

УДК 548.501; 538.91-405

©1995

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЛИТИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О.В.Стальгорова, Е.Л.Громницкая

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
Троицк, Московская обл.
(Поступила в Редакцию 5 октября 1994 г.)

Импульсным ультразвуковым методом исследована фазовая диаграмма лития в интервале температур 78–230 К и давлений 0–1.6 ГПа. Установлено, что температура мартенситного фазового перехода ОЦК–9R возрастает с давлением. Определены границы обратного фазового перехода. Предполагается, что фазовые переходы в Li при комнатной и низких температурах однотипны.

Интерес к исследованию фазовой p – T -диаграммы лития в области низких температур связан с мартенситным фазовым превращением, координаты которого установлены с большой степенью неопределенности. Известно, что при снижении температуры либо при совместном воздействии низкой температуры и давления ОЦК решетка лития частично ($\sim 50\%$) трансформируется в плотноупакованную ромбоэдрическую 9R, типа самария, при этом в ОЦК матрице отмечается присутствие политипов с ГЦК и ГПУ укладкой атомов [1–3]. Понижение температуры до 4.2 К при атмосферном давлении увеличивает содержание новой фазы не более чем до 75% [1]. Известно, что переход имеет значительный гистерезис, но информации об обратном переходе в Li получено мало. Так, установлено, что при атмосферном давлении [3] обратное преобразование происходит поэтапно: при отогреве от 78 К структура 9R преобразуется в ГЦК и в температурном интервале 110–140 К дифракционная картина отмечает присутствие лишь фазы ГЦК и политипов ГЦК, ГПУ в остове решетки ОЦК; выше 150 К наблюдается только ОЦК структура. При отогревании при 0.65 ГПа [2] ГЦК фаза ($\sim 20\%$) и политипы наблюдаются в температурном интервале 140–175 К; выше 175 К остаются только ОЦК рефлексы.

Известно, что энергии решеток ОЦК, ГПУ, ГЦК и 9R в Li весьма близки между собой, так что переходы из одной фазы в другую должны проходить практически без скачка объема [4]. Однако, как показано в [5], мартенситному фазовому превращению в Li предшествуют процессы потери устойчивости ОЦК решетки к сдвигу в плоскости {110} в направлении $[1\bar{1}0]$, что должно вызывать смягчение упругой постоянной $c' = (c_{11} - c_{12})/2$, которое можно было бы наблюдать по аномалиям барической зависимости скорости распространения поперечной ультразвуковой волны в поликристаллическом литии.

В настоящей работе представлено исследование фазовой диаграммы лития с применением импульсного ультразвукового метода, который позволяет фиксировать фазовые переходы любой природы по особенностям в изменении времен пробега ультразвуковой волны [6]. Для измерений в диапазоне давлений от 0 до 2 ГПа и температур от 78 до 230 К использовались две модификации ультразвукового пьезометра, разработанные на основе аппаратуры, описанной в [7]. Одна из них дает возможность проводить исследования при $T = 78$ К, используя способ полного погружения блока высокого давления в жидкий азот. Вторым вариантом охлаждения позволяет вести измерения при температурах $T > 78$ К, стабилизированных с точностью до 2–3 К, что достигается автоматическим регулированием интенсивности паров азота, пропускаемых через детали, окружающие блок высокого давления. Образцы для исследований вырезались без предварительной подготовки из слитка Li марки ЭЛ1 с содержанием основного вещества 99%. Объемные измерения и измерения изменений времен пробега поперечных ультразвуковых волн Δt_t проводились при $p_i = \text{const}$ в режиме естественного отогрева от 78 К, а также при $T_i = \text{const}$ при переменном давлении.

