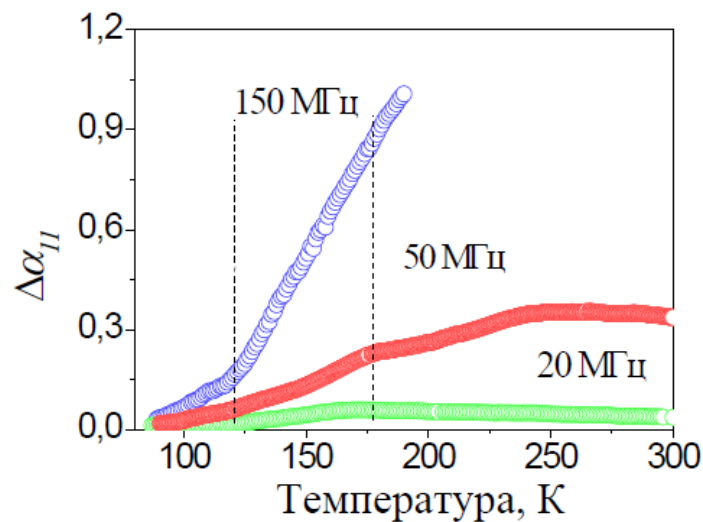


Рис. 3.6. Вплив частоти ультразвуку на температурну залежність зміни його поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_{11}$) в монокристалі йодидного Hf. Поширення ультразвуку перпендикулярно c -осі кристалу [22].

коливаються подібно струні в потенційній ямі Пайерлса-Набарро в площині ковзання дислокації. Поглинання ультразвукових хвиль, в даному випадку, викликано наявністю сил гальмування, які демпфують коливання дислокації. Як випливає з теорії, при певній частоті коефіцієнт поглинання ультразвукових хвиль повинен мати максимум. Величина максимуму визначається співвідношенням величин власної резонансної частоти дислокаційного відрізка і сил гальмування, які демпфують коливання дислокаційного відрізка. Очевидним є те, що обидві величини чутливі до температури. Як зазначалося раніше, в струнній моделі Гранато і Люкке втрати енергії ультразвукової хвиль, які викликані коливаннями дислокаційних відрізків, можна кількісно визначити за допомогою виразу (1.6).

Аналогічний вплив частоти на поглинання ультразвуку спостерігався і на кривих залежності $\Delta\alpha_{11}(T)$ (рис. 3.6) [22].

Раніше резонансне дислокаційне тертя та його чутливість до температури більш наглядно було продемонстровано на прикладі механічного спектру внутрішнього тертя деформованих (до 1%) монокристалів KBr [109]. При дослідженні монокристалів LiF [110] авторами було визначено на кількісному рівні дислокаційний вклад в поглинання ультразвуку.

Слід зазначити, що крім відмінності температури локалізації протяжних максимумів на $\Delta\alpha(T)$, зазначених на рис. 3.3, криві $\Delta\alpha(T)$ при одній і тій же частоті (50 МГц) також різнилися і крутизною температурного ходу в залежності від напрямку поширення ультразвукових хвиль щодо напрямку c -осі монокристалу, тим самим відображаючи вплив температури на ступень анізотропії поглинання ультразвукових хвиль.

Вивчення впливу частоти на залежність поглинання квазіпоздовжніх ультразвукових хвиль не проводилося внаслідок особливостей розповсюдження таких хвиль.

На рис. 3.7 представлені експериментальні дані поглинання зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц. На жаль, через обмеження температурного інтервалу вимірювань поглинання зсувних ультразвукових

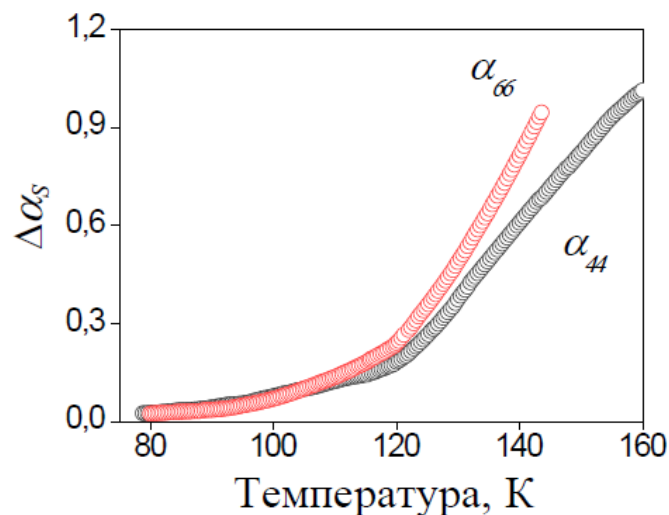


Рис. 3.7. Температурна залежність зміни поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_{44}$) зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалі йодидного Нф. α_{66} – поглинання зсувного ультразвуку, відповідно, при його поширенні паралельно (напрямок вектора поляризації (\vec{q}) довільний) та перпендикулярно напрямку c -осі кристалу ($\vec{q} // c$).

хвиль, викликаного впливом акустичного контакту, зазначена перехідна область обривається на початковому етапі, тим самим виключаючи можливість вивчення вкладу дислокаційної структури у поглинання зсувних хвиль.

3.3. Низькотемпературні (78-300 К) пружні властивості монокристала йодидного Hf

Представлені в попередньому параграфі результати вимірювання швидкості поширення ультразвуку $V_{L,S}$ на двох монокристалах дають можливість визначити адіабатичні сталі c_{ij} тензора пружності та їх комбінації $f(c_{ij})$, використовуючи загальноприйняте рівняння:

$$\rho V_{L,S}^2 = f(c_{ij}) \quad (3.2)$$

де ρ – щільність матеріалу.

Кристал Hf-I дозволив визначити сталі пружності c_{11} , c_{33} і c_{44} безпосередньо з прямих вимірювань швидкості V_L в напрямку $\varphi=0^\circ$ щодо c -осі кристалу (c_{33}) і $\varphi=90^\circ$ (c_{11}) та вимірювань швидкості V_S уздовж $\varphi=0^\circ$ (c_{44}), незалежно від напрямку вектора поляризації. Швидкість V_S (вектор поляризації і поширення – перпендикулярно c -осі кристалу (напрямку [0001])) визначала значення $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, звідки отримувалася незалежна компонента c_{12} .

У кристалі Hf-II порушувалися основні квазіпоздовжні хвильові моди. У цьому випадку зв'язок швидкості V_{qt} і сталих пружності визначався складним рівнянням, наведеним в роботі [52]:

$$2\rho V_{qt}^2 = c_{33}\text{Cos}^2\varphi + c_{11}\text{Sin}^2\varphi + c_{44} + \left\{ c_{11}\text{Sin}^2\varphi - c_{33}\text{Cos}^2\varphi + c_{44}(\text{Cos}^2\varphi - \text{Sin}^2\varphi) \right\}^2 + 4\text{Cos}^2\varphi\text{Sin}^2\varphi(c_{13} + c_{44})^2 \left. \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

де ρ – щільність; φ – величина кута між вектором поляризації і напрямком гексагональної c -осі кристалу. З цього рівняння визначалася п'ята незалежна стала пружності гексагонального гафнію – c_{13} . Сумарна оцінка похибки

(включаючи щільність і геометричні відхилення) в абсолютних значеннях сталих пружності c_{11} , c_{33} , c_{44} і c_{66} дорівнює 0,5 %, а в значеннях c_{12} ~ 1% і для величини c_{13} – на рівні 2 %.

3.3.1. Температурна залежність адіабатичних сталих тензора пружності монокристала йодидного гафнію

Результати обчислень температурної залежності адіабатичних сталих пружності c_{11} і c_{33} монокристала йодидного гафнію в діапазоні температур від 78 до 300 К представлені на рис. 3.8. Температурний хід кривих $c_{11}(T)$ і $c_{33}(T)$

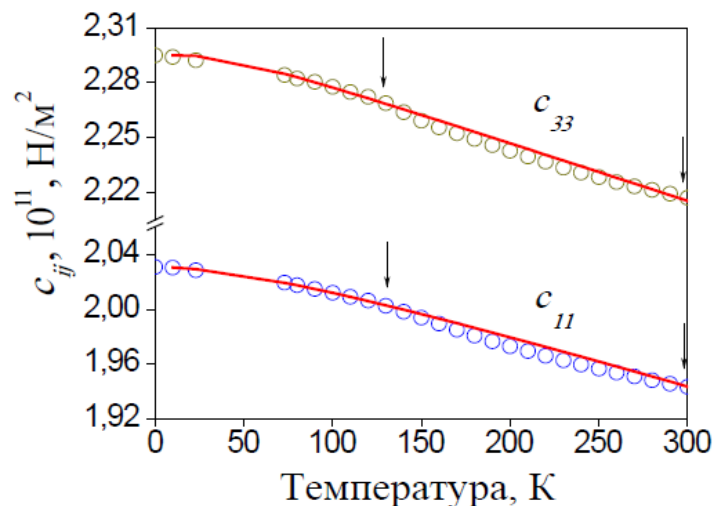


Рис. 3.8. Залежність від температури адіабатичних сталих тензора пружності в монокристалі йодидного Нf.

практично близький, але величина пружної константи c_{33} більше величини константи c_{11} в середньому на 12 %. Це дає підставу (враховуючи відносно низьку щільність атомного впорядкування базисної площини) припустити існування в криогенній області помітної анізотропії лінійних коефіцієнтів теплового розширення ГЦУ кристала Нf. Звертає на себе увагу, що в температурній області 125-300 К криві $c_{11}(T)$ і $c_{33}(T)$ набувають увігнутий характер. Аномальна частина виділена стрілками. На наш погляд, основним фактором особливості, яка спостерігається залежно від температури на c_{11} і c_{33} може бути ефект аномального пом'якшення фононного спектру, появи в ньому

«м'яких мод», як наслідок більш інтенсивного розвитку релаксаційних процесів. Наші значення c_{11} і c_{33} на $\sim 8\%$ перевищують відомі дані [57], що обумовлено більш високою чистотою і значенням рентгенівської щільності монокристалів.

Рис. 3.9 ілюструє температурну залежність трьох незалежних сталих

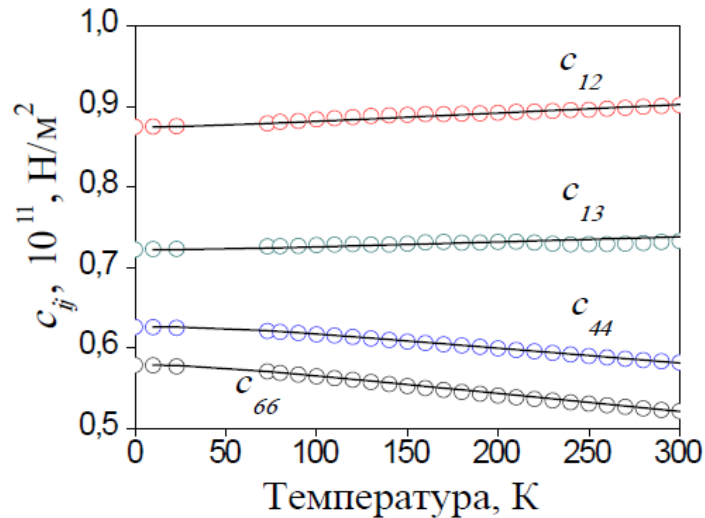


Рис. 3.9. Залежність від температури адіабатичних сталих тензора пружності в монокристалі йодидного Нф. Суцільні лінії – результати обчислення згідно рівняння Варшні.

пружності c_{12} , c_{13} і c_{44} і допоміжної константи пружності $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ в області температур 78-300 К. Серед набору сталих звертає на себе увагу залежності $c_{12}(T)$ і $c_{13}(T)$, для яких характерне незначне зростання їх величини з підвищенням температури, що, можливо, пов'язано зі зменшенням довжини міжатомних зв'язків (у даному кристалографічному напрямку) внаслідок спотворення решітки кристалу напругами термічної анізотропії. Слід зазначити, що збільшення значення пружних сталих c_{12} і c_{13} з температурою властиве і інших матеріалів, зокрема торію.

Представлені вище температурні залежності c_{ij} задовільно узгоджуються з відомим співвідношенням Варшні [111]:

$$c_{ij}(T) = c_{ij}^0 - \frac{s}{e^{t/T} - 1} \quad (3.4)$$

де c_{ij}^0 , t і s – сталі; c_{ij}^0 – значення сталої пружності при 0 К. Результати розрахунків залежностей $c_{ij}(T)$, виконаних відповідно до рівняння Варшні, відображені на рисунках суцільною лінією; криві $c_{ij}(T)$ проєкстрапольовані до температури 0 К.

Слід також зазначити, що отримані залежності $c_{ij}(T)$ задовольняють умові стабільності кристалу гексагональної симетрії до пружної деформації, виражених в комбінаційній формі [112]:

$$c_{11}^2 - c_{12}^2 > 0, \quad (3.5)$$

$$c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2 > 0, \quad (3.6)$$

$$c_{11}c_{33} - c_{13}^2 > 0 \quad (3.7)$$

Значення критеріїв стабільності йодидного гафнію в досліджуваному інтервалі температур представлено на рис. 3.10. Видно, що Hf має високу стабільність до пружної деформації у всьому інтервалі температур дослідження. Величина критеріїв стабільності з підвищенням температури

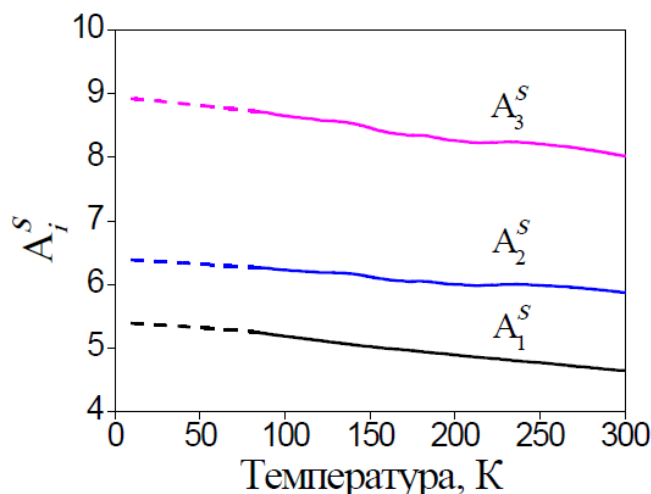


Рис. 3.10. Температурна залежність критеріїв стабільності до пружної

деформації ГЦУ решітки Hf, де $A_1^s = \frac{c_{11}^2}{c_{12}^2}$, $A_2^s = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}}{2c_{13}^2}$, $A_3^s = \frac{c_{11}c_{13}}{c_{13}^2}$.

зменшується несуттєво, що, відповідно, свідчить про незначну втрату стійкості до пружної деформації ГШУ решітки Hf.

3.3.2. Температурна залежність адіабатичних сталих тензора пружної піддатливості, лінійної та об'ємної стисливості монокристала йодидного гафнію

Маючи в розпорядженні повний набір незалежних сталих тензора пружності монокристалічного Hf, можна простежити за зміною з температурою констант пружної піддатливості $s_{ij}(T)$. Для обчислення s_{ij} використовувалися відоме співвідношення (1.28) між сталими тензора пружності і тензора пружної піддатливості [49]. Результати обчислень $s_{ij}(T)$ представлені на рис. 3.11 і 3.12.

Видно, що сталі тензору пружної піддатливості s_{11} , s_{33} , s_{44} , s_{66} (рис. 3.11) демонструють позитивний температурний хід, при цьому величини s_{44} , s_{66} в

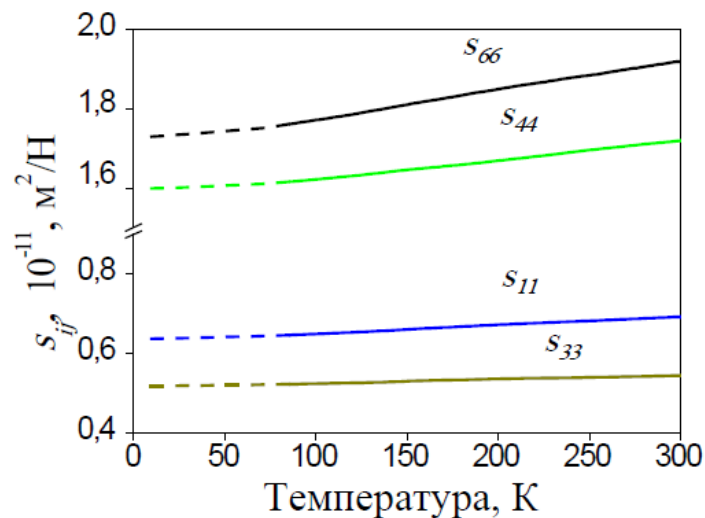


Рис. 3.11. Температурна залежність сталих пружної піддатливості в монокристалі йодидного гафнію.

середньому на 30-40 % (при $T=300$ К) більше за s_{11} , s_{33} . Також спостерігається незначне розходження в крутизні їх температурної залежності.

Протилежний температурний хід демонструють сталі тензора пружної піддатливості s_{12} і s_{13} (рис. 3.12). Крім того, дані коефіцієнти мають негативні значення. Відзначається також суттєва різниця, як за величиною, так і

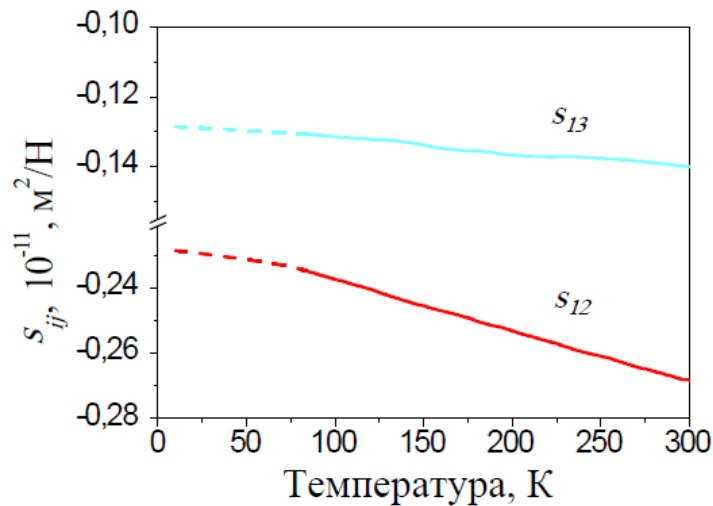


Рис. 3.12. Температурна залежність сталих пружної піддатливості в монокристалі йодидного гафнію.

крутизною температурного ходу.

Важливою характеристикою пружних властивостей матеріалів є їх пружна стисливість. Як і пружну піддатливість, адіабатичну пружну стисливість можна визначити, використовуючи дані адіабатичних сталих тензора пружності. Згідно [52] вирази, що визначають лінійні адіабатичні стисливості ($\beta_{//}(T)$ і $\beta_{\perp}(T)$), відповідно, в напрямках паралельному і перпендикулярному щодо гексагональної c -осі і об'ємну стисливість ($\beta_V(T)$), мають вигляд:

$$\beta_{//} = \frac{c_{11} + c_{12} - 2c_{13}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}, \quad (3.8)$$

$$\beta_{\perp} = \frac{c_{33} - c_{13}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}, \quad (3.9)$$

$$\beta_V = 2\beta_{\perp} + \beta_{//} \quad (3.10)$$

Результати обчислень стисливості відповідно до рівнянь (3.7-3.9) приведені на рис. 3.13. Загальний вид залежностей $\beta_{//}(T)$ і $\beta_{\perp}(T)$ досить чітко простежується, не зазначаючи суттєвої різниці в температурному ході. На відміну від лінійних пружних стисливостей, температурна залежність β_V демонструє більш інтенсивну зміну з температурою, при цьому вище

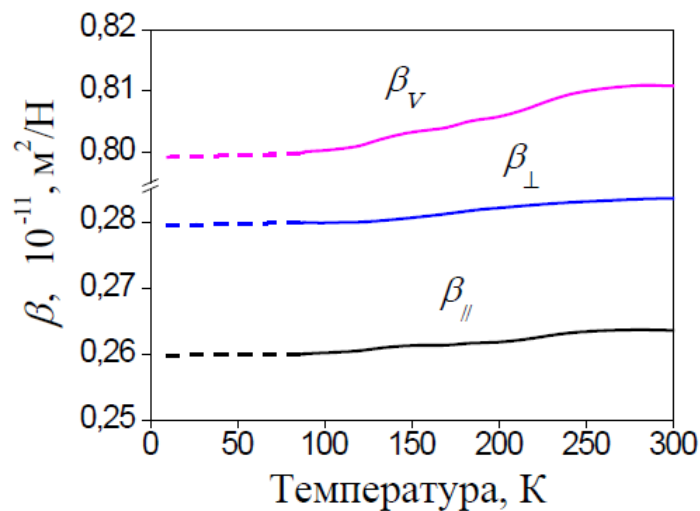


Рис. 3.13. Температурна залежність адіабатичної стисливості в монокристалі йодидного гафнію. β_{\parallel} , β_{\perp} – лінійна стисливість, відповідно, в напрямках паралельному і перпендикулярному щодо c -осі кристалу, β_V – об'ємна стисливість.

температури 120 К відзначаються нерегулярності, очевидно, викликані протіканням релаксаційних процесів. У меншій мірі це проявляється і на залежності від температури β_{\perp} . Порівняння наших результатів для Hf(0,3% Zr) з даними [52] для Hf(4,1% Zr) однозначно вказує на те, що зменшення вмісту домішки цирконію призводить до ефекту зниження значення параметрів стисливості. Наприклад, при $T=80$ К β_{\parallel} зменшується на 14 %, а β_{\perp} – на 8,5 %.

3.3.3. Температурна залежність модулів пружності і коефіцієнта Пуассона монокристала йодидного гафнію

Об'ємний модуль всебічного стиснення B , як відомо, є величина обернено пропорційна об'ємній стисливості, тому характерні особливості температурної залежності β_V , але з протилежним знаком, виявляється і на залежності $B(T)$. Це наочно продемонстровано на рис. 3.14, де відображені і розрахункові дані об'ємного модуля, виконані за методом Фойгта-Рейсса-Хілла (ФРХ) [113] (с урахуванням гексагональної симетрії кристалу):

$$B^P = \frac{1}{2s_{11} + s_{33} + 2(s_{12} + 2s_{13})}, \quad (3.11)$$

$$B^\phi = B^P = B^X \quad (3.12)$$

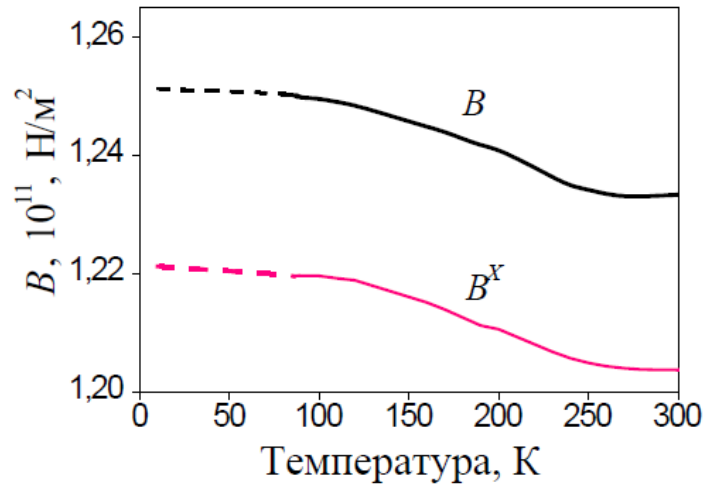


Рис. 3.14. Температурна залежність об'ємного модуля всебічного стиснення в монокристалі йодидного гафнію. B^X – розрахункові значення модуля, виконані в наближенні Фойгта-Рейсса-Хілла[113].

Як бачимо, розрахункові дані модуля досить добре корелюють між собою, демонструючи при цьому лише незначну ($\sim 2\%$) різницю.

Аналогічне обчислення, виконане відповідно наближенню ФРХ, здійснене для ізотропних модулів Юнга (E) і зсуву (G), використовуючи відомі рівняння з [113]:

$$G^\phi = \frac{2c_{11} + c_{33} - c_{12} - 2c_{13} + 3(2c_{44} + c_{66})}{15}, \quad (3.13)$$

$$G^P = \frac{15}{4(2s_{11} + s_{33}) - 4(s_{12} + 2s_{13}) + 3(2s_{44} + s_{66})}, \quad (3.14)$$

$$G^X = \frac{G^\phi + G^P}{2}, \quad (3.15)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (3.16)$$

$$E^X = \frac{E^\phi + E^P}{2} \quad (3.17)$$

де c_{ij} , s_{ij} – відповідно сталі тензорів пружності і пружної піддатливості.

Разом з тим виконані розрахунки для лінійних модулів Юнга і зсуву в напрямках паралельному ($E_{//}$, $G_{//}$) і перпендикулярному (E_{\perp} , G_{\perp}) щодо гексагональної вісі кристалу, застосувавши відомі рівняння [49, 52]:

$$E_{//} = \frac{1}{s_{33}} = \frac{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12}}, \quad (3.18)$$

$$E_{\perp} = \frac{1}{s_{11}} = \frac{2c_{66}[c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2]}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}, \quad (3.19)$$

$$G_{//} = c_{66} = \frac{1}{s_{66}}, \quad (3.20)$$

$$G_{\perp} = c_{44} = \frac{1}{s_{44}} \quad (3.21)$$

Результати обчислень показані на рис. 3.15 і 3.16. Як бачимо, з ростом

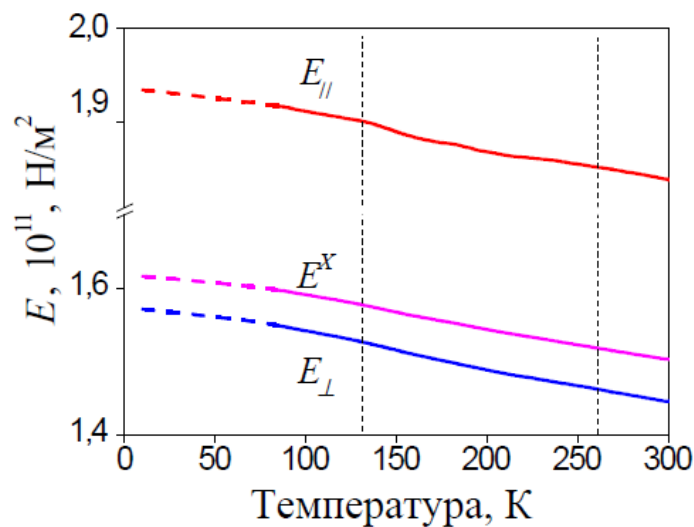


Рис. 3.15. Температурна залежність модуля Юнга в монокристалі йодидного гафнію. $E_{//}$, E_{\perp} – лінійні модулі, відповідно, в напрямках паралельному і перпендикулярному щодо c -осі кристалу, E^X – ізотропний модуль, визначений в наближенні Фойгта-Рейсса-Хілла [113].

температури величини модулів в монокристалі йодидного гафнію зменшуються з практично паралельним температурним ходом. Звертає на себе увагу майже

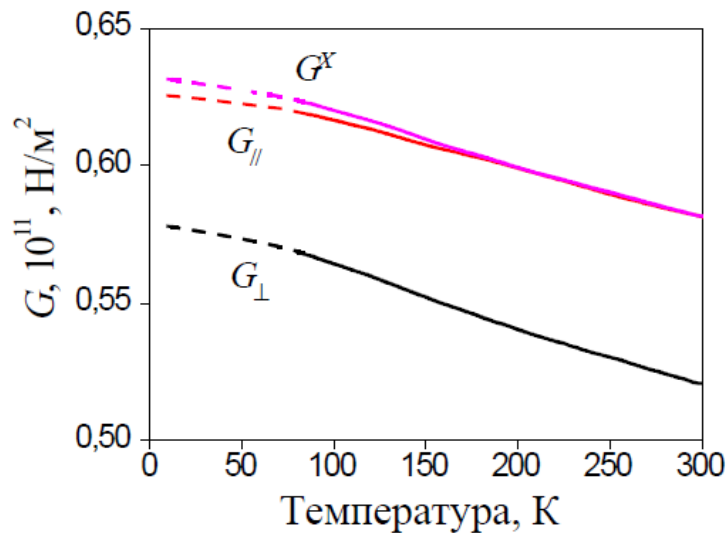


Рис. 3.16. Температурна залежність модуля зсуву в монокристалі гафнію. G_{\parallel} , G_{\perp} – лінійні модулі, відповідно, в напрямках паралельному і перпендикулярному щодо c -осі кристалу; G^X – ізотропний модуль, визначений в наближенні Фойгта-Рейсса-Хілла[113].

лінійна залежність від температури досліджуваних пружних характеристик. Проте, в інтервалі температур 130-270 К криві демонструють декілька увігнутий характер. Особливо це проявляється на залежності $E_{\parallel}(T)$, де відповідний інтервал температур виділено пунктиром.

Як зазначалося раніше, аномальна зміна пружних характеристик в цій області температур пов'язана з виникненням термоактивованих релаксаційних процесів. Разом з тим, слід зазначити, що в якості «релаксантів», крім фононного спектру, можуть бути і ділянки дислокацій внаслідок утворення на них подвійних перегинів через потенційний бар'єр Пайерлса-Набарро (див. рис. 1.1). Також звертає на себе увагу відмінність за величиною пружних модулів в порівнянні з результатами досліджень, представленими в роботі [52]. Так, наприклад, ізотропний модуль Юнга в середньому на 8%, а модуль зсуву на 2% вище значень даних наведених в роботі [52], що вочевидь обумовлено зменшенням хімічних домішок у досліджуваному в даній роботі чистому йодидному гафнії.

Поряд з пружними модулями, відповідальним параметром, що характеризує пружні властивості матеріалів, є коефіцієнт Пуассона, який

визначає відношення відносної поперечної деформації до поздовжньої. Як вже зазначалося раніше, величина коефіцієнта Пуассона дозволяє якісно судити і про пластичність матеріалу.

Як і пружні характеристики, зазначені раніше, незалежні лінійні коефіцієнти Пуассона (ν_{ij}) монокристала йодидного гафнію і обчислений в наближенні ФРХ ізотропний коефіцієнт Пуассона (ν^X) можна визначити, залучаючи дані $c_{ij}(T)$ і $B^X(T)$, $G^X(T)$ згідно [49,52]:

$$\nu_{//} = -\frac{s_{13}}{s_{33}} = \nu_{13} = \frac{c_{13}}{c_{11} + c_{12}}, \quad (3.22)$$

$$\nu_{\perp} = -\frac{s_{12}}{s_{11}} = \nu_{12} = \frac{c_{12}c_{33} - c_{13}^2}{c_{11}c_{13} - c_{13}^2}, \quad (3.23)$$

$$\nu^X = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3G^X}{3B^X + G^X} \right) \quad (3.24)$$

де c_{ij} , s_{ij} – відповідно сталі тензорів пружності і пружної піддатливості.

Визначена таким чином температурна залежність коефіцієнта Пуассона, відображена на рис. 3.17, демонструючи яскраво виражену анізотропію.

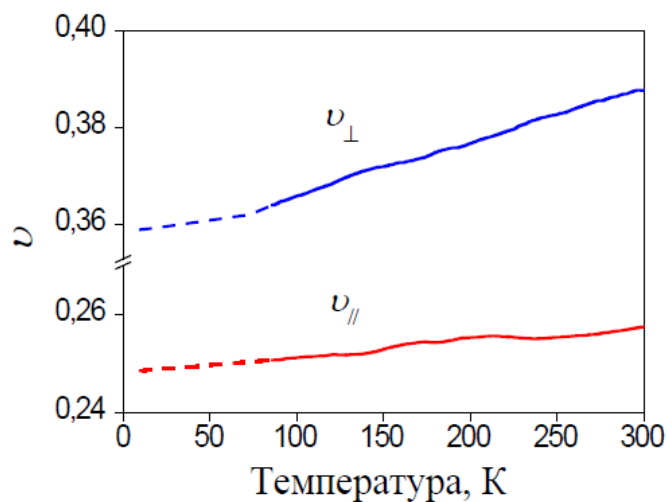


Рис. 3.17. Температурна залежність коефіцієнта Пуассона в монокристалі йодидного гафнію. $\nu_{//}$ і ν_{\perp} – дія пружної деформації, відповідно, в напрямку паралельному і перпендикулярному щодо c -осі кристалу, ν^X – ізотропний коефіцієнт, обчислений в наближенні ФРХ.

