

01;05;08;12

# Термостимулированное акустическое расщепление упругой волны в поликристаллическом ниобии, подвергнутом электронно-лучевому переделу

© Ю.А. Буренков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: pgpt@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 27 сентября 2002 г.)

Исследовалось влияние температуры в интервале 20–1000°С на модуль Юнга поликристаллического ниобия с примесью (в wt%) Ta < 0.5 и O<sub>2</sub> < 0.1, подвергнутого электронно-лучевому переделу. Обнаружен эффект акустического расщепления резонансной частоты образцов в области температур 60–180°С, приводящий к неоднозначности в определении модуля упругости. Обсуждается природа термостимулированного акустического расщепления упругой волны и поведение модуля Юнга в широком интервале температур.

## Введение

Ниобий, обладающий рядом исключительных свойств [1], является интересным объектом и незаменимым конструкционным материалом для многих отраслей техники, в том числе и ядерной энергетики. В связи с этим изучению физико-механических свойств Nb уделяется большое внимание. Имеются многочисленные данные о влиянии температуры на упругие свойства Nb [1–3]. Однако наблюдаются значительные расхождения в результатах измерений модулей упругости, полученных разными авторами. Это связано с различной исходной структурой исследованных образцов. Большая часть экспериментальных данных характеризуется определенной неполнотой, так как не указывается исходное состояние материала или вид предварительной термической обработки.

В настоящей работе исследовано поведение модуля Юнга, подвергнутого электронно-лучевому переделу поликристаллического Nb с примесью (в wt%) Ta < 0.5 и O<sub>2</sub> < 0.1 в широком интервале температур. Основное внимание уделено изучению эффекта акустического расщепления резонансной частоты, обнаруженного в образцах с дефектной структурой.

## Образцы и экспериментальная методика

Образцы в виде стержней прямоугольного поперечного сечения 3 × 3 мм длиной около 20 мм были изготовлены из исходного массивного бруска с помощью электроискровой резки.

Модуль Юнга определялся резонансным методом при электростатическом возбуждении продольных упругих колебаний в образце [4] как  $E = 4\rho l^2 f^2 n^{-2} / (1 + \Delta l/l)$ , где  $\rho$  — плотность материала,  $l$  — длина образца,  $f$  — резонансная частота продольных колебаний образца,  $n$  — номер возбуждаемой гармоники (в нашем случае

$n = 1$ ),  $\Delta l$  — удлинение образца вследствие теплового расширения.

Плотность образцов при комнатной температуре определена методом гидростатического взвешивания. Прямые измерения показали, что  $\rho = 8570 \text{ kg/m}^3$ .

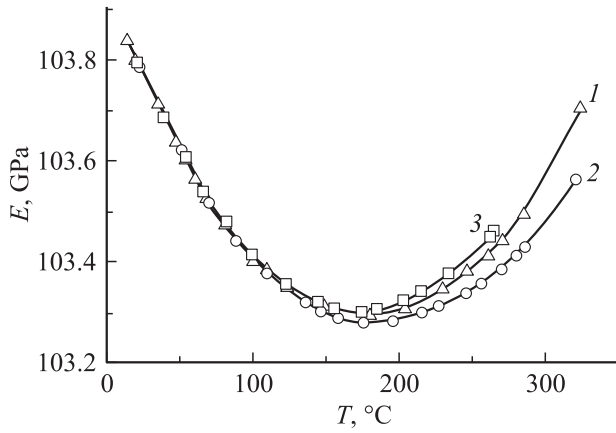
Эксперименты проводились в интервале температур  $T = 20\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Для улучшения теплообмена образец с печью помещались в камеру, наполненную чистым газообразным гелием при давлении 0.1 МПа. При температурах выше 300°С измерения проводились в вакууме  $1.33 \cdot 10^{-2}$  Па. Скорости нагрева и охлаждения образцов были около 2 degree/min. Каждая экспериментальная точка на зависимостях  $E(T)$  регистрировалась после выдержки для стабилизации температуры в камере. Данные о тепловом расширении Nb, взяты из [5].

