

# Пластичность и прочность кристаллов нормального водорода ( $n\text{-H}_2$ ), допированного азотом

© Л.А. Алексеева, В.Д. Нацик, Р.В. Ромашкин, Л.А. Ващенко, А.С. Гарбуз, В.Ю. Ляхно

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, 61103 Харьков, Украина

E-mail: alekseeva@ilt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 23 августа 2005 г.

В окончательной редакции 13 октября 2005 г.)

Проведены исследования пластических и прочностных свойств поликристаллов, полученных в результате быстрой кристаллизации газовой смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$ . Деформация производилась растяжением образцов под действием малых нагрузок в области гелиевых температур. Выявлено качественное отличие деформационных кривых поликристаллов смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  и чистого  $n\text{-H}_2$ . Установлено, что примесь  $\text{N}_2$  приводит к существенному повышению ресурса пластичности и небольшому повышению предела прочности нормального водорода. Интерпретация результатов эксперимента проведена на основе предположения о двухфазной структуре поликристаллов смеси (наличии в крупных кристаллитах  $n\text{-H}_2$  мелких кристаллитов  $\text{N}_2$ ). Обсуждена специфика формирования дислокационных ансамблей в таком гетерогенном поликристалле и их эволюции в процессе деформирования.

PACS: 62.20.-x, 67.80.-s

## 1. Введение

Твердый водород является представителем уникальной группы кристаллических тел — квантовых кристаллов. Эти кристаллы образованы слабозаимодействующими частицами малой массы — изотопами гелия и водорода [1]. В отличие от всех остальных кристаллов для них характерна чрезвычайно высокая интенсивность решеточных колебаний даже при температуре  $T = 0\text{ К}$ . Так, в кристаллах изотопов гелия средне-квадратичная амплитуда нулевых колебаний по отношению к параметру решетки достигает примерно 30%, а в твердом  $\text{H}_2$  — около 20%. Специфический характер молекулярной динамики в кристалле водорода дает основания ожидать, что все его физико-механические свойства (в том числе и пластичность) будут отличаться от типичных для традиционных классических кристаллов [2,3]. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение [1,4]. Учитывая высокую дебаевскую температуру кристалла  $\text{H}_2$  ( $\sim 120\text{ К}$  [1]) по сравнению с температурой кристаллизации ( $\sim 14\text{ К}$  [5]), это отличие можно изучать во всей области существования кристаллического состояния водорода.

Отметим еще одно обстоятельство, с которым связаны дополнительные особенности физико-механических свойств кристаллов водорода. Обычный нормальный водород является смесью двух молекулярных модификаций, в которых спины входящих в молекулу протонов параллельны (орто- $\text{H}_2$ ) либо антипараллельны (пара- $\text{H}_2$ ) [6]. Переходы между этими состояниями вследствие слабости взаимодействия спинов ядер с внешними полями сильно затруднены, поэтому обе разновидности молекул можно рассматривать как два вещества с различными свойствами, которые взаимно растворимы в любой пропорции. Основное различие

между ними заключается в том, что молекулы  $o\text{-H}_2$  являются эллипсоидами вращения и несут на себе квадрупольный момент, поэтому между ними наряду с ван-дер-ваальсовыми действуют и дополнительные электростатические силы. Нормальный водород ( $n\text{-H}_2$ ) характеризуется отношением содержания орто-( $o\text{-H}_2$ ) к содержанию парамодификации ( $p\text{-H}_2$ ), равным 3:1 [6]. Наличие ортоподсистемы делает кристаллический  $n\text{-H}_2$  менее квантовым, чем кристаллический параводород.

Пластические и прочностные свойства кристаллов водорода обнаруживают чрезвычайную чувствительность к содержанию в образцах примеси молекул  $o\text{-H}_2$  [7,8] и подобных им эллипсоидальных молекул изотопов  $\text{HD}$  и  $\text{D}_2$  [8,9]: их присутствие в параводороде в малом количестве ( $\sim 0.2\%$ ) приводит к значительному упрочнению и охрупчиванию образцов. Особенность другого типа обнаружена при допировании водорода атомарными примесями инертного газа. Например, при наличии в кристалле  $n\text{-H}_2$  примеси неона в количестве  $\sim 0.01\text{--}0.001\text{ ат.}\%$  его пластичность существенно увеличивается [10]. Аномальная пластификация кристаллов  $n\text{-H}_2$  примесями неона свидетельствует о сложном и неоднозначном характере влияния примесей на формирование низкотемпературных пластических и прочностных свойств твердого водорода как квантового кристалла. В связи с этим представляет интерес более детальное исследование влияния других типов атомарных и молекулярных примесей на низкотемпературную пластичность кристаллического водорода.

Интересной примесью для водородного кристалла является молекулярный азот ( $\text{N}_2$ ). Молекулы  $\text{N}_2$  имеют относительно большую массу, и в кристалле интенсивность их нулевых колебаний значительно ниже, чем у молекулы  $\text{H}_2$ . Присутствие в кристаллическом водороде молекул  $\text{N}_2$  может значительно уменьшить вероят-

ность возможных туннельных и зонных процессов [2,3] и интенсивность квантовых флуктуаций [8,11–13] в подвижности микродефектов (вакансий, перегибов на дислокациях и др.), обеспечивающих деформацию водорода. Кроме того, система  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ , как и система  $\text{Ne} + n\text{-H}_2$ , характеризуется достаточно большим различием величин молярных объемов примеси и водородной матрицы: при  $T = 0\text{ K}$  для  $\text{N}_2$  эта величина равна  $27.13\text{ cm}^3/\text{mol}$ , тогда как для  $\text{H}_2$  она изменяется в пределах  $22.82\text{--}23.06\text{ cm}^3/\text{mol}$  в зависимости от содержания ортомодификации [4]. Это обуславливает возможность заметного отличия пластичности системы  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  от пластичности  $n\text{-H}_2$  за счет действия молекул азота как центров дилатации, которые могут способствовать зарождению дислокаций и тормозить их перемещение.