Позначення $v_{//}$ і v_{\perp} відповідає здійсненню пружної деформації в напрямку паралельному і перпендикулярному гексагональній c -осі кристала. Звертає на себе увагу v_{\perp} як своєю величиною, так і більш істотним зменшенням її зі зниженням температури. Слід зазначити, що відмінність, яка спостерігається між $v_{//}$ і v_{\perp} корелює зі здатністю даного матеріалу до пластичної деформації ковзанням, відповідно, в призматичних і базисних атомних площинах.

3.3.4. Анізотропія пружної деформації монокристала йодидного гафнію

Ступінь пружної анізотропії є досить ефективним і незалежним індикатором характеру хімічного зв'язку в кристалі. На відміну від кубічних кристалів, де анізотропія деформації може бути описана однією величиною, анізотропія деформації ГЦУ кристалів характеризується кількома величинами: показники анізотропії пружною деформації до зсуву (A_1^d , A_2^d і A_3^d), розтягування (A_4^d) і стиснення (A_5^d) [47].

Показники анізотропії до **пружного зсуву** представлені трьома незалежними відношеннями постійних тензора пружності:

$$A_1^d = \frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}}{6c_{44}}, \quad (3.25)$$

$$A_2^d = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}, \quad (3.26)$$

$$A_3^d = A_1^d A_2^d = \frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}}{3(c_{11} - c_{12})} \quad (3.27)$$

де c_{ij} – сталі тензора пружності.

Величина показника анізотропії пружної деформації при **розтягуванні** отримана зі співвідношення лінійних модулів Юнга, визначених у напрямках паралельному і перпендикулярному до гексагональної осі c , яка рівнозначна співвідношенню сталих тензорів пружності та пружної піддатливості:

$$A_4^d = \frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} = \frac{s_{33}}{s_{11}} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2} \quad (3.28)$$

де c_{ij} , s_{ij} – відповідно сталі тензорів пружності і пружної піддатливості.

Показник анізотропії пружної деформації до **стиснення** матеріалу був отриманий зі співвідношення лінійних стисливостей в напрямках паралельному і перпендикулярному щодо гексагональної осі кристалу, що еквівалентно зазначеній комбінації пружних сталих c_{ij} :

$$A_5^d = \frac{\beta_{\parallel}}{\beta_{\perp}} = \frac{c_{11} + c_{12} - 2c_{13}}{c_{33} - c_{13}} \quad (3.29)$$

Обчислені таким чином величини показників пружною анізотропії монокристалічного йодидного гафнію графічно відображені на рис. 3.18.

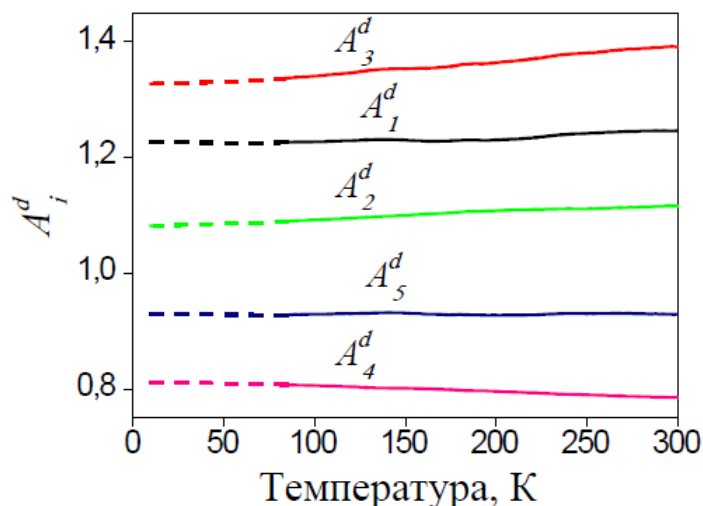


Рис. 3.18. Залежність від температури показників пружної анізотропії монокристала йодидного гафнію. A_1^d , A_2^d і A_3^d – показники пружної анізотропії до зсуву, A_4^d – до розтягування, A_5^d – до стиснення.

Як видно з рисунка, величини показників анізотропії гафнію A_2^d і A_5^d близькі до одиниці. Це вказує на незначну анізотропію пружної деформації,

відповідно, до зсуву і стиснення в напрямках паралельному і перпендикулярному щодо гексагональної осі кристала. Разом з цим, показник $A_2^d > 1$, при цьому зі зниженням температури спостерігається зменшення його величини на $\sim 3\%$, тоді як показник $A_5^d < 1$ і практично не залежить від температури. Звертають на себе увагу два інших показника анізотропії до пружного зсуву (A_1^d, A_3^d) як величиною, яка помітно вище одиниці, отже, має високий ступінь анізотропії, так і проявом залежності від температури. Зміна показника анізотропії в досліджуваному інтервалі температур становить $\sim 5\%$. Як і для показника A_2^d , величина A_3^d зменшується зі зниженням температури.

Особливо на рис. 3.18 виділяється показник анізотропії пружної деформації при розтягуванні. Його величина істотно менше за одиницю, при цьому відзначається помірне її зростання зі зниженням температури. Цей результат для гафнію закономірний, оскільки Hf має відносно низьку щільність упаковки атомів в базисній площині.

При розгляді пружної анізотропії ГЩУ кристалів слід звернути увагу на співвідношення однотипних постійних тензора пружності, які однакові в разі пружно ізотропного кристалу. Для даного монокристалу йодидного Hf $\frac{c_{33}}{c_{11}} \sim 1,13$, а $\frac{c_{12}}{c_{13}} \sim 1,21$ практично в усьому температурному інтервалі дослідження його пружних властивостей, що також відображає ступінь анізотропії пружної деформації кристалу.

3.3.5. Температура Дебая і параметр Грюнайзена йодидного гафнію

Як зазначалося раніше, дані акустичних і пружних характеристик матеріалів дозволяють зробити оцінку ряду величин, які характеризують фізико-механічні властивості твердого тіла. Зупинимось на одних з найбільш цікавих серед них – це параметр Грюнайзена і характеристична температура Дебая.

Як відомо, **характеристична температура Дебая** (θ_D) визначається

максимальною частотою коливань твердого тіла. На відміну від теорії Дебая в сучасних теоретичних моделях θ_D розглядають як функцію пружних характеристик [114]. При цьому $\theta_D \sim \sqrt{\beta/M}$, де β – коефіцієнт квазіпружного зв'язку, M – атомна вага. Таким чином величина θ_D несе цінну інформацію про силу пружного зв'язку в матеріалі.

Рис. 3.19 відображає температурну залежність характеристичної температури Дебая монокристала йодидного Нф як функція сталих тензора

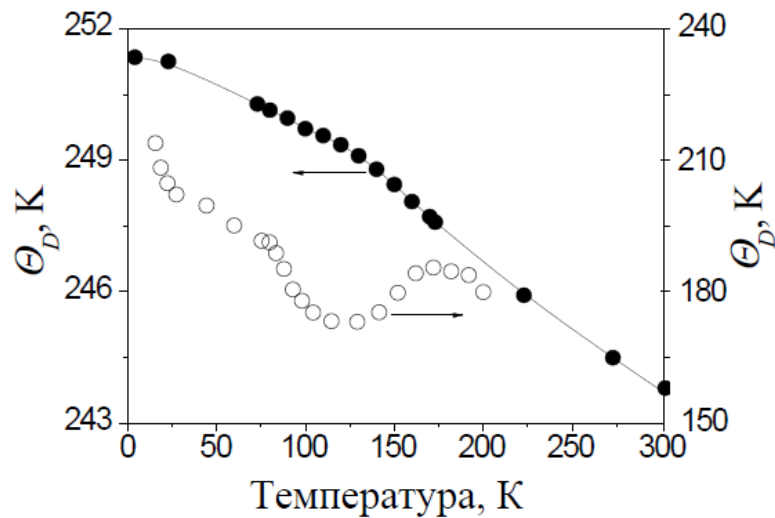


Рис. 3.19. Температурна залежність характеристичної температури Дебая в монокристалі йодидного гафнію. \circ – значення θ_D , взяті з роботи [115].

пружності. Величини θ_D визначалися, використовуючи відомі рівняння [28]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} (\rho)^{-1/2} J^{-1/3} \quad (3.30)$$

де $\frac{N}{V} = \frac{N_A \rho}{\mu}$ – кількість атомів в об'ємі зразка; N_A, h, k_B, ρ, μ – відповідно, постійні

Авогадро, Планка, Больцмана, щільність і молярна маса; J – поліном Лежандра:

$$J = \frac{1}{5670} (1368f_1 + 153f_2 + 1024f_3 + 2125f_4 + 1000f_5), \quad (3.31)$$

$$f_1 = c_{44}^{-3/2} + c_{66}^{-3/2} + c_{11}^{-3/2}, \quad f_2 = 2c_{44}^{-3/2} + c_{33}^{-3/2}, \quad (3.32)$$

$$f_3 = \left[\frac{1}{2}(c_{66} + c_{44}) \right]^{-3/2} + \left\{ \frac{1}{4}(c_{11} + 2c_{44} + c_{33}) + \frac{1}{4}[(c_{11} - c_{33})^2 + 4(c_{13} + c_{44})^2]^{1/2} \right\}^{-3/2} + \left\{ \frac{1}{4}(c_{11} + 2c_{44} + c_{33}) - \frac{1}{4}[(c_{11} - c_{33})^2 + 4(c_{13} + c_{44})^2]^{1/2} \right\}^{-3/2}, \quad (3.33)$$

$$f_4 = \left[\frac{1}{5}(4c_{66} - c_{44}) \right]^{-3/2} + \left\{ \frac{1}{10}(4c_{11} + 5c_{44} + c_{33}) + \frac{1}{10}[(4c_{11} - 3c_{44} - c_{33})^2 + 16(c_{13} + c_{44})^2]^{1/2} \right\}^{-3/2} + \left\{ \frac{1}{10}(4c_{11} + 5c_{44} + c_{33}) - \frac{1}{10}[(4c_{11} - 3c_{44} - c_{33})^2 + 16(c_{13} + c_{44})^2]^{1/2} \right\}^{-3/2}, \quad (3.34)$$

$$f_5 = \left[\frac{1}{5}(c_{66} + 4c_{44}) \right]^{-3/2} + \left\{ \frac{1}{10}(c_{11} + 5c_{44} + 4c_{33}) + \frac{1}{10}[(c_{11} + 3c_{44} - 4c_{33})^2 + 16(c_{13} + c_{44})^2]^{1/2} \right\}^{-3/2} + \left\{ \frac{1}{10}(c_{11} + 5c_{44} + 4c_{33}) - \frac{1}{10}[(c_{11} + 3c_{44} - 4c_{33})^2 + 16(c_{13} + c_{44})^2]^{1/2} \right\}^{-3/2} \quad (3.35)$$

де c_{ij} – сталі тензора пружності.

Обчислення температурної залежності $\theta_D(T)$, зазвичай, виконують для перевірки правильності застосування теорії Дебая для визначення теплоємності реальних тіл. Якщо наближення Дебая строго справедливе, то θ_D не повинна залежати від температури. Як впливає з рисунка, зміна θ_D в досліджуваному інтервалі температур становить ~ 7 К. Зі зниженням температури θ_D (при температурах $T < 50$ К) прагне до постійної величини, підтверджуючи відоме твердження, що область температур, де виконується закон T^3 Дебая, для реальних речовин розташовується значно нижче, ніж можна було припустити на підставі теорії Дебая.

Порівнюючи залежності $\theta_D(T)$ 99,7%Нf з даними $\theta_D(T)$ для 98%Нf [115], можна прояснити вплив хімічної чистоти на характеристичну температуру. У більш чистого Нf величина θ_D виявилася на ~ 60 К вище ніж у 98%Нf. При цьому також спостерігалось значне зменшення в крутизні нахилу кривої $\theta_D(T)$. Однак все ж потрібно врахувати ту обставину, що прецизійні обчислення θ_D по пружним постійним можливі тільки в області температур, де теплоємність змінюється як куб температури.

Параметр Грюнайзена характеризує міру ангармонізму коливань

решітки та нелінійність сил міжатоомної взаємодії і, як відомо, характеризується зміною частоти коливань решітки в залежності від зміни об'єму системи. Зазвичай параметр Грюнайзена визначається з рівняння Грюнайзена за експериментальними даними теплоємності, ізотермічної стисливості і коефіцієнта теплового розширення. Оскільки в фізичній акустиці найбільш достовірно в кристалах вимірюється адіабатичний об'ємний модуль всебічного стиснення, а в теплофізиці – молярна теплоємність при постійному тиску, то рівняння Грюнайзена трансформується до виду [43,116]:

$$\gamma_v = \frac{\alpha_v B V \mu}{C_p} \quad (3.36)$$

де α_v – об'ємний коефіцієнт теплового розширення; B – адіабатичний об'ємний модуль всебічного стиснення; V – питомий об'єм; μ – молярна маса; C_p – молярна теплоємність при постійному тиску.

Лінійні коефіцієнти γ_a і γ_c визначаються, використовуючи рівняння [117]:

$$\left(\frac{V}{C_p}\right)\alpha_a = (s_{11} + s_{12})\gamma_a + s_{13}\gamma_c, \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{V}{C_p}\right)\alpha_c = 2s_{13}\gamma_a + s_{33}\gamma_c \quad (3.38)$$

де α_a , α_c – лінійні коефіцієнти теплового розширення; V – питомий об'єм, C_p – теплоємність при постійному тиску; s_{ij} – сталі тензора пружної піддатливості.

Для отримання залежностей $\alpha_v(T)$, $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$ були проведені рентгеноструктурні дослідження Hf, оскільки літературні дані щодо теплового розширення Hf при низьких температурах були відсутні.

Дослідження проводилися в проточному кріостаті в інтервалі температур 4,2-300 К при нагріванні, з температурним кроком 1 К. Рентгенівські дані дозволили обчислити параметри a і c ГЦУ решітки Hf, а також його рентгенівську щільність і питомий об'єм. Результати обчислень відображені на

рис. 3.20-3.21.

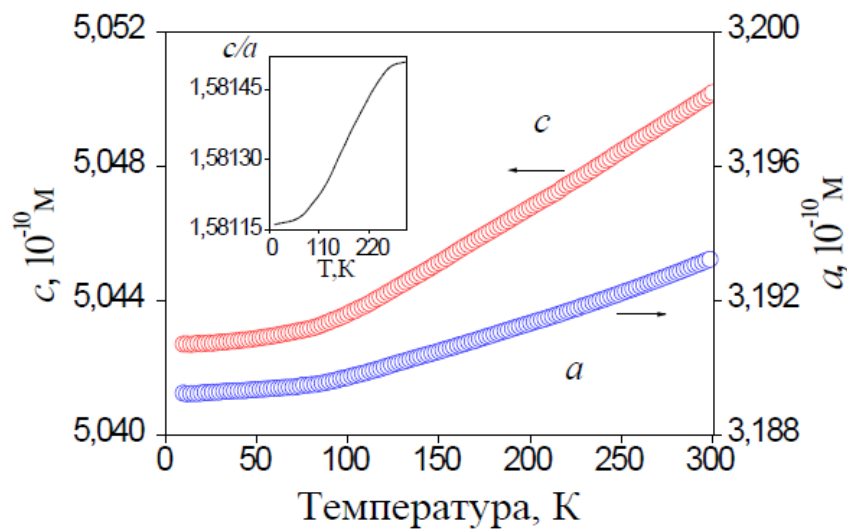


Рис. 3.20. Температурна залежність параметрів ГЦУ решітки йодидного гафнію. На вставці осьове співвідношення c/a .

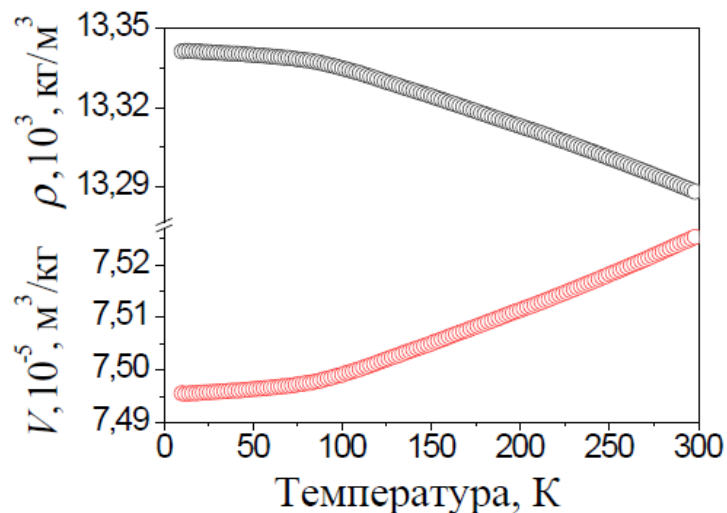


Рис. 3.21. Температурна залежність щільності (ρ) і питомого об'єму (V) монокристала йодидного гафнію.

Шляхом чисельного диференціювання залежностей $a(T)$, $c(T)$ і $V(T)$, були визначені лінійні (α_a , α_c) і об'ємний (α_V) коефіцієнти теплового розширення. Результати проілюстровані на рис. 3.22. Як видно, криві залежності теплового розширення від температури мають характерний вигляд, відображаючи нелінійність сил, що діють між атомами в результаті ангармонізму міжатомної взаємодії в кристалі. Спостерігається анізотропія лінійних коефіцієнтів, що, безумовно, і визначало анізотропію пружних властивостей Hf. Різниця в

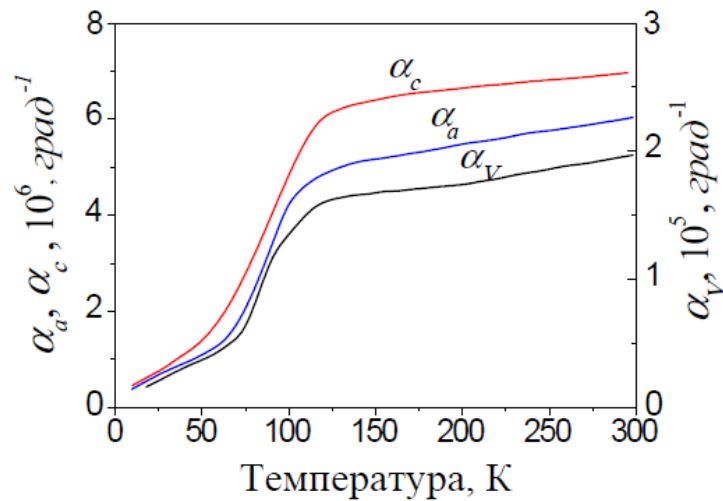


Рис. 3.22. Температурна залежність лінійних (α_a , α_c) і об'ємного (α_V) коефіцієнтів теплового розширення в монокристалі йодидного Hf.

величині лінійних коефіцієнтів теплового розширення, наприклад при 300 К, склала $\sim 13\%$, при цьому помітна залежність ступеня анізотропії від температури. Таким чином, було отримано більшість величин, необхідних для визначення лінійних (γ_a , γ_c) і об'ємного (γ_V) термодинамічних параметрів Грюнайзена. Значення $C_p(T)$ взяті з роботи [115]. Результати обчислень представлені на рис. 3.23.

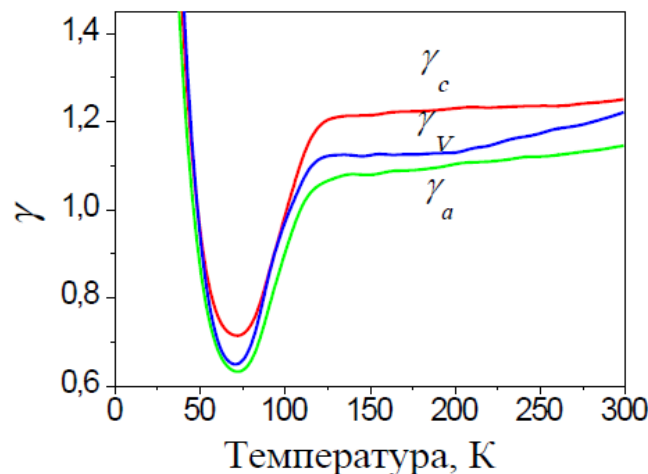


Рис. 3.23. Температурна залежність термодинамічного параметра Грюнайзена в монокристалі йодидного гафнію. γ_a , γ_c – лінійні параметри Грюнайзена, відповідно, в напрямках a і c осі кристалу, γ_V – об'ємний параметр Грюнайзена.

При розгляді залежностей $\gamma_a(T)$, $\gamma_c(T)$ можна побачити, що ангармонізм

коливань решітки анізотропний ($\gamma_c > \gamma_a$), при цьому ступінь анізотропії змінюється різноспрямовано зі зниженням температури, відображаючи вплив сил, що діють між атомами. Стрімке зростання параметрів Грюнайзена вище 70 К з подальшим виходом на плато добре узгоджується з тепловим розширенням (рис. 3.22), існування якого обумовлено перш за все ангармонізмом діючих сил. При $T < 70$ К $\alpha_a, \alpha_c, \alpha_v, B, V, s_{ij}$ є слабкими функціями температури, тому температурний хід параметрів Грюнайзена буде визначатися температурним ходом теплоємності. Отже, наявність мінімуму на залежності $\gamma(T)$ викликана проявом особливостей фононного спектра. Подібна аномалія $\gamma_a(T)$, $\gamma_c(T)$ і $\gamma_v(T)$, отриманих аналогічним чином, спостерігалася і в цирконії [117].

3.4. Температурна залежність акустичних і пружних властивостей в Hf електронно-променевої плавки

Властивості кристалічних речовин відповідно до принципу адитивності містять вклади від макроскладу (природи речовини), домішкового складу, дефектності структури, ізотопного складу, дисперсності, здатності атомів основи і домішок до полівалентності, і вкладів, які відображають парні взаємодії. Кожен з перерахованих факторів діє спільно з іншими і на їх фоні. Виходячи з цього, вивчення низькотемпературних акустичних і пружних властивостей гафнію електронно-променевої плавки виконувалися з метою визначення впливу чистоти і структурної досконалості на основні параметри, що характеризують ці властивості – швидкість і коефіцієнт поглинання ультразвуку, пружні сталі та пружні модулі Hf. У нашому випадку ступінь чистоти визначалася вмістом хімічних домішок, концентрація яких (за даними маспектрального аналізу) відображена в таблиці 3.1. Для порівняння наведені дані домішкового складу у вихідному йодидному гафнії.

Багаторічна практика експериментальних досліджень показала, що зниження вмісту домішок здатне призводити до виявлення нових властивостей

Таблиця 3.1.

Вміст хімічних домішок в зразках зонноплавленого Hf [78,79].

| № п/п | Елемент | Вміст домішок, ваг.% | | | | |
|----------|-----------|----------------------|----------|----------|-----------|----------|
| | | Hf йодидний | Hf01 | Hf02 | Hf03 | Hf04 |
| 1 | Гафній | 99,700 | 99,86000 | 99,86500 | 99,87000 | 99,88000 |
| 2 | Цирконій | 0,1000 | 0,080000 | 0,080000 | 0,080000 | 0,080000 |
| 3 | Азот | 0,0030 | 0,001100 | 0,001000 | 0,001000 | 0,001200 |
| 4 | Алюміній | 0,0030 | 0,000014 | 0,000010 | 0,000010 | 0,000025 |
| 5 | Вольфрам | 0,0002 | 0,000100 | 0,000100 | 0,000100 | 0,000100 |
| 6 | Залізо | 0,0070 | 0,000063 | 0,000060 | 0,000060 | 0,000067 |
| 7 | Кальцій | 0,0100 | 0,000026 | 0,000008 | 0,000008 | 0,000007 |
| 8 | Кисень | 0,0280 | 0,023000 | 0,021000 | 0,021000 | 0,021000 |
| 9 | Кремній | 0,0040 | 0,000700 | 0,000500 | 0,000500 | 0,000680 |
| 10 | Магній | 0,0003 | 0,000005 | 0,000005 | 0,000005 | 0,000005 |
| 11 | Марганець | 0,0003 | 0,000020 | 0,000010 | 0,000010 | 0,000010 |
| 12 | Мідь | 0,0002 | 0,000035 | 0,000021 | 0,000021 | 0,000020 |
| 13 | Молібден | 0,0700 | 0,000170 | 0,000110 | 0,000110 | 0,000100 |
| 14 | Нікель | 0,0100 | 0,000360 | 0,000110 | 0,000110 | 0,000150 |
| 15 | Ніобій | 0,0060 | 0,000074 | 0,000040 | 0,000040 | 0,000040 |
| 16 | Титан | 0,0030 | 0,000025 | 0,000023 | 0,000023 | 0,000030 |
| 17 | Вуглець | 0,0300 | 0,028000 | 0,025000 | 0,027000 | 0,027000 |
| 18 | Хром | 0,0030 | 0,000160 | 0,000020 | 0,0000200 | 0,000025 |

і більш яскравого прояву вже відомих. Це, головним чином, і визначає актуальність досліджень чистих матеріалів.

Для отримання чистих зразків щодо домішкового складу був обраний метод безтигельного зонного плавлення в вакуумі ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Па) з електронно-променевим нагрівом. До переваг цього методу слід віднести можливість одночасно проводити як очищення від домішок, так і отримання крупнозернистих полікристалів тугоплавких металів. В якості вихідного матеріалу для зонного рафінування використовували йодидний гафній.

Ефективність рафінування і сама процедура очищення від домішок детально описана в роботі [105,106]. Отримана в результаті зонної перекристалізації заготовка була в вигляді стрижня діаметром 8 мм і довжиною 140 мм. Як зазначалося раніше, зразки розмірами $6,0 \times 5,0 \times 4,5$ мм³ вирізалися

електроіскровим способом з початкової (Hf01), середньої (Hf02, Hf03) і кінцевої (Hf04) частини заготовки. Для огранки монокристалів використовували частину заготовки, вирізані з середини стрижня (Hf03).

3.4.1. Вплив температури на швидкість поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалічному Hf електронно-променевої плавки

Вимірювання температурної залежності швидкості розповсюдження поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалічному гафнії електронно-променевої плавки (Hf03) виконувалося при поширенні хвиль в напрямках паралельному і перпендикулярному відносно c -осі кристалу. У першому випадку вимірювалася $V_{33}(T)$, у другому $V_{11}(T)$. Результати вимірювань відображені на рис. 3.24.

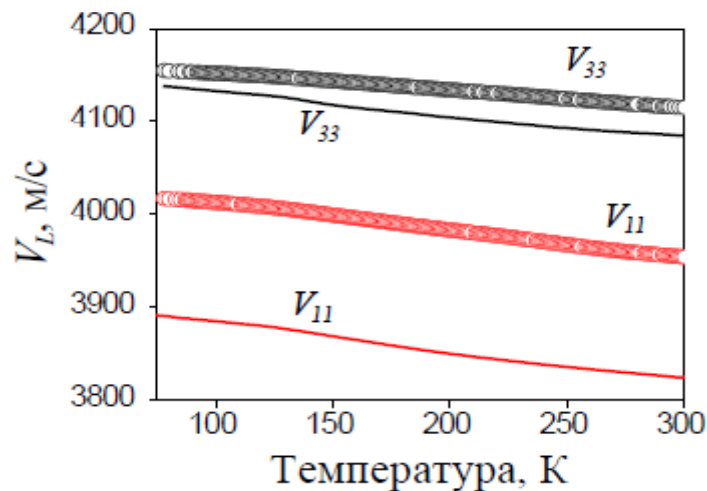


Рис. 3.24. Температурна залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в монокристалі гафнії електронно-променевої плавки. V_{11} і V_{33} – відповідно поширення хвиль перпендикулярно і паралельно до напрямку c -осі кристалу. Лінією позначені дані V_{11} і V_{33} для монокристалу йодитного гафнії.

Як бачимо, залежності $V_{11}(T)$ і $V_{33}(T)$ «зонноплавленого» монокристалу подібні «йодидному», відзначаючи незначне зростання величин V_{11} і V_{33} у

зонноплавленому зразку в порівнянні з йодидним, відповідні дані якого позначені на рисунку суцільною лінією. Наприклад, при 300 К ця різниця склала, відповідно, 2 і 1 %.

На перший погляд можна припустити, що зниження концентрації домішок в гафнію стало причиною такого збільшення швидкості ультразвуку. Але, за даними, наведеними в таблиці 3.1, відмінність в концентрації домішок в йодидному і зонноплавлених зразках невелика. Отже, їх внесок у величину швидкості ультразвуку повинен бути мінімальним як за рахунок міжатомних зв'язків (основний атом – домішка), так і за рахунок зменшення спотворення структури, яке привноситься домішковими атомами в досліджуваний матеріал. Однак, якщо звернути увагу на дислокаційну структуру, сформовану в результаті росту кристалів, то можна відзначити помітну різницю. У зразку гафнію, отриманому за схемою пар-кристал (спосіб Ван Аркеля [48]), в силу особливостей кристалізації, переважають гвинтові дислокації, тоді як в гафнії електронно-променевої плавки більш ймовірно переважає ізотропний розподіл крайових і мішаних дислокацій. Крім того, щільність дислокацій зонноплавленого гафнію ($\Lambda=1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) була нижче, ніж у йодидного ($\Lambda=4,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$), що на відміну від домішкових елементів більш впливає на спотворення структури. І, нарешті, мозаїчність «зонноплавленого» монокристалу склала $\sim 4\text{-}5'$, тоді як у «йодидного» кристалу мозаїчність була на рівні $10'$.

Таким чином, всі перераховані чинники вносять свій внесок у збільшення швидкості поширення ультразвукових хвиль, що спостерігається в монокристалі гафнію електронно-променевої плавки.

3.4.2. Вплив температури на швидкість поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в полікристалах Hf електронно-променевої плавки

Розглянемо тепер вплив чистоти на швидкість поширення поздовжніх і

зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в полікристалічному гафнії електронно-променевої плавки. Для проведення досліджень були обрані зразки вирізані з початкової (Hf01) і кінцевої (Hf04) частини зонноплавленої заготовки. Вміст домішкових елементів в зразках наведено в таблиці 3.1. Результати вимірювань швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в досліджуваних полікристалічних зразках зображені на рис. 3.25 і 3.26.

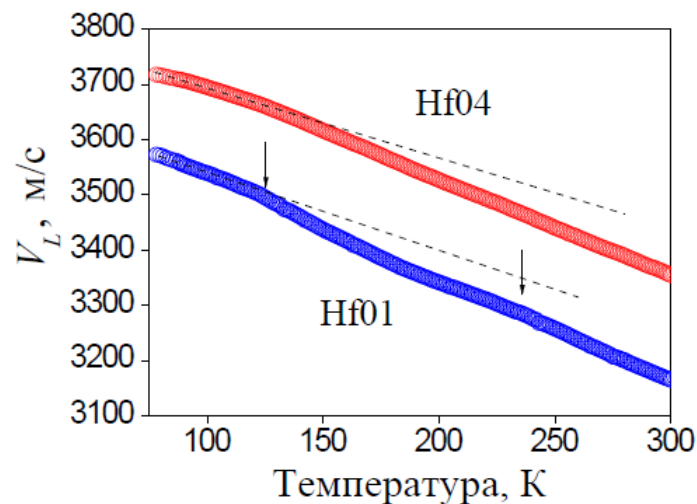


Рис. 3.25. Температурна залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в полікристалі гафнії електронно-променевої плавки.