Как и следовало ожидать, изменение объема образца $\Delta V(T)_{p=\text{const}}$ и $\Delta V(p)_{T=\text{const}}$ аномалий не показало. Экспериментальные же зависимости $t_t(T)_{p=\text{const}}$ и $t_t(p)_{T=\text{const}}$ проявляют аномалии, которые, очевидно, следует связать с мартенситным фазовым превращением. Наличие текстуры вносит некоторое разнообразие в характер аномалий, не влияя, однако, на закономерность расположения точек, определяющих фазовую диаграмму. На рис. 1, а представлена одна из экспериментальных зависимостей $t_t(p)$, полученная при повышении давления при $T = 85$ К, отличающаяся наибольшей четкостью и величиной эффекта, которую, по-видимому, можно связать с упругой постоянной c' , т.е. акустической модой $\text{TA}_1[110]$ фононного спектра лития. Тогда значения p в точках M_s и M_f соответствуют давлениям начала и конца мартенситного фазового перехода ОПК-9R при данной температуре.

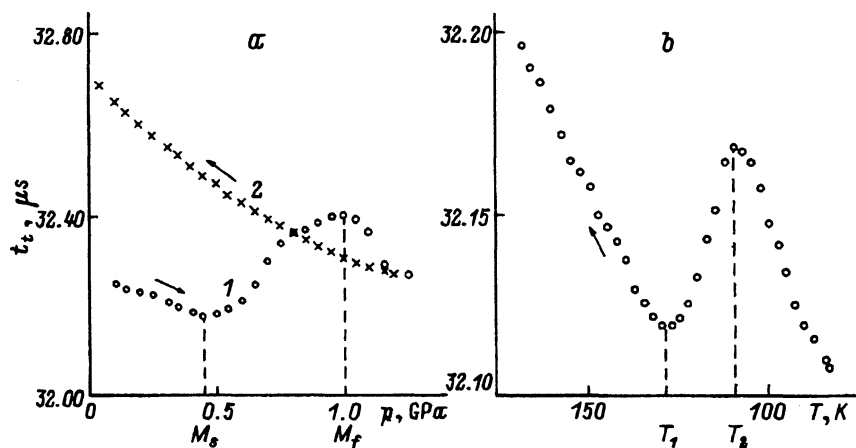


Рис. 1. Изменение времени пробега поперечной ультразвуковой волны в литии в зависимости от давления (а) при $T = 85$ К при повышении давления (1), при снятии давления (2) и от температуры при отогреве (б) при $p = 0.05$ ГПа.

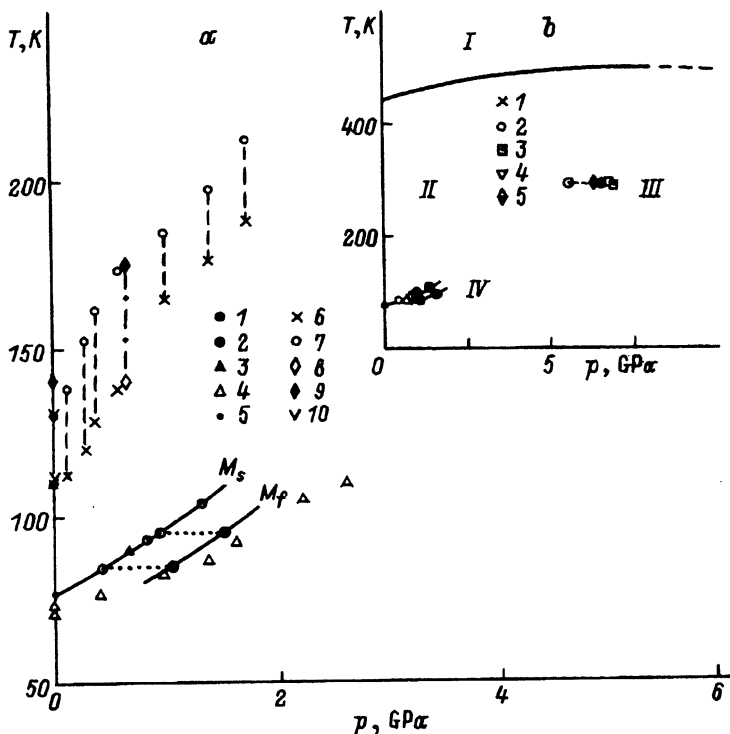


Рис. 2. Фазовая диаграмма литья.

a) 1 — начало M_s и 2 — конец M_f мартенситного перехода (наши данные при $T_i = \text{const}$), 3 — [2], 4 — [8], 5 — [9]; 6 — начало и 7 — конец обратного перехода (отогрев при $p_i = \text{const}$, наши данные), 8, 9 — [2], 10 — [3].

b) 1, 2 — наши данные, 3 — [10], 4 — [11], 5 — [12]. I — жидкость, II — ОЦК, III — ГЦК, IV — 9R.

