

05.1;05.3

Выделение подвижной меди из образцов Cu_{2-x}Se под действием ударных нагрузок

© М.А. Коржув

Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН, Москва

Поступило в Редакцию 20 ноября 1996 г.

В работе найдено, что эффективность выделения меди из образцов суперионного проводника селенида меди Cu_{2-x}Se под действием ударных нагрузок существенно увеличивается по сравнению со случаем воздействия статического давления. Эффект связывается с действием избыточных давлений и температур на границах кристаллических зерен в процессе пластической деформации образцов при ударе.

Суперионные проводники (твердые электролиты) отличаются высокой подвижностью ионов, соответственно многие эффекты, наблюдаемые в них, представляются необычными для твердых тел [1,2]. Ранее в суперионном проводнике селениде меди Cu_{2-x}Se , обладающем смешанной электронной (p -типа) и ионной (по меди) проводимостью, наблюдали эффект выделения подвижной меди из твердого раствора ($\text{Cu}_{2-x}\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_{2-x-\Delta x}\text{Se} + \text{Cu}$, $\Delta x > 0$) при прессовании [3] или пластической деформации образцов [4].

В настоящей работе обнаружено, что под действием ударных нагрузок интенсивность выделения меди из твердого раствора на основе Cu_{2-x}Se может существенно возрасти за счет действия избыточных давлений и температур на границах кристаллических зерен в процессе пластической деформации образцов при ударе [5].

Поликристаллические образцы Cu_{2-x}Se ($x = 0.005$ и 0.01 , соответствующие положению границ области гомогенности соединения при температурах испытаний) получали методом ампульного синтеза [6]. Ударные нагрузки ($P = 5 \cdot 10^7$ Па) на образцы ($h = 8$ мм) налагали в стальных пресс-формах диаметром 5 мм (рис. 1) при температуре $T = 300$ К ($T < T_C$) в 450 К ($T > T_C$) (здесь $T_C = 413$ К — температура суперионного фазового перехода). После каждого удара методом измерения термо-э.д.с. $\alpha^{300\text{K}}$ определяли состав образцов x' и $\Delta x = x' - x$ (точность ± 0.0015) [7]. Использовали пуансоны с концами различной

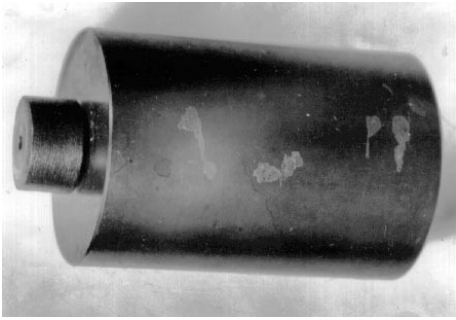


Рис. 1. Цилиндрическая пресс-форма, использованная для наложения на образцы Cu_{2-x}Se статических либо ударных нагрузок. Светлые пятна на поверхности формы — медь, выделившаяся из образцов при длительных статических испытаниях.

формы — плоскими и конусообразными (угол при вершине 90°) [8]. В первом случае при ударе образец испытывал импульсное одноосное сжатие, во втором — дополнительно пластическую деформацию при перепрессовке.

Зависимости состава матрицы сплавов Cu_{2-x}Se от числа ударов N , сопровождавшихся (1, 2) и не сопровождавшихся (3, 4) перепрессовкой образцов, представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что в первом случае состав матрицы сплавов Cu_{2-x}Se практически не менялся ($\Delta x \sim 0$) (кривые 3 и 4), что объясняется недостаточной длительностью импульсного воздействия на образцы при ударе $N \cdot t$ (N — число ударов, t — эффективное время удара). Действительно, для наблюдения выхода подвижной меди из компактных образцов Cu_{2-x}Se на поверхность под действием давления требуется время $t^* \sim 10\tau$, где $\tau = d^2/(\pi^2 D)$ — характерное время диффузии подвижности меди в образце, $d \sim 1$ см — размер образца, D — коэффициент диффузии подвижной меди [3]. Поскольку для $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} - D^{300\text{K}(450\text{K})} \sim 10^{-6(-3)} \text{ см}^2/\text{с}$, имеем $t_{300\text{K}(450\text{K})}^* \sim 10$ сут (20 мин) [3], тогда как суммарное время воздействия ударных нагрузок на образцы в настоящей работе ($N_{\text{max}} \sim 200$), согласно оценке, не превышало $t = 0.2-1$ с.