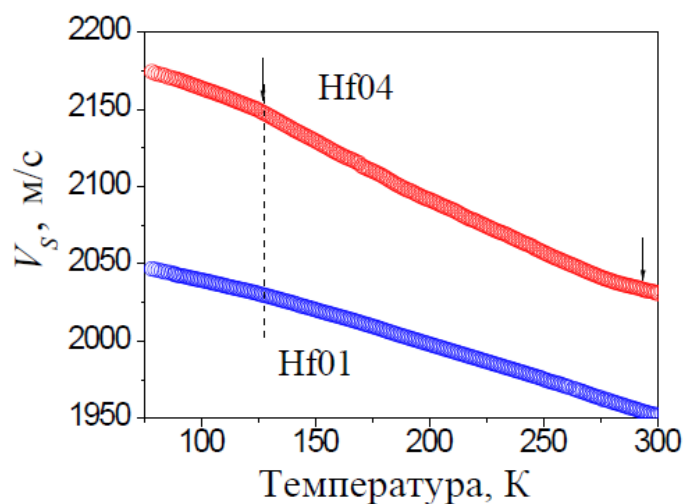


Рис. 3.26. Температурна залежність швидкості поширення зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в полікристалічному гафнії електронно-променевої плавки.

Як бачимо, спостерігається аналогічна монокристалічному гафнію тенденція: величина швидкості ультразвуку більш чистого за вмістом хімічних домішок зразка є більшою в середньому на 5% при поширенні в полікристалах як поздовжніх, так і зсувних хвиль. З даних, наведених у таблиці 3.1, випливає, що відмінність в концентрації домішкових атомів в полікристалічних зразках зонноплавленого гафнію є помітно меншою, ніж ця різниця у монокристалів гафнію, отриманих різними методами. Отже, їх внесок в величину швидкості ультразвуку повинен бути ще меншим. Оскільки обидва зразки Hf01 і Hf04 отримані за допомогою електронно-променевої плавки, пов'язувати відмінність у величині швидкості з дислокаційною структурою (по аналогії з монокристалами) також неправильно. У чому ж полягає причина такої аномалії?

Як зазначалося раніше, метод зонного плавлення дозволяє отримати грубозернисті полікристалічні зразки. За даними металографії розмір зерна в зразках був на рівні 1-3 мм. Оскільки досліджуваний матеріал анізотропний, то незначне розорієнтування великих зерен на шляху поширення ультразвукових хвиль у досліджуваних зразках є основною причиною спостереження суттєвої різниці у величині швидкості поширення ультразвукових хвиль, нівелюючи внесок чистоти і структурної досконалості зразків у величину швидкості звуку.

При розгляді температурної залежності швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль в зразку Hf01 можна помітити характерний прогин на $V_L(T)$, виділений стрілками поблизу температури ~ 175 К (рис. 3.25.). Як відомо, подібні прояви на залежності $V_L(T)$ можуть бути викликані розвитком термоактивованих процесів структурної релаксації. Навряд чи це обумовлено ангармонічними процесами фононного розсіювання, про які згадувалося у випадку з «йодидним» монокристалом, оскільки подібне явище не спостерігалось в більш чистому зразку Hf04. Ймовірніше, як джерело релаксації, в даному випадку, виступають дислокації, утворюючи в площині легкого ковзання подвійні перегини (див. рис. 1.1) через потенційний бар'єр Пайерлса-Набарро в умовах знакозмінних зсувних напружень, що виникають в

зразку при поширенні в ньому поздовжньої ультразвукової хвилі під кутом до площини легкого ковзання дислокації. При цьому напрямок поширення ультразвуку в зразку випадковим чином збігався так, що в площині ковзання утворюються максимальні зсувні напруження.

Подібний прогин спостерігається і на залежності $V_S(T)$ (рис. 3.26), але в більш широкому інтервалі температур, вказуючи на більш складний релаксаційний спектр, що, ймовірно, характеризується суперпозицією кількох структурних процесів. Оскільки дислокаційне тертя релаксаційного типу більш яскраво проявляється в слабдеформованих зразках, були проведені дослідження акустичних властивостей в полікристалічному зразку HfO_2 , деформованому одноосьовим стисненням на 2 і 4,6 %. Результати дослідження наведені в розділі 3.4.5.

3.4.3. Вплив температури на поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в монокристалі Hf електронно-променевої плавки

Вплив температури на поглинання ультразвукових хвиль в гафнію електронно-променевої плавки виконувався в контексті досліджень даного параметру в монокристалі йодидного гафнію. Відмінність була в напрямку поширення ультразвукових хвиль в базисній площині кристалу, оскільки монокристал зонноплавленого Hf був зорієнтований з виділенням напрямків $[0001]$ і $[10\bar{1}0]$. Результати вимірювань представлені на рис. 3.27 і 3.28.

При розгляді даних, наведених на рис. 3.27, видно, що температурний хід $\Delta\alpha_{33}$ при частотах 50 і 150 МГц подібний залежності $\Delta\alpha_{33}(T)$ для «йодидного» монокристалу, дані якого відображені на рисунку суцільною лінією. Разом з тим, при порівнянні кривих $\Delta\alpha_{33}(T)$ видно, що при $T > 150$ К поглинання поздовжнього ультразвуку в «йодидному» монокристалі збільшується більш інтенсивно, ніж у «зонноплавленому». Наприклад, при 300 К для частоти 50 МГц ця різниця склала ~ 10 %. Однак, більш помітна різниця з «йодидним»

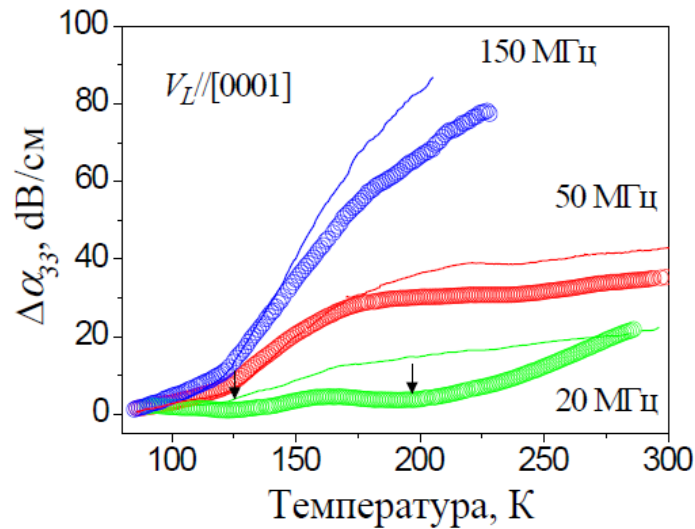


Рис. 3.27. Температурна залежність зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль в монокристалічному гафнії електронно-променевої плавки. Лінією відзначені дані залежності $\Delta\alpha_{33}(T)$ монокристала йодидного Hf.

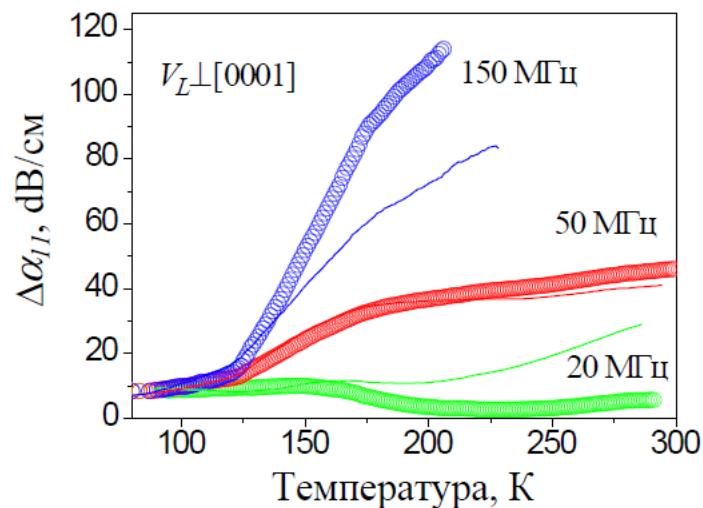


Рис. 3.28. Вплив частоти поздовжнього ультразвуку на температурну залежність зміни його поглинання в монокристалічному гафнії електронно-променевої плавки. Поширення ультразвуку паралельно напрямку $[10\bar{1}0]$.

Лінією відзначені дані залежності $\Delta\alpha_{33}(T)$ при $V_L//[0001]$.

монокристалом відзначається на залежності $\Delta\alpha_{33}(T)$ при частоті 20 МГц, де в діапазоні температур 125-200 К проявляється протяжний максимум, виділений на рисунку стрілками.

Як визначалося раніше, зонноплавлений гафній відрізняється від йодидного структурною досконалістю і концентрацією домішок. На відміну від

залежностей $V_{11}(T)$ і $V_{33}(T)$, де вплив чистоти на них було мінімальним, незначне розходження в концентрації хімічних домішок може істотно вплинути на залежність $\Delta\alpha(T)$, оскільки домішкові атоми можуть виступати як «стопори» дислокацій. Отже, підвищення чистоти по домішковому складу призводить до збільшення довжини дислокаційних сегментів, обмежених домішковими атомами. А це в свою чергу сприяє як резонансному, так і релаксаційному типу дислокаційного тертя в умовах зсувних напружень, створюваних ультразвуковими коливаннями.

Оскільки на залежностях $V_{11}(T)$ і $V_{33}(T)$ (рис. 3.24) відсутня властива інтенсивному розвитку релаксаційних процесів «сходінка» або прогин, тому максимум, що спостерігається при частоті 20 МГц, можна віднести до резонансного типу дислокаційного тертя (подібну подію було відзначено при частоті 50 МГц в монокристалі йодидного гафнію). Відмінність залежностей $\Delta\alpha_{33}(T)$ «зонноплавленого» і «йодидного» монокристалів Hf, яка спостерігається при $T > 150$ К, обумовлена дислокаційною структурою: щільністю дислокацій, їх типом і розподілом. Ізотропний розподіл крайових і мішаних дислокацій (на відміну від орієнтованого розподілу переважно гвинтових дислокацій в «йодидному» монокристалі) разом зі зниженням щільності дислокацій стали причиною в «зонноплавленому» монокристалі зменшення вкладу дислокаційного тертя в $\Delta\alpha(T)$.

При поширенні в «зонноплавленому» монокристалі поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 і 150 МГц паралельно напрямку $[10\bar{1}0]$ (рис. 3.28.) залежність від температури їх поглинання ($\Delta\alpha_{11}(T)$) демонструє подібний вигляд з даними $\Delta\alpha_{33}(T)$, зазначеними на рисунку суцільною лінією.

Як впливає з рисунка, при частоті 50 МГц залежності $\Delta\alpha(T)$ практично ідентичні, тоді як при 150 МГц відзначається помітна їх різниця в крутизні нахилу. Наприклад, при $T=200$ К ця різниця у величині нормованого коефіцієнта поглинання склала $\sim 25\%$. Помітна орієнтаційна залежність $\Delta\alpha(T)$ (більш наочно відображена на рис. 3.29) спостерігається і при поширенні в «зонноплавленому» монокристалі поздовжніх ультразвукових хвиль частотою

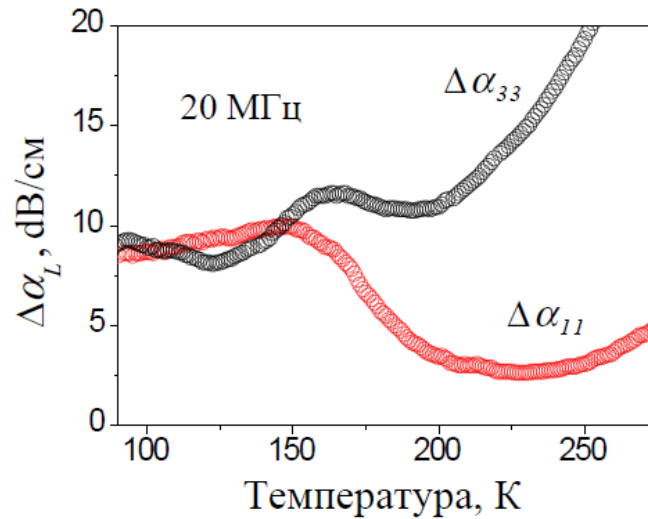


Рис. 3.29. Температурна залежність зміни поглинання поздовжнього ультразвуку частотою 20 МГц в монокристалі зонноплавленого Нf. $\Delta\alpha_{33}$, $\Delta\alpha_{11}$ – зміна поглинання поздовжнього ультразвуку при поширенні, відповідно, в напрямках $[0001]$ та $[10\bar{1}0]$ кристала.

20 МГц.

Як бачимо, в монокристалі зонноплавленого гафнію вплив частоти ультразвукових хвиль по-різному проявляється на орієнтаційній залежності його поглинання. В даному випадку, незалежно від частоти ультразвуку, анізотропія його поглинання в монокристалі, з одного боку, повинна бути обумовлена вкладом дислокаційного тертя в пірамідальних системах ковзання (внаслідок різниці в величині зсувних ультразвукових напруг), з іншого – наявністю додаткового дислокаційного тертя в призматичних системах ковзання, оскільки при розповсюдженні поздовжнього ультразвуку в напрямку $[10\bar{1}0]$ виникають зсувні напруження і в призматичних площинах кристала. Отже, незалежно від частоти ультразвуку крутизна температурної залежності $\Delta\alpha_{11}$ повинна бути більше, ніж $\Delta\alpha_{33}$, що наочно демонструє орієнтаційна залежність поздовжнього ультразвуку частотою 150 і 50 МГц (в меншій мірі). Однак при частоті 20 МГц спостерігається зворотна картина.

При $T > 155$ К більш інтенсивне зростання поглинання відзначається при поширенні поздовжнього ультразвуку в напрямку $[0001]$ кристала. Це вказує на те, що в чистих матеріалах помітну роль в дислокаційному поглинанні

ультразвуку грає довжина дислокаційних сегментів, що наближається до довжини джерел Франка-Ріда. Оскільки від довжини сегментів залежить ще і їх власна частота коливань ($\omega_0 \sim \frac{1}{L}$), резонансні ефекти, які спостерігаються на залежності $\Delta\alpha(T)$ при частоті 20 МГц вказують на наявність достатньої кількості дислокаційних сегментів з $\omega_0 \sim 20$ МГц. Подальше стрімке зростання $\Delta\alpha$ з температурою говорить про збільшення кількості таких «резонаторів» (але іншої довжини L) внаслідок збільшення амплітуди власних коливань сегментів і, як наслідок, зменшення їх частоти.

Таким чином, орієнтаційна залежність поглинання поздовжнього ультразвуку при частотах 20, 50 і 150 МГц, яка спостерігається в монокристалі зонноплавленого Hf, наочно демонструє прояв резонансного дислокаційного тертя. Оскільки в монокристалі зонноплавленого Hf поздовжні ультразвукові хвилі поширюються в напрямку $[10\bar{1}0]$, а в йодидному – в напрямку $[11\bar{2}0]$, порівнювати залежність $\Delta\alpha_{11}(T)$ більш чистого і досконалого монокристала гафнію електронно-променевої плавки з залежністю $\Delta\alpha_{11}(T)$ йодидного не правильно.

3.4.4. Температурна залежність поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в полікристалічному Hf електронно-променевої плавки

У полікристалічних матеріалах свій внесок в згасання звуку робить розсіювання на зернах [118]. Цей вид дисипації енергії істотно залежить від співвідношення середнього розміру зерна з довжиною звукової хвилі і практично не залежить від температури, тому будь-які особливості температурної залежності не проявляє. Проте, як показує практика низькотемпературних акустичних досліджень, крутизна кривої температурної залежності поглинання в полікристалічних матеріалах є помітно вищою в

порівнянні з монокристаллами. Це необхідно враховувати при дослідженні крупнозернистих полікристалів.

Розглянемо тепер вплив чистоти на температурну залежність поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в полікристалах гафнію електронно-променевої плавки. Для проведення досліджень були обрані зразки вирізані з початкової (Hf01) і кінцевої (Hf04) частини зонноплавленої заготовки. Вміст домішкових елементів в зразках наведено в таблиці 3.1. Результати вимірювань нормованого на максимальне значення $\Delta\alpha_L$ в зразку Hf04 поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль в зонноплавленому полікристалічному гафнії різного ступеню чистоти представлені на рис. 3.30.

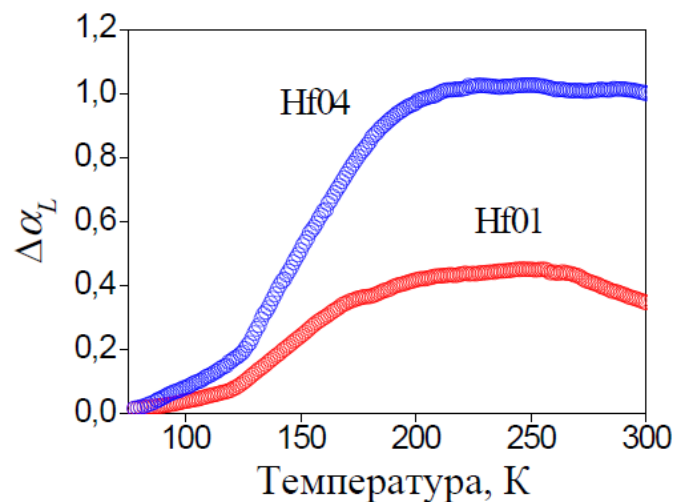


Рис. 3.30. Температурна залежність зміни поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_L$) поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в полікристалічному гафнії електронно-променевої плавки.

Як випливає з наведених даних, залежності $\Delta\alpha_L(T)$ для зразків Hf01 і Hf04 демонструють помітну різницю, яку пояснити впливом концентрації домішок на дислокаційні тертя не є можливим. Єдина причина такої гігантської відмінності $\Delta\alpha_L(T)$ може бути у розмірах кристалітів зразків Hf01 і Hf04, розташованих безпосередньо на шляху поширення ультразвукової хвилі. Очевидно, зразок Hf01 містив велике зерно, що перекриває всю довжину зразка. Цим і пояснюється істотно менша зміна поглинання з температурою і наявність на залежності $\Delta\alpha_L(T)$ протяжного релаксаційного максимуму, який

коригує з характерним прогином на залежності $V_L(T)$ (рис. 3.25). У зв'язку з цим міркувати про вплив домішкового складу на поглинання поздовжнього ультразвуку в зонноплавленому полікристалічному гафнії в даному випадку неправильно. Проте, наведені дані можуть бути корисними для розуміння особливостей акустичних властивостей матеріалів, отриманих методом електронно-променевої плавки.

3.4.5. Вплив температури на пружні властивості в Hf електронно-променевої плавки

Пружні характеристики Hf визначалися за експериментальними даними величин швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль і щільності, визначеної за рентгеноструктурними даними. Пружні модулі і коефіцієнт Пуассона для полікристалічних зразків визначалися відповідно до відомих співвідношень:

$$E = \rho V_S^2 \left(\frac{3V_L^2 - 4V_S^2}{V_L^2 - V_S^2} \right), \quad (3.39)$$

$$B = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right), \quad (3.40)$$

$$G = \rho V_S^2, \quad (3.41)$$

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_S^2}{2(V_L^2 - V_S^2)}, \quad (3.42)$$

де E – модуль Юнга; ρ – щільність; B – об'ємний модуль всебічного стиснення; G – модуль зсуву; ν – коефіцієнт Пуассона; $V_{L,S}$ – швидкість поздовжніх (L) і зсувних (S) ультразвукових хвиль.

Пружні сталі c_{11} і c_{33} тензора пружності визначалися, використовуючи рівняння (3.2).

При розгляді залежностей $c_{11}(T)$ і $c_{33}(T)$ (рис. 3.31) помітно, що криві

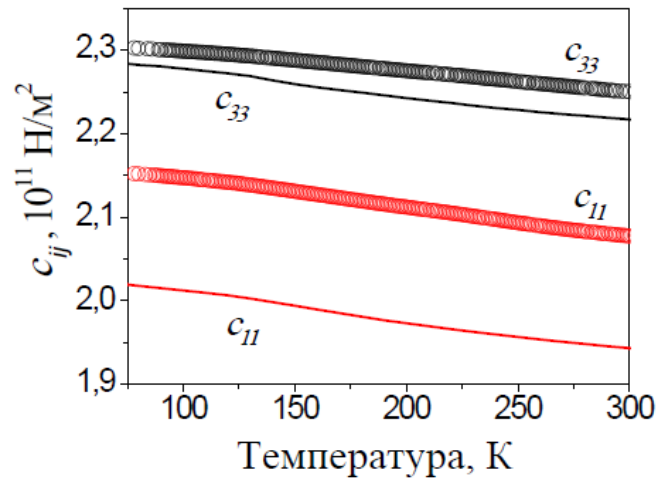


Рис. 3.31. Температурна залежність адиабатичних сталих тензора пружності монокристалу гафнію електронно-променевої плавки. Лінією позначені дані c_{11} і c_{33} для монокристалу йодитного гафнію.

мають подібний вигляд з даними для «йодидного» монокристалу, відзначаючи незначне зростання у величині. Наприклад, при $T=300$ К ця різниця склала $\sim 3\%$. Звертає на себе увагу відсутність прогину на $c_{11}(T)$ і $c_{33}(T)$, в порівнянні з аналогічними кривими «йодидного» монокристалу.

Цей результат свідчить про посилення міжатомної взаємодії, яка обумовлена більш досконалою структурою «зонноплаваленого» монокристалу за рахунок зниження її спотворення, яке привносили домішкові атоми і дислокації (їх тип і щільність).

При розгляді пружних модулів зонноплавалених полікристалічних зразків різної чистоти (рис. 3.32-3.34) можна побачити помітну відміну в величині цих

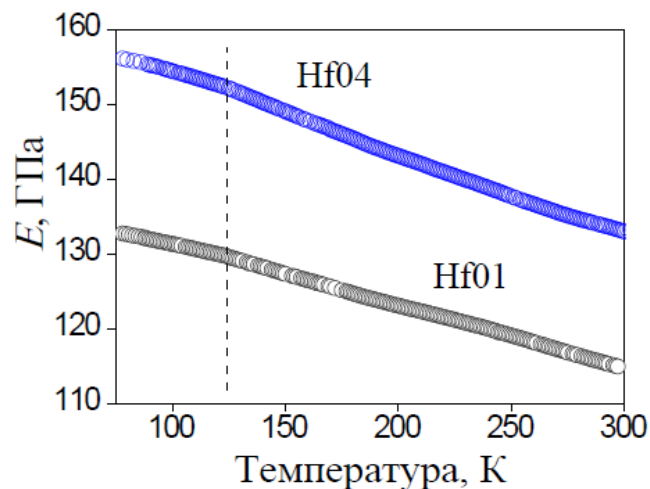


Рис. 3.32. Температурна залежність модуля Юнга в полікристалічному гафнії електронно-променевої плавки.

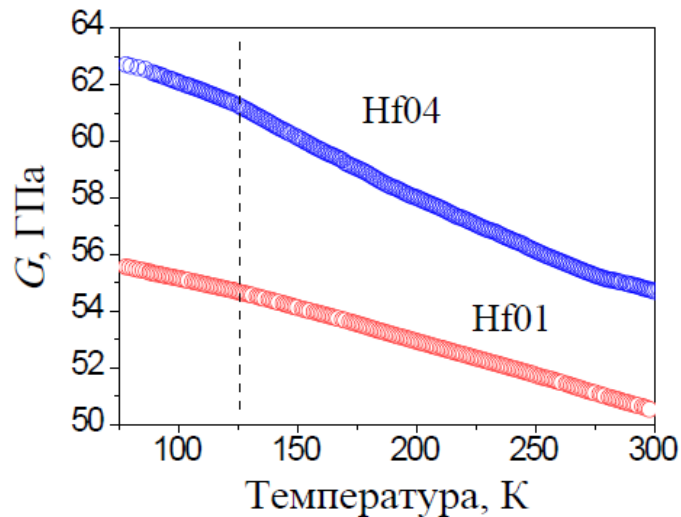


Рис. 3.33. Температурна залежність модуля зсуву в полікристалічному гафнії електронно-променевої плавки.

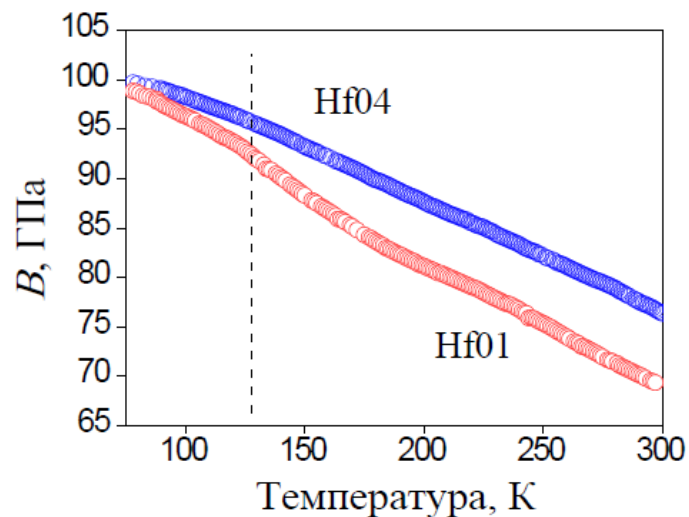


Рис. 3.34. Температурна залежність об'ємного модуля всебічного стиснення в полікристалічному гафнії електронно-променевої плавки.

параметрів, враховуючи, що різниця в концентрації домішок (див. таблиця 3.1) в зразках незначна. Порівняння з даними ізотропних пружних модулів, визначеними за методом Фойгта-Рейсса-Хілла для «йодидного» монокристалу, також вказують на їх відмінність, яка в зразку Hf04 є незначна, тоді як для Hf01 вона склала $\sim 20\%$. Цей факт вказує на відсутність ізотропного розподілу кристалітів в зразках гафнію, тому є результатом анізотропії пружних властивостей. Отже, визначити вплив чистоти на пружні властивості полікристалічного зонноплавленого гафнію, в даному випадку, не є можливим.

3.4.6. Вплив деформації одноосьовим стисненням на низькотемпературні (78-300 K) акустичні властивості гафнію електронно-променевої плавки

Дослідження впливу деформації одноосьовим стисненням на низькотемпературні акустичні властивості гафнію електронно-променевої плавки виконувалося на зразку HfO₂. За даними металографії величина зерна в зразку була ~ 1-3 мкм. Домішковий склад наведено в таблиці 3.1.

Раніше, при дослідженні впливу температури на акустичні властивості монокристалічного та полікристалічного зонноплавленого гафнію, були висловлені припущення про можливе існування релаксаційного дислокаційного тертя (по типу Бордоні). Подібне явище в гафнії в мегагерцовій області частот раніше не спостерігалось. Оскільки прояв релаксаційного дислокаційного тертя посилюється тільки при незначному (до 5 %) збільшенні щільності дислокацій, це спонукало виконати дослідження акустичних властивостей в слабдеформованому зразку Hf.

3.4.6.1. Вплив деформації одноосьовим стисненням на температурну залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в Hf електронно-променевої плавки

На рис. 3.35 представлені результати вимірювань температурної залежності швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в вихідному (недеформованому) і деформованому на 2 і 4,6% одноосьовим стисненням (при кімнатній температурі) зразку. Як випливає з наведених даних, в деформованому зразку відбувається незначне (~2%) зростання величини швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль, обумовлене переорієнтацією кристалітів, внаслідок двійникування. Такий вид деформації в гафнії виникає вже при малих ступенях деформації і більш ефективно відбувається в умовах деформування стисненням [119]. До того ж, за даними металографії, двійники зростання (рис. 3.36) спостерігалися і у

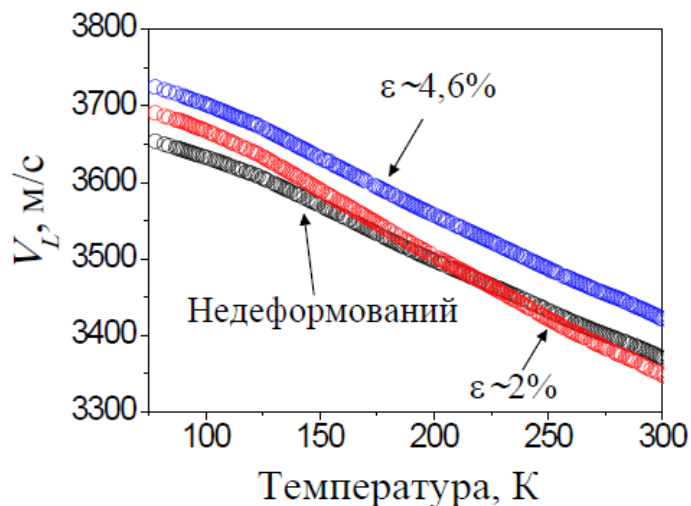


Рис.3.35. Вплив деформації на температурну залежності швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в гафнії електронно-променевої плавки.

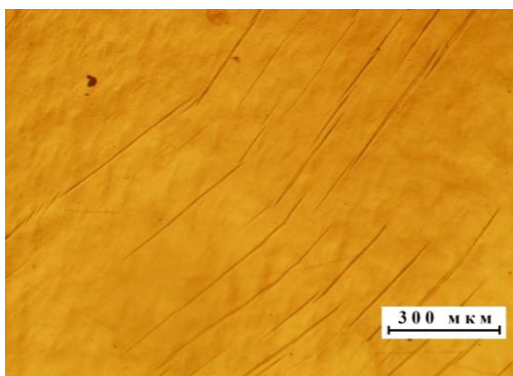


Рис. 3.36. Мікрофотографія зразка зонноплавленого гафнію.

недеформованих зонноплавлених зразка.

Оскільки релаксаційне дислокаційне тертя відчутне до напрямку вектора поляризації ультразвукових хвиль, були проведені дослідження орієнтаційної залежності швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль (рис. 3.37). Напрямок вектора поляризації було вибрано паралельно і перпендикулярно до напрямку деформації (НД).

Як видно з рис. 3.37, зміна напрямку вектора поляризації не вплинула суттєво на величину швидкості. При порівнянні кривих $V_L(T)$, відображених на рисунку, можна помітити, що невеликий прогин, який спостерігається на

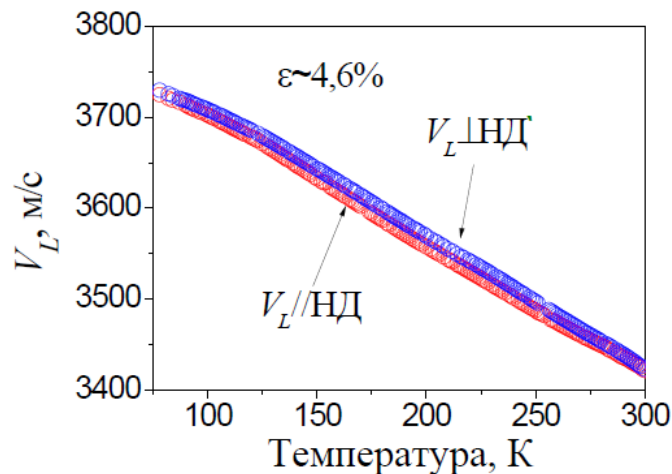


Рис.3.37. Вплив температури на швидкість поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в залежності від напрямку деформації в гафнії електронно-променевої плавки

залежності $V_L(T)$ при його поширенні в напрямку паралельному НД практично відсутній на залежності $V_L(T)$ при поширенні перпендикулярно НД. Це, очевидно, вказує на те, що величина зсувних ультразвукових напружень, що виникають в площинах легкого ковзання дислокацій, при орієнтації вектора поляризації перпендикулярно до напрямку деформації дещо менша.