Дополнительные особенности влияния примесей  $\text{N}_2$  на пластичность кристалла  $n\text{-H}_2$  обусловлены образованием в нем сильно связанных комплексов  $\text{N}_2(\text{H}_2)_n$ . Молекулы  $\text{N}_2$  и  $o\text{-H}_2$  являются эллипсоидами вращения, и в матрице, состоящей из сферически-симметричных молекул  $p\text{-H}_2$ , им энергетически выгодно образовать квадрупольные комплексы  $\text{N}_2(o\text{-H}_2)_n$ , аналогичные ван-дер-ваальсовым комплексам в гелии [14–16] и водороде [17–19]. Наличие таких комплексов также может существенно влиять на процессы зарождения и перемещения дислокаций. Поэтому заранее предсказать характер влияния  $\text{N}_2$  на пластичность водорода затруднительно.

Первые эксперименты, проведенные на образцах параводорода с пониженным до  $\sim 0.2\%$  содержанием ортомодификации, обнаружили в основном упрочняющее влияние примеси молекулярного азота без признаков пластифицирования [20]. На образцах с повышенным содержанием ортоводорода эксперименты не проводились. Резкое увеличение концентрации  $o\text{-H}_2$  должно усилить роль квадрупольных сил в межмолекулярном взаимодействии в кристалле водорода, так как в отличие от молекул  $p\text{-H}_2$  молекулы  $\text{N}_2$  и  $o\text{-H}_2$  окружены электрическим полем. Его наличие вокруг значительного числа матричных и всех примесных молекул в твердом  $n\text{-H}_2$  должно привести к появлению квадрупольной „шубы“ ортомолекул вокруг примеси  $\text{N}_2$ , что в свою очередь может привести к изменению пластичности и прочности кристалла. Приведенные выше соображения определили цель настоящей работы: провести сравнительное исследование пластичности кристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  и поликристаллов смеси  $0.12\text{ mol.}\% \text{ N}_2 + n\text{-H}_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Азот-водородные кристаллы были получены из жидкой фазы после конденсации заранее приготовленной газовой смеси  $0.12\text{ mol.}\% \text{ N}_2 + n\text{-H}_2$ . Чистота  $n\text{-H}_2$  достигала  $99.999\text{ mol.}\%$ . Используемый для приготовления смеси газообразный азот отбирался над жидкой фракцией и был дополнительно очищен в специальной лабораторной установке, его чистота составляла  $99.99\text{ mol.}\%$ .

Указанная газовая смесь перепускалась в охлажденную жидким гелием стеклянную ампулу криостата [21]. Поскольку молекулярный азот обладает значительно более высокой температурой плавления ( $T_m \approx 63.15\text{ K}$  [1,4]), чем  $\text{H}_2$ , он начинает кристаллизоваться уже в струях газообразного водорода, оседая белыми хлопьями на внутренней поверхности ампулы, а также в виде порошка на поверхности кристаллизующегося  $\text{H}_2$ . При предельно низкой равновесной растворимости  $\text{N}_2$  в жидком водороде ( $< 10^{-6}\text{ mol.}\%$  [5]) условия выращивания кристаллов  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  подбирались так, чтобы молекулы твердого  $\text{N}_2$  являлись центрами кристаллизации для  $n\text{-H}_2$  в его жидкой фазе. Скорость роста образцов при этом почти вдвое превышала скорость роста, задаваемую при получении поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  [21,22], и достигала примерно  $0.8\text{--}0.9\text{ mm/min}$ .

Высокая степень начального охлаждения ампулы обеспечивала необходимую кривизну (вогнутость) фронта кристаллизации образцов. При сохранении фронта кристаллизации плоским примесь азота оттеснялась по мере роста кристалла в верхние слои расплава, оставляя беспримесной рабочую часть образцов. Для них было характерно совпадение параметров деформации с аналогичными для чистого  $n\text{-H}_2$ .

В результате за счет большого различия молекулярных весов, подбора интенсивности инжектируемой газовой струи, давления напускаемого в ампулу газа, степени начального ее охлаждения, оптимизации режима выращивания и выбора скорости роста твердой фазы были искусственно приготовлены неравновесные (нетипичные) азот-водородные поликристаллы, которые не могли быть получены в условиях естественного роста. Прозрачность таких кристаллов заметно уступала характерной для образцов чистого  $n\text{-H}_2$ . Полученные поликристаллы смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  имели молочно-белый оттенок, который указывал на наличие захвата и „вмораживание“ в водородный кристалл молекул, молекулярных комплексов или даже кристаллитов  $\text{N}_2$ . Средний размер зерен в образцах  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$ , как показали измерения с помощью длиннофокусного микроскопа МБС-2, достигал  $1.5\text{--}2\text{ mm}$ . Ввиду слабого разрешения при наблюдении границ зерен в  $\text{H}_2$  не исключалось наличие и более мелких зерен.

Образцы отжигались при температурах  $10\text{--}11\text{ K}$  и выдерживались изотермически при температуре испытания (от  $1.75$  до  $4.2\text{ K}$ ) примерно  $40\text{--}50\text{ min}$ . Растяжение их осуществлялось при заданной температуре в режиме ступенчатого нагружения малыми нагрузками  $\Delta\sigma$  ( $\sim 2\text{--}10\text{ kPa}$ ) через равные промежутки времени  $\Delta t$  ( $2\text{--}3\text{ min}$ ) вплоть до разрушения. Нагружение образцов производилось с помощью тонко юстированных весов с чувствительностью  $\pm 200\text{ mg}$ . Приращение длины водородных кристаллов определялось индуктивным датчиком перемещений [23] с точностью  $\pm 10^{-4}\text{ cm}$ . Температура измерялась на торцах образцов двумя полупроводниковыми термометрами сопротивления с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-2}\text{ K}$ .