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

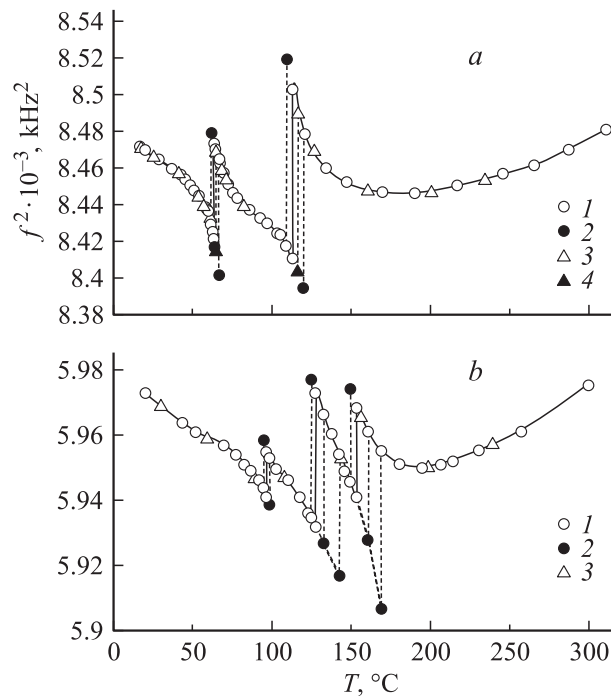
При  $T = 20^\circ\text{C}$  модуль  $E$  образцов, вырезанных из боковых частей исходного бруска, равен 103.4 GPa, а образцов, вырезанных из центральной части бруска, равен 103.8 GPa. Уменьшение  $E$  примерно на 0.4% связано, по видимому, с тем, что в приповерхностных слоях бруска образовались различные дефекты (нанопоры, скопления дислокаций, межзёренные границы и т. п.).

Учитывая большую чувствительность электростатического метода возбуждения механических резонансных колебаний к дефектной структуре, измерения  $E(T)$  проводились на образцах в исходном и отожженном состояниях.

При нагреве свежеприготовленных образцов от 20 до 300°С для некоторых из них при фиксированных температурах помимо основного резонанса наблюдался еще один, меньший по величине резонанс. В дальнейшем более слабо выраженный резонанс будем называть дополнительным. Дополнительные резонансы возникали на частотах  $f_2$  выше и ниже основной частоты



**Рис. 1.** Температурная зависимость модуля Юнга образцов Nb, вырезанных из центральной части исходного бруска. Цифры у кривых — номера образцов.



**Рис. 2.** Эффект АР на зависимостях  $f^2(T)$  для образцов Nb, вырезанных из приповерхностных слоев исходного бруска. *a* — образец 4, *b* — образец 5; 1, 2 — нагрев; 3, 4 — охлаждение.

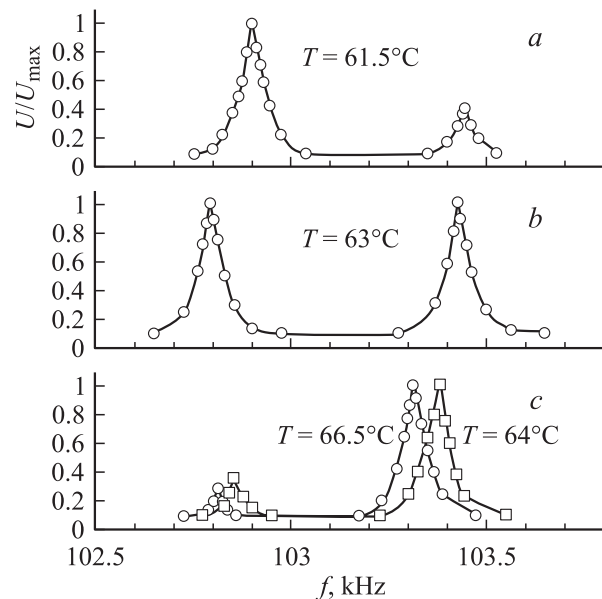
колебаний  $f_1$ . Такое раздвоение резонансной частоты, приводящее к неоднозначности в определении  $E$  и получившее название акустического расщепления (АР), на зависимостях  $f(T)$  охватывает интервал от 60 до 180 °C. При более высоких температурах эффект АР не наблюдался. Поэтому в указанном интервале температур было детально исследовано поведение модуля  $E$  образцов, вырезанных из различных частей исходного бруска.