У попередньому експерименті в зонноплавленом полікрystalі Hf01 на залежності $V_L(T)$ (див. рис. 3.25) спостерігався помітний прогин, ймовірно обумовлений релаксаційним дислокаційним тертям по типу Бордони. Передбачалося, що в слабдеформованих зразках це явище посилиться. Однак очікуваного збільшення прогину, ми не виявили. Про можливу причину цього буде сказано далі.

3.4.6.2. Вплив деформації одноосьовим стисненням на температурну залежність поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в Hf електронно-променевої плавки

Релаксація Бордоні спостерігалася в багатьох моно- і полікрystalах ГЦК-металів при різних частотах. У ГЦУ металах, зокрема чистому Hf і Zr,

релаксаційне дислокаційне тертя зазначалося тільки при частотах герцового і кілогерцовому діапазонів. У недеформованих монокристалах, як правило, релаксація Бордоні була занадто мала, щоб виявити її, однак вона швидко збільшувалась при невеликих попередніх деформаціях.

Раніше, в полікристалічному зонноплавленому зразку Hf01 (див. Рис. 3.30) на залежності $\Delta\alpha_L(T)$ частотою 50 МГц спостерігався протяжний максимум, який корелював з характерним прогином на залежності $V_L(T)$ (рис. 3.25). Однак, у зонноплавленому полікристалічному зразку Hf02 подібна аномалія не була виявлена. Крім того, після попередньої деформації одноосьовим стисненням характерна аномалія на залежності $V_L(T)$ також не проявилася. Однак, на залежності $\Delta\alpha_L(T)$ поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц (після попередньої деформації зразка Hf02) утворився характерний максимум (рис. 3.38), охоплюючи область температур 130-300 К, висота якого росла зі збільшенням ступеню деформації. Разом з тим, криві $\Delta\alpha_L(T)$ (рис. 3.39) при

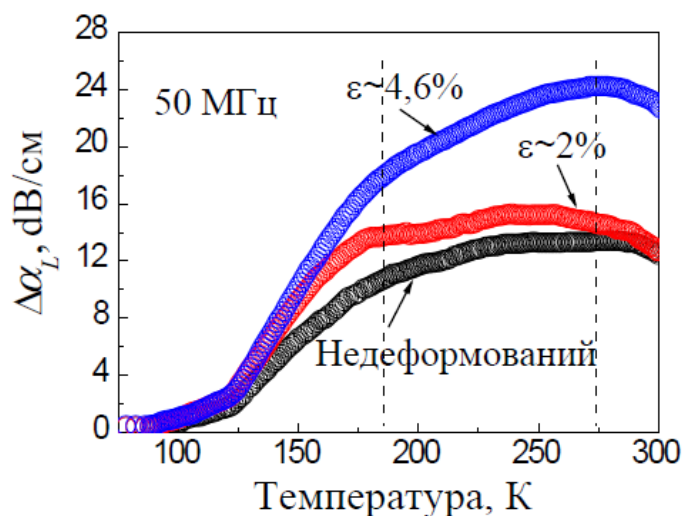


Рис. 3.38. Вплив деформації на температурну залежність зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в зонноплавленому полікристалі Hf02.

частотах 50 і 51 МГц практично ідентичні, тоді як при частоті 60 МГц відзначався зсув на 90 К східної гілки максимуму в бік більш високих температур. При $T < 150$ К на залежності $\Delta\alpha_L(T)$ при частоті ультразвуку 60 МГц

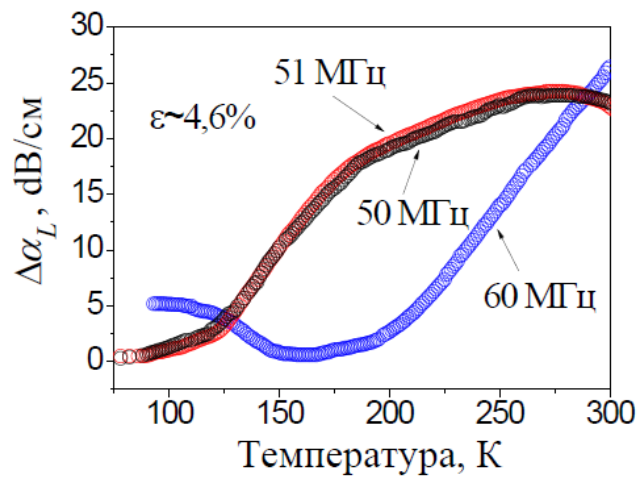


Рис. 3.39. Температурна залежність зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50, 51 і 60 МГц в деформованому гафнії електронно-променевої плавки.

проявилася спадна гілка іншого низькотемпературного максимуму, а при частоті 20 МГц (рис. 3.40) в інтервалі температур дослідження спостерігалася тільки спадна гілка максимуму. Крива $\Delta\alpha_L(T)$ на частоті 150 МГц (рис. 3.41) при $T > 125$ К демонструє стрімке немонотонне зростання.

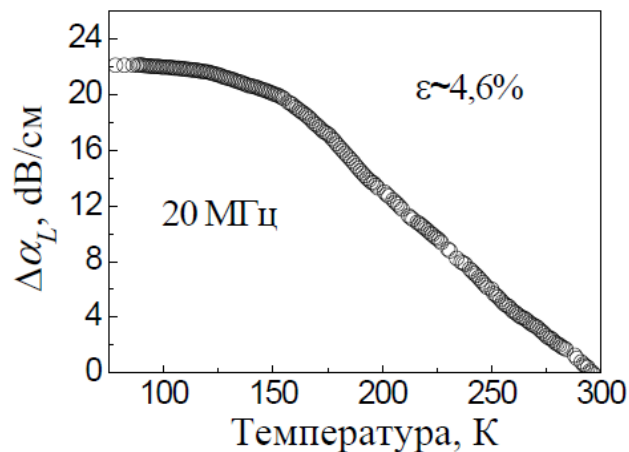


Рис. 3.40. Температурна залежність зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 20 МГц в деформованому гафнії електронно-променевої плавки

Оскільки деформація стала причиною збільшення щільності дислокацій, виявлені зміни на залежності $\Delta\alpha_L(T)$ виключно дислокаційного походження, а зміна температури локалізації максимумів вказує на те, що ця аномалія спонукована дислокаційним тертям релаксаційного типу. Протяжність

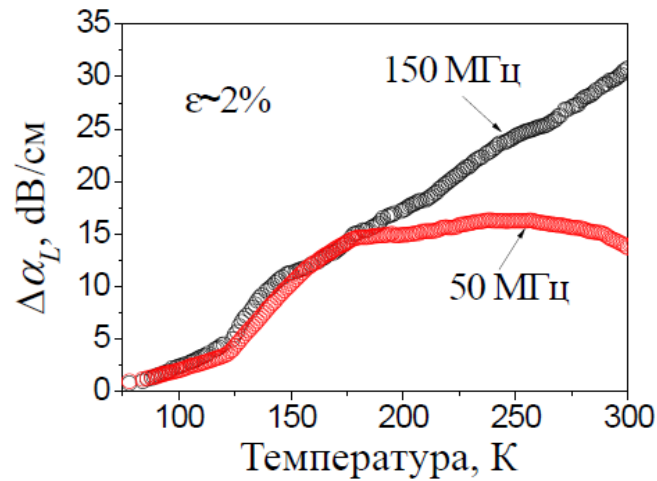


Рис. 3.41. Температурна залежність зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 і 150 МГц в деформованому гафнію електронно-променевої плавки.

максимуму (на відміну від класичного дебаєвського піку внутрішнього тертя), на думку авторів наукової праці [120], обумовлена суперпозицією системи релаксантів зі значним статистичним розкидом параметрів релаксації, який обумовлений випадковим розподілом дислокацій та внутрішніх напруг, створених структурними дефектами в кристалі.

Настільки складний релаксаційний спектр зонноплавленого гафнію не дозволяє точно визначити його активаційні параметри, використовуючи модель Дебая. Однак можливість розкладання протяжного максимуму на спектральні складові (див. рис. 3.42) дозволяє частково вирішити цю задачу – приблизно оцінити енергію активації виявленого елемента внутрішнього тертя.

Таким чином, використовуючи відомий вираз [121]:

$$E_a = \frac{2,63RT_1T_2}{T_2 - T_1} \quad (3.43)$$

де $R=5,19 \cdot 10^{19}$ еВ/мольК – молярна газова стала; $T_1 \sim 210$ К і $T_2 \sim 350$ К – температури, що відповідають ширині максимуму поглинання на половині його висоти (рис. 3.42), була визначена енергія активації релаксаційного процесу з температурою локалізації ~ 270 К. Її величина склала $\sim 0,12$ еВ на атом, що

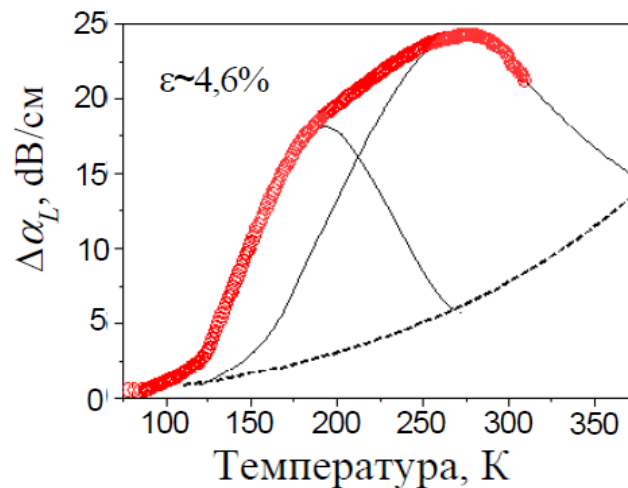


Рис. 3.42. Температурна залежність зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в деформованому одноосьовим стисненням гафнії електронно-променевої плавки

наближено до енергії активації α -піку Бордоні, обумовленого виникненням подвійних перегинів на крайових дислокаціях. Величина енергії активації релаксаційного максимуму при $T \sim 180$ К склала $\sim 0,08$ еВ.

Однак визначення енергії по його частотному зсуву (зсуву східної гілки максимуму на залежності $\Delta\alpha_L(T)$ (див. рис. 3.39)) згідно [121]:

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (3.44)$$

де $T_1 \sim 180$ К і $T_2 \sim 320$ К – температура локалізації максимумів при частотах ультразвуку відповідно $f_1 = 50$ МГц і $f_2 = 60$ МГц склала всього $\sim 0,007$ еВ. Ця енергія найближча до релаксаційних процесів, що викликають δ -пік Бордоні, який пов'язаний з утворенням подвійних перегинів на негвинтових (71°) дислокаціях. Разом з тим, настільки низька величина енергії активації вказує на те, що цей релаксаційний процес може бути обумовлений рухом подвійних перегинів уздовж гвинтової дислокації. На релаксаційному спектрі внутрішнього тертя ці максимуми розташовані при більш низьких температурах. Енергія активації, обчислена по зсуву температури локалізації максимуму (при частотах 20 і 50 МГц), склала $\sim 0,01$ еВ. Це значення відповідає

енергії активації δ -піку Бордоні [37].

Таким чином, однозначно визначити на яких дислокаціях в зонноплавленому полікристалі Hf відбувається утворення подвійних перегинів через потенційний бар'єр Пайерлса-Набарро не є можливим. Причиною тому може бути статистичний розкид параметрів релаксації [120] внаслідок утворення подвійних перегинів на дислокаційних сегментах, розташованих в різних системах ковзання Hf. Отже, важливим параметром стає величина зсувних напружень, які утворюються "ультразвуковою" деформацією в площинах легкого ковзання дислокацій.

З метою визначення впливу величини зсувних «ультразвукових» напруг на висоту виявленого на залежності $\Delta\alpha_L(T)$ релаксаційного максимуму були проведені вимірювання поглинання поздовжнього ультразвуку з орієнтацією вектора поляризації перпендикулярно напрямку деформації (рис. 3.43). Це

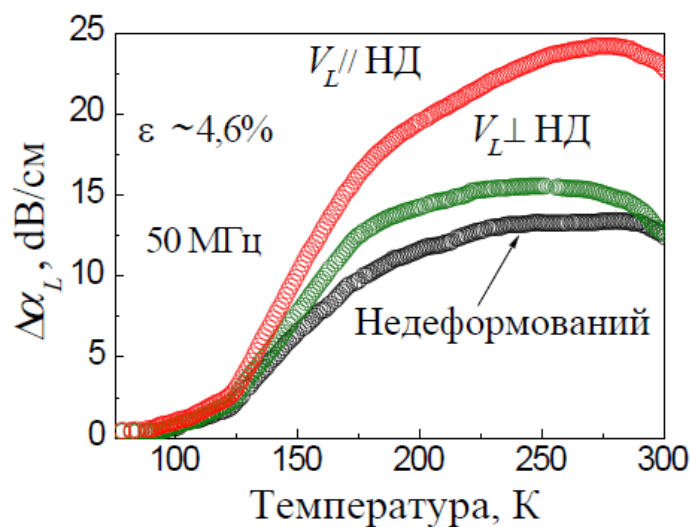


Рис. 3.43. Вплив температури на зміну поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в залежності від напрямку деформації в гафнії електронно-променевої плавки.

призвело до зміни величини зсувних «ультразвукових» напруг внаслідок зміни кута між вектором поляризації поздовжнього ультразвуку і вектором Бюргерса дислокацій, що сприяло зменшенню ступеня релаксації. Це корелює з незначним розходженням залежності $V_L(T)$, про який згадувалося раніше (див. рис. 3.35). На жаль, властиві релаксаційним процесам «сходінки» на

залежності $V_L(T)$ не було виявлено. Це, з одного боку, викликано суперпозицією кількох релаксаційних процесів, які виникають в зернах в різних системах ковзання дислокацій і при різних температурах, з іншого – невисоким ступенем релаксації, внаслідок високих потенційних бар'єрів Пайерлса-Набарро в ГЦУ кристалах. Більш яскравий прогин на залежності $V_L(T)$ у недеформованому зразку Hf01 (рис. 3.25), був обумовлений лише вищими зсувними «ультразвуковими» напруженнями в системах легкого ковзання дислокацій внаслідок сприятливого напрямку вектора поляризації ультразвуку.

Таким чином, в чистому ГЦУ-металі Hf релаксаційне дислокаційне тертя, що виникло в амплітудно-незалежній області внутрішнього тертя при частотах мегагерцового діапазону, стало можливим внаслідок зменшення кількості «стопорів» дислокацій. Разом з тим ця подія відбувається лише при певній величині зсувних «ультразвукових» напруг, що виникають в системах легкого ковзання дислокацій. Більш достовірну інформацію можна отримати на слабо деформованих монокристалах при розповсюдженні в них зсувних ультразвукових хвиль.

3.5. Низькотемпературні акустичні властивості інтенсивно деформованого цирконію електронно-променевої плавки

Матеріали, отримані методом інтенсивної пластичної деформації (ІПД) [122,123], привертають більшу увагу дослідників, завдяки поєднанню унікальних фізико-механічних властивостей [124-126]. Такі матеріали в результаті фрагментації вихідної кристалічної структури набувають дрібнозернисту структуру аж до нанорозмірних величин. Внаслідок ефекту зернограничного зміцнення ($\sigma \sim d^{-1/2}$, σ – напруження, d – розмір зерна) вони мають високу міцність при низьких температурах і в той же час набувають підвищені технологічні властивості при більш високих температурах внаслідок зернограничного ковзання, яке спонукає зниженню міцності. Особливі властивості таких матеріалів пов'язані не тільки з малим розміром зерен

(субзерен), але і з особливостями їх дефектної структури. На відміну від крупнозернистих полікристалів ультрадрібнозернисті (УДЗ) мають більшу протяжність границь зерен, які стають нерівноважними внаслідок високої щільності зернограничних дислокацій в поєднанні з рекордно низькою їх щільністю в тілі зерна [127].

Характерною особливістю і однією з проблем ультрадрібнозернистих матеріалів є нестабільність їх структури [128]. Після завершення деформації в зернограничній області залишається деяка надлишкова щільність «незасвоєних» границями дислокацій і продуктів їх делокалізації. З плином часу в ультрадрібнозернистій структурі відбуваються процеси повернення і, відповідно, зниження рівня нерівноважності границь зерен. На розвиток процесів повернення і рекристалізації істотно впливає «вихідна» нерівноважність, з нею, зокрема, пов'язане аномальне зростання зерна вже при кімнатній температурі, що спостерігається в деяких матеріалах, які зазнали інтенсивної пластичної деформації. З цієї причини в таких структурах спостерігається відносно низька температура порогової рекристалізації [129]. Закономірність таких структурних процесів в цих матеріалах багато в чому незрозуміла. Все це викликає великий інтерес дослідників до вивчення властивостей таких матеріалів за допомогою різних структурно-чутливих методів, одними з яких є методи фізичної акустики.

3.5.1. Вплив інтенсивної пластичної деформації на температурну залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в чистому цирконії електронно-променевої плавки

Результати досліджень впливу ПД на температурну залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц у недеформованому зразку Zr01 і в щойно деформованому зразку Zr02 представлені на рис. 3.44. Криві (1) і (2) демонструють залежність $V_L(T)$ при поширенні хвиль відповідно в напрямках паралельному і перпендикулярно до

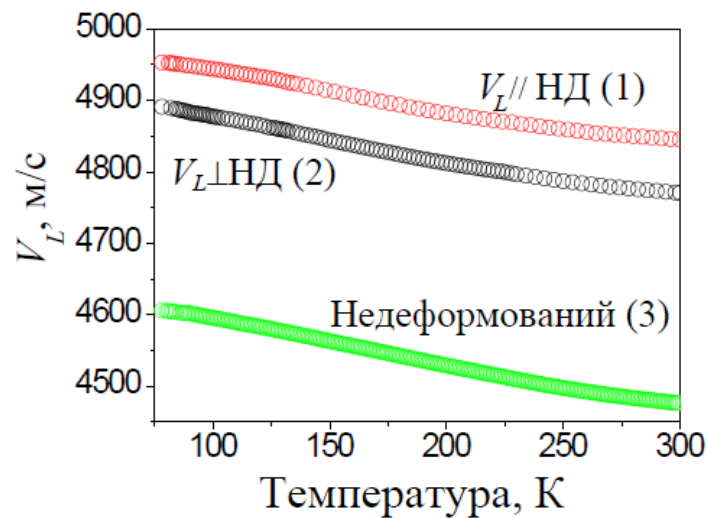


Рис. 3.44. Температурна залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в чистому цирконії.

напрямку деформації (НД). Крива (3) відображає залежність $V_L(T)$ у недеформованому зразку Zr01. Як видно з наведених даних, у всіх розглянутих випадках залежності $V_L(T)$ мають подібний температурний хід, що відображає вплив теплового руху на цю акустичну характеристику. Величина швидкості поширення ультразвуку в деформованому зразку Zr02 вище. При цьому у Zr02 спостерігається незначна її різниця в залежності від напрямку поширення хвиль відносно напрямку деформації.

Пластична деформація, як відомо [130], призводить до зниження пружних модулів, отже, і значення швидкості звуку ($V_L \sim E^{1/2}$, E модуль Юнга) внаслідок ослаблення міжатомних зв'язків в результаті спотворення кристалічної структури. Крім того, вивільнення додаткових непружних механізмів внутрішнього тертя, пов'язаних з дефектністю структури, також робить свій внесок у зменшення пружних характеристик деформованих матеріалів. Раніше [131] було встановлено, що в матеріалах після інтенсивної пластичної деформації основний внесок в зниження пружних модулів вносить рух зернограничних дислокацій в полі змінних механічних напружень, викликаних ультразвуковими коливаннями. Однак наведені дані показують протилежну картину. Так, величина швидкості поширення поздовжнього ультразвуку в УДЗ зразку Zr02 (середній розмір зерна 270 нм (рис. 3.45)) в середньому на 7%

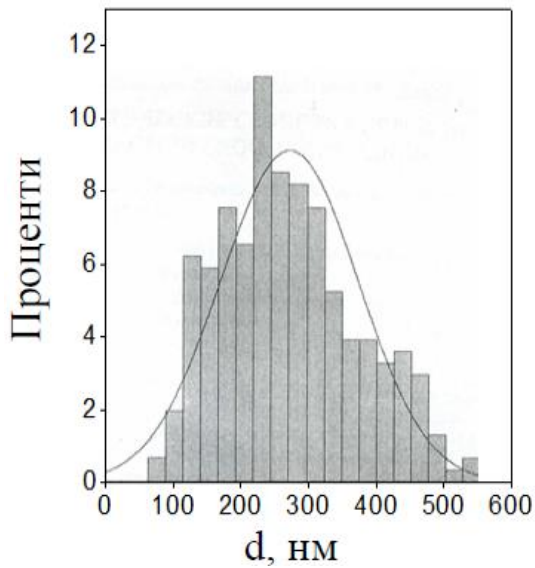


Рис. 3.45. Гістограма розподілу зерен за розмірами.

вище, ніж в крупнозернистому (Zr01) полікристалі і в УДЗ матеріалі при цьому спостерігається невелика ($\sim 1,5\%$) відмінність величини V_L в залежності від напрямку поширення поздовжнього ультразвуку щодо напрямку деформації. Таке збільшення величини швидкості поздовжнього ультразвуку в УДЗ зразку Zr02 обумовлено наявністю переважної орієнтації кристалітів. Так за даними рентгенівської дифрактометрії в деформованих зразках цирконію виявлено

наявність аксіальної текстура типу $\langle 001 \rangle$, зорієнтованої під кутом 60° до напрямку деформації. Отже, зазначене розходження V_L при поширенні поздовжнього ультразвуку в напрямках паралельному і перпендикулярному напрямку деформації є наслідком прояву ступеня пружної анізотропії [132].

На рис. 3.46 представлені дані температурної залежності швидкості

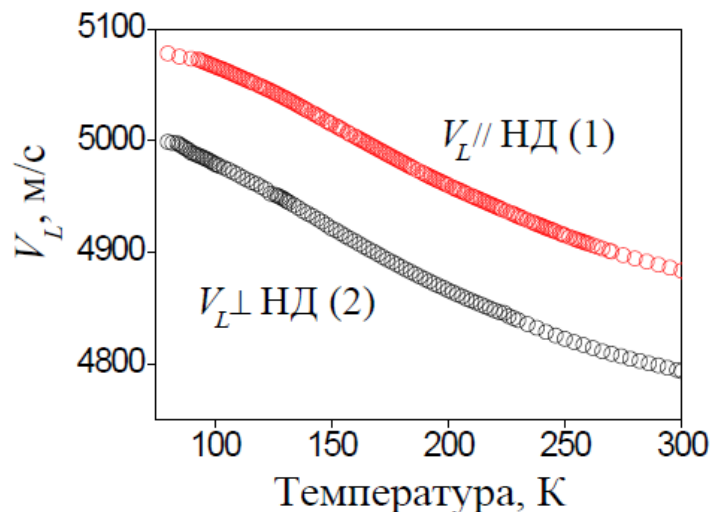


Рис. 3.46. Температурна залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль (50 МГц) в ПД зразку Zr02 після термоциклування.

поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в зразку Zr02, який зазнав термоциклування. Як видно з рисунка, у всьому інтервалі

температур дослідження величина швидкості поздовжнього ультразвуку трохи вища. Це зростання, ймовірно, пов'язане з перерозподілом дефектів структури. Разом з тим, в результаті такого перерозподілу дефектів відбувається і їх часткова рекомбінація і анігіляція.

Таким чином, в умовах мікронапружень термічної анізотропії відбувалися свого роду процеси динамічного повернення, які, вочевидь, виникли в нерівноважній зернограничній області, насиченій різними дефектами. При порівнянні залежностей $V_L(T)$ відображених на рис. 3.46 з даними, представленими на рис. 3.44 видно, що зі зниженням температури швидкість поширення поздовжніх ультразвукових хвиль в зразку, який зазнав термоциклування, зростає більш інтенсивно, досягаючи при температурі 78 К максимальної різниці $\sim 2,5\%$ в порівнянні з величиною V_L щойно деформованого зразка. При цьому при температурі 300 К така відмінність становила менше 1%. Це, вочевидь, було викликано зміною пружності УДЗ Zr внаслідок посилення міжатомного зв'язку.

Як відзначалося раніше, основний внесок у зниження величин пружних модулів ПД металів вносить рух зернограничних дислокацій в умовах змінних механічних напружень, викликаних ультразвуковою хвилею. Отже, ефект, який спостерігається на кривих $V_L(T)$ в зразку, який зазнав термоциклування, головним чином, обумовлений стабілізацією зернограничних дислокацій точковими дефектами в результаті їх міграції до дислокацій в умовах динамічного повернення. Незначне зростання величини швидкості поздовжніх ультразвукових хвиль говорить про досить незначний перерозподіл дефектів структури, ефект від якого практично нівелюється при температурі 300 К впливом теплового руху. Слід також звернути увагу на монотонний хід кривих $V_L(T)$ в деформованому зразку, який свідчить про відсутність реакції пружних модулів на такі структурні процеси, і тим самим вказує на відсутність будь-яких істотних структурних перебудов, які спостерігалися раніше в матеріалах після інтенсивної пластичної деформації.

3.5.2. Вплив інтенсивної пластичної деформації на температурну залежність поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в чистому цирконії

Температурна залежність зміни нормованого поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в крупнозернистому Zr01 і фрагментованому ультрадрібнозернистому Zr02 зразках представлені на рис. 3.47.

Як видно з рисунка, температурна залежність поглинання поздовжніх

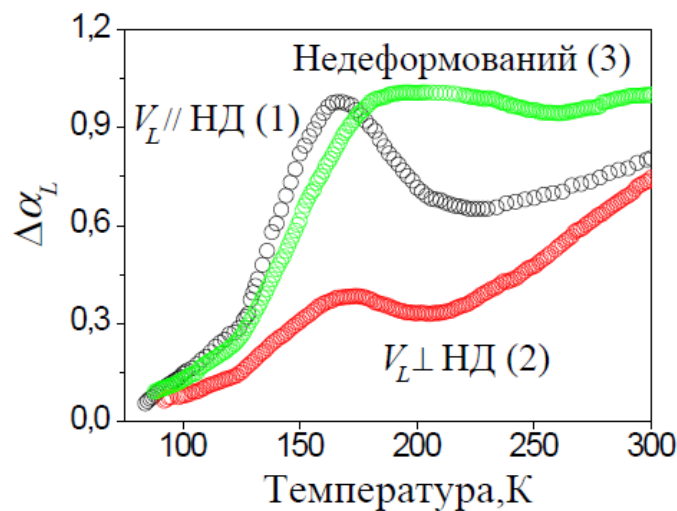


Рис. 3.47. Температурна залежність зміни поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_L$ недеформованого зразка) поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в чистому цирконії.

ультра звукових хвиль в разі недеформованого зразка Zr01 (крива (3)) проявляє широкий максимум з температурою локалізації ~ 185 К. Температурний спектр деформованого зразка Zr02 характеризується яскраво вираженим максимумом при температурі ~ 170 К, як при поширенні ультразвукових хвиль в напрямках паралельному (крива (1)), так і перпендикулярному (крива (2)) напрямку деформації. Слід зазначити при цьому, що крива (1) демонструє 1-е вимірювання (1-й цикл охолодження-нагрів), а крива (2) – шосте. Як виявилось, подібна поведінка низькотемпературних дисипативних властивостей зазначалося раніше [133] в слабо деформованому йодидному цирконії. При

цьому повідомлялося про відсутність повторюваності таких деформаційних максимумів після вилежування зразка, оскільки вони легко відпалювалися вже при кімнатних температурах. З огляду на цю обставину, була виконана серія подальших досліджень температурної залежності поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль, не змінюючи умов досліду. Так в ході наступних двох дослідів (2-й і 3-й цикли охолодження-нагріву) поглинання поздовжнього ультразвуку, з орієнтацією вектора поляризації паралельно напрямку деформації, спостерігалось зменшення висоти максимуму з поступовим виродженням його в плато. При поширенні поздовжніх ультразвукових хвиль в деформованому зразку ZrO_2 в напрямку перпендикулярному напрямку деформації спочатку (4-е вимірювання) температурна залежність поглинання, починаючи з $T=125$ К, проявляла крутий хід з характерною нерегулярністю, наприклад, подібно опроміненим матеріалам. Ця нерегулярність при наступних циклах охолодження-нагріву трансформувалася до максимуму на $\Delta\alpha_L(T)$, який спостерігається на рис. 3.46 (крива (2)).

Для визначення характеру виявленої на залежності $\Delta\alpha_L(T)$ аномалії були проведені дослідження поглинання ультразвуку при частоті 20 МГц, які виконувалося при поширенні поздовжніх ультразвукових хвиль в напрямку перпендикулярному напрямку деформації. Результати представлені на рис. 3.48.

Видно, що властива термоактивованим релаксаційним процесам зміна температури локалізації максимуму не відбулося, що само по собі спростовує термоактивований релаксаційний характер цієї аномалії. Що стосується чутливості величини максимуму до частоти ультразвуку, однозначно стверджувати, що виявлений максимум має резонансне походження теж сумнівно, оскільки подібне зниження висоти піку спостерігалось і при одній частоті в процесі термоцикування, що в подальшому призвело до незворотніх змін: пік внутрішнього тертя виродився в характерну S-подібну залежність (див. рис. 3.49), при цьому, швидкість поширення поздовжніх ультразвукових хвиль здобула незначне зростання незалежно від орієнтації вектора поляризації

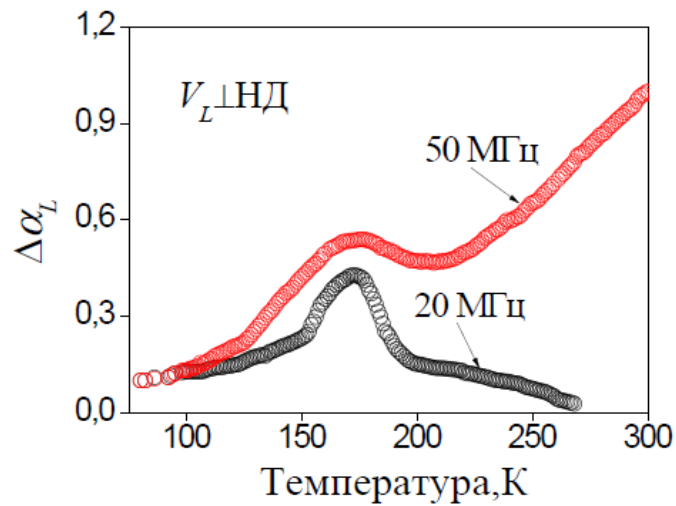


Рис. 3.48. Температурна залежність зміни поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_L$) поздовжнього ультразвуку в ПД зразку ZrO₂.

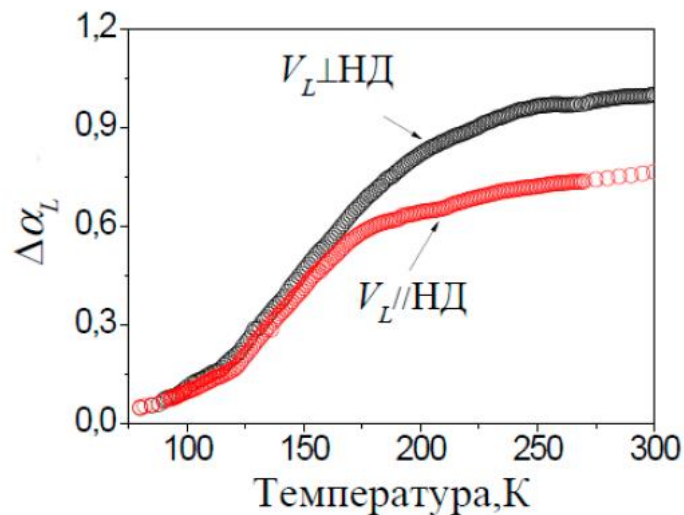


Рис. 3.49. Температурна залежність зміни поглинання (нормованої на максимальну величину $\Delta\alpha_L$) поздовжнього ультразвуку частотою 50 МГц в зразку ZrO₂, який зазнав термоцикування.