Серия точек M_s и M_f , полученных при различных температурах $T_i = \text{const}$, представлена на рис. 2, a в сравнении с данными других авторов. Возникновение новой 9R-структуры литья, отмеченное в исследованиях методами нейтронографии и рентгенографии, в условиях гидростатического сжатия [1-3,9] происходит при давлениях, которые отлично согласуются с нашими значениями M_s . Некоторое отклонение значений M_s , полученных методом акустической эмиссии, с измерениями, представленными в данной работе, может быть объяснено тем, что в [8] эксперименты проводились при $p_i = \text{const}$, а в нашем случае переход стимулировался давлением. Этот эффект проиллюстрирован в [8] на примере Na.

Границы обратного фазового перехода определялись из измерений при $p_i = \text{const}$ в режиме отогрева. Типичная зависимость $t_i(T)$ с аномальным изменением на участке от T_1 до T_2 показана на рис. 1, b. С учетом малого изменения длины образца с температурой из рис. 1, b следует, что на участке $T_1 - T_2$ имеет место увеличение скорости распространения поперечного ультразвука, которое можно связать с образованием фазы с более упорядоченной, плотноупакованной структурой. Согласно [2,3], при отогреве вместо 9R-Li появляется ГЦК фаза, так

что начало (T_1) и конец (T_2) аномалий, по-видимому, и определяют p - T -полосу сосуществования фаз ОЦК, ГЦК и политипов (рис. 2,а). На рис. 2,а видно, что определенный методами нейтронографии [2,3] температурный интервал, в котором при $p = 0$ и 0.65 GPa вместо 9R- наблюдались ГЦК рефлексы, практически совпадает с границами обратного фазового перехода, определенными в настоящей работе.

Остается невыясненным, как связан низкотемпературный мартенситный переход с фазовым превращением, найденным при комнатной температуре по скачку электросопротивления [10], методом рентгеновской дифракции [11], по сдвигу Найта и скачку коэффициента самодиффузии [12] (рис. 2,б). Ранее в наших исследованиях упругих свойств лития до 2.0 GPa при комнатной температуре [13] наблюдалось смягчение поперечной акустической моды после $p = 1.0$ GPa, свидетельствующее о появлении неустойчивости кристаллической решетки перед фазовым переходом. Тогда же нами предпринимались попытки провести исследование упругих характеристик лития до давлений 8.0 GPa по методике [14] с применением камеры типа «тороид», изготавливаемой из сплава ВК-6. Полный объем исследований тогда не удался, и результаты измерений не публиковались. Причина затруднений связана с большой разницей волновых сопротивлений материала звукопровода (ВК-6) и лития. Однако в нескольких опытах были зарегистрированы аномальные изменения $t_t(p)$, качественно подобные представленным на рис. 1,а, из которых следует, что интервал $M_s - M_f$ при комнатной температуре может быть определен как 5.5–6.5 GPa. Эти значения отмечены на рис. 2,б вместе с данными [10–12]. По измерениям одного из опытов сделана оценка барической зависимости скорости сдвиговых волн $v_t(p)$ в литии при $p > 2.0$ GPa (рис. 3). Установлено, что после достижения пологого максимума при давлениях $p \sim 3.5$ GPa $v_t(p)$ начинает уменьшаться, т.е. $\partial v_t / \partial p$ становится отрицательной, а при $p \sim 5.5$ GPa скорость резко уменьшается, что можно полагать связанным с фазовым переходом, отмеченным в [10–12]. Была также проведена оценка скорости поперечных ультразвуковых волн $v_t(p)$ при $T = 85$ K из эксперимента, иллюстрируемого рис. 1,а, результаты показаны на рис. 3. В этом случае смягчение сдвиговой скорости имеет место как на участке $0 - M_s$ (предмартенситное), так и на участке $M_s - M_f$ (при переходе) и