В случае перепрессовки образцов при ударах состав матрицы сплавов Cu_{2-x}Se существенно изменялся ($x \rightarrow 0.2$) (кривые 1 и 2, рис. 2). Обнаруженный эффект можно связать с действием избыточных

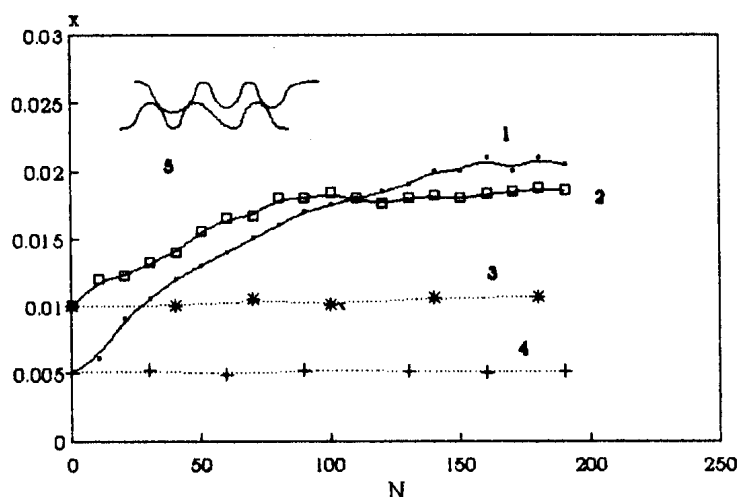


Рис. 2. Зависимость состава Cu_{2-x}Se от числа ударных нагрузок, сопровождавшихся (1, 2) и не сопровождавшихся (3, 4) перепрессовкой образцов. Исходный состав образцов x : 1, 4 — 0.005; 2, 3 — 0.01; температура испытаний T , К: 1, 4 — 300 К; 2, 3 — 450 К; 5 — схема образования точек моментального касания Герца.

давлений и температур в точках моментального касания Герца ($p^* \gg \bar{p}$, $T^* \gg \bar{T}$, здесь \bar{p} и \bar{T} — средние значения давления и температуры), возникающих в процессе проскальзывания кристаллических зерен при перепрессовке (5, рис. 2) [9–11].

В процессе перепрессовки нарушается условие компактности образцов (диффузионная длина d уменьшается в пределе до размеров кристаллического зерна), что существенно снижает характерное время τ выделения меди. Действительно, медь, выделявшаяся из образцов под действием ударных нагрузок, обнаруживалась в виде микровыделений $d \sim 1\text{--}3$ мк в межзеренных пустотах, а не на поверхности образцов и пресс-формы, как при длительных статических нагрузках (рис. 1) [3]. Размер кристаллических зерен в исследованных образцах составлял $d \sim 100$ мк, что дает оценку времени выделения меди из зерна $t_{300(450)\text{K}}^* \sim 100(0.01)$ с.

Соответственно механизм выделения меди из Cu_{2-x}Se при ударе представляется следующим. В процессе перепрессовки образцов при

ударе в точках моментального касания Герца (5, рис. 2) повышаются давление и температура, при этом подвижная медь диффундирует преимущественно к границам кристаллических зерен, где выделяется в виде отдельной фазы ($\Delta x > 0$). Затем за несколько минут ($t \gg t^*$) распределение меди по зерну выравнивается, и при последующем ударе описанный цикл повторяется. С ростом числа ударов N состав образцов x' сдвигается в глубь области гомогенности соединения [6], соответственно диффузионные потоки подвижной меди из областей Герца (5, рис. 2) перераспределяются от поверхности в глубь кристаллического зерна.