ультразвуку щодо напрямку деформації.

Як зазначалося раніше, в деформованих матеріалах помітний внесок в дисипативні властивості металів робить дислокаційне тертя. Незважаючи на велику щільність дислокацій в деформованому зразку ZrO₂, в щойно деформованому стані, є достатня кількість дислокаційних сегментів певної довжини, здатних викликати резонансні втрати ультразвукової енергії. Що стосується гістерезисних втрат, то, з огляду на малу величину амплітуди ультразвукової деформації ($\epsilon_0 \sim 10^{-7}$), цей вид втрат енергії хвилі повинен бути

виключений. Однак, в ході досліджень залежності $\Delta\alpha_L(T)$ були виявлені незворотні процеси, властиві гістерезисному типу поглинання.

Практика досліджень інтенсивно деформованих матеріалів показує, що такі особливості температурної залежності $\Delta\alpha(T)$ можуть бути результатом «лавинних» процесів, що відбуваються в щойно інтенсивно деформованому матеріалі внаслідок інтенсифікації процесів повернення в нерівноважній зернограничній області. До таких процесів можна віднести перерозподіл, рекомбінацію і міграцію на стоки точкових дефектів, а також раптовий рух нестабільних дислокацій, викликаний зовнішнім знакозмінним полем ультразвукової хвилі. Такі процеси носять, як відомо, дифузний характер і інтенсивно відбуваються саме в щойно деформованих матеріалах, які мають «вихідну» нерівноважність, яка з плином часу знижується.

Як зазначалося раніше [133], в слабо деформованому цирконії піки внутрішнього тертя зникали після відпалювання при кімнатних температурах. Можливо, подібне ми спостерігаємо і в інтенсивно деформованому зразку. Для з'ясування цього було проведено додаткові акустичні дослідження на окремому ПД зразку ZrO₃. Результати досліджень проілюстровані на рис. 3.50.

Крива (1) відображає залежність $\Delta\alpha_L(T)$ в щойно деформованому зразку, а крива (2) – після подальшого вилежування цього зразку протягом року. Видно, що в обох випадках криві $\Delta\alpha_L(T)$ демонструють розтягнутий максимум, при цьому після вилежування цей максимум згладжується. Наведені дані вказують на зменшення «вихідної» нерівноважності після вилежування, однак, нерівноважна зерногранична область як і раніше є джерелом непружних явищ, що вивільняються в процесі повернення і виявляються на температурній залежності поглинання у вигляді характерної немонотонності. Разом з тим, слід зазначити, що перехід дефектів структури в термодинамічно рівноважний стан більш інтенсивно відбувається в результаті термоцикування. Вочевидь, цьому сприяють мікроструктурні напруження анізотропії термічного розширення [134], які виникають у ГЩУ Zr, а також (меншою мірою) знакозмінні напруження, що створюються у зразку поздовжньою ультразвуковою хвилею.

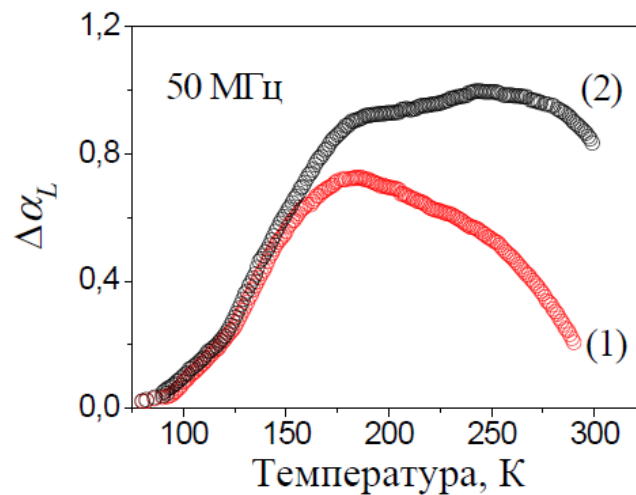


Рис. 3.50. Вплив деформаційного старіння на залежність від температури зміни поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_L$) поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц; (1) – щойно деформований зразок Zr(03), (2) – після вилежування його протягом року при кімнатній температурі.

Отже, ми спостерігаємо результати, свого роду, динамічного повернення в умовах мікронапружень термічної анізотропії.

Протяжність піку внутрішнього тертя, а також наявність на температурному спектрі сателітного максимуму при температурі ~ 240 К в зразку ZrO3 є наслідком суперпозиції різних термоактивованих структурних процесів, що проявляються додатково в досліджуваному зразку. Причиною такої відмінності температурної залежності поглинання в УДЗ зразках ZrO2 і ZrO3, ймовірно, є неоднорідність деформації. Широкий максимум на залежності $\Delta\alpha(T)$, який спостерігається у недеформованому зразку ZrO1, викликаний, швидше за все, резонансним і, в меншій мірі, релаксаційним дислокаційним тертям в умовах мікронапружень термічної анізотропії. Величина цих мікронапружень сприяє тому, що ефект в цирконії електронно-променевої плавки проявляється сильніше, ніж в зонноплавленном гафнії. Більш ясну картину еволюції структурних змін в УДЗ матеріалах, отриманих методом інтенсивної пластичної деформації, можна побачити за умови поєднання акустичних і структурних досліджень на всіх етапах.

Матеріали цього розділу були опубліковані в роботах [1,2,6-8] і

представлені в матеріалах конференцій [10,11,15-20].

3.6. Висновки

1. В інтервалі температур 78-300 К, виконані прецизійні дослідження температурної залежності швидкості поширення і зміни поглинання ультразвукових хвиль при частотах 20-150 МГц чистих металів Hf (99,7-99,88%) і Zr (99,98%) в різних структурних станах.

2. Виявлене закономірне зростання (~ 2-10 %) швидкості поширення ультразвукових хвиль зі зниженням температури обумовлене впливом теплового руху в кристалах. Показано, що аномальне зростання величини швидкості поширення ультразвукових хвиль в деформованих зразках чистих металів обумовлене розорієнтацією кристалітів внаслідок двійникування (для Hf) і текстури (для УДЗ Zr).

3. У мегагерцовому діапазоні частот в чистому Hf вперше виявлено релаксаційне (типу Бордоні) і резонансне дислокаційне тертя. Показано, що ці ефекти обумовлені підвищенням рухомості дислокацій внаслідок зменшення їх стопорів (домішкових атомів) дислокацій.

4. Вперше для чистого (99,7%) Hf в інтервалі температур 78-300 К отримано весь спектр величин, які характеризують пружні властивості матеріалу: незалежні сталі тензора пружності та тензора пружної піддатливості, лінійна та об'ємна стисливість, коефіцієнт Пуассона, лінійні та ізотропні модулі Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; визначені показники анізотропії пружної деформації до зсуву (~ 1,1-1,4), розтягування (~ 0,8), стиснення (~ 0,95) та критерії відносної стабільності ГЩУ кристалу до пружної деформації (~ 5-10).

5. Вперше визначена температурна залежність (78-300 К) характеристичної температури Дебая, акустичного та термодинамічного параметра Грюнайзена. Показано зростання температурі Дебая (до 60%) для 99,7% Hf в порівнянні з 98% Hf.

6. Встановлено, що зниження концентрації домішок в монокристалічному Hf(0,3% Zr) призводить до зростання (~ 8-12%) величин сталих тензора пружності в порівнянні з їх значенням для Hf(4,1% Zr).

7. Вперше для чистого (99,7%) Hf отримані дані температурної залежності (4,2-300 K) об'ємного та лінійних коефіцієнтів теплового розширення уздовж головних осей ГЦУ кристалу.

8. Вперше для чистого (99,98%) ультрадрібнозернистого Zr встановлено, що наявність максимуму внутрішнього тертя на температурній залежності (78-300 K) поглинання поздовжнього ультразвуку при частотах 20 та 50 МГц обумовлене внеском коливань дислокацій нерівноважної зернограничної області. Показано, що зниження максимуму після термоцикування викликано зменшенням нерівноважності границь внаслідок «динамічного повернення» в умовах мікронапружень термічної анізотропії.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ (78-300 К) АКУСТИЧНИХ ТА ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ

4.1. Постановка задачі

Багатокомпонентні аморфні сплави (об'ємне металеве скло) являють собою новий клас матеріалів, як правило, для функціонального використання. Перспектива широкого застосування послужила поштовхом у розвитку цього виду матеріалів. За останнє десятиліття було отримано велику кількість багатокомпонентних аморфних сплавів на основі різних металів [46]. Це викликало величезний інтерес у вивченні властивостей цих матеріалів різними методами досліджень. Основну увагу в цьому розділі присвячено вивченню акустичних і пружних властивостей об'ємного металевого скла серії Vitreloy ($Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$) і сплаву $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$, мікролегованому на 1% Y. Значимість дослідження акустичних і пружних властивостей багатокомпонентних сплавів полягає в тому, що вони несуть цінну інформацію про їх фізико-механічні властивості. Все це дає можливість визначити постановку задачі в цьому розділі:

- експериментально дослідити в інтервалі температур 78-300 К особливості температурної залежності швидкості поширення і зміни поглинання ультразвукових хвиль при частотах мегагерцового діапазону в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$;
- з'ясувати основні механізми, що визначають поведінку акустичних характеристик багатокомпонентних сплавів в досліджуваному інтервалі температур;
- за експериментальними даними температурної залежності швидкості поширення ультразвукових хвиль в аморфних сплавах визначити їх пружні характеристики: незалежні сталі тензора пружності, модуль Юнга, модуль зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення і коефіцієнт Пуассона;

- за експериментальними даними температурної залежності швидкості поширення ультразвукових хвиль в ОМС визначити їх температуру Дебая і акустичний параметр Грюнайзена;
- встановити взаємозв'язок пружних характеристик і особливостей структури цих багатокомпонентних аморфних сплавів.

4.2. Дослідження температурної залежності (78-300 К) швидкості поширення і поглинання ультразвукових хвиль при частотах мегагерцового діапазона в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$

Як зазначалося раніше, низькі швидкості охолодження розплаву при формуванні аморфної структури в ОМС можуть призводити до формування особливої структури ближнього порядку. У порівнянні з традиційними аморфними матеріалами утворення такої структури привносить зміни в кінетику і динаміку процесів структурної релаксації і ряду інших важливих фізичних властивостей. Особливий інтерес для створення теорії динамічних властивостей аморфних систем, особливо в області температур поблизу і вище плато теплопровідності представляють дослідження процесів переносу і структурної релаксації [135]. В ОМС, так само як і в кристалічних матеріалах, в області пружних деформацій, де діє закон Гука, спостерігається ряд відхилень від чисто пружної поведінки, які отримали назву непружних явищ. Непружні ефекти, які спостерігаються при низьких напруженнях, є основною причиною внутрішнього тертя (ВТ), яке характеризує незворотні втрати енергії всередині твердого тіла при поширенні в ньому механічних коливань. На даний момент методом низькочастотного внутрішнього тертя вже досліджені процеси структурної релаксації в ОМС $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ в області температур від кімнатної до температури склування T_g [78-80]. Було виділено внесок зворотної і незворотної структурної релаксації в поведінку поглинання, а також запропонована феноменологічна модель структурної релаксації, заснована на

наявності в структурі ОМС особливих центрів, що мають конфігурацію з несиметричними «двоємними потенціалами». Але, незважаючи на підвищену увагу до дослідження внутрішнього тертя в аморфних структурах, до сих пір немає повної ясності в розумінні основних механізмів цього явища. Було запропоновано кілька моделей для пояснення частотних і температурних залежностей коефіцієнта поглинання ультразвуку. Для температур вище квантового режиму найбільш важливими є процеси термоактивованої релаксації, взаємодія з тепловими коливаннями і електронами провідності (механізм Ахієзера), а також розсіювання на флуктуаціях неоднорідності пружного середовища. Виявлення кожного з механізмів в залежності від частоти звуку і температури являє собою непросту задачу до кінця не вирішену до теперішнього часу. Тому, метою даної частини дисертаційної роботи було вивчення особливостей температурної (78-300 К) залежності швидкості поширення і поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот в ОМС та інтерпретації на основі отриманих даних фізичних механізмів відповідальних за ці явища.

4.2.1. Температурна залежність (78-300 К) швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$

Результати вимірювань швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в зразках ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5) представлені на рис. 4.1 і 4.2. Рис. 4.3 відображає дані залежності від температури швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль в зразку, легovanому ітрієм – $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

Як видно з наведених даних, температурні залежності $V_L(T)$ і $V_S(T)$ відзначають практично монотонний температурний хід з характерним від'ємним температурним коефіцієнтом. При розгляді кривих можна також

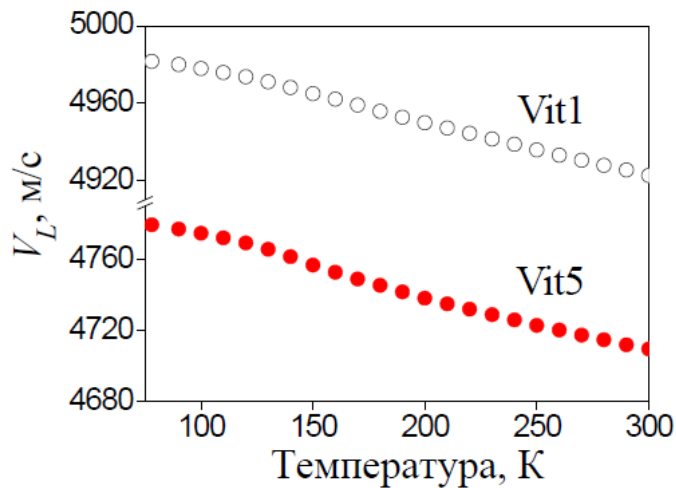


Рис. 4.1 Температурна залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5).

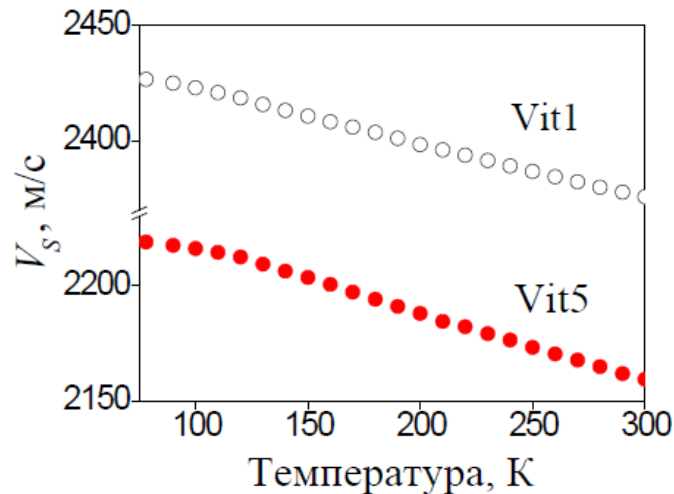


Рис. 4.2 Температурну залежність швидкості поширення зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) и $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5).

побачити наявність немонотонності температурного ходу, властивій кристалічним матеріалами. Найбільш чітко це зазначено на кривій $V_L(T)$ для зразка Vit 5.

Звертає на себе увагу величина швидкості поширення ультразвукових хвиль у досліджуваних аморфних структурах – трохи вище, ніж в цирконії, однак нижче середньоарифметичного вкладу в процентному відношенні окремих елементів в аморфному сплаві. Це, з одного боку, викликано впливом

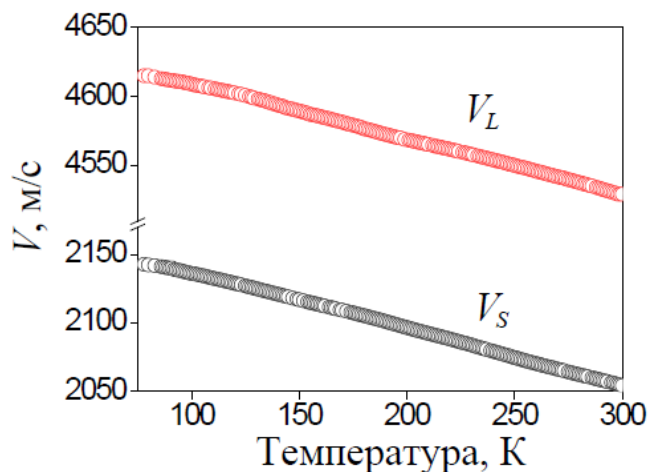


Рис. 4.3. Температурна залежність швидкості поширення поздовжніх (V_L) і зсувних (V_S) ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в ОМС $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

щільності досліджуваного матеріалу, оскільки топологічне впорядкування об'ємного металевих скла припускає наявність вільного об'єму, з іншого – проявом пружності, так як вагомий внесок у величину швидкості, за рахунок пружності, в даному випадку, привносить конфігураційне впорядкування досліджуваних багатокомпонентних аморфних сплавів. Більш детально цей факт буде розглянуто далі. Також особливу увагу звертає на себе крутизна нахилу кривих $V_L(T)$ і $V_S(T)$. Зміна величини швидкості поширення ультразвукових хвиль в ОМС Vit 1 і Vit 5 в інтервалі температур 78-300 К становить відповідно лише $\sim 1,2\%$ і $1,5\%$, для залежностей $V_L(T)$ і $\sim 2,1\%$ і $2,7\%$ для кривих $V_S(T)$.

Слід зазначити, що крутизна нахилу кривих $V_L(T)$ і $V_S(T)$ в зразку, легуваному ітрієм, трохи вища, різниця в швидкості поширення ультразвуку становить відповідно $\sim 1,9\%$ і 5% . Все це дає підставу робити судження про величину коефіцієнту теплового розширення, який у сплаві $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ передбачається вище, ніж у сплавах Vit 1 і Vit 5.

**4.2.2. Температурна залежність (78-300 К) поглинання поздовжніх
ультразвукових хвиль в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$,
 $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ при частотах мегагерцового
діапазону**

Результати експериментальних досліджень впливу температури на зміну поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль при частотах 20, 50 і 150 МГц в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5) наведені на рис. 4.4-4.6. Рис. 4.7 ілюструє дослідні дані залежності $\Delta\alpha_L(T)$ в аморфному

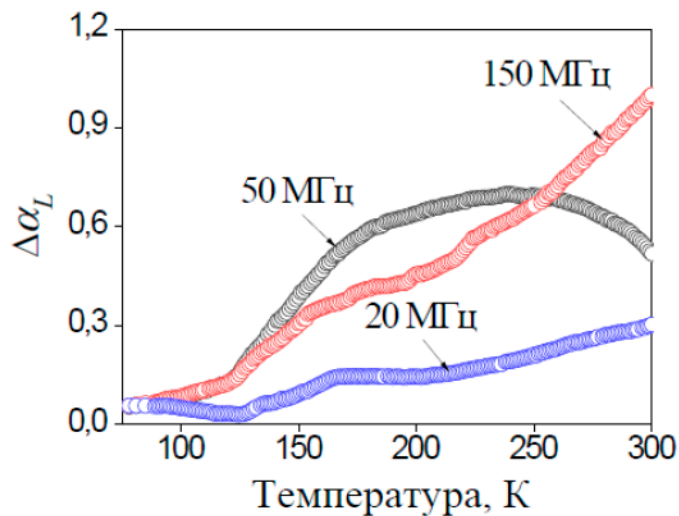


Рис. 4.4. Залежність від температури зміни поглинання (нормованого на максимальне значення $\Delta\alpha_L$ для $f=150$ МГц при 300 К) поздовжніх ультразвукових хвиль в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) при частотах мегагерцового діапазону.

сплаві, легованому іттрієм – $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$. Дослідження впливу температури на залежність $\Delta\alpha_L$ в зразку $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ проводилося тільки при частоті 50 МГц. Величини коефіцієнта поглинання ультразвукових хвиль нормувалися на його максимальне значення. У разі даних, представлених на рис. 4.4, максимальне значення $\Delta\alpha_L$ було взято з залежності $\Delta\alpha_L(T)$ для частоти 150 МГц при температурі 300 К. Дані залежності $\Delta\alpha_L(T)$, представлені на рис. 4.7, нормувалися на величину α_L^0 – значення коефіцієнта поглинання для частоти 50 МГц при температурі 300 К.

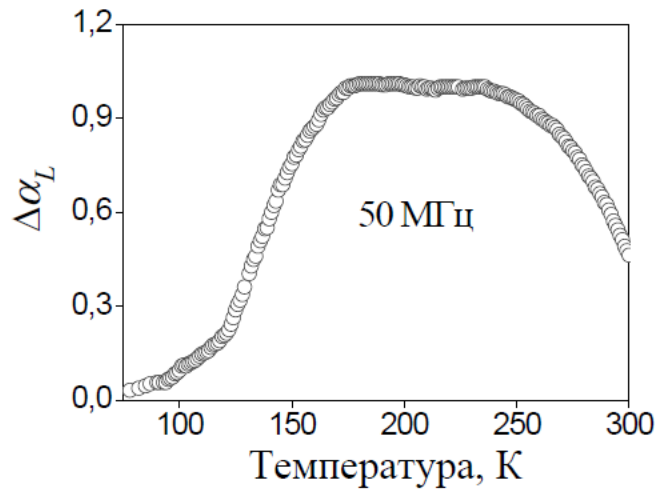


Рис. 4.5. Зміна нормованого поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль при частоті 50 МГц в залежності від температури в ОМС $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$.

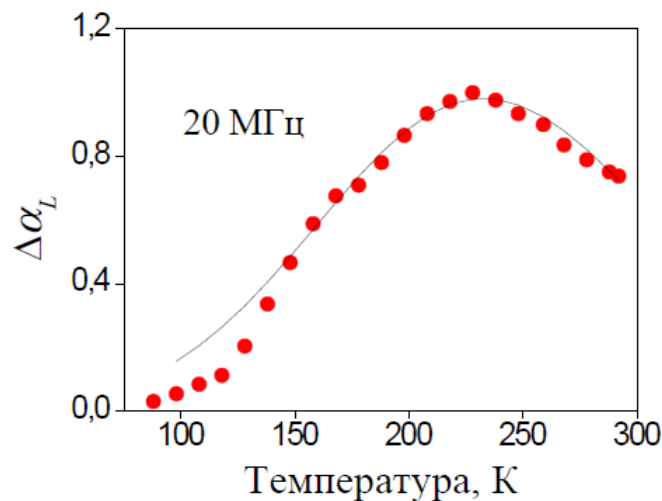


Рис. 4.6. Зміна нормованого поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль в залежності від температури при частоті 20 МГц в $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ (Vit 5). Суцільна крива – результати розрахунків відповідно феноменологічній моделі Дебая.

Як видно з наведених даних, зміна поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль в досліджуваному інтервалі температур має немонотонний вигляд. Температурна залежність $\Delta\alpha_L$ демонструє наявність як протяжного максимуму, так і характерну кристалічним структурам S-подібну залежність $\Delta\alpha_L(T)$. У кристалічних речовинах, як відомо, подібна поведінка залежності $\Delta\alpha(T)$ може бути наслідком інтенсифікації процесів структурної релаксації. Чи можливе виникнення таких термоактивованих релаксаційних процесів в

багатокомпонентних аморфних структурах? Що в даному випадку виступає в якості релаксантів?

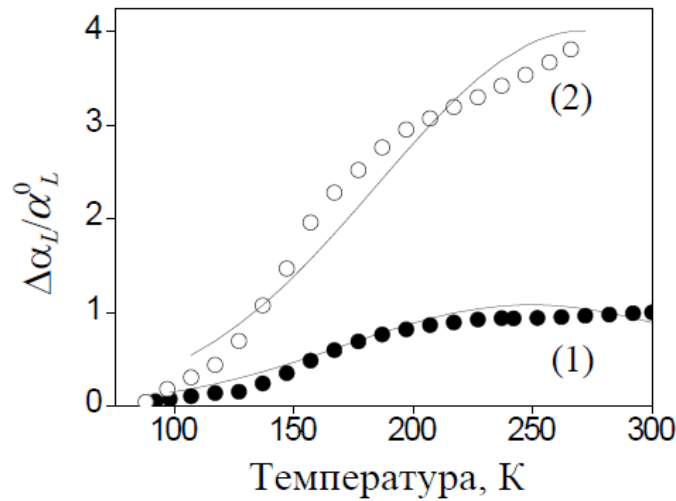


Рис. 4.7. Зміна поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль в залежності від температури для частоти 50 (1) і 150 МГц (2) в ОМС $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5), α_L^0 – значення коефіцієнта поглинання при частоті 50 МГц і температурі 300 К. Суцільні криві – результати розрахунків в рамках феноменологічної моделі Дебая.

Як відомо, механізм Ахієзера [34] добре описує поглинання ультразвуку в кристалічних матеріалах. Звукова хвиля розглядається як макроскопічне зовнішнє поле, яке модулює частоти квазічасточок, за рахунок механізму ангармонічності, що призводить до порушення їх рівноважності. Коли виконується умова $\omega\tau \ll 1$, де τ – час релаксації фононної підсистеми, маємо:

$$\alpha = (\gamma^2 C_V T / 3\rho V_L^3) \omega^2 \tau \quad (4.1)$$

де γ – параметр ангармонічності, аналогічний параметру Грюнайзена для кристалічних тіл; C_V – теплоємність при постійному об'ємі; V_L – швидкість поздовжнього ультразвуку; ω – частота. Час теплової релаксації фононів зазвичай оцінюється з виразу для теплопровідності:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V V_L^2 \tau \quad (4.2)$$

Цей механізм призводить до квадратичної залежності коефіцієнта поглинання від частоти і слабкою його залежності від температури вище плато теплопровідності.

Релеєвське розсіювання звуку на статичній неоднорідності матеріалу не залежить від температури і має сильну залежність поглинання від частоти. Воно спостерігається у однорідному аморфному склі, як правило, в терагерцевому діапазоні і надзвичайно мале при частотах в сотні мегагерц.

Відомо, що релаксаційні процеси можуть давати помітний внесок в поглинання звуку при низьких температурах від 10 до 300 К в діапазоні частот від десятків до сотень мегагерц. Поглинання, пов'язане з релаксаційними процесами, можна описати в рамках феноменологічної моделі Дебая (1.4).

Аналіз можливих механізмів поглинання, їх кількісної, так і якісної відповідності нашим даним показує, що всі особливості, які спостерігаються на $\Delta\alpha_L(T)$, не можуть бути пояснені типовим ахієзеровським механізмом, що відображає взаємодію звуку з тепловими фононами. Щоб пояснити залежність поглинання ультразвуку від температури і частоти необхідно припустити, що процес поглинання пов'язаний, головним чином, з термоактивованими перебудовами атомів, викликаними зовнішнім пружним полем. Природа цих дефектів досі залишається нез'ясованою. Поглинання в релаксаційній моделі залежить, перш за все, від щільності, розподілу і ступеня взаємодії цих дефектів зі звуком. Експериментальні дані, отримані при вивченні внутрішнього тертя (ВТ), показали, що на температурному спектрі ВТ багатьох зразків аморфного металевого скла в області температур 200-400 К спостерігалися максимуми поглинання релаксаційного типу, висота і положення яких залежали від складу сплава і структурного стану матеріала [136]. Існування піків внутрішнього тертя для багатьох аморфних сплавів є доказом існування атомних конфігурацій з ближнім порядком, який відрізняється від середнього (дефекти аморфної структури). Дефекти створюють відгук на вплив зовнішніх механічних напружень шляхом локальної перебудови атомів. Елементарними актами такої перебудови є атомні скачки, про що свідчить величина частотного

фактора $\tau_0 = 10^{-13} - 10^{-14}$ с [141]. Розширення релаксаційних піків в 2-3 рази (в порівнянні з дебаєвськими) свідчить про енергетичний розкид параметрів фіксованих атомних конфігурацій, що є наслідком розподілу «точково-подібних» дефектів за розмірами. Термічна обробка призводить до зменшення висоти піків ВТ, що пов'язується з протіканням структурної релаксації і зменшенням концентрації дефектних конфігурацій. В рамках полікластерної моделі [57] елементарні перебудови атомних конфігурацій під дією зовнішніх напружень і теплових флуктуацій відбуваються, перш за все, на міжкластерних границях. Саме тут відбувається порівняно швидка дифузія атомів, і легко утворюються зсувні дислокаційні петлі. Згідно з оцінкою [57], величина середнього розміру кластерів в ОМС $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5) складає ~ 10 нм. Отже, відповідно до цієї моделі, концентрація атомів на міжкластерних границях в металевому склі виключно висока (близько 10 %) і вони повинні відігравати визначальну роль в процесах зворотної і незворотної перебудови їх мікроструктури. Час релаксації, пов'язаний з енергією активації E , можна описати ареніусовською залежністю:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T) \quad (4.3)$$

де τ_0 – частота спроб перебудови.

Розподіл часів релаксації, очевидно, пов'язаний з розподілом енергій активації дефектів структури. В результаті, коефіцієнт поглинання ультразвуку можна представити у вигляді:

$$\alpha = \frac{B^2}{2V_L^3 \rho k_B T} \int P(E) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} dE \quad (4.4)$$

де B – усереднений деформаційний потенціал, який описує взаємодію між полем звукової хвилі і системою дефектів структури; ρ – щільність матеріалу; $P(E)$ – функція розподілу по енергіях. Цілком правдоподібно, припустити, що

розподіл енергетичних бар'єрів має гаусовський вигляд:

$$P(E) = \frac{N_g}{\sqrt{2\pi E_0}} \exp\left(-\left[\frac{E - E_m}{\sqrt{2E_0}}\right]^2\right) \quad (4.5)$$

N_g – концентрація атомів, які зазнають перебудову; E_m і E_0 – відповідно найбільш ймовірна енергія міграції і ширина розподілу. З (4.4) випливає, що температурний пік поглинання ультразвуку з частотою ω пов'язаний з енергією міграції E_m простим співвідношенням $\omega\tau_m = 1$, $\tau_m = \tau_0 \exp(E_m/k_B T_p)$. Вибираючи параметр $\tau_0 \approx 10^{-14} \text{ c}$, $\omega = 4\pi \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $T_p \approx 220 \text{ K}$ маємо $E_m \approx 0,3 \text{ eV}$. Енергії такого порядку спостерігалися в дослідях по високотемпературному фону внутрішнього тертя [137]. Для більш точного визначення параметрів релаксаційної моделі розглянутого ОМС, була здійснена підгонка оптимальних значень цих параметрів з метою найкращого збігу дослідних кривих поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль для частот 50 і 150 МГц (рис. 4.6.) в інтервалі температур 100-280 К з залежністю (4.4). При цьому були обрані наступні значення: $V \sim 1 \text{ eV}$, $N_g \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. З графіка залежності $\Delta\alpha_L(T)$ при частоті 20 МГц (рис. 4.5.) були визначені енергетичні параметри E_m і E_0 , які рівнялися 0,276 і 0,082 eV, відповідно. Результати розрахунків залежності $\Delta\alpha_L(T)$ для $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ з використанням найпростішої релаксаційної моделі (1.4), (4.3) – (4.5) наведені на рис. 4.6, 4.7. Відзначимо, що релаксаційна теорія призводить до лінійної залежності коефіцієнта поглинання від частоти для східної гілки коефіцієнту поглинання ультразвукових хвиль.