В образцах, вырезанных из центральной части бруска, АР не наблюдалось. На рис. 1 приведена зависимость  $E(T)$  для этих образцов. Видно, что зависимости

$E(T)$  для образцов 1–3 имеют аномальный характер и мало отличаются друг от друга, причем минимуму  $E(T)$  соответствует 180 °C. Прямой и обратный ход на кривых  $E(T)$  при нагреве и охлаждении образцов совпадают.

В образцах 4 и 5, вырезанных из противоположных боковых частей исходного бруска, на зависимостях  $f(T)$  при относительно небольших фиксированных температурах наблюдались АР и аномальное поведение  $f_1$  в виде последовательных скачков, характерных для структурных фазовых переходов I рода. Скачок — это тот момент в зоне расщепления резонансной частоты, когда при некоторой фиксированной температуре оба резонанса равны по амплитуде. Результаты измерений температурных зависимостей резонансной частоты в координатах  $f^2(T)$  приведены на рис. 2. Значения  $f_1$  показаны светлыми значками, значения  $f_2$  — темными значками, соединенными с соответствующими значениями  $f_1$  вертикальными штриховыми линиями. В образце 4 скачки  $f_1$  обнаружены при 63 и 113 °C (рис. 2, *a*), а в образце 5 — при 97, 128 и 154 °C (рис. 2, *b*).

На рис. 3 в качестве примера приведены амплитудно-частотные характеристики (АЧХ), измеренные на образце 4 в зоне АР: до скачка  $f_1$  при 61.5 °C (*a*), в момент скачка при 63 °C (*b*), а также после скачка при 64 и 66.5 °C (*c*). Видно, что при скачке максимумы одинаковы по амплитуде, а вблизи скачка (рис. 3, *a, c*) дополнительные максимумы значительно меньше основных. Амплитуда дополнительного максимума в зоне АР до скачка  $f_1$  с повышением температуры растет, а



**Рис. 3.** Амплитудно-частотные характеристики, измеренные при нагреве образца 4, при четырех фиксированных температурах.  $U$  — амплитуда выходного напряжения,  $U_{\max}$  — амплитуда выходного напряжения в момент резонанса; *a* — до скачка основной резонансной частоты при 61.5 °C, *b* — в момент скачка при 63 °C, *c* — после скачка при 64 и 66.5 °C.

после скачки — быстро убывает и при температуре, превышающей на 5–15 градусов температуру скачка, дополнительный резонанс исчезает. Аналогичные АЧХ характерные и для других температур, при которых наблюдалось раздвоение резонансной частоты образцов. Следует отметить, что наблюдаемые максимумы АЧХ весьма стабильны и несколько дней выдержки образцов при комнатной температуре не приводило к их исчезновению и изменению по амплитуде. Они воспроизводились как при охлаждении, так и при повторном нагреве образцов и не смещались по шкале температур.

Наблюдаемое экспериментально расщепление АЧХ соответствует классической реакции резонатора, имеющего несколько внутренних степеней свободы [6]. Согласно теории колебаний, АЧХ имеют два максимума в случае вынужденных колебаний системы с двумя степенями свободы. В [7] показана возможность распространения в изотропной упругой среде двух различных типов продольных волн с разными скоростями. Механические и тепловые параметры таких волн связаны между собой, что может служить основой проявления эффекта АР. Однако последовательной теории, описывающей АР в твердых телах, в настоящее время нет.