Кривые 1, 2 (рис. 2) позволяют оценить величины избыточных давлений P^* и температур T^* , действующих в образцах Cu_{2-x}Se в точках моментального касания Герца. Используя значения $\Delta x/\Delta P \sim 0.01/\text{ГПа}$ [3] и диаграмму состояния системы $\text{Cu}-\text{Se}$ вблизи соединения Cu_{2-x}Se [6] из кривых 1 и 2 (рис. 2), для образцов с $x = 0.005$ ($\delta x = 0.07$) и 0.01 ($\Delta x = 0.09$) получаем оценки значений $p^* \sim 1.5$ и 0.8 ГПа, $T^* \sim 1390$ и 1380 К, которые могли бы привести к наблюдаемому эффекту по отдельности. Полученные значения T^* , однако, представляются существенно завышенными, более того, особенности диаграммы состояния Cu_{2-x}Se [6] показывают, что температурный фактор, по-видимому, не является основным в исследуемом эффекте. Действительно, производная $\Delta x/\Delta T$ имеет необходимый для объяснения эффекта положительный знак только в интервале температур $T 300 \rightarrow 413 \text{ К}$ ($\Delta x = +0.005$) и $T > 1380 \text{ К}$, в области температур $T = 413-1380 \text{ К} - \Delta x/\Delta T < 0$ [6].

Отсюда следует, что температурный фактор может быть существенным лишь для образца с $x = 0.05$, если температура в точках Герца при ударе возрастет до $T^* > 413 \text{ К}$. Полагая, что мгновенный рост температуры в точках Герца на 100–200 К вполне возможен [5] и вычитая соответствующий температурный вклад в Δx , для образца с $x = 0.005$ окончательно получаем значение $p^* \sim 1 \text{ ГПа}$, близкое к оценке $P^* \sim 0.8 \text{ ГПа}$ для образца с $x = 0.01$. Полученный результат можно объяснить тем, что при прочих равных условиях величина p^* определяется твердостью зерен H , последняя в Cu_{2-x}Se слабо зависит от состава и температуры [12]. Используя найденные значения p^* , получаем, что вклад фактора давления в наблюдавшийся эффект в Cu_{2-x}Se , видимо, является основным, причем эффективность воздействия давления при ударе возрастает в $p^*/p \sim 20$ раз.

Таким образом, в настоящей работе найдено, что эффективность выделения меди из суперионного проводника селенида меди $Cu_{2-x}Se$ под действием ударных нагрузок может существенно увеличиться в случае, если удар сопровождается пластической деформацией образцов. Обнаруженный эффект следует учитывать при механической обработке образцов $Cu_{2-x}Se$, он может проявляться, очевидно, и в других суперионных проводниках.

Список литературы

- [1] *Физика суперионных проводников* / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 316 с.
- [2] *Гуревич В.Н.* Твердые электролиты. М.: Наука, 1992. 200 с.
- [3] *Коржуев М.А., Абрикосов Н.Х., Кузнецова И.В.* // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 1. С. 9–13.
- [4] *Коржуев М.А.* // ФХОМ. 1993. В. 5. С. 153–155.
- [5] *Пуарье Ж.-П.* Ползучесть кристаллов. М.: Мир, 1988. 288 с.
- [6] *Коржуев М.А., Баранчиков В.В., Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф.* // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 7. С. 2209–2212.
- [7] *Коржуев М.А.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 21. С. 24–27.
- [8] *Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Абрикосов Н.Х.* // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 11. С. 656–659.
- [9] *Сирота Н.Н., Коржуев М.А., Лобзов М.А., Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф.* // ДАН СССР. 1985. Т. 281. В. 1. С. 75–77.
- [10] *Абрикосов Н.Х., Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Кузнецова И.В.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 7. С. 1406–1409.
- [11] *Коржуев М.А., Сергеева Л.М.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 4. С. 301–303.
- [12] *Коржуев М.А., Королькова И.Г., Абрикосов Н.Х.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. В. 12. С. 1962–1964.