4.3. Низькотемпературні (78-300 К) пружні властивості об'ємного металевого скла $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{19,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ і $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$

Як відомо, аморфні структури є ізотропними, отже їх тензор пружності

характеризуються лише двома незалежними пружними сталими – $c_{11} = \rho V_L^2$, $c_{44} = \rho V_S^2$ і залежною – $c_{12} = c_{11} - 2c_{44}$. Величини пружних модулів E , B , G і коефіцієнт Пуассона ν досліджуваних ізотропних ОМС визначалися із залученням даних сталих тензора пружності c_{ij} відповідно рівнянням [138]:

$$E = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \quad (4.6)$$

$$G = c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \quad (4.7)$$

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (4.8)$$

$$\nu = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \quad (4.9)$$

Акустичний параметр Грюнайзена γ_a обчислювався згідно рівняння [116,138]:

$$\gamma_a = \frac{9(V_L^2 - 4V_S^2/3)}{2(V_L^2 + 2V_S^2)} \quad (4.10)$$

а характеристична температура Дебая θ_D – використовуючи відомий вираз [138]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{1/3} V_m \quad (4.11)$$

де h , k_B і N – відповідно, постійні Планка, Больцмана і Авогадро; μ – середня атомна маса в системі; V_m – середня швидкість звуку.

4.3.1. Дослідження температурної залежності (78-300 К) пружних властивостей об'ємного металевго скла $Zr_{41,2}Ti_{19,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$

На рис. 4.8-4.9 представлені температурні залежності пружних сталих c_{11} ,

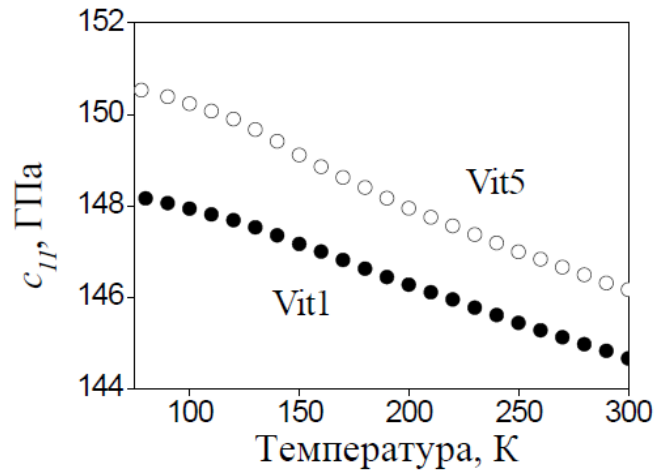


Рис. 4.8. Залежність від температури сталих тензора пружності в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5).

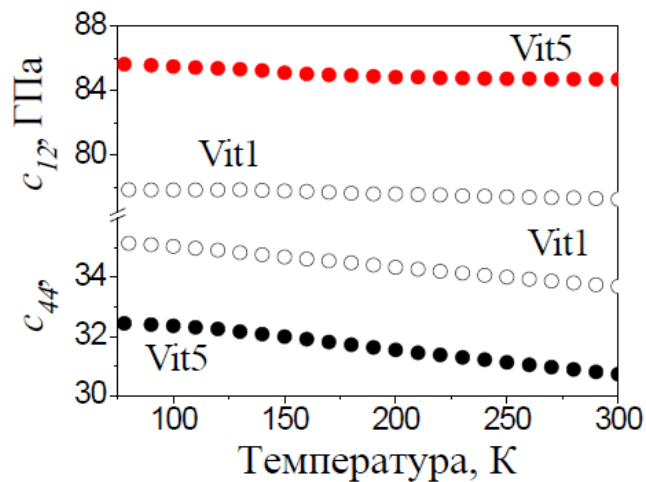


Рис. 4.9. Залежність від температури сталих тензора пружності в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5).

c_{12} і $c_{44}=G$ для сплавів Vit 1 і Vit 5. Вид їх температурних залежностей подібний, що вказує на можливу близькість топологічної побудови елементарних кластерів. Відзначається звичайний характер поведінки $c_{ij}(T)$ – зі

зниженням температури величини пружних сталей зростають, відображаючи спільність, з кристалічними матеріалами, поведінки термодинамічних властивостей.

На рис. 4.10 показана температурна залежність модуля Юнга і об'ємного

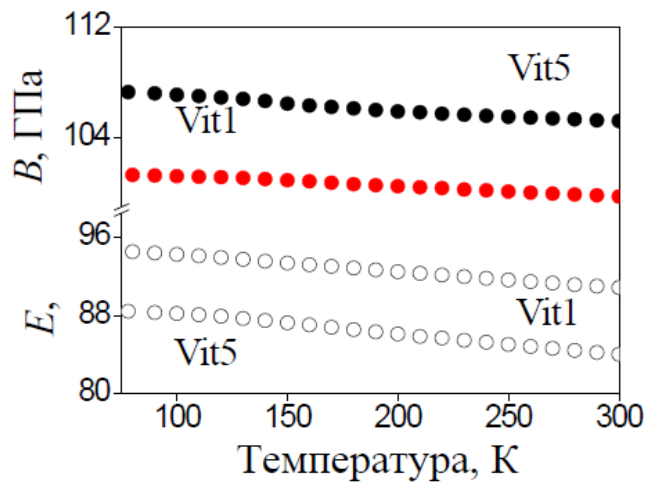


Рис. 4.10. Залежність від температури пружних модулів Юнга (E) і об'ємного модуля всебічного стиснення (B) в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5).

модуля всебічного стиснення сплавів Vit 1 і Vit 5. Рис. 4.11 демонструє температурну залежність відношення B/G , а рис. 4.12 – коефіцієнта Пуассона.

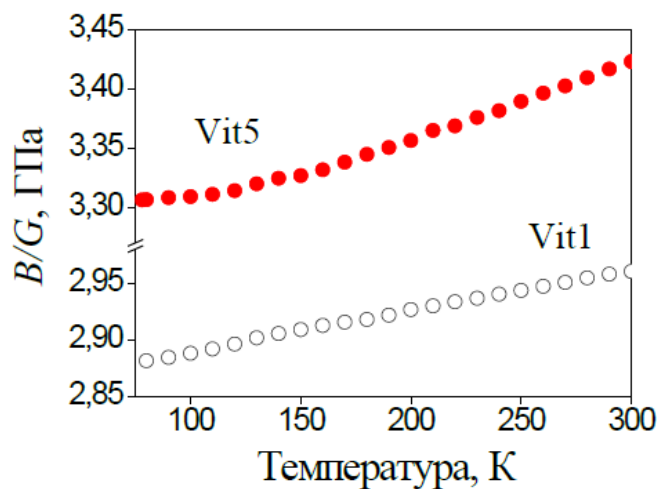


Рис. 4.11. Залежність від температури співвідношення модулів пружності в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5); G – модуль зсуву, B – об'ємний модуль всебічного стиснення.

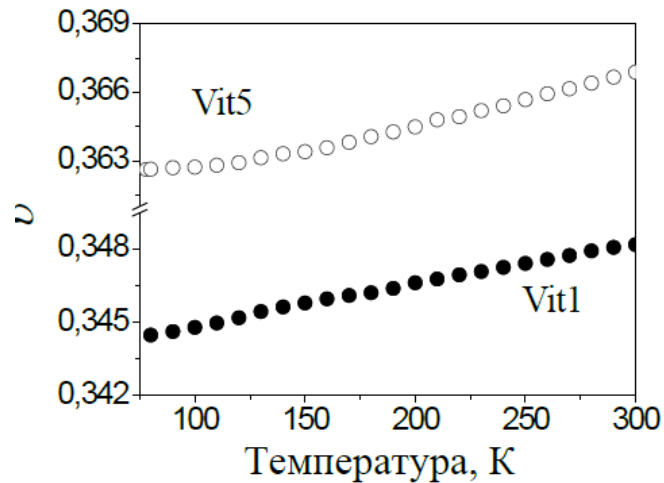


Рис. 4.12. Залежність від температури коефіцієнта Пуассона в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5).

Величини перерахованих параметрів з точністю 2 % близькі до даних [139] при 300 К. Високі значення ν (або B/G) відповідають деякому підвищенню пластичності цирконієвих сплавів [140-143]. Сплав Vit 1 з меншим значенням ν (або B/G) має меншу пластичність в порівнянні з Vit 5 при 300 К, але його температурна залежність вказує на очікувану меншу втрату пластичності при зниженні температури. Меншій величині ν (Vit 1) відповідає $T_g=625$ К, а більшій (Vit 5) – більш висока температура $T_g=669$ К. Так само слід зазначити, що модулі E і G укладаються в універсальне співвідношення, тобто $G/E=0,39$, справедливе для аморфних і кристалічних матеріалів [144], що свідчить про перевагу зсувної деформації.

Корисну інформацію про особливості температурної залежності пружних властивостей побічно привносить поведінка параметра Грюнайзена, тісно пов'язаного з коефіцієнтом Пуассона і характеристичною температурою Дебая. Оскільки, на відміну від класичної дебаєвської схеми, в сучасних теоретичних моделях, при вивченні пружних властивостей твердих тіл, температуру Дебая розглядають як функцію температури через пружні властивості, такі як об'ємний модуль всебічного стиснення і коефіцієнт Пуассона, залежність $\theta_D(T)$ вказує на вплив фононного ангармонізму на теплові та пружні властивості. У наших дослідженнях $B(T)$ і $\theta_D(T)$ відзначена загальна тенденція – зростання B і

θ_D зі зниженням температури.

На рис. 4.13 і 4.14 представлені температурні залежності акустичного параметра Грюнайзена $\gamma_a(T)$ і характеристичної температури Дебая $\theta_D(T)$

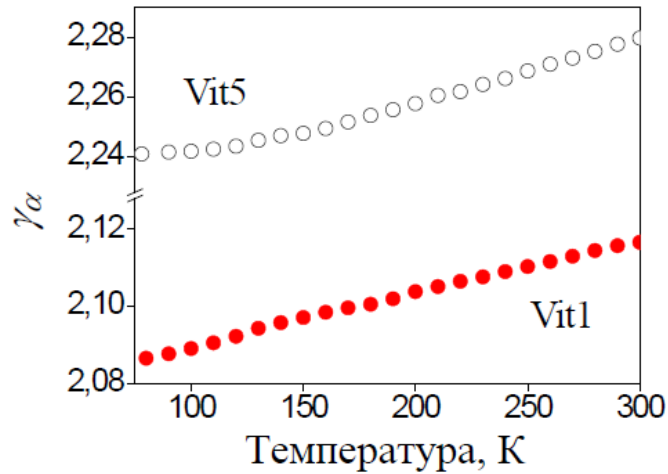


Рис. 4.13. Температурна залежність акустичного параметра Грюнайзена в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5).

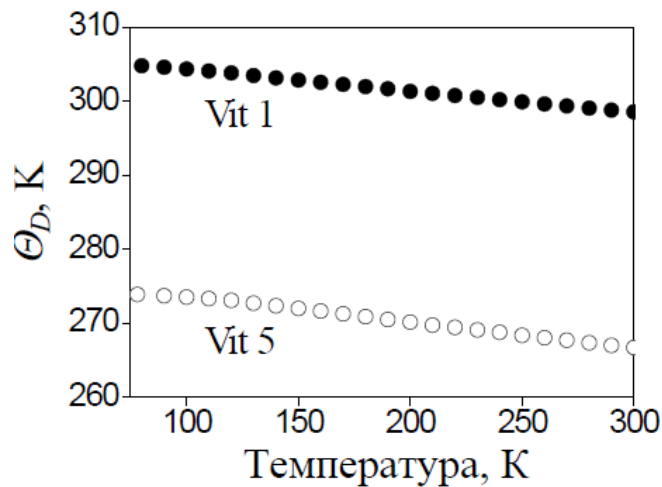


Рис. 4.14. Температурна залежність характеристичної температури Дебая в об'ємному металевому склі $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1) и $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5).

аморфних сплавів. Аналогічно $\nu(T)$ температурна залежність $\gamma_a(T)$ демонструє монотонне зростання з підвищенням температури. Параметр Грюнайзена демонструє незначне зниження в вузьких інтервалах значень 2,12–2,07 (Vit 1) і 2,27–2,24 (Vit 5) і його величини порівняно близькі, наприклад, до відомих

металів Cu (2,0), Al (1,91), Ni (1,91) при 300 К. Оскільки у сплава Vit 1 більш високе значення пружного модуля E в порівнянні з Vit 5, він проявляє більше значення θ_D (величина $\theta_D=297,5$ К (Vit 1) і 265 К (Vit 5) при 300 К). В обох випадках збільшення θ_D відповідає підвищенню пружних характеристик зі зниженням температури.

Все ж видатною характеристикою аморфних сплавів ОМС є їх висока щільність по відношенню до кристалічного стану сплава того ж складу. Багато ОМС мають щільність, що становить 97% і більше від щільності кристалічного стану, а в найкращих склоутворюючих сплавах досягаються щільності до 99,5% від кристалічної щільності. Для порівняння відносна щільність звичайних аморфних металевих сплавів і їх сплавів охоплює область 92-94%. Очевидним є те, що така висока відносна щільність ОМС вимагає ефективної атомної упаковки в аморфній структурі. Її ефективність створюється малим атомним об'ємом, який знижує термодинамічний вплив вільного об'єму, отже і енергію аморфної структури, тим самим підвищує її стабільність. Відомо, що найбільш стабільні композиційні склади ОМС мають мінімальний молярний об'єм або підвищену щільність упаковки, що сприяє підвищенню їх пластичності [145].

На даний момент з багаточисельних топологічних модельних і дослідних спостережень можна зробити однозначний висновок, що ікосаедр найбільш енергетично вигідний для атомної структури ОМС. Це призвело до побудови моделі ефективно кластерної упаковки (ЕКУ) аморфних сплавів [58-60]. Концепції, закладені в моделі ЕКУ ґрунтуються на тому, що конкретні атомні радіуси компонент ефективно упаковуються в атомні кластери, які є самостійними структурними елементами, які формують ГЦК і ГЦУ подібну викривлену структуру в межах області з розміром декількох кластерних діаметрів. В об'ємі металевого скла створюється ікосаедричне атомне впорядкування з віссю симетрії п'ятого порядку. Центр кластерів цих областей дозволяє спостерігати дифракцію, використовуючи рентгенівську техніку, тобто спостерігати подію середнього атомного впорядкування. Одиначний кластер не має орієнтованого впорядкування, і в першій координатній сфері

атоми не впорядковані. Іншими словами, в основу концепції фізичної моделі ЕКУ закладене, по суті, об'єднання ближніх і середніх областей оточення атомів металевих скла. Отже, при розгляді особливості атомних структур ОМС важливим новим параметром виступає відношення атомних радіусів складових сплавів. У зв'язку з цим сплав Vit 1 цікавий через присутність найменшого атома металу – берилію. Тотожність залежностей $c_{ij}(T)$ сплавів Vit 1 і Vit 5 відображає єдність їх ікосаедричної моделі атомних структур, а чисельна різниця величини пружних параметрів вказує на внесок атомних радіусів в ефективність упаковки. Згідно розрахунковій оцінці, проведеної із залученням методики [58], розмір області середнього впорядкування для сплавів Vit 1 і Vit 5 склав відповідно 0,98 і 1,05 нм. Як бачимо, сплав Vit 1 проявляє вищу ЕКУ і, як наслідок, має підвищені значення модулів Юнга, зсуву і менше значення об'ємного модулю всебічного стиснення.

Оскільки металеве скло таким чином успадковує структуру металевих сплавів, була зроблена оцінка пружних характеристик Vit 1 і Vit 5, залучаючи відомі величини пружних модулів металевих компонент, складових аморфного сплаву. Для цього використовувалося так зване «правило суміші»:

$$(\sum_i f_i V_i) X_C = \sum_i X_i f_i V_i \quad (4.12)$$

де X_i – значення пружних параметрів [146]; f_i – атомна частка, V_i – атомний об'єм i -го компонента аморфного сплаву; X_C – розрахункове значення пружних параметрів ОМС. Результати отриманих розрахунків, в поєднанні з експериментальними даними, відображені в таблиці 4.1. Для порівняння також наведені пружні дані для віконного скла [132].

Видно, що більш помітна різниця між дослідними і розрахунковими величинами пружних параметрів все ж спостерігається в сплаві Vit 1. Це вказує на той факт, що при розгляді пружних властивостей ОМС необхідно взяти до уваги не тільки структуру атомної упаковки, а й електронну структуру –

Таблиця 4.1.

Пружні характеристики матеріалів при кімнатній температурі

| Матеріали | E (ГПа) | G (ГПа) | B (ГПа) | ν | B/G |
|---|--------------|--------------|--------------|-------|-------|
| $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Ti_5Al_{10}$ (дослід) | 83,9 | 30,7 | 105,3 | 0,37 | 3,43 |
| $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Ti_5Al_{10}$ (розрахунок) | 89,0 | 33,3 | 98,6 | 0,34 | 2,96 |
| $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (дослід) | 90,8 | 33,7 | 99,7 | 0,35 | 2,96 |
| $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (розрахунок) | 114,1 | 50 | 103,9 | 0,30 | 2,08 |
| віконне скло [132] | 67,19 | 27,74 | 38,75 | 0,21 | 1,40 |

наявність ковалентно-подібного хімічного зв'язку.

В роботі [147] було відзначено, що ковалентний зв'язок зберігається в ОМС на основі цирконію і призводить до зниження внутрішньої енергії кластерів і збільшує їх енергію активації. Ковалентний зв'язок викликаний гібридизацією d -орбіталей Zr і s -, p -, d -орбіталей сусідніх атомів в кластері. Відмінності щільності розподілу валентних електронів і особливості прояву хімічного зв'язку в сплавах Vit 1 і Vit 5 також сприяють відмінності їх параметрів Грюнайзена і характеристичних температур Дебая.

4.3.2. Дослідження температурної залежності (78-300 К) пружних властивостей легованого ітрієм об'ємного металевих скла $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$

На рис. 4.15 представлена температурна залежність сталих c_{11} і c_{44} тензора пружності ОМС $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$. Монотонний характер кривих $c_{11}(T)$ і $c_{44}(T)$ дає підстави стверджувати, що його атомні структури також не зазнають критичних змін в досліджуваній температурній області.

Як зазначалося раніше, незважаючи на пильну увагу дослідників до

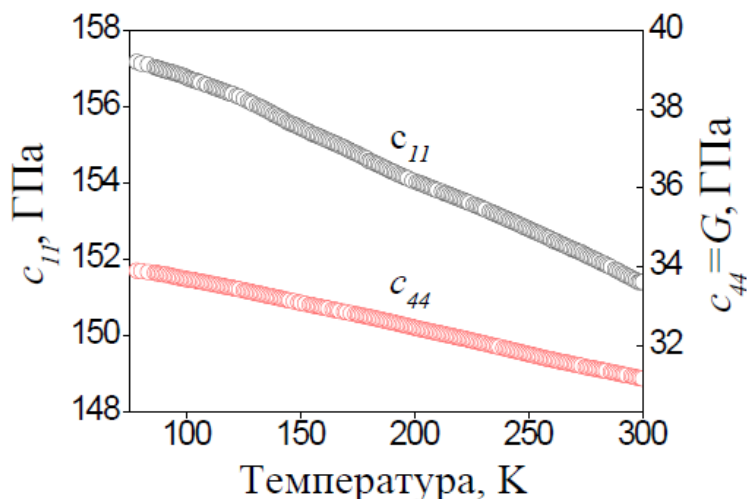


Рис. 4.15. Залежність від температури сталих тензора пружності об'ємного металевого скла $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})\text{Y}_1$.

багатокомпонентних аморфних сплавів, до цих пір немає єдиного уявлення про структуру таких сплавів. Однак, треба зауважити, що різноманітні побудови структурних моделей все ж ґрунтувалися на дотриманні трьох емпіричних правил:

- 1) досягнення високого ступеня упаковки атомних конфігурацій;
- 2) нова локальна атомна конфігурація повинна повністю відрізнятися від структури кристалічних фаз складових елементів;
- 3) зберігається далекодіюча однорідність взаємодіючих сил тяжіння.

Останнім часом для багатокомпонентних ОМС $(\text{Zr-Al-Ni-Cu})\text{Y}$ широко використовувалися структурні моделі, створені методом комп'ютерного моделювання [58]. Топологічна модель одиничного кластера базувалася на основі координаційного многогранника, наприклад, ікосаедра, в якому присутній середній порядок упорядкування, тобто створюється структура з ікосаедричним впорядкуванням. Структурним параметром виступає відношення атомних радіусів складових елементів ОМС. Елементарні кластери упаковані в трьох просторових напрямках по схемі ГЦУ або ГЦК. Поки подібні структурні моделі пояснили глобальну властивість ОМС – їх високу щільність. У топологічну модель [58] закладено уявлення про формування ОМС за допомогою дестабілізації кристалічної решітки базисного елемента (в

нашому випадку цирконію) шляхом заміщення або впровадження складових елементів. Дестабілізація кристалічної решітки призводить до аморфізації, коли складові компоненти сплаву створюють внутрішні критичні напруження для зміни локальних координатних чисел. Коли атом Y з великим атомним радіусом (1,74 Å) заміщає відносно малий атом Zr (1,58 Å), то ефективна упаковка не порушується, але в конфігураційному просторі кластера виникає внутрішнє напруження, яке впливає на пружні властивості аморфного сплаву.

На рис. 4.16 представлена температурна залежність модуля Юнга і

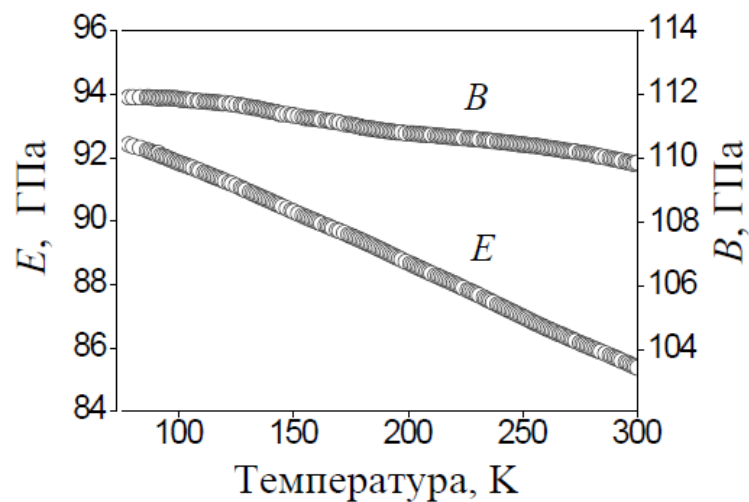


Рис. 4.16. Залежність від температури пружних модулів Юнга (E) і об'ємного модуля всебічного стиснення (B) в об'ємному металевому склі



об'ємного модуля всебічного стиснення. Сукупність залежностей $E(T)$, $G(T)$ (див. рис. 4.13) і $B(T)$ проявляє загальну тенденцію температурної поведінки пружних модулів сплаву – зі зниженням температури їх величини монотонно зростають. Звертає на себе увагу слабка залежність $B(T)$. Поряд з цим слід зазначити, що при 300 К величина E легovanого сплаву на 5,3% нижче відомої величини 90 ГПа для вихідної аморфної матриці $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ [85]. Цілком можливо, що явище пом'якшення пружних властивостей добавкою ітрія відобразиться на величинах G і B . Рис. 4.17 відображає температурну поведінку коефіцієнта Пуассона (ν) і співвідношення модулів B/G . У контрасті з температурною поведінкою модулів пружності обидві характеристики

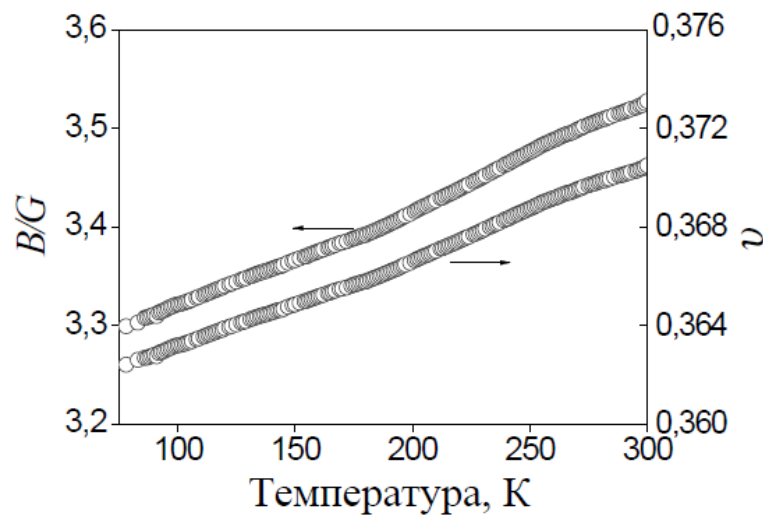


Рис. 4.17. Залежність від температури коефіцієнта Пуассона (ν) і співвідношення модулів B/G в об'ємному металевому склі $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

виявляють безперервне зменшення їх величин зі зниженням температури. Якщо взяти до уваги відому кореляцію, що високим значення ν (або B/G) відповідає підвищена пластичність цирконієвих сплавів [148,149], то наші дані вказують на втрату пластичності при криогенних температурах. Але це твердження вимагає постановки прямого дослідження.

Слід зазначити, в роботі [70] виявлено, що легування на 0,6% ітрієм ОМС близького за складом до нашого сплаву дозволило досягти при 300 К високу міцність (2700 МПа) і пластичність.

Рис. 4.18 ілюструє температурну залежність параметра Грюнайзена, а рис. 4.19 – характеристичну температуру Дебая в аморфному сплаві $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$. Зі зниженням температури γ_a безперервно зменшується, відображаючи зниження ступеня ангармонізму міжатомної взаємодії в аморфному сплаві. При цьому зберігається підвищене значення γ_a в порівнянні зі складовими металевими компонентами.

Сукупність результатів зі зниження модуля Юнга, слабкої залежності $B(T)$ і високого ступеню ангармонізму свідчить про прояв помітної ролі м'яких мод фононного спектру на пружні властивості аморфного сплаву. Зростаючий характер $\theta_D(T)$ з пониженням температури свідчить про посилення міжатомного зв'язку, який відбувається, в тому числі, і внаслідок гібридизації d -орбіталей Zr

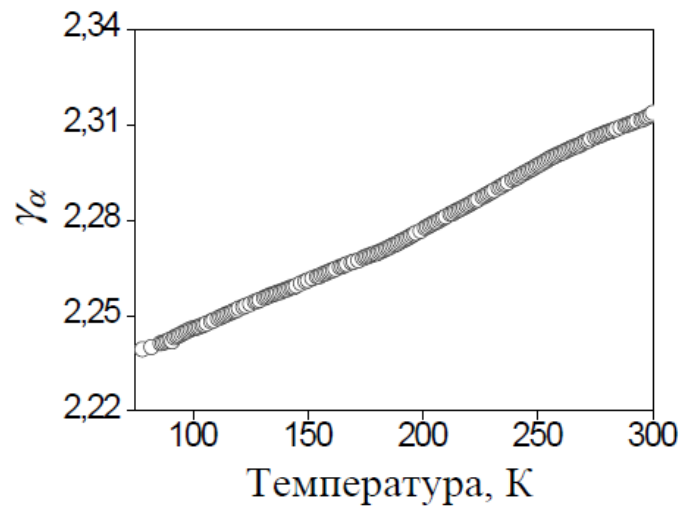


Рис. 4.18. Температурна залежність акустичного параметра Грюнайзена в об'ємному металевому склі $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$.

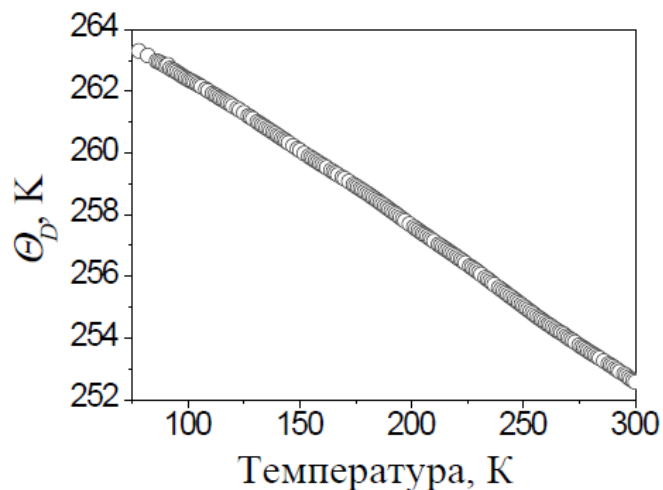


Рис. 4.19. Температурна залежність характеристичної температури Дебая в об'ємному металевому склі $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$.

і s -, p -, d -орбіталей сусідніх атомів в кластері [147]. Крім того, залежність $\theta_D(T)$ вказує на необхідність врахування фононного ангармонізму при вивченні температурного поведінки пружних властивостей ОМС, який проявляється через зв'язок θ_D з об'ємним модулем всебічного стиснення і коефіцієнтом Пуассона. У наших дослідженнях залежностей $B(T)$ і $\theta_D(T)$ спостерігається загальна тенденція – зростання B і θ_D зі зниженням температури.

Матеріали цього розділу були опубліковані в роботах [3-5] і представлені в матеріалах конференцій [9,12-14].

4.4. Висновки

1. В інтервалі температур 78-300 К виконані прецизійні дослідження температурної залежності швидкості поширення і зміни поглинання ультразвукових хвиль при 20-150 МГц в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1), $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5) і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

2. Встановлено, що зі зниженням температури величина швидкості поширення ультразвуку росте внаслідок впливу теплового руху в матеріалі. Показано, що зростання поздовжнього ультразвуку для Vit 1 і Vit 5 склало відповідно 1,2 і 1,5 %, а для зсувного – 2,1 і 2,7 %; для ОМС $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ ця різниця склала ~1,9 і 5 %, відповідно, для поздовжніх і зсувних хвиль.

3. Вперше в багатокомпонентних аморфних сплавах на основі цирконію виявлені нові механізми поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот пов'язані з термоактивованими релаксаційним процесами, зумовленими «міграцією» кластернограничних атомів в умовах знакозмінних ультразвукових напружень. Встановлено, що ця «міграція» атомів є причиною високих значень коефіцієнта Пуассона (~ 0,35-0,37) і параметра Грюнайзена (~ 2,1-2,3) досліджуваних аморфних сплавів.

4. Визначено температурні залежності сталих тензора пружності, пружних модулів Юнга, зсуву, об'ємного модуля всебічного стиснення, коефіцієнта Пуассона, акустичного параметра Грюнайзена і характеристичної температури Дебая. Показано, що більш високому значенню пружних модулів ОМС відповідає більш висока величина їх температури Дебая.

5. Проведено аналіз пружних властивостей аморфних сплавів, залучаючи до розгляду фізичну модель ефективної об'ємної упаковки кластерів з ікосаедричною симетрією атомного впорядкування. Показано, що, завдяки ефективному топологічному і композиційному впорядкуванню кластерів і наявності ковалентно-подібного хімічного зв'язку, величини пружних параметрів ОМС добре відповідають (до 96 %) їх величинам, визначеним

відповідно «правилу суміші».

6. В рамках моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів обчислений розмір області середнього впорядкування, який склав для сплавів Vit 1 і Vit 5, відповідно, 0,98 і 1,05 нм.

7. Встановлено, що легування сплаву $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ на 1 % Y призводить до зниження пружності (модуля Юнга на ~ 5%) в порівнянні з матрицею сплаву та підвищенню його пластичності.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було розв'язано важливе наукове завдання зі з'ясування фізичних механізмів, що визначають зміну параметрів, які характеризують основні акустичні (швидкість та поглинання ультразвукових хвиль) та пружні властивості матеріалів в інтервалі температур 78-300 К на прикладі чистих металів гафнію і цирконію в різних структурних станах та аморфних сплавів на основі цирконію – $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

Основні **результати** та **висновки**, що їх отримано в дисертаційній роботі, полягають в наступному.