В качестве характеристики прочности при заданной температуре принималось предельное напряжение  $\sigma_f$ , выдерживаемое образцом до разрушения, а в качестве характеристики пластичности — полное относительное удлинение  $\varepsilon_f$  кристалла, достигнутое в процессе нагружения до разделения его на части. Эти величины определялись из диаграмм растяжения  $\sigma(\varepsilon)$  исследованных азот-водородных образцов.

### 3. Результаты экспериментов

На рис. 1 для значений температуры 2 и 4.2 К показаны типичные деформационные кривые — зависимости относительного удлинения  $\varepsilon$  образцов от приложенного к ним напряжения  $\sigma$ , характеризующие пластические свойства кристаллов азот-водородной смеси в условиях их ступенчатого нагружения. Для сравнения приведены также деформационные кривые  $\sigma(\varepsilon)$ , полученные при нагружении аналогичным способом образцов чистого  $n\text{-H}_2$  [22]. Ординаты крайних точек на кривых соответствуют разрушению образцов, начало которого показано на рис. 2. Из рис. 1 видно, что поликристаллы  $\text{H}_2$ , как и другие поликристаллы, не имеют четко выраженного предела текучести, поскольку определенной точки на его диаграммах деформации, соответствующей переходу из упругой в пластическую область, не существует.

Влияние примеси азота на параметры низкотемпературной деформации  $n\text{-H}_2$  имеет неоднозначный характер. Если в качестве параметра прочности рассматривать напряжение разрушения  $\sigma_f$ , оцениваемое как частное при делении конечной, максимально достигнутой нагрузки на конечную площадь сечения образца, то, как и в случае  $p\text{-H}_2$  [20], влияние азота приводит к относительно слабому упрочнению образцов  $n\text{-H}_2$  (см. таблицу). При этом наблюдаются также признаки разупрочняющего (пластифицирующего) действия примеси: во-первых, коэффициенты деформационного упрочнения  $d\sigma(\varepsilon)/d\varepsilon$  в области малых деформаций у образцов  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  значительно ниже, чем у образцов чистого  $n\text{-H}_2$ ; во-вторых, примесь азота повышает величину предельного равномерного удлинения образцов  $\varepsilon_f$ , что является следствием малой интенсивности деформационного упрочнения на начальной стадии деформирования.

Параметры деформационных кривых поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  (по данным [22]) и смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  при 2 и 4.2 К

T, К	$n_1$	$n_2$	$\sigma_0$ , кПа	$\varepsilon_0$ , %	$\sigma_f$ , кПа	$\varepsilon_f$ , %	$K_1$ , МПа	$K_2$ , МПа
$\text{N}_2 + n\text{-H}_2$								
2	0.82	1.51	63.44	0.329	368.84	1.06	19.28	41.78
4.2	0.92	1.21	130.98	0.801	345.81	1.84	16.35	20.68
$n\text{-H}_2$								
2	0.95	0.59	181.30	0.10	323.40	0.24	129.79	9.12
4.2	0.80	0.40	198.94	0.31	352.80	1.40	18.64	1.96

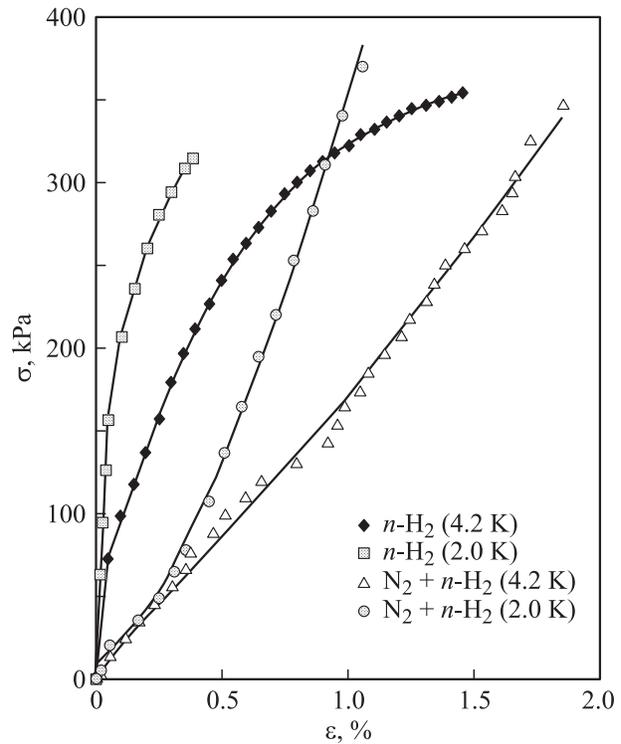


Рис. 1. Деформационные кривые поликристаллов смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  и чистого  $n\text{-H}_2$  [22], полученные при одинаковых условиях нагружения.