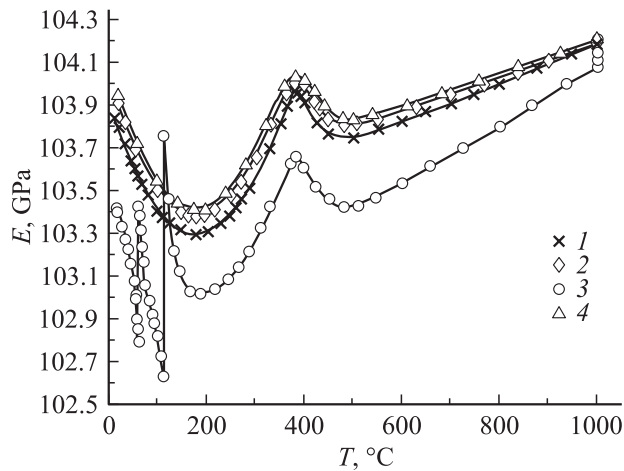
Экспериментально расщепление резонансной частоты образцов и осцилляции скорости и затухания ультразвуковых волн наблюдались неоднократно при измерениях температурной зависимости модулей упругости и внутреннего трения различных материалов резонансным методом. В [8,9] отмечается, что первое сообщение о раздвоении резонансной частоты датируется 1976 г. [10]. В этой работе вблизи температуры фазового перехода в  $\text{CsN}_3$  одновременно измерялись две скорости распространения упругих волн, соответствующие двум модификациям вещества. Однако в более ранних работах [11–14] были обнаружены дисперсии механического резонанса и расщепление резонансной частоты продольных и крутильных колебаний в поликристаллических металлах, сплавах, кварце и некоторых монокристаллах при различных температурах. В дальнейшем термостимулированное АР упругой волны регистрировалось в титанате бария [15] и большой группе ионных метастабильных молекулярных кристаллов [16] и связывалось с сосуществованием различных твердотельных фаз в образцах. Авторы [14,17] наблюдали АР в процессе нагружения (деформирования) монокристаллической меди и кремнистой бронзы. В [17] это явление объясняли наличием в исследованных образцах частиц второй фазы. При отжиге сверхмелкозернистой меди, полученной методом интенсивной пластической деформации, был обнаружен эффект памяти модуля Юнга [18]. После каждого отжига при новой температуре отжига материал менял свое структурное состояние. При охлаждении образца после отжига при фиксированных температурах одновременно регистрировались две или три резонансные частоты. Причиной появления нескольких резонансов является, как считают авторы, одновременное сосуществование

новой и предыдущих фаз. В высокотемпературных сверхпроводниках АР наблюдалось многими авторами и было проанализировано в [8]. Оно связывалось с нестабильностью и перестройками структуры решетки вблизи температуры сверхпроводящего перехода, с образованием длиннопериодических солитонных структур, с волновым характером распространения ультразвуковых волн и т.д.

Из рассмотренных работ [8–18] следует, что эффект АР в различных материалах является достаточно сложным для детального описания. Реальные механизмы, приводящие к расщеплению АЧХ, изучены пока недостаточно. В частности, не ясна еще роль и влияние дефектов на расщепление резонансной частоты образцов.

Известно [18,19], что модули упругости металлов весьма чувствительны к дефектной структуре и существенно изменяются в ходе различных термических обработок. Наличие дефектов, как известно [20], может привести к возникновению „островков“ новой фазы вблизи дефекта. По-видимому, наличие дефектов в образцах Nb, вырезанных из приповерхностных слоев массивного бруска, приводит к тому, что при тепловом воздействии на образец большие внутренние напряжения релаксируют за счет перемещения и образования новых дефектов, что сопровождается сложной перестройкой структуры с образованием различных модификаций.

Естественно полагать, что эффект своеобразного АР на зависимостях  $f^2(T)$ , приведенных на рис. 2, обусловлен фактом сосуществования различных структурах микрообластей в образцах Nb. Скорости распространения упругих волн в этих областях разные. Поэтому наблюдаемые явления можно объяснить тем, что в дефектных образцах в зоне „размытых“ структурных переходов появляются вынужденные колебания с дополнительными „внутренними“ степенями свободы. Интересно отметить, что значения  $f_2$  ложатся на продолжение кривых  $f^2(T)$ , измеренных до и после скачка, соответствующих новому и предыдущему структурному состояниям. Получаются своего рода „хвосты“ резонансных частот, которые связаны с существованием зародышей новой фазы в старой и остатков старой фазы в новой. Эти перестройки структуры осуществляются в довольно узком (единицы градусов) температурном интервале по обе стороны от температуры скачка. В [21] также отмечалось, что задолго до температуры фазового перехода в различных материалах имеются области со структурой, близкой к структуре соседней фазы. Возможность сосуществования смеси флуктуационных структурных областей кристалла вблизи температуры скачка объяснялось в [22] „термодинамической неопределенностью“ для зависимостей свободной энергии от температуры. При каждой температуре скачка  $f_1$  материал меняет свое структурное состояние. В этом случае протекает обратимая структурная релаксация, так как скачки воспроизводятся как при охлаждении, так и при повторном нагреве образца. Появление каждой новой фазы вызывает напряжения, которые, как видно из рис. 2,