1. Вперше для чистого (99,7%) Hf в інтервалі температур 78-300 К отримано весь спектр величин, які характеризують пружні властивості матеріалу: незалежні сталі тензора пружності та тензора пружної піддатливості, лінійна та об'ємна стисливість, коефіцієнт Пуассона, лінійні та ізотропні модулі Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; вперше визначена температурна залежність характеристичної температури Дебая, акустичного та термодинамічного параметра Грюнайзена. Виявлено зростання (~ 60 %) величини температури Дебая для 99,7% Hf в порівнянні з його значенням для 98% Hf. В інтервалі температур 4,2-300 К для чистого Hf вперше отримані дані лінійних і об'ємного коефіцієнтів теплового розширення.

2. Встановлено, що зниження концентрації домішок в монокристалічному Hf(0,3% Zr) призводить до зростання (8–12 %) величин сталих тензора пружності в порівнянні з Hf(4,1% Zr) внаслідок підвищення структурної досконалості кристалу. У мегагерцовому діапазоні частот в чистому Hf вперше виявлено релаксаційне (типу Бордоні) і резонансне дислокаційне тертя, обумовлене підвищенням рухливості дислокацій внаслідок зменшення їх стопорів (домішкових атомів).

3. Вперше для чистого (99,98%) ультрадрібнозернистого Zr встановлено, що наявність максимуму внутрішнього тертя на температурній

залежності (78-300 К) поглинання поздовжнього ультразвуку при частотах 20 та 50 МГц обумовлене внеском коливань дислокацій нерівноважної зернограничної області. Показано, що зниження максимуму після термоцикування викликано зменшенням нерівноважності границь внаслідок динамічного повернення в умовах мікронапружень термічної анізотропії.

4. Вперше в інтервалі температур 78-300 К в аморфних сплавах на основі цирконію виявлені нові механізми поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот пов'язані з термоактивованими релаксаційними процесами, зумовленими «міграцією» кластернограничних атомів в полі знакозмінних ультразвукових напружень. В рамках феноменологічної моделі Дебая визначена енергія міграції ($E_m \sim 0,3$ eV) атомів. Встановлено, що така «міграція» є причиною високих значень ($\sim 0,35-0,37$) коефіцієнта Пуассона і параметра Грюнайзена ($\sim 2,1-2,3$) досліджуваних аморфних сплавів.

5. Проведено аналіз пружних властивостей аморфних сплавів, залучаючи до розгляду фізичну модель ефективної об'ємної упаковки кластерів з ікосаедричною симетрією атомного впорядкування. Показано, що, завдяки ефективному топологічному і композиційному впорядкуванню кластерів і наявності ковалентно-подібного хімічного зв'язку, величини пружних параметрів ОМС добре відповідають ($\sim 96\%$) їх величинам, визначеним відповідно «правилу суміші».

6. В рамках моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів вперше визначений розмір області середнього впорядкування, який склав для сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, відповідно, 0,98 і 1,05 нм. Встановлено, що легування сплаву $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ на 1% Y призводить до зниження пружності (модуля Юнга $\sim 5\%$), в порівнянні з матрицею сплаву, та підвищенню його пластичності.

Результати, здобуті в дисертаційній роботі, перш за все, є цінним довідниковим матеріалом. Він може успішно використовуватися для оптимізації вибору матеріалів з метою використання їх в техніці в умовах

експлуатації її при низьких температурах. Отримані прецизійні дані акустичних, пружних та теплофізичних характеристик дають можливість отримати більш достовірні дані при комп'ютерному моделюванні мультифізичних досліджень, яке з розвитком можливостей обчислювальної техніки набуває більш широкого розмаху.

Висловлюю щирю подяку своєму науковому керівнику к. ф.-м. н., с.н.с. Булатову Олександрю Сергійовичу за сприяння в роботі, цінні поради та рекомендації при підготовці дисертації, к. ф.-м. н. Клочко В.С., Спіциній В.І., к. ф.-м. н. Фатєєву М.П., за допомогу в проведенні та обробці численних експериментальних досліджень.

Автор вдячний директору ІФТТМТ професору Воєводіну В.Н., професору Михайловському І.М., професору Стоєву П.І., професору Пархоменко О.О., професору Папірову І.І., к. ф.-м. н. Гану В.В. за корисну дискусію і критичні зауваження за матеріалами дисертації.

Висловлюю вдячність к. ф.-м. н. Кожевнікову О.Є., к. ф.-м. н. Бакаю С.А., к. ф.-м. н. Тихоновському М.А. к. ф.-м. н. Великодному О.М., к. ф.-м. н. Ажажа Р.В., за допомогу у підготовці зразків та обговоренні результатів дослідження за темою дисертації.

Висловлюю вдячність колективу відділів 15-00 та 11-00 за участь у обговоренні матеріалів дисертації.

Автор вважає своїм обов'язком згадати добрим словом співавторів наукових праць за темою дисертації, які на превеликий жаль вже пішли із життя, Ажажу Володимира Михайловича і Долженко Віктора Федоровича.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Булатов А.С., Великодный А.Н., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А. Особенности акустических свойств ультрамелкозернистого циркония при низких температурах // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23, № 3. С. 72–83.
2. Корниец А.В., Булатов А.С. Упругие и акустические свойства монокристаллического гафния в интервале температур 78...300 К // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2017. № 4 (110). С. 47–53.
3. Bakai S.A., Bulatov A.S., Dolzhenko V.F., Klochko V.S., Korniets A.V., Fateev M.P. On the low-temperature absorption of longitudinal ultrasound in $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ bulk metallic glass // Low Temperature Physics. 2012. Vol. 38, No 10. P. 948–951.
4. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Низкотемпературные упругие свойства объемных металлических стекол на основе циркония // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37, № 5. С. 637–647.
5. Bakai S.A., Bulatov A.S., Dolzhenko V.F., Klochko V.S., Korniyets A.V., Spitsyna V.I. Low-Temperature Elastic Properties of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Bulk Metallic Glass Doped with Yttrium // Functional Materials. 2015. Vol. 22, No 3. P. 350–354.
6. Azhazha V.M., Azhazha R.V., Bulatov A.S., V'yugov P.N., Dolzhenko V.F., Korniets A.V. Low-Temperature Acoustic Properties of Single-Crystal Hafnium // Inorganic Materials. 2008. Vol. 44, No. 5. P. 481–484.
7. V'yugov P.N., Kozhevnikov O.E., Merisov B.A., Khadzhai G.Ya., Bulatov A.S., Korniets A.V. Production of High-Purity Hafnium and the Study of Some Its Properties // Russian Metallurgy. 2011. Vol. 2011, No 7. P. 616–621.
8. Кожевников О.Е., Пилипенко Н.Н., Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Клочко В.С., Корниец А.В. Получение и исследование высокочистого моно- и поликристаллического гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия:

Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2018. № 1 (113). С. 54–61.

9. Бакай С.А., Булатов А.С., Клочко В.С., Корниец А.В. Низкотемпературная и частотная зависимость коэффициента поглощения продольного ультразвука в объемном металлическом стекле $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ // IX Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня 2009 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2009. С. 128.

10. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Особенности температурной зависимости акустических свойств йодидного гафния // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 3-6 грудня 2013 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2013. С. 98.

11. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Корниец А.В. Низкотемпературное расширение монокристаллического гафния // Международная конференция «35-е Совещание по физике низких температур». Черноголовка (Россия). 29 сентября – 2 октября 2009 г.: тезисы докладов / Институт проблем химической физики РАН. Черноголовка, 2009. С. 189.

12. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Фатеев М.П. Низкотемпературные акустические свойства объемного металлического стекла $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ // Международная конференция «36-е Совещание по физике низких температур». 2-6 июля 2012 г. тезисы докладов / ФТИ им. А.Ф. Иоффе. С.-Петербург (Россия), 2012. С. 100–101.

13. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Фатеев М.П. Низкотемпературные акустические характеристики массивного металлического стекла Zr-Ti-Cu-Ni-Al // 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». 16-20 мая 2011 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. г. Харьков, 2011. С. 172.

14. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Низкотемпературные упругие свойства объемных металлических стекол на основе циркония // 55-я Международная конференция «Актуальные

проблемы прочности». 9-13 июня 2014 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2014. С. 146.

15. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Ключко В.С., Кожевников О.Е. Особенности низкотемпературной и частотной зависимости поглощения ультразвука в монокристаллах α -Нf, изготовленных различными способами // Международная конференция «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства» 15-18 ноября 2011 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2011. С. 33.

16. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Ключко В.С., Кожевников О.Е., Спицына В.И. Влияние деформации на низкотемпературные акустические свойства зонно-очищенного гафния // 3-я Международная конференция «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства» 15-18 сентября 2015 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2015. С. 17.

17. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Ключко В.С., Кожевников О.Е., Спицына В.И. Амплитудно-независимые резонансные и релаксационные эффекты внутреннего трения в чистом гафнии // 4-я Международная конференция «Высокочистые материалы: Получение, применения, свойства». 12-15 сентября 2017 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2017. С. 15.

18. Булатов А.С., Корниец А.В. Температура Дебая и параметр Грюнайзена гафния // XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 10-15 сентября 2012 г., Алушта: труды / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2012. С. 373–374.

19. Булатов А.С., Великодный А.Н., Долженко В.Ф., Ключко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А. Акустические свойства ультрамелкозернистого циркония при низких температурах // 12-я Международная конференция «Высокие давления – 2012, фундаментальные и прикладные аспекты». 23-27 сентября 2012 г., Судак: тезисы / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2012. С. 164.

20. Булатов А.С., Великодный А.Н., Долженко В.Ф., Ключко В.С.,

Корниец А.В., Тихоновский М.А. Низкотемпературные ультразвуковые свойства интенсивно-деформированного чистого циркония // II Международная конференция «HighMatTech». 19-23 октября 2009 г.: тезисы конференции / Институт проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2009. С. 73.

21. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Колодий И.В., Рудычева Т.Ю., Тихоновский М.А., Тортика А.С. Низкотемпературные акустические свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ // IV Международная конференция «HighMatTech». 7-11 октября 2013 г.: тезисы конференции / Институт проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2013. С. 116.

22. Булатов А.С., Клочко В.С., Корниец А.В., Колодий И.В., Рудычева Т.Ю., Спицына В.И., Тихоновский М.А., Тортика А.С. Особенности низкотемпературных (78...300 К) акустических свойств высокоэнтропийного сплава $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ // XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня 2015 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2015. С. 89.

23. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Metallurgy, 1974. С. 141–174.

24. Мэзон У. Физическая акустика. Влияние дефектов на свойства твердых тел. М.: Мир, 1969. Т. 3, А. 578 с.

25. Меркулов Л. Г. Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 375 с.

26. Slutsky L.J. and Garland C.W. Lattice Dynamics of Hexagonal Close-Packed Metals // Journal of chemical physics. 1957. Vol. 26, No 4. P. 787–793.

27. Мэзон У. Физическая акустика. Применение физической акустики в квантовой физике и физике твердого тела. М.: Мир, 1969. Т. 4, А. 436 с.

28. Мэзон У. Физическая акустика. Динамика решетки. М.: Мир. 1968. Т. 3, Б. С. 156–243.

29. Булатов А.С., Довженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В. Ультразвуковые свойства гидропрессованного диспрозия в

магнитоупорядоченном состоянии // Международная конференция «Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах», 27-29 июня 2006 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2006. С. 195–196.

30. Булатов А.С., Клочко В.С., Корниец А.В. Акустические свойства гадолиния в ферромагнитном состоянии // Доповіді Національної академії наук України. 2006. № 4. С. 60–65.

31. Bulatov A.S., Klochko V.S., Korniyets A.V., Lisichkin V.A. An ultrasonic study of antiferromagnetic dysprosium // Czechoslovak Journal of Physics. 1996. Vol. 46, Suppl. S4. P. 2121–2122.

32. Булатов А.С., Клочко В.С., Корниец А.В. Линейные акустические характеристики монокристалла диспрозия в области магнитных фазовых переходов // Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы», 26–30 сентября 2005 г.: тезисы докладов / Институт проблем материаловедения им. А.Н.Францевича. Киев, 2005. С. 82–83.

33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. С. 192–196.

34. Меркулов Л.Г. Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. С. 321–326.

35. Меркулов Л. Г. Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. С. 79–92.

36. Труэл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972. С. 182.

37. Кетова В.П., Печеркина Н.Л., Павлов В.А. Изучение дислокационной структуры ОЦК металлов по низкотемпературным спектрам внутреннего трения // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов. М.: Наука, 1985. С. 62–65.

38. Меркулов Л.Г. Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. С. 27–57.

39. Труэл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972. С. 144.

40. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Metallurgy, 1974. С. 184.
41. Меркулов Л.Г. Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. С. 62.
42. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1963, С. 130–134.
43. Беломестных В.Н. Акустический параметр Грюнайзена твердых тел // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, вып. 3. С. 14–19.
44. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. С. 161.
45. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллографии. М.: Наука, 1975. С. 331.
46. Новацкий В. Теория упругости. М.: Мир, 1975. С. 101.
47. Черняева Т.П., Грицина В.М., Михайлов Е.А., Остапов А.В. Корреляция между упругостью и другими свойствами циркония // Вопросы атомной науки и техник. 2009. № 4-2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (94). С. 206–217.
48. Ledbetter H.M. Elastic properties of zinc: compilation and a review // Physical and Chemical Reference Data. 1977. Vol. 6, No 4. P. 1181–1203.
49. Анатичук Л.І., Малишко В.В., Михальченко В.П., Моцкін В.В. Пружні сталі сплаву $\text{V}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ при $T=293\text{ K}$ // Фізика і хімія твердого тіла. 2006. Т. 7, №1. С. 138–145.
50. Черняева Т.П., Грицина В.М. Характеристики ГПУ-металлов, определяющие их поведение при механическом, термическом и радиационном воздействии // Вопросы атомной науки и техник. 2008. № 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (92). С. 15–27.
51. Yoo M.H. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals // Metallurgical Transactions A. 1981. Vol. 12 A, No 3. P. 409–418.
52. Fisher E.S. and Renken C.J. Single Crystal Elastic moduli and the hcp→bcc Transformation in Ti, Zr and Hf // Physical Review. 1964. Vol. 135, No 2 A. P. A482–A494.

53. Оковит В.С., Чиркина Л.А., Стародубов Я.Д., Соколенко В.И., Калиновский В.В., Ковтун К.В., Ажажа Р.В. Диссипативные и механические свойства гафния в интервале температур 70...950 К // Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 6. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (14). С. 34–38.

54. Ватажук Е.Н., Паль-Валь П.П., Нацик В.Д., Паль-Валь Л.Н., Тихоновский М.А., Великодный А.Н., Хаймович П.А. Низкотемпературные акустические свойства наноструктурного циркония, полученного методом интенсивной пластической деформации // Физика низких температур. 2011. Т. 37, № 2. С. 210–220.

55. Лазарева М.Б., Оковит В.С., Чиркина Л.А., Старолат М.П., Калиновский В.В., Борисова И.Ф., Соколенко В.И., Ковтун К.В. Влияние температуры интенсивной пластической деформации (300 и 77 К) на возврат физико-механических свойств циркония // Вопросы атомной науки и техники. 2009. № 6. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (64). С. 32–35.

56. Мильман Ю.В. Аморфные металлические сплавы. Структура, свойства и применение // Физико-технические проблемы современного материаловедения. К.: Академперіодика, 2013. Т. 1. С. 440–467.

57. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела. Х.: Синтекс, 2013. 351 с.

58. Daniel B. Miracle. A structural model for metallic glasses // Nature Materials. 2004. Vol. 3. P. 697–702.

59. Daniel B. Miracle. The efficient cluster packing model – an atomic structural model for metallic glasses. Acta Materialia. 2006. Vol. 54. P. 4317–4336.

60. Daniel B. Miracle. A Physical Model for Metallic Glass Structures: An Introduction and Update // JOM. 2012. Vol. 64, No 7. P. 846–855.

61. Daniel B. M., Sanders W.S., Senkov O.N. The influence of efficient atomic packing on the constitution of the metallic glasses // Philosophical Magazine. 2003. Vol. 83, No 20. P. 2409–2428.

62. Lewandowski J.J., Wang W.H. and Greer A.L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses // Philosophical Magazine Letters. 2005. Vol. 85, No 2.

P. 77–87.

63. Battezzati L. Is there a link between fragility and elastic properties of metallic glasses? // *Materials Transactions*. 2008. Vol. 46, No 12. P.2915–2919.

64. Novikov V.N. and Sokolov A.P. Poisson's ratio and fragility of glass-forming liquids // *Nature*. 2004. Vol. 431. P. 961–963.

65. Novikov V.N. and Sokolov A.P. Correlation of fragility and Poisson's ratio: Difference between metallic and nonmetallic glass formers // *Physical Review B*. 2009. Vol. 74. P. 064203.

66. Yokoyama Y., Yamasaki T., Liaw P.K. and Inoue A. Relations between the Thermal and Mechanical Properties of Cast Zr-TM-Al (TM: Cu, Ni, or Co) Bulk Glassy Alloys // *Materials Transactions*. 2007. Vol. 48, No 7. P. 1846–1849.

67. Yokoyama Y. Ductility improvement of Zr-Cu-Ni-Al glassy alloy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 316. P. 104–113.

68. Pilarzyk W., Kucharchyk M. The production attempt of Fe-Nb-B-Zr and Fe-Nb-B-Y system alloys by die pressure casting method // *Achievements in Mechanical and Materials Engineering*. 2013. Vol. 61, No 2. P. 222–229.

69. Hao G.I., Zhang Y., Lin I.P. and Chen G.L. Atomic Packing Efficiency of the Competing Crystal Phases and Glass Forming Ability for the Cu and Ti Based Alloys // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2008. Vol. 18, No 2. P. 159–163.

70. Peng W., Zhang Y. Micro-alloying of yttrium in Zr-based bulk metallic glasses // *Progress in Natural Science: Materials Internatio*. 2011. Vol. 21. P. 46–52.

71. Hong-Wei X., Yu-Lei D., Yu D. Effects of Y addition on structural and mechanical properties of CuZrAl bulk metallic glass // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. Vol. 22. P. 842–846.

72. Zhang Y., Han M.X., Zheo D.Q., Wang R.I. and Wong W.H. Formation of Zr-Based Bulk Metallic Glasses from Low Purity of Materials by Yttrium Addition // *Materials Transactions*. 2000. Vol. 41, No 11. P. 1410–1414.

73. Wang W.H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses // *Progress in Materials Science*. 2011. P. 19–24.

74. Inoue A. Bulk Amorphous Alloys – Practical Characteristics and

Application // Material Science Foundation. Ueticon-Zurich: Trans Tech Publications, 1999. Vol. 6. 148 p.

75. Schuh C.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys // Acta Materialia. 2007. Vol. 55, No 144. P. 4067–4109.

76. Zhang Zhiying. Elastic Properties of Bulk-metallic Glasses Studied by Resonant Ultrasound Spectroscopy. URL: http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/430 (дата звернення: 20.02.2016).

77. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. Температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига в объемном аморфном сплаве // Физика твердого тела. 2003. Т. 47, вып. 12. С. 2124–2130.

78. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. Влияние деформационной и термической обработки на затухание и модуль сдвига в объемном металлическом стекле Zr-Ti-Cu-Ni-Al // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, вып. 4. С. 646–649.

79. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. Нелинейные упругие характеристики объемных металлических стекол $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, вып. 3. С. 395–399.

80. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. Упругие модули высших порядков объемного металлического стекла $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, вып. 7. С. 1153–1158.

81. Амбросимова Г.Е., Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. Влияние температурной обработки на скорость звука и упругие модули в объемном металлическом стекле Zr-Ti-Cu-Ni-Al // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, вып. 10. С. 1797–1800.

82. Амбросимова Г.Е., Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А., Левин В.М., Петронюк Ю.С. Изменение упругих характеристик объемного аморфного сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti при термической обработке // Физика твердого тела. 2006. Т. 48, вып. 11. С. 1970–1973.

83. Wang R., Gin Z., Li F., Lie H. Elastic Behaviors of Bulk Metallic Glass $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Al_{22,5}$ Investigated by Using Ultrasonic Technique // Chinese

Physics Letters. 1997. Vol. 14, No 12. P. 920–923.

84. Wang W.H., Wen P., Wang L.M., Zhang Y., Pan M.X., Zhao D. Q., Wang R.J. Equation of state of bulk metallic glasses studied by an ultrasonic method // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 79, No 24. P. 3947–3949.

85. Inoue A., Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys // Acta Materialia. 2011. Vol. 59. P. 2243–1167

86. Zhang Y., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang R.J., Wang W.H. Formation of Zr-Based Bulk Metallic Glasses from Low Purity of Materials by Yttrium Addition // Materials Transactions. 2000. Vol. 41, No. 11. P. 1410–1414.

87. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloy // Progress in materials Science. 2014. Vol. 61. P. 1–93.

88. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние вещества и химические реакции. М.: Химия, 1990. 352 с.

89. Hume-Rothery W. The Structure of Metals and Alloys. First Edition. London: Institute of Metals, 1936. 700 p.

90. Mizutani U. Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2011. 325 p.

91. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // Журнал технической физики. 2014. Т. 84, вып. 2. С. 57–69.

92. Sing S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy // Acta Materialia. 2011. Vol. 59. P. 182–190.

93. Tong C.J., Chen Y.L., Chen S.K. Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements // Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. Vol. 36. P. 881–893.

94. Qiu X.-W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 555. P. 246–249.

95. Tsaia M. and Yehb J. High-Entropy Alloys: A Critical Review // *Material Research Letters*. 2014. Vol. 2, No 3. P. 107–123.
96. Семеренко Ю.А., Табачникова Е.Д., Салищев Г.А., Колодий И.В., Тихоновский М.А., Лактионова М.А., Тихоновская Т.М., Тортика А.С., Степанов Н.Д., Шайсултанов Д.Г., Шумилин С.Г. Акустические, механические и структурные свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$ // Международная конференция «FRITME–2014», 13-15 мая 2014 г.: тезисы докладов / ИМАШ РАН. Москва, 2014. С. 1–3.
97. Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J., Shi J. Microstructure and mechanical properties of $CoCrFeNiTiAl_x$ high-entropy alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2009. Vol. 508. P. 214–219.
98. Wen L.H. Kou H.C., Li J.S., Chang H., Xue X.Y., Zhou L. Effect of aging temperature on microstructure and properties of $AlCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2009. Vol. 17. P. 266–269.
99. Филь В.Д., Безуглый П.А., Масалитин Е.А., Денисенко В.И. Установка для изучения изменения поглощения и скорости ультразвука // *Приборы и техника эксперимента*. 1973. № 3. С. 210–214.
100. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
101. Панченко Е.В. Лаборатория металлографии. М.: Metallurgy, 1965. 439 с.
102. Vassamillet L.F. and Smoluchovski R. Measurement of dislocation densities by the hambot method // *Journal of Applied Physics*. 1959. Vol. 30. P. 418–425.
103. Булатов А.С., Долженко В.Ф. Проточный криостат к дифрактометру для структурных исследований в интервале температур 4,2–300 К // *Приборы и техника эксперимента*. 1985. №5. С. 206–208.
104. Барышников Н.В., Гегер В.Э., Денисова Н.Д., Казайн А.А., Кожемякин В.А., Нехамкин Л.Г., Родекин В.В., Цылов Ю.А. *Металлургия циркония и гафния*. М.: Metallurgy, 1979. С. 207.

105. Вьюгов П.Н., Кожевников О.Е., Мерисов Б.А., Хаджай Б.Я., Булатов А.С., Корниец А.В. Получение высокочистого гафния и исследование некоторых его свойств // *Металлы*. 2011. № 4. С. 18–24.

106. Вьюгов П.Н., Кожевников О.Е., Рудычева Т.Ю. Получение высокочистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* (18). 2009. № 6. С. 19–24.

107. Nava R., Saint-Paul M., Leve J.C. Sound velocity in YBaCuO and GdBaCuO single crystal // *Physica C*. 1990. Vol. 167. P. 59–61.

108. Gupta A.K., Gupta A., Tripathi S., Bhalla V., Singh D. Ultrasonic Properties of Hexagonal Closed Packed Metals // *Universal Journal of Material Science*. 2013. Vol. 1(2). P. 63–68.

109. Петченко А.М., Петченко Г.А. Исследование резонансных потерь ультразвука в деформированных монокристаллах в интервале температур 77...300 К // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (91). 2007. № 6. С. 46–50.

110. Петченко А.М., Петченко Г.А. Особенности поглощения ультразвука в кристаллах LiF при варьировании плотности дислокаций // *Вісник ХНУ. Серія «Фізика»*. 2009. № 865, вип. 12. С. 39–44.

111. Varshni Y.P. Temperature dependence of the Elastic Constants // *Physical Review B*. 1970. Vol. 2, No 10. P. 3952–3958.

112. Alers G.A. and Neighbours J.R. Crystal Stability and Elastic Constants // *Journal of Applied Physics*. 1957. Vol. 2, No 12. P. 1514–1520.

113. Мэзон У. Физическая акустика. Динамика решетки. М.: Мир. 1968. Т. 3, Б. С. 62–121

114. Филанович А.Н., Повзнер А.А., Бодряков В.Д., Циовкин Ю.Ю., Дремов В.В. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства стабилизированной delta-фазы плутония // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35, вып. 20. С. 1–10.

115. Burk D.L., Esterman I. and Frienberg S.A. The Low Temperature Specific

Heats of Titanium, Zirconium, and Hafnium // Journal of Physical Chemistry. 1958. Vol. 16. P. 183–193.

116. Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Дармаев М.А., Сандитов Б.Д. О параметре Грюнайзена кристаллов и стекол // Журнал технической физики. 2009. Т. 79, вып. 3. С. 59–62.

117. Goldak J., Loyd L.T. and Barrett C.S. Lattice Parameters, Thermal Expansion and Gruneisen Coefficients of Zirconium, 4,2 to 1130 K // Physical Review. 1966. Vol. 144, No 2. P. 478–484.

118. Мэзон У. Физическая акустика. Применение физической акустики в квантовой физике и физике твердого тела. М.: Мир, 1969. Т. 4, Б. С. 320–381.

119. Laura B. Addessio, Ellen K. Cerreta, and George T. Gray. Mechanical Behavior of Zirconium and Hafnium in Tension and Compression // Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. Vol. 36 A. P. 2893–2903.

120. Ватажук Е.Н., Нацик В.Д. Статистический анализ низко-температурного дислокационного пика внутреннего трения (пик Бордони) в наноструктурной меди // Физика низких температур. 2011. Т. 37, № 7. С. 792–799.

121. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Metallurgy, 1974. С. 301–304.

122. Утяшев Ф.З. Наноструктурирование металлических материалов методами интенсивной пластической деформации // Физика и техника высоких давлений. 2010. Т. 20, № 1. С. 7–26.

123. Валиев Р.З., Александров И.В., Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.

124. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физических наук. 2009. Т. 179, № 4. С. 337–358.

125. Малыгин Г.А. Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов // Успехи физических наук. 2011. Т. 181. С. 1129–1156.

126. Столяров В.В. Особенности механических свойств наноструктурных

сплавов // Вестник научно-технического развития. 2010. № 3. С. 54–60.

127. Чувальдиев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлитература, 2004. 304 с.

128. Андриевский Р.А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 10. С. 967–981.

129. Симонова А.А., Везуб М.В., Каптай Дж. Еволюція структури та властивостей нано- і субмікроструктурних металів та сплавів при механічній обробці // Процеси механічної обробки в машинобудуванні. 2011. Вип. 11. С. 248–258.

130. Головин С.А., Пушкар А.С., Левин Д.М.. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных материалов. М.: Металлургия, 1987. 190 с.

131. Буренков Ю.А., Никаноров С.П., Смирнов Б.И., Копылов В.И. Восстановление модуля Юнга при отжиге наноструктурного ниобия, полученного в условиях интенсивной пластической деформации // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, вып. 11. С. 2017–2022.

132. Kocks U.F., Tomé C.N. and Wenk H.-R. Texture and Anisotropy. Cambridge University Press, 1998. 300 с.

133. Hasiguti R.R., Igata N and Kamoshita G. Internal friction peaks in cold-worked metals // Acta Metallurgica. 1962. Vol. 10, No4. P. 442–447.

134. Лихачев В.А. Микроструктурные напряжения термической анизотропии // Физика твердого тела. 1961. Т. 3, № 6. С. 1827–1834.

135. Pohl R.O., Liu X., Thompson E. Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids // Review of Modern Physics. 2002. Vol. 74. P. 991–998.

136. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы // Успехи физических наук. 1990. Т. 160. С. 75–110.

137. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. О высокотемпературном фоне внутреннего трения в кристаллических и аморфных твердых телах // Физика твердого тела. 1995. Т. 37, №. 2. С. 536–546.

138. Wang W.H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives

of metallic glasses // Progress in Materials Science. 2011. 167 p.

139. Zhang Zhing, Keppens Veerle, Liaw Peter and Jnoe Akinisha. Elastic properties of Zr-based bulk metallic glasses studied by resonant ultrasound spectroscopy // Journal of Materials Research. 2007. Vol. 22. P. 364–367.

140. Liu C.T., Heatherly L., Easton D.S. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys // Metallurgical and Material Transactions A. 1998. Vol. 29. P. 1811–1820.

141. Wang J.Q., Wang W.A., Yu H.B. and Bai H.Y. Correlations between elastic moduli and molar volume in metallic glasses // Applied Physics Letters. 2009. Vol. 94. P. 121904.

142. Yokoyama Y. Ductility improvement Zr-Cu-Ni-Al glassy alloy // Journal of Non-Crystal Solids. 2003. Vol. 316 P. 104–113.

143. Yokoyama Y., Fukuara K. and Inoue A. Cast structure and mechanical properties of Zr-Cu-Ni-Al bulk glassy alloys // Intermetallics. 2002. Vol. 10. P. 1113–1124.

144. Jiang M.Q. and Dai L.H. Short-range-order effects on intrinsic plasticity of metallic glasses // Philosophical Magazine Letters. 2010. Vol. 90, P. 269–277.

145. Yavari A.R. and Inoue A. Volume effect in bulk metallic glass formation // Materials Research Society Symposium Proceedings. 1999. Vol. 554. P. 21–30.

146. Wang W.H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses // Progress in Materials Science. 2011. P. 35.

147. Sandor Magdalena, Kecskes Jaszio J. et al. Correlation of mechanical properties in bulk metallic glasses with Al NMR characteristics // Chinese Science Bulletin. 2011. Vol. 56, № 36, P. 3937–3941.

148. Wang J.Q., Wang W.A., Yu H.B. and Bai H.Y. Correlations between elastic moduli and molar volume in metallic glasses // Applied Physics Letters. 2009. Vol. 94. P. 121904.

149. Yokoyama Y. Ductility improvement Zr-Cu-Ni-Al glassy alloy // Journal of Non-Crystal Solids. 2003. Vol. 316. P. 104–113.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Список публікацій, у яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Булатов А.С., Великодний А.Н., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А. Особенности акустических свойств ультрамелкозернистого циркония при низких температурах // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23, № 3. С. 72–83.

2. Корниец А.В., Булатов А.С. Упругие и акустические свойства монокристаллического гафния в интервале температур 78...300 К // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2017. № 4 (110). С. 47–53.

3. Bakai S.A., Bulatov A.S., Dolzhenko V.F., Klochko V.S., Korniets A.V., Fateev M.P. On the low-temperature absorption of longitudinal ultrasound in $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ bulk metallic glass. *Low Temperature Physics // Low Temperature Physics*. 2012. Vol. 38, No 10. P. 948–951.

4. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Низкотемпературные упругие свойства объемных металлических стекол на основе циркония // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37, № 5. С. 637–647.

5. Bakai S.A., Bulatov A.S., Dolzhenko V.F., Klochko V.S., Korniyets A.V., Spitsyna V.I. Low-Temperature Elastic Properties of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Bulk Metallic Glass Doped with Yttrium // *Functional Materials*. 2015. Vol. 22, No 3. P. 350–354.