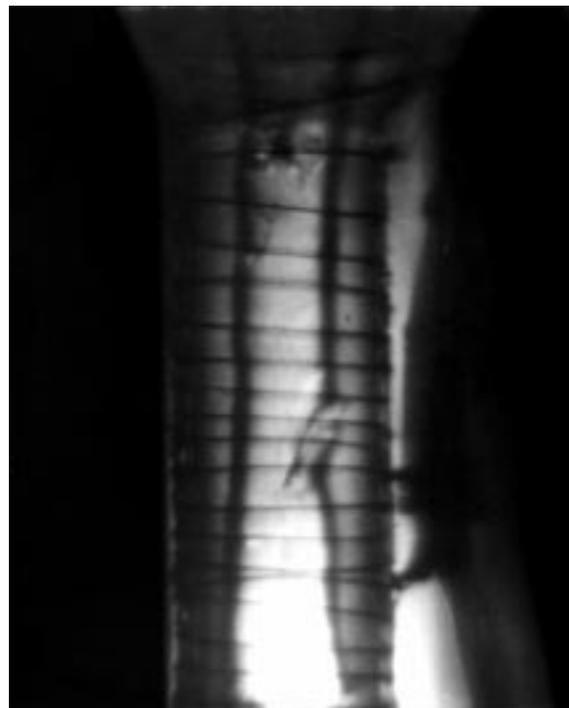


Рис. 2. Вид поликристаллического образца смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  в момент, предшествующий разрушению.

Деформационные кривые обоих веществ имеют начальные стадии ( $\sigma < \sigma_0$ ) почти линейного упрочнения. Значения критической нагрузки  $\sigma_0$  и соответствующей деформации  $\varepsilon_0$  зависят от температуры испытания образцов (см. таблицу), они существенно возрастают при переходе от 2 к 4.2 К. Но из рис. 1 видно качественное различие между кривыми  $\sigma(\varepsilon)$  для поликристаллических образцов азот-водородной смеси и для чистого  $n\text{-H}_2$ : в случае чистого  $n\text{-H}_2$  коэффициент деформационного упрочнения  $d\sigma/d\varepsilon$  с ростом  $\sigma > \sigma_0$  монотонно уменьшается, тогда как для образцов  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  выше  $\sigma_0$  наблюдается рост этого коэффициента.

Известно [24], что для большинства поликристаллов кривые деформационного упрочнения  $\sigma(\varepsilon)$  допускают аналитическую аппроксимацию в виде степенных зависимостей  $\sigma \sim \varepsilon^n$ . В некоторых случаях от начала деформации до разрушения наблюдается две или даже больше стадий с различными значениями показателя  $n$ . В работе [22] возможность такой аппроксимации подтверждена для поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$ . Анализ кривых  $\sigma(\varepsilon)$  для поликристаллов азот-водородной смеси (рис. 1) показал, что они имеют две стадии и допускают аналитическую аппроксимацию вида

$$\sigma_1 = K_1 \varepsilon^{n_1} \quad (\varepsilon < \varepsilon_0),$$

$$\sigma_2 = \sigma_0 + K_2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^{n_2} \quad (\varepsilon \geq \varepsilon_0).$$

Показатели степени  $n_1$  и  $n_2$ , коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  и деформация начала второй стадии  $\varepsilon_0$  зависят от температуры испытания. Обработка кривых упрочнения в логарифмических координатах подтверждает возможность предложенной аппроксимации и дает значения ее параметров, приведенные в таблице. Отметим, что кривые упрочнения поликристаллов азот-водородной смеси не содержат стадии „разупорядочения“ с показателем  $n = 0.5$ , которая присуща большинству поликристаллов (в том числе и поликристаллам чистого  $\text{H}_2$  [22]) и которую принято связывать с процессами квазистатического возврата [24].

Различие между кривыми деформации  $\sigma(\varepsilon)$  для кристаллов  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  и чистого  $n\text{-H}_2$  становится еще более заметным в системе нормированных безразмерных координат, которые получаются делением величин  $\sigma$  и  $\varepsilon$  на предельные для каждой отдельной кривой значения напряжения  $\sigma_f$  и относительного удлинения  $\varepsilon_f$ . Вид деформационных кривых, полученных в результате нормирования, показан на рис. 3. Из этого рисунка видно, что в таком представлении выполняется своеобразный закон температурного подобия: для каждого из двух исследованных веществ различие в полученных при разных температурных кривых деформации практически исчезает, но эти кривые различны для поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  и смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$ . Следует отметить, что температурное подобие кривых деформации для поликристаллов смеси несколько нарушается на начальной стадии деформирования.

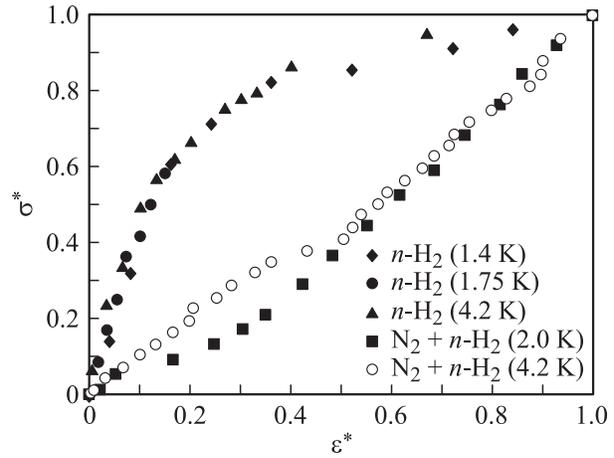


Рис. 3. Деформационные кривые поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  и смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  в нормированных координатах.