**Рис. 4.** Зависимость модуля Юнга от температуры для образцов (1, 2) и (3, 4). 1, 3 — нагрев; 2, 4 — охлаждение после отжига.

увеличивают резонансную частоту, а следовательно, скорость распространения упругой волны и модуль Юнга.

Отжиг образца 4 при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 2 h и последующее равномерное охлаждение приводят к уменьшению высоты скачков и смещению их в область более высоких температур. После отжига происходит частичное снятие напряженного состояния. При этом модуль  $E$  при комнатной температуре слегка увеличивается.

В следующих опытах образцы 1 и 4 нагревались до  $1000^{\circ}\text{C}$ , затем осуществлялся их отжиг в течение 2 h и охлаждение до комнатной температуры. Результаты такой термообработки представлены на рис. 4. Видно, что кривые  $E(T)$  для исследованных образцов обнаруживают заметное количественное различие между собой. Образец 1 после изотермического отжига при  $1000^{\circ}\text{C}$  демонстрирует при охлаждении зависимость  $E(T)$ , похожую на кривую нагревания, и незначительный температурный гистерезис модуля. В процессе отжига образца 4 при  $1000^{\circ}\text{C}$  происходит увеличение  $E$  со временем выдержки. Отжиг приводит к полному исчезновению скачков основной резонансной частоты при охлаждении образца 4. При этом АР не наблюдалось. Кривая охлаждения проходит выше кривой нагревания и почти совпадает с  $E(T)$  для образца 1. Нет сомнений в том, что особенности в поведении  $E(T)$  при нагреве свежеприготовленного образца 4 связаны с дефектностью структуры.

Известно [23], что отжиг способствует совершенствованию структуры дефектного образца и приводит к изменению скоростей распространения упругих звуковых волн и увеличению модулей упругости до уровня, соответствующего состоянию образца без дефектов. Явления отжига с явно выраженным необратимым увеличением  $E$  наглядно показывают, что в образце 4 происходят существенные структурные изменения. Изменение структурного состояния в результате такой термообработки не сопровождается сколько-нибудь за-

метным изменением плотности образца при комнатной температуре. В [11] также показано, что дополнительные резонансы, наблюдаемые в поликристаллических металлах, устраняются после высокотемпературного отжига. Это подтверждает наши предположения, что причиной появления стимулированного температурой АР являются нестабильность и сложная перестройка дефектной структуры образцов Nb с образованием и сосуществованием различных модификаций. Отметим, однако, что природа АР в поликристаллическом Nb в настоящее время не вполне ясна ввиду сложности задачи о колебательных состояниях дефектных кристаллов и требует дальнейшего экспериментального и теоретического исследования и осмысления.

Из рис. 1 и 4 видно, что модуль  $E$  уменьшается только в области  $20\text{--}180^{\circ}\text{C}$ , а затем значение модуля не только не уменьшается, как у большинства кристаллов, но даже несколько возрастает. При  $380^{\circ}\text{C}$  на зависимостях  $E(T)$  наблюдается обширный максимум, природа которого неясна. В целом зависимость  $E(T)$  довольно слабая: модуль  $E$  в интервале  $20\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  изменяется менее чем на 1.5%.

Очень малое изменение  $E$  наблюдалось и другими авторами вплоть до  $1200^{\circ}\text{C}$  и только выше этой температуры значения  $E$  начинают медленно понижаться. В [1] приведены зависимости  $E(T)$  для Nb по данным разных авторов. Почти все  $E(T)$  отличаются друг от друга, так как были получены большей частью на образцах с различной структурой и неконтролируемым составом.