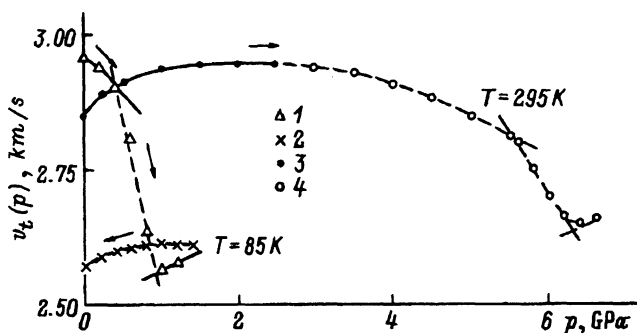


Рис. 3. Барические зависимости скорости сдвиговых волн в литии при $T = 85$ K (1, 2) и 295 K (3, 4).

1 — повышение давления, 2 — снятие давления, 3 — [13], 4 — настоящая работа.

суммарно достигает к концу фазового превращения $\sim 30\%$. После завершения перехода производная $dv_t(p)/dp$ становится положительной.

Экстраполяция фазовой границы M_s (метод наименьших квадратов, полином второго порядка) в область комнатных температур приводит к значению давления фазового перехода ~ 5.6 ГПа. Такое совпадение с экспериментальными данными, а также подобие в характере изменения скорости сдвиговых волн с давлением при низких и комнатной температурах (рис. 3) являются вескими аргументами в пользу предположения о том, что при низких температурах и при комнатных температурах в литии идет один и тот же фазовый переход. Отметим, что структура лития при комнатных температурах и $p > 7.0$ ГПа исследована только в одной работе рентгеновским методом [11].

Таким образом, полученные к настоящему времени экспериментальные данные позволяют утверждать, что температура мартенситного фазового превращения ОЦК-9R в литии растет с давлением и экстраполируется к комнатным температурам при $p \sim 6$ ГПа. Определенная в настоящей работе полоса аномального поведения скоростей сдвиговых ультразвуковых волн, которую мы связываем с сосуществованием ОЦК и ГЦК фаз лития, образующихся при отогреве от $T = 78$ К, расширяет представление об обратном фазовом превращении в литии.

Авторы искренне благодарят Ф.Ф. Воронова за полезные обсуждения, а также В.К. Луйха за высокое качество подготовки эксперимента.

Список литературы

- [1] Overhauser A.W. Phys. Rev. Lett. **53**, 1, 64 (1984).
- [2] Smith H.G., Berliner R., Jorgensen J.D., Nielsen M., Trivisonno J. Phys. Rev. **B 41**, 17, 1231 (1990).
- [3] Schwarz W., Blascko O., Gorgas I. Phys. Rev. **B 44**, 13, 6785 (1991).
- [4] Liu A.Y., Cohen L. Phys. Rev. **B 44**, 17, 9678 (1991).
- [5] Zener C. Phys. Rev. **71**, 12, 846 (1947).
- [6] Voronov F.F., Stalgorova O.V., Gromnitskaya E.L. High Press. Res. **6**, 213 (1991).
- [7] Воронов Ф.Ф., Стальгорова О.В. ПТЭ, **5**, 207 (1966).
- [8] Vaks V.G., Katsnelson M.I., Koreshkov V.G.; Likhtenstein A.I., Parfenov O.E., Skok V.F., Sukhoparov V.A., Trefilov A.V., Chernyshov A.A. J. Phys.: Cond. Matt. **32**, 1, 5319 (1989).
- [9] Barrett C.S. Acta Cryst. **9**, 671 (1956).
- [10] Stager R.A., Drickamer H.G. Phys. Rev. **132**, 1, 124 (1963).
- [11] Olinger B., Shaner J.W. Science **219**, 4588, 1071 (1983).
- [12] Bertani R., Mali M., Roos J., Brinkmann D. J. Phys.: Cond. Matt. **33**, 2, 7911 (1990).
- [13] Воронов Ф.Ф., Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В. ФММ **64**, 6, 1084 (1987).
- [14] Воронов Ф.Ф., Гончарова В.А., Стальгорова О.В. ЖЭТФ **76**, 4, 1351 (1979):