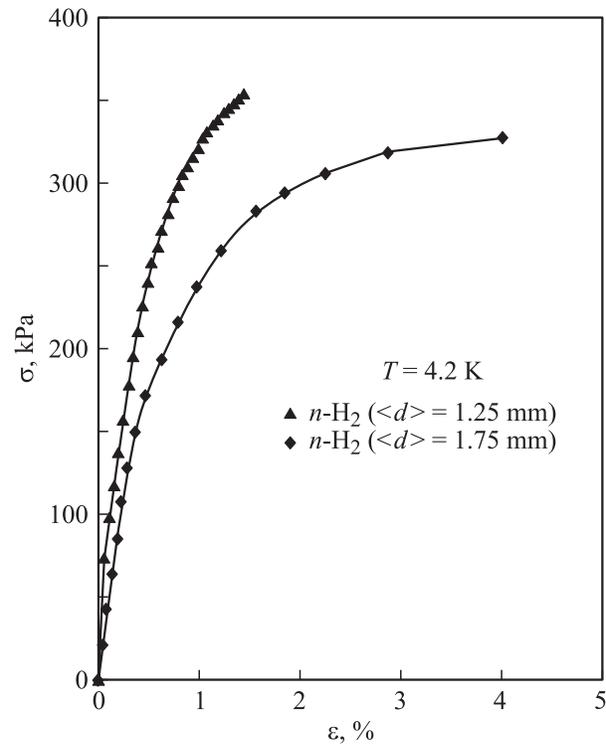


Рис. 4. Деформационные кривые поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  для образцов разной степени дисперсности.

Комплексное изучение поликристаллов методами механических испытаний и их морфологии методами просвечивающей электронной микроскопии показало, что очень часто характеристики кривых упрочнения, в частности параметры  $\varepsilon_f$  и  $\sigma_f$ , непосредственно связаны с величиной дисперсности (размером зерен) [24]. В случае поликристаллов твердого водорода границы зерен достаточно отчетливо различимы (рис. 2), но информация о характере влияния размера зерен на вид и параметры кривых деформации  $n\text{-H}_2$  в литературе отсут-

ствуется. Необходимость ее получения привела к дополнительному исследованию: было испытано одиннадцать контрольных поликристаллов  $n\text{-H}_2$  чистоты 99.999 mol.% с более крупным, чем в ранних исследованиях [7,22], зерном (до 2 mm). Более крупные зерна в  $n\text{-H}_2$  образовывались при понижении скорости кристаллизации образцов (примерно до величин порядка 0.2–0.3 mm/min) и степени начального охлаждения ампулы для выращивания. При этом температура хладопровода в ее нижней части достигала  $\sim 10\text{ K}$ . В результате были получены деформационные кривые, одна из которых показана на рис. 4, где также приведена кривая, характерная для образцов чистого  $n\text{-H}_2$  с более мелким зерном. Из рис. 4 видно, что увеличение дисперсности (уменьшение размера зерна) существенно увеличивает коэффициент деформационного упрочнения  $d\sigma/d\varepsilon$  вдоль всей кривой деформации и сильно уменьшает полную деформацию  $\varepsilon_f$ . При этом предельное напряжение  $\sigma_f$ , выдержанное поликристаллами  $n\text{-H}_2$  до разрушения, изменяется (возрастает) значительно слабее. Видно также, что формы полученных кривых  $\sigma(\varepsilon)$  при изменении дисперсности поликристалла  $n\text{-H}_2$  сохраняются и в обоих случаях сильно отличаются от формы кривых для смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  (рис. 1). Данное обстоятельство позволяет заключить, что различие пластичности поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  и смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  обусловлено не только влиянием примеси азота на дисперсность твердого  $n\text{-H}_2$ , но и более существенными какими-то другими механизмами такого влияния.

#### 4. Обсуждение результатов эксперимента

Сравнение диаграмм пластического деформирования поликристаллов смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  и чистого  $n\text{-H}_2$  (рис. 1,3,4) позволяет заключить, что примесь азота в целом приводит к значительной пластификации поликристаллов нормального водорода. Эффект пластификации особенно велик на начальной стадии деформирования при  $\varepsilon \leq 0.3\%$ , где интенсивность деформационного упрочнения  $d\sigma/d\varepsilon$  для смеси примерно в 10 раз меньше, чем для чистого водорода. Данное обстоятельство приводит в конечном счете к значительному (в 2–3 раза) увеличению ресурса пластичности, т. е. величины полной деформации до разрушения  $\varepsilon_f$ , а пределы прочности  $\sigma_f$  при этом у обоих материалов различаются незначительно.

Вместе с тем на второй стадии деформирования наблюдаются признаки упрочняющего влияния примеси азота: здесь интенсивность упрочнения  $d\sigma/d\varepsilon$  поликристаллов смеси заметно выше, чем у чистого водорода.

Еще одна интересная особенность пластичности поликристаллов смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  — слабая чувствительность деформирующего напряжения  $\sigma(\varepsilon)$  к изменению температуры на первой стадии деформирования при  $\varepsilon = 0.3\%$ . Термически активированное пластическое течение этого

материала начинается только на второй стадии вместе с ростом интенсивности упрочнения.

При поисках физической интерпретации указанных особенностей необходимо в первую очередь обсудить специфику внедрения молекулярной примеси  $\text{N}_2$  в кристаллическую решетку водорода и характер возможных изменений под влиянием примесей в морфологии поликристалла. Поскольку молекулы  $\text{N}_2$  и  $o\text{-H}_2$  имеют одинаковую симметрию, естественно предполагать, что в ГПУ-решетке нормального водорода конфигурации этих молекул и симметрия создаваемых ими искажений подобны. Но величина газокINETического диаметра молекулы  $\text{N}_2$  составляет 3.708 Å (см. параметры Леннарда–Джонса в [1,4]), что сопоставимо с расстоянием между ближайшими соседями в ГПУ  $n\text{-H}_2$  (3.767 Å) [1,4]. Поэтому отдельные молекулы  $\text{N}_2$  создают в решетке водорода большие локальные дилатации, которые могут оказывать сложное влияние на процессы пластической деформации: с одной стороны, такие центры дилатации являются сильными препятствиями для скольжения дислокаций, а с другой — они могут стимулировать зарождение на дислокациях подвижных нелинейных возбуждений — кинков [25]. Первая из этих тенденций должна понижать [24], а вторая повышать [25] пластичность отдельных монокристаллических фрагментов (зерен) кристаллического водорода.