6. Azhazha V.M., Azhazha R.V., Bulatov A.S., V'yugov P.N., Dolzhenko V.F., Korniets A.V. Low-Temperature Acoustic Properties of Single-Crystal Hafnium // *Inorganic Materials*. 2008. Vol. 44, No. 5. P. 481–484.

7. V'yugov P.N., Kozhevnikov O.E., Merisov B.A., Khadzhai G.Ya., Bulatov A.S., Korniets A.V. Production of High-Purity Hafnium and the Study of Some Its Properties // *Russian Metallurgy*. 2011. Vol. 2011, No 7. P. 616–621.

8. Кожевников О.Е., Пилипенко Н.Н., Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Ключко В.С., Корниец А.В. Получение и исследование высокочистого моно- и поликристаллического гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2018. № 1 (113). С. 54–61.

Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. Бакай С.А., Булатов А.С., Ключко В.С., Корниец А.В. Низкотемпературная и частотная зависимость коэффициента поглощения продольного ультразвука в объемном металлическом стекле $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ // IX Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня 2009 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2009. С. 128, (доповідач).

10. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Ключко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Особенности температурной зависимости акустических свойств йодидного гафния // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 3-6 грудня 2013 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2013. С. 98, (доповідач).

11. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Корниец А.В. Низкотемпературное расширения монокристаллического гафния // Международная конференция «35-е Совещание по физике низких температур», 29 сентября–2 октября 2009 г.: тезисы докладов / Институт проблем химической физики РАН. Черноголовка (Россия), 2009. С. 189, (заочно).

12. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Ключко В.С., Корниец А.В., Фатеев М.П. Низкотемпературные акустические свойства объемного металлического стекла $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ // Международная конференция «36-е Совещание по физике низких температур». 2-6 июля 2012 г.: тезисы докладов / ФТИ им. А.Ф. Иоффе. С.-Петербург (Россия), 2012. С. 100–101, (заочно).

13. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Ключко В.С., Корниец А.В.,

Фатеев М.П. Низкотемпературные акустические характеристики массивного металлического стекла Zr-Ti-Cu-Ni-Al // 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». 16-20 мая 2011 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2011. С. 172, (доповідач).

14. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Спицына В.И. Низкотемпературные упругие свойства объемных металлических стекол на основе циркония // 55-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». 9-13 июня 2014 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2014. С. 146, (доповідач).

15. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Клочко В.С., Кожевников О.Е. Особенности низкотемпературной и частотной зависимости поглощения ультразвука в монокристаллах α -Hf, изготовленных различными способами // Международная конференция «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства» 15-18 ноября 2011 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2011. С. 33, (доповідач).

16. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Клочко В.С., Кожевников О.Е., Спицына В.И. Влияние деформации на низкотемпературные акустические свойства зонно-очищенного гафния // 3-я Международная конференция «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства» 15-18 сентября 2015 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2015. С. 17, (доповідач).

17. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Корниец А.В., Клочко В.С., Кожевников О.Е., Спицына В.И. Амплитудно-независимые резонансные и релаксационные эффекты внутреннего трения в чистом гафнии // 4-я Международная конференция «Высокочистые материалы: Получение, применения, свойства». 12-15 сентября 2017 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2017. С. 15, (доповідач).

18. Булатов А.С., Корниец А.В. Температура Дебая и параметр Грюнайзена гафния // XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 10-15 сентября

2012 г., Алушта: труды / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2012. С. 373–374, (заочно).

19. Булатов А.С., Великодний А.Н., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А. Акустические свойства ультра-мелкозернистого циркония при низких температурах // 12-я Международная конференция «Высокие давления – 2012, фундаментальные и прикладные аспекты». 23-27 сентября 2012 г., Судак: тезисы / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2012. С. 164, (заочно).

20. Булатов А.С., Великодний А.Н., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Тихоновский М.А. Низкотемпературные ультразвуковые свойства интенсивно-деформированного чистого циркония // II Международная конференция «*HighMatTech*». 19-23 октября 2009 г.: тезисы конференции / Институт проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2009. С. 73, (заочно).

21. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Корниец А.В., Колодий И.В., Рудычева Т.Ю., Тихоновский М.А., Тортика А.С. Низкотемпературные акустические свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ // IV Международная конференция «*HighMatTech*». 7-11 октября 2013 г.: тезисы конференции / Институт проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2013. С. 116, (заочно).

22. Булатов А.С., Клочко В.С., Корниец А.В., Колодий И.В., Рудычева Т.Ю., Спицына В.И., Тихоновский М.А., Тортика А.С. Особенности низкотемпературных (78...300 К) акустических свойств высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня 2015 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2015. С. 89, (доповідач).

**ДОДАТОК Б. НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ (78-300 К) АКУСТИЧНІ ТА
ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ
 $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$**

Високоентропійні сплави уявляють собою новий клас матеріалів для функціонального і структурного використання. Серед різноманіття високоентропійних сплавів, сплав $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ є найбільше досліджений, за виключенням низьких температур. Цим аргументується вибір цього матеріалу.

Вивчення акустичних і пружних властивостей цього багатокомпонентного кристалічного сплаву виконувалось з метою порівняння його з аморфними сплавами, аналогічні властивості яких вивчались в дисертаційній роботі.

Дослідження температурної залежності акустичних і пружних характеристик високоентропійного сплаву, з метою реалізації вимоги однаковою теплової передісторії, виконувалися в двох зразках (BEC1, BEC2), вирізаних із суміжних ділянок вихідної заготовки розміром $7 \times 7 \times 30$ мм³. У зразку BEC1 поширення ультразвукових хвиль здійснювалося в напрямку паралельному довгій осі вихідної заготовки, а в зразку BEC2 – в перпендикулярному.

**Б.1. Дослідження температурної залежності (78-300 К) швидкості
поширення та зміни поглинання ультразвукових хвиль при частоті
50 МГц високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$**

Результати вимірювань температурної залежності (78-300 К) швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль ($V_{L,S}(T)$) частотою 50 МГц наведені на рис. Б.1.1 і Б.1.2. Рис. Б.1.3 демонструє дані залежності від температури зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль в зазначеному діапазоні температур. Слід зазначити, що при дослідженні даних акустичних характеристик спостерігалось високе фонове поглинання ультразвуку. При вимірюванні швидкості поширення зсувних ультразвукових хвиль в зразку

ВЕС2 (див. рис. Б.1.2, б) внаслідок цього виникли труднощі, викликані значним зменшенням амплітуди ультразвукової хвилі в області температур 78–215 К.

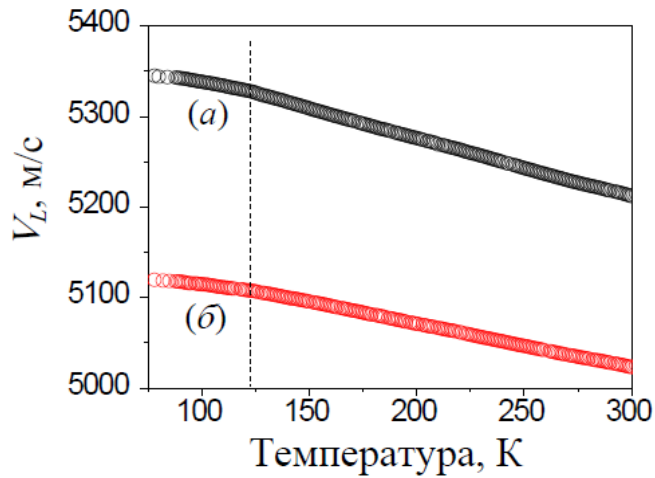


Рис. Б.1.1. Температурна залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в зразках ВЕС1 (а) і ВЕС2 (б).

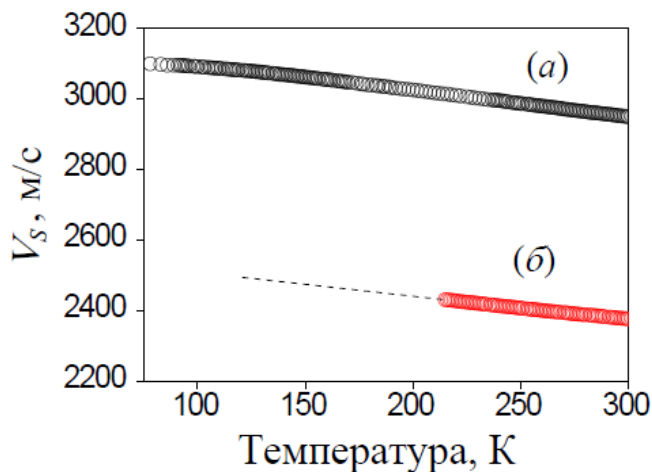


Рис. Б.1.2. Залежність від температури швидкості поширення зсувних ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в зразках ВЕС1 (а) і ВЕС2 (б).

З наведених даних видно, що незалежно від напрямку поширення ультразвуку залежності $V_L(T)$ і $V_S(T)$ демонструють характерний температурний хід, обумовлений проявом теплового руху в матеріалі. Різниця величини швидкості поширення ультразвукових хвиль в зазначеному інтервалі температур склала $\sim 2,5$ та 5%, відповідно для поздовжнього та зсувного ультразвуку. При цьому спостерігалася помітна різниця даної акустичної

характеристики в зразках ВЕС1 і ВЕС2, яка склала при 300 К ~ 4 та 10%, відповідно для швидкості поширення поздовжніх та зсувних ультразвукових хвиль. Слід також зазначити і на суттєву різницю величини V_S в зразку ВЕС2 в залежності від напрямку вектора поляризації зсувних ультразвукових хвиль. Максимальна розбіжність у величині V_S (при температурі 300 К) склала $\sim 20\%$. Також звертає на себе увагу невелике розходження в крутизні нахилу залежностей $V_L(T)$, яке посилюється з пониженням температури. Цей факт вказує на можливість анізотропії теплового розширення досліджуваного високоентропійного сплаву.

При розгляді даних, наведених на рис. Б.1.1 і Б.1.2, помітно, що залежності $V_L(T)$ і $V_S(T)$ мають монотонний температурний хід, який вказує на відсутність структурної релаксації. Це свідчить про стабільність структури даного ВЕС до високочастотної атомної перебудови мегагерцового діапазону частот.

Поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль (рис. Б.1.3) демонструє характерну S-подібну залежність від температури, відображаючи внесок фононних процесів в дисипацію енергії ультразвукової хвилі. При цьому модуляція ультразвуковою деформацією рівноважної заселеності фононних

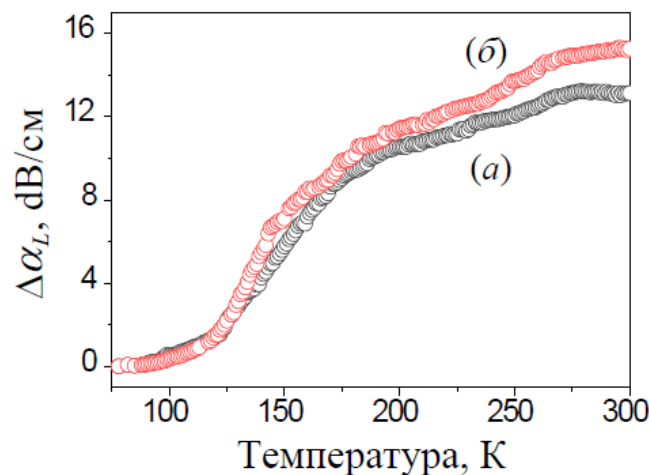


Рис. Б.1.3. Температурна залежність зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в зразках ВЕС1 (а) і ВЕС2 (б).

мод в досліджуваних багатокомпонентних сплавах відбувається як на

акустичних, так і на оптичних гілках фононного спектру. Відзначається невелике розходження в крутизні температурного ходу залежностей $\Delta\alpha(T)$ в зразках ВЕС1 (а) і ВЕС2 (б). При цьому, обидва зразки демонструють поблизу температури ~ 270 К слабо виражені максимуми. Для з'ясування причини виявлених особливостей акустичних властивостей сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ був проведений аналіз структурних досліджень.

Дані металографії (рис. Б.1.4) [96] вказують на те що, досліджуваний

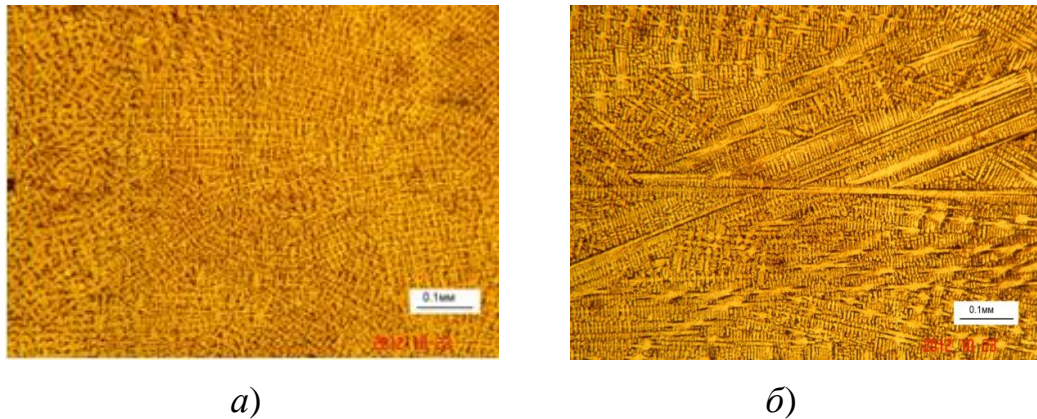


Рис. Б.1.4. Мікроструктура багатоконпонентного високоентропійного сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$. (а) – зразок ВЕС1, (б) – зразок ВЕС2 [96].

сплав має дендритну структуру. Після хімічного травлення видно, що в зразку ВЕС1 первинні осі дендритів зорієнтовані в напрямку перпендикулярному притертим поверхням зразка, тобто паралельному напрямку довгої осі вихідної заготовки (див. рис. Б.1.4, а). У зразку ВЕС2 після травлення спостерігається області з орієнтацією первинних осей дендритів в напрямках паралельному і перпендикулярному напрямку довгої осі вихідної заготовки (рис. Б.1.4, б).

За даними рентгенографії [96] гілки дендритів і міждендритні проміжки мають ГЦК кристалічну структуру з параметрами решітки відповідно $3,594 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ і $3,624 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{Å}$. Аналіз дифрактограм зразків ВЕС1 і ВЕС2, наведений в таблицях Б.1.1 і Б.1.2, відзначає і різну переважну орієнтацію кристалітів в зразках.

Дані скануючої електронної мікроскопії з використанням рентгенівського мікроаналізатора (рис. Б.1.5) [96] показують, що елементний склад дендритів і

Таблиця Б.1.1.

Результати аналізу рентгенівської дифрактограми зразка ВЕС1

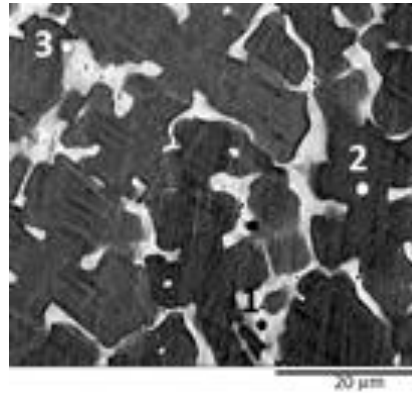
| Фаза | hkl | Кут 2θ , ° | Інтенсивн. I , імп/с | Параметр решітки a , Å |
|------|-----|-------------------|---------------------------|-----------------------------|
| ГЦК1 | 111 | 55,460 | 391,7 | 3,599 |
| | 200 | 65,008 | 889,6 | |
| | 220 | 99,026 | 393,0 | |
| | 311 | 26,288 | 216,3 | |
| ГЦК2 | 200 | 64,432 | 241,9 | 3,624 |
| | 220 | 97,876 | 63,3 | |
| | 311 | 124,762 | 72,9 | |

Таблиця Б.1.2.

Результати аналізу рентгенівської дифрактограми зразка ВЕС2

| Фаза | hkl | Кут 2θ , ° | Інтенсивн. I , імп/с | Параметр решітки a , Å |
|------|-----|-------------------|---------------------------|-----------------------------|
| ГЦК1 | 111 | 55,593 | 624,7 | 3,594 |
| | 200 | 65,110 | 164,5 | |
| | 311 | 126,561 | 120,8 | |
| ГЦК2 | 111 | 55,097 | 30,0 | 3,624 |
| | 200 | 64,511 | 45,9 | |
| | 311 | 124,757 | 38,4 | |

міждендритних проміжків істотно відрізняється. Склад дендритів (мітка 2 на рис. Б.1.5) є збагачений залізом, хромом і кобальтом більш ніж на 20 ат.% кожного елемента і збіднений міддю та алюмінієм – менше 10 ат.%. Міждендритні проміжки (мітка 1) збагачені міддю до ~ 65 ат.% і практично не містять (менше 4 ат.%) залізо, хром і кобальт. Вміст алюмінію в міждендритних проміжках становить 14,5 ат.%, що, відповідно до [98], призводить до збільшення параметра ГЦК решітки. Також на межі між дендритами і міждендритними проміжками можна виявити окремі області (мітка 3), близькі за складом до міждендритних проміжків, але містять менше міді і більш високу кількість нікелю, заліза, хрому та кобальту.



| № п/п | Вміст хімічних елементів, ат.% | | | | | |
|-------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| | Al | Cr | Fe | Co | Ni | Cu |
| 1 | 14,5 | 3,1 | 3,7 | 3,9 | 10,0 | 64,8 |
| 2 | 8,2 | 22,3 | 21,8 | 21,2 | 17,2 | 9,3 |
| 3 | 15,8 | 7,1 | 7,3 | 7,4 | 15,2 | 47,2 |

Рис. Б.1.5. Дані елементного складу ВЕСу $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$

Виходячи з величин інтенсивності дифракційних рефлексів рентгенограм і оцінки за даними металографії об'ємної частки фаз, дендритам відповідає фаза з меншим параметром решітки (ГЦК1), а міждендритним проміжкам – з більшим (ГЦК2).

Таким чином, виявлені особливості акустичних властивостей у сплаві $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ обумовлені його структурно-фазовим складом. Так, різниця у швидкості поширення як поздовжніх, так і зсувних ультразвукових хвиль у сплавах ВЕС1 і ВЕС2 є наслідком різної переважної орієнтації кристалітів, отже, різної довжини міжатомного зв'язку в досліджуваних зразках. Дендритна структура сплаву стала причиною високого фонового поглинання енергії ультразвукових хвиль, а також і виявлених максимумів поблизу температури 270 К. Очевидною причиною останнього є неоднорідність структури пропорційна довжині хвилі. В основному це гілки дендритів. В якості розсіюючих центрів можуть бути також і будь-які (співвимірні з довжиною ультразвукової хвилі) області сплаву, збагачені одним з його елементів.

Після відпалу зразків ВЕС при температурі 1243 К протягом 6 годин (з подальшим повільним охолодженням) акустичні властивості сплаву зазнають

суттєвих змін (див. рис. Б.1.6, Б.1.7). В обох зразках значно зросла величина швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль (рис. Б.1.6), разом з тим помітно збільшилась і крутизна нахилу кривих $V_L(T)$, при цьому майже відсутня анізотропія даного параметру. На відміну від залежностей $V_L(T)$ для вихідних зразків, де зі зменшенням температури ступінь анізотропії

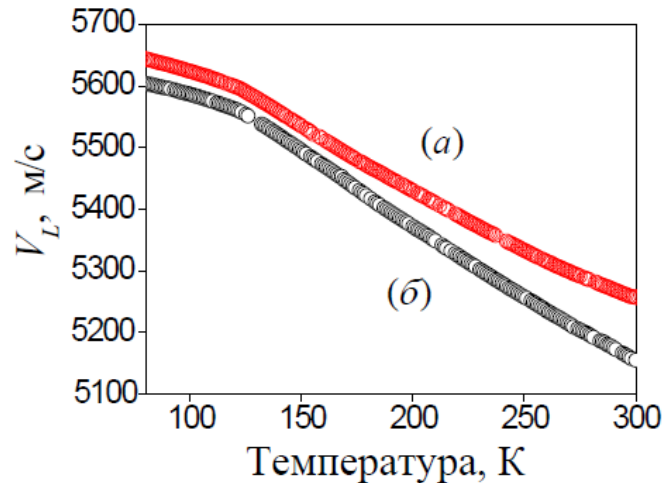


Рис. Б.1.6. Температурна залежність швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль при частоті 50 МГц в відпалених зразках ВЕС1 (a) і ВЕС2 (б).

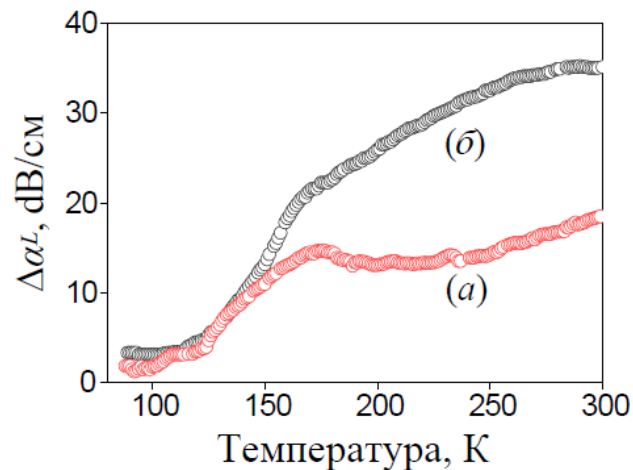


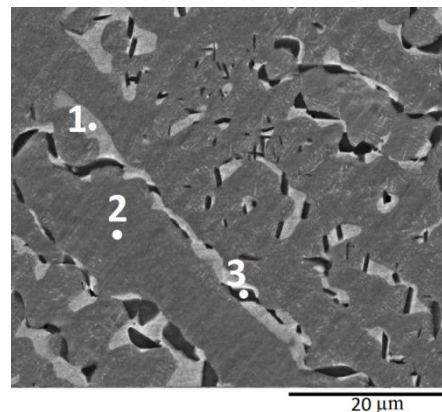
Рис. Б.1.7. Температурна залежність зміни поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль при частоті 50 МГц в відпалених зразках ВЕС1 (a) і ВЕС2 (б).

посилювався, в відпалених зразках з пониженням температури сплав стає практично ізотропним. Критичне зростання згасання зсувних ультразвукових

хвиль у відпалених зразках ВЕС не дозволило провести їх подальші дослідження.

Залежність $\Delta\alpha_L(T)$ відпаленого зразка ВЕС1 (див. рис. Б.1.7, а) демонструє наявність максимуму поблизу температури ~ 175 К. У зразку ВЕС2 (рис. Б.1.7, б) вплив відпалу проявляється в збільшенні крутизни нахилу залежності $\Delta\alpha_L(T)$. Очевидно, всі ці зміни акустичних властивостей сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ обумовлені зміною стану структурно-фазового складу.

Дійсно, дані скануючої електронної мікроскопії з рентгенівським мікроаналізатором [96] показують, що склад дендритів (мітка 2 рис. Б.1.8) залишається практично незмінним, тоді як в міждендритних проміжках (мітка 1) відбувається зниження вмісту міді і алюмінію і підвищення вмісту інших елементів. Переважно на кордонах між дендритами і міждендритними



| № п/п | Вміст хімічних елементів, ат.% | | | | | |
|-------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| | Al | Cr | Fe | Co | Ni | Cu |
| 1 | 7,5 | 6,2 | 5,9 | 5,8 | 12,5 | 62,0 |
| 2 | 6,0 | 22,1 | 21,3 | 20,6 | 18,5 | 11,2 |
| 3 | 21,1 | 6,3 | 9,0 | 11,3 | 30,0 | 22,7 |

Рис. Б.1.8. Дані елементного складу відпаленого при $T=1243$ К ВЕСу



проміжками, відбувається утворення областей (мітка 3), збагачених нікелем ($\approx 30\%$), алюмінієм ($>20\%$) і міддю ($>20\%$). В результаті структурно-фазових перетворень, які відбуваються внаслідок відпалу, відбулося також і утворення виділень ОЦК фази в ГЦК матриці. При розгляді даних скануючої електронної

мікроскопії відпаленого сплаву (див. рис. Б.1.8) можна також побачити, що дендритна структура набуває більш однорідного характеру. Відзначається укрупнення дендритів і зменшення площі міждендритних проміжків. Очевидно, це є причиною виявленого зниження ступеня анізотропії акустичних властивостей відпалених зразків. Укрупнення дендритів призвело і до збільшення щільності ефективно розсіюючих центрів, що вплинуло на помітне зростання поглинання зсувних хвиль.

Б.2. Дослідження низькотемпературних (78-300 К) пружних властивостей високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$

Пружні характеристики високоентропійного сплаву визначалися за даними швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль і щільності. Оскільки сплав проявляє анізотропію акустичних властивостей, пружні модулі і коефіцієнт Пуассона зразків ВЕС1 і ВЕС2 визначалися на якісному рівні відповідно до відомих співвідношень для ізотропних матеріалів (3.39)–(3.42). Результати розрахунків, виконані при температурі 300 К, наведені в таблиці Б.2.1. У таблиці також представлені розрахункові величини наведених параметрів. Розрахункові значення пружних модулів виконувалися за

Таблиця Б.2.1.

Пружні характеристики високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ при $T=300$ К, обчислені згідно «правилу суміші».

| Зразок | Пружні характеристики | | | |
|------------|-----------------------|-----------|-----------|-------|
| | E , ГПа | G , ГПа | B , ГПа | ν |
| ВЕС1 | 175,6 | 69,4 | 124,1 | 0,26 |
| ВЕС2 | 122,3 | 45,1 | 141,2 | 0,36 |
| Розрахунок | 187,8 | 72,0 | 152,6 | 0,30 |

«правилом суміші» відповідно (4.12). Як видно, розрахунковим величинам досліджуваних характеристик ближче значення, визначені для зразка ВЕС1.

Вплив температури на пружні властивості досліджуваного ВЕСу $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ продемонстровано на прикладі квазіпоздовжнього модуля. Квазіпоздовжній модуль сплава визначався за даними швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль (V_L) і щільності (ρ), згідно з відомого виразу для поздовжнього модуля ізотропних твердих тіл:

$$L = \rho V_L^2 \quad (\text{Б.2.1})$$

Результати обчислень L в інтервалі температур 78-300 К для зразків ВЕС1 і ВЕС2 наведені на рис. Б.2.1 і Б.2.2 відповідно для вихідного і відпаленого станів.

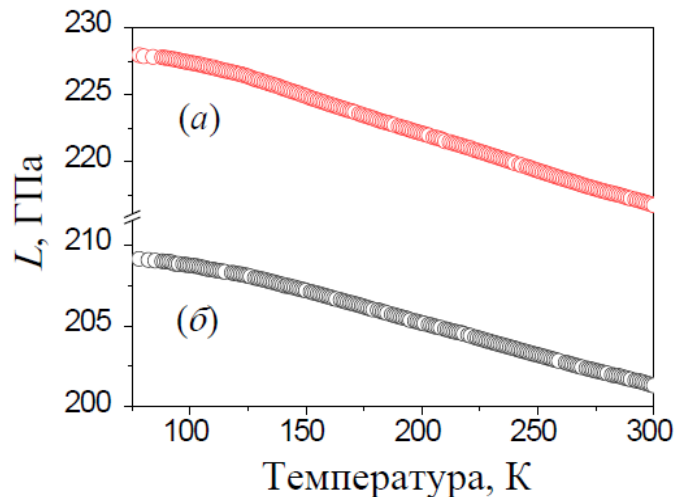


Рис. Б.2.1. Залежність від температури поздовжнього модуля пружності високоентропійного сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ в початковому стані. *a* – зразок ВЕС1, *б* – ВЕС2.

Як видно з наведених даних, залежність $L(T)$ не має будь-яких відхилень від закономірностей, які можуть бути описані на основі класичних уявлень про вплив теплового руху на пружні властивості. Це вказує на те, що в досліджуваному інтервалі температур в даному сплаві не виявлено будь-яких істотних особливостей релаксаційної природи, характерних для структурно-фазових перетворень, що підтверджує важливу особливість матеріалу – високу термічну стабільність його структури.

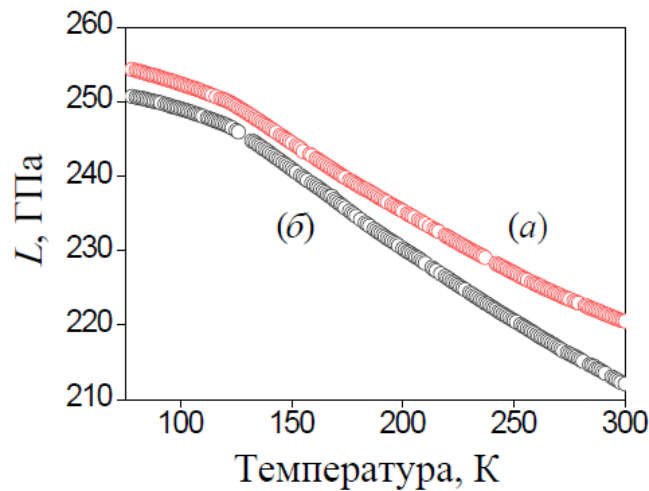


Рис. Б.2.2. Залежність від температури поздовжнього модуля пружності відпаленого високоентропійного сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$. a – зразок ВЕС1, $б$ – ВЕС2.

Зміна стану структурно-фазового складу сплаву, що відбулися в результаті відпалу, істотно змінили його пружні властивості. Так, в обох зразках ВЕСу спостерігається значне зростання величини поздовжнього модуля, при цьому сильно зросла крутизна нахилу залежностей $L(T)$. Останнє дає вагомі підстави вважати про вплив відпалу сплаву на збільшення його коефіцієнту теплового розширення. При розгляді даних $L(T)$, наведених на рис. Б.2.2, можна також помітити, що у відпалених зразках істотно зменшилася пружна анізотропія. Більш того, на відміну від залежностей $L(T)$ для вихідних зразків, де зі зменшенням температури ступінь анізотропії посилювалася, у відпалених зразках з пониженням температури сплав стає практично ізотропним. При порівнянні залежностей $L(T)$ для вихідного і відпаленого сплаву видно, що в відпалених зразках в інтервалі температур 130-300 К спостерігається незначний прогин кривих. Ця особливість залежності від температури пружних властивостей, як відомо, властива розвитку термоактивованих релаксаційних процесів, в даному випадку – ангармонічних процесів фононного розсіювання. Отже, можна стверджувати, що зміна стану структурно-фазового складу сплаву в результаті відпалу призвела до помітної зміни його фононного спектру.

Таким чином, в порівнянні з багатокомпонентними аморфними сплавами

досліджуваний високоентропійний кристалічний сплав анізотропний внаслідок наявності дендритної структури з переважною орієнтацією кристалітів. Разом з тим ВЕС демонструє більш значний вплив температури на акустичні (пружні) характеристики. Зміна (у інтервалі температур 78-300 K) величини швидкості поширення, наприклад, поздовжнього ультразвуку, для ВЕСу склала $\sim 2,5\%$ в порівнянні з $\sim 1,5\%$ для ОМС (Vit 1), що припускає відмінність у тепловому розширенні матеріалів. І безумовною відмінністю є механізми поглинання ультразвукових хвиль, які в кристалічному сплаві доповнюються процесами фононного розсіювання і розсіювання на структурній неоднорідності (гілках дендритів). Єдиною спільною рисою у структурі сплавів є спотворення структури елементами, які мають різні атомні радіуси та наявність особливостей хімічного зв'язку внаслідок гібридизації електронних орбіталей.

І, на останок, аморфні структури метастабільні, в той час як багатокомпонентні ВЕСи мають високу термодинамічну стабільність, завдяки формуванню твердого розчину і наявності дисперсних включень у своїй структурі.

Матеріали цього додатку були представлені в матеріалах конференцій [21,22].