При обсуждении морфологии твердотельного состояния смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  следует учитывать предельно низкую растворимость  $\text{N}_2$  в твердом  $\text{H}_2$  [5], что исключает возникновение равновесного однородного твердого раствора азота в  $n\text{-H}_2$  для выбранной нами концентрации примеси. Вероятнее всего, в процессе роста поликристалла возникает двухфазная смесь азот-водородных кристаллов. Это предположение подтверждается результатами прецизионных рентгеновских исследований смесей  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  [19], в которых было тщательно изучено влияние  $\text{N}_2$  на молярный объем и периоды идентичности твердого водорода: на дифрактограммах начиная с минимальных (1 mol.%) концентраций азота наблюдались четкие отражения, характерные для обычных кристаллических фаз, образованных чистыми твердыми компонентами (т. е. характерных для ГПУ- или  $P\alpha 3$ -структур  $n\text{-H}_2$  и  $P\alpha 3$ -структуры азота, находящегося при температурах 2–4.2 K в  $\alpha$ -фазе).

Таким образом, можно заключить, что в процессе роста кристаллов смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  из-за предельно низкой растворимости азота в твердом водороде имеет место, скорее всего, образование гетерогенных „смешанных“ поликристаллов с чередованием в них более мягких водородных и жестких азотных кристаллитов. Отметим, что предел текучести кристаллов азота [4] в 10 раз превышает предел текучести кристаллов нормального водорода [7,22].

Еще один важный фактор, который также следует учитывать при обсуждении морфологии твердотельного состояния смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$ , — большое различие величин коэффициентов теплового расширения кристал-

лов водорода и азота: в интересующей нас области температур этот коэффициент для  $\text{H}_2$  почти в 6 раз больше, чем для  $\text{N}_2$  [1]. Данное обстоятельство приводит к тому, что при выращивании поликристаллов смеси и при изменении температуры в процессе эксперимента на границах кристаллитов  $\text{N}_2$  и окружающей их матрицы  $n\text{-H}_2$  действуют большие термоупругие напряжения, которые способствуют размножению дислокаций, в первую очередь в более пластичных кристаллитах  $n\text{-H}_2$ .

Описанные выше особенности морфологии поликристаллов смеси азот–водород, а также их дислокационной структуры перед началом деформирования определяют наблюдаемую в эксперименте специфику пластического течения этих поликристаллов и различные деформационные кривые  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  и чистого  $n\text{-H}_2$ .

Исходная дислокационная структура поликристаллов  $n\text{-H}_2$ , по-видимому, аналогична дислокационной структуре крупнозернистых металлических поликристаллов: в них имеется система ростовых дислокаций, приблизительно равномерно распределенных внутри отдельных зерен. Начало и первая стадия пластической деформации в таких поликристаллах обусловлены движением ростовых дислокаций в пределах отдельных зерен и формированием дислокационных скоплений на межзеренных границах [24]. Процесс формирования скоплений определяет интенсивность деформационного упрочнения на первой стадии, когда коэффициент упрочнения  $d\sigma/d\varepsilon$  увеличивается при уменьшении размера зерен (рис. 4). Температурная зависимость деформирующего напряжения при постоянной деформации  $\sigma_\varepsilon(T)$  на первой стадии определяется закономерностями движения дислокаций внутри зерен через барьеры Пайерлса и примесные барьеры. Такое движение происходит благодаря термической активации (относительно высокие температуры), квантовому туннелированию (крайне низкие температуры) или совместному действию термических и квантовых флуктуаций (промежуточные температуры) [8,11–13]. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные о пластичности поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  позволяют заключить, что в них основными препятствиями для скольжения являются кластеры (в основном парные) молекул  $o\text{-H}_2$  [26], а преодоление дислокациями этих препятствий при температурах эксперимента 2–4.2 К определяется совместным действием термических и квантовых флуктуаций. И только существенное понижение концентрации молекул  $o\text{-H}_2$  в водороде дает возможность получать очень пластические крупнозернистые поликристаллы (или даже монокристаллы) чистого  $p\text{-H}_2$ , для которых деформирующее напряжение  $\sigma_\varepsilon(T)$  на первой стадии практически не зависит от температуры, а пластическое течение приобретает квантовый характер [8,27,28]. Эту особенность можно объяснить, если предполагать, что в чистых кристаллах  $p\text{-H}_2$  основными препятствиями для движения дислокаций являются барьеры Пайерлса, а их преодоление происходит путем туннельного зарождения на дислокациях парных

кинков [11]. Аналогичный механизм пластического течения реализуется в монокристаллах некоторых чистых металлов [12,29] при температурах порядка 1 К и ниже.

Переход ко второй стадии на кривой  $\sigma(\varepsilon)$  для поликристаллов  $n\text{-H}_2$  естественно считать следствием протекания процессов „разрядки“ дислокационных скоплений на межзеренных границах, которые усиливаются при возрастании числа дислокаций в скоплениях. Наиболее вероятны два канала разрядки: 1) распространение скольжения через границу зерна (дислокационный „пробой“ граници); 2) выход дислокаций в скоплениях из своих плоскостей скольжения (восхождение) вследствие термической и квантовой диффузии межзельных молекул и вакансий. Эти два канала разрядки дислокационных скоплений являются микроскопическими механизмами понижения интенсивности деформационного упрочнения на второй стадии. При феноменологическом описании деформационного упрочнения процессы такого типа принято обозначать термином „квазистатический возврат“, их протекание обеспечивает формирование типичной для крупнозернистых поликристаллов деформационной кривой  $\sigma(\varepsilon)$  [24], которая наблюдается при деформировании поликристаллов чистого  $n\text{-H}_2$  (рис. 1, 4).

В гетерогенном поликристалле смеси  $\text{N}_2 + n\text{-H}_2$  должен реализоваться иной сценарий развития пластической деформации. Прежде всего следует отметить, что от начала деформации до разрушения образцов величина деформирующего напряжения остается малой по сравнению с пределом текучести кристаллитов  $\text{N}_2$  [4]. Поэтому такие кристаллиты сами не деформируются, но могут оказывать сложное влияние: способствовать размножению дислокаций в кристаллитах  $n\text{-H}_2$ , играя роль концентраторов внутренних (в частности, термоупругих) напряжений, и служить препятствиями для макроскопических дислокационных потоков в направлении скольжения. Естественно предполагать, что на начальной стадии деформирования пластическое течение определяется перемещением дислокаций в ансамблях, которые сформировались в кристаллитах  $n\text{-H}_2$  в процессе кристаллизации смеси и при изменении температуры, предусмотренных процедурой измерений. Такие ансамбли являются существенно неравновесными, и начальная стадия деформации обеспечивается перемещениями на сравнительно малые расстояния большого числа мелкомасштабных фрагментов дислокационных линий — кинков или коротких сегментов, которые расположены в областях кристаллита, где внутренние напряжения направлены в сторону действия деформирующего напряжения. Эти процессы происходят или путем чисто механического (надбарьерного) движения указанных фрагментов дислокационных линий, или при слабом стимулирующем действии термических и квантовых флуктуаций: для них характерны малая интенсивность деформационного упрочнения и слабая температурная зависимость деформирующего напряжения. Начальная

стадия деформирования заканчивается „истощением“ ансамбля неравновесных подвижных фрагментов дислокационной структуры.

Дальнейшее развитие деформации требует формирования макроскопических дислокационных потоков в относительно стабильных ансамблях. Отдельные дислокации в таких потоках перемещаются на большие расстояния и вынуждены преодолевать барьеры, создаваемые молекулами *o*-H<sub>2</sub> и отдельными молекулами N<sub>2</sub> или квадрупольными комплексами N<sub>2</sub>(*o*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>, аналогичными наблюдаемым в [14–19], которые в небольшом количестве растворены внутри кристаллитов *n*-H<sub>2</sub>. Эти барьеры могут быть преодолены в основном благодаря термической активации, что и объясняет значительное увеличение деформирующего напряжения и возрастание его чувствительности к температуре на второй стадии деформирования. Кристаллиты N<sub>2</sub> на этой стадии играют роль непреодолимых препятствий для дислокационных потоков в окружающей их матрице *n*-H<sub>2</sub>, они вместе с межзеренными границами поликристалла *n*-H<sub>2</sub> способствуют формированию и увеличению дислокационных скоплений, что приводит к нарастанию интенсивности деформационного упрочнения. Как было отмечено выше, на границах между кристаллитами *n*-H<sub>2</sub> при повышении деформирующего напряжения происходит разрядка дислокационных скоплений, но кристаллиты N<sub>2</sub> остаются непроницаемыми для них и обеспечивают рост коэффициента упрочнения вплоть до разрушения образцов.

Таким образом, специфика морфологии поликристаллов смеси N<sub>2</sub> + *n*-H<sub>2</sub>, обусловленная слабой растворимостью азота в водороде, а также существенное различие пределов текучести кристаллов N<sub>2</sub> и *n*-H<sub>2</sub> позволяют на качественном уровне интерпретировать все основные закономерности пластической деформации этого материала, зарегистрированные в эксперименте.

## 5. Заключение

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование закономерностей пластической деформации поликристаллов смеси азота и нормального водорода (0.12 mol.% N<sub>2</sub> + *n*-H<sub>2</sub>). Изучаемые образцы были получены путем быстрой кристаллизации смеси при температуре жидкого гелия и проходили гомогенизирующий отжиг при температуре около 10 К. Результаты наблюдений сопоставлены с экспериментальными данными, полученными ранее при изучении пластичности поликристаллов чистого *n*-H<sub>2</sub> [22].

Эксперименты выявили неоднозначный характер влияния примеси N<sub>2</sub> на пластичность поликристаллов нормального водорода. Преимущественно наблюдалось разупрочняющее (пластифицирующее) действие примеси: на начальной стадии деформации интенсивность деформационного упрочнения образцов N<sub>2</sub> + *n*-H<sub>2</sub> значительно ниже, чем у образцов чистого *n*-H<sub>2</sub>; резерв пластичности (предельная однородная деформация до разрушения)

для образцов смеси заметно выше. Вместе с тем примесь несколько повышает предел прочности поликристаллов и существенно увеличивает интенсивность деформационного упрочнения на второй стадии деформирования. В целом диаграммы деформирования поликристаллов смеси N<sub>2</sub> + *n*-H<sub>2</sub> и чистого *n*-H<sub>2</sub> качественно различны: для *n*-H<sub>2</sub> кривая деформирования имеет отрицательную кривизну (коэффициент упрочнения монотонно уменьшается), а для смеси N<sub>2</sub> + *n*-H<sub>2</sub> — положительную (коэффициент упрочнения монотонно увеличивается).

Непротиворечивая интерпретация результатов эксперимента основана на предположении о гетерогенной структуре поликристаллов смеси N<sub>2</sub> + *n*-H<sub>2</sub>: вследствие малой взаимной растворимости компонентов при кристаллизации внутри более крупных кристаллитов *n*-H<sub>2</sub> формируются мелкие кристаллиты N<sub>2</sub>. Такая морфология отвердевшей смеси ранее была выявлена методами рентгеноструктурного анализа [19]. Сильное различие пределов текучести и коэффициентов теплового расширения кристаллитов *n*-H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> приводит к формированию специфической дислокационной структуры в более крупных и пластичных кристаллитах *n*-H<sub>2</sub>, а ее эволюция в процессе деформирования определяет основные особенности кривой упрочнения поликристаллов смеси.

Авторы благодарны В.Г. Манжелию, А.И. Прохватулову и К.А. Чишко за полезное обсуждение результатов экспериментов, А.В. Кузнецову за помощь в их проведении, Т.Ф. Лемзяковой за приготовление газовой смеси азот–водород и проведение хроматографического анализа азота и водорода.

## Список литературы

- [1] Physics of cryocrystals / Eds V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, A.A. Maradudin. AIP PRESS, Woodbury, N.Y. (1996), 691 p.; В.Г. Манжелий, М.А. Стржемечный. В кн.: Криокристаллы / Под ред. Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько. Наук. думка, Киев (1983).
- [2] А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **56**, 2057 (1969); А.Ф. Андреев. УФН **118**, 251 (1976).
- [3] Ю. Каган, Л.А. Максимов. ЖЭТФ **84**, 792 (1983).
- [4] A.I. Prokhvatilov. Plasticity and elasticity of cryocrystals. Begell House, Inc. N.Y.–Wallington (U.K.) (2001). 326 p.
- [5] Б.Н. Есельсон, Ю.П. Благой, В.Н. Григорьев, В.Г. Манжелий, С.А. Михайленко, Н.П. Неклюдов. Свойства жидкого и твердого водорода. Справочник. Изд-во стандартов, М. (1969). 136 с.; В.И. Веркин, В.Г. Манжелий, В.Н. Григорьев, В.А. Ковал', В.В. Пашков, В.Г. Иввантов, О.А. Толкачева, N.M. Zvyagina, L.I. Pastur. Handbook of properties of condensed phases of hydrogen and oxygen. Hemisphere Publ. Corp., N.Y.–Washington–Philadelphia–London (1991).
- [6] А. Фаркас. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. ОНТИ; М. (1936). 244 с.
- [7] Д.Н. Большуткин, Ю.Е. Стеценко, Л.А. Индан. Тр. ФТИНТ АН УССР. Харьков (1970). Физика конденсированного состояния. Вып. X, с. 86; Ю.Е. Стеценко, Д.Н. Большуткин, Л.А. Индан. ФТТ **12**, 3636 (1970).

- [8] И.Н. Крупский, А.В. Леонтьева, Л.А. Индан, О.В. Евдокимова. Письма в ЖЭТФ **24**, 297 (1976).
- [9] Л.А. Алексеева, Е.С. Сыркин, Л.А. Ващенко. ФТТ **45**, 1024 (2003).
- [10] Л.А. Алексеева, М.А. Стржемечный, Г.Н. Щербаков. ФНТ **21**, 983 (1995); Л.А. Алексеева, М.А. Стржемечный, Ю.В. Бутенко. ФНТ **23**, 448 (1997).
- [11] Б.В. Петухов, В.Л. Покровский. ЖЭТФ **63**, 634 (1972).
- [12] V.D. Natsik, H.-J. Kaufmann. Phys. Stat. Sol. (b) **65**, 571 (1981).
- [13] И.Н. Крупский, А.В. Леонтьева, Ю.С. Строилов. ЖЭТФ **65**, 1917 (1973); И.Н. Крупский, А.В. Леонтьева, Ю.С. Строилов, Л.А. Индан. ФНТ **1**, 749 (1975).
- [14] Е.Б. Гордон, Л.П. Межов-Деглин, О.Ф. Пугачев. Письма в ЖЭТФ **19**, 63 (1973).
- [15] E.B. Gordon, L.P. Mezhev-Deglin, O.F. Pugachev, V.V. Khmelenko. Chem. Phys. Lett. **54**, 282 (1978).
- [16] Р.Е. Болтнев, Е.Б. Гордон, И.Н. Крушинская, А.А. Пельменев, Е.Н. Попов, О.Ф. Пугачев. ФНТ **18**, 819 (1992).
- [17] А.С. Барыльник, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Г.Н. Щербаков. ФНТ **19**, 625 (1993).
- [18] G.N. Shcherbakov, A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, A.S. Barylnik. In: Second Int. Conf. on Cryocrystals & Quantum Crystals. Polanica-Zdroj, Poland (1997). P. 2-17.
- [19] N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Shcherbakov, M.A. Strzhemechny. ФНТ **29**, 1036 (2003).
- [20] Л.А. Алексеева, М.Н. Казеев. Препринт ИАЭ-5299/7. ИАЭ им. И.В. Курчатова (1991).
- [21] И.Н. Крупский, А.В. Леонтьева, Л.А. Индан, О.В. Евдокимова. ФНТ **3**, 933 (1977).
- [22] Л.А. Алексеева, О.В. Литвин, И.Н. Крупский. ФНТ **8**, 211 (1982).
- [23] Л.И. Даниленко, М.В. Зиновьев, В.А. Коваль. ПТЭ **2**, 212 (1973).
- [24] Ж. Фридель. Дислокации. Мир, М. (1967). 644 с.
- [25] A. Sato, M. Meshi. Acta Met. **21**, 753 (1973).
- [26] С.Е. Кальной, М.А. Стржемечный. ФНТ **11**, 803 (1985).
- [27] Л.А. Алексеева, И.Н. Крупский. ФНТ **10**, 327 (1984).
- [28] Л.А. Алексеева. Автореф. канд. дис. ФТИНТ АН УССР, Харьков (1986). 16 с.
- [29] В.Д. Нацик, Г.И. Кириченко, В.В. Пустовалов, В.П. Солдатов, С.Э. Шумилин. ФНТ **22**, 965 (1996).