Сложный характер изменения сил связи не позволил к настоящему времени разработать единый механизм, дающий возможность описывать влияние температуры на упругие свойства Nb. О природе своеобразного изменения модулей упругости Nb с повышением температуры имеется несколько точек зрения. В [1] высказано предположение, что причиной необычного поведения модулей Юнга и сдвига Nb при нагреве является особое строение электронных оболочек этого металла. Подобное поведение Nb может быть обусловлено наличием в нем примесей (главным образом кислорода), которые при высоких температурах входят в твердый раствор и усиливают межатомные связи. Влияние чужеродных атомов можно свести к основным двум причинам: к зависимости межатомного взаимодействия от концентрации свободных электронов (электронный фактор) и к влиянию статических искажений и изменению параметра решетки, что обусловлено различием радиусов атомов примесного элемента и растворителя (размерный фактор). В [2] характер изменения  $E$  при нагреве Nb объясняется значительной анизотропией свойств его кристаллитов. Исследования связи между упругими свойствами, анизотропией и текстурой в настоящее время еще не получили должного развития. Различия же в модулях упругости изотропного и текстурированного поликристаллов могут достигать десятков процентов [19].

## Заключение

Проведенные исследования наглядно показали, что эффект АР в поликристаллическом Nb существует в ограниченном интервале температур для продольной ультразвуковой волны и зависит от содержания дефектов, термической предыстории образцов, воспроизводится в этом интервале температур и исчезает после отжига при 1000°C.

Показано, что с помощью измерения модуля Юнга дефектных образцов могут быть зарегистрированы следы новых и предыдущих субструктур, разрушенных тепловым воздействием. Возможность одновременного измерения амплитуд двух резонансных частот, соответствующих двум различным структурным состояниям, дает возможность судить о количественном соотношении этих состояний вблизи перехода. Детальное изучение АР упругой волны может привести к новой методике исследования кинетики структурных фазовых переходов в материалах, так как дает возможность следить за изменением соотношения фаз при изменении температуры с высокой точностью.

Полученные экспериментальные данные по упругим свойствам Nb в широком интервале температур и указанные особенности распространения ультразвука в дефектных образцах могут использоваться в инженерных расчетах деталей машин и сооружений, в уравнениях механики твердого тела и в аналитическом аппарате физической теории деформации и разрушения, базирующейся на современных представлениях о структурных несовершенствах кристаллического строения в материалах.

Автор признателен В.И. Копылову за предоставленный материал и выражает благодарность Б.И. Смирнову, С.П. Никанорову за обсуждение и ценные советы при написании работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-01-00482).

## Список литературы

- [1] *Капиталян Ю.А.* Характеристики упругости материалов при высоких температурах. Киев: Наукова думка, 1970. 112 с.
- [2] *Armstrong P.E., Dickinson J.M., Brown M.L.* // Trans. Metall. Soc. AIME. 1966. Vol. 236. N 8. P. 1404–1408.
- [3] *Talmor Y., Walker E., Steinemann S.* // Sol. St. Commun. 1977. Vol. 23. N 9. P. 649–651.
- [4] *Буренков Ю.А., Никаноров С.П., Степанов А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 3. С. 525–528.
- [5] *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
- [6] *Крауфорд Ф.С.* Волны. Пер. с англ. М.: Наука, 1974. 528 с.
- [7] *Rudgers A.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1990. Vol. 88. N 2. P. 1078–1094.
- [8] *Беломестных В.Н.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т. 6. № 6. С. 1219–1232.
- [9] *Беломестных В.Н.* Физико-химическая акустика кристаллов. Томск: ТРОЦ, 1998. 183 с.
- [10] *Беломестных В.Н., Ботаки А.А.* // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 1. С. 313–315.
- [11] *Fitzgerald E.* // Phys. Rev. 1958. Vol. 112. N 4. P. 1063–1075.
- [12] *Wasilewski R.J.* // Trans. Metall. Soc. AIME. 1965. Vol. 233. N 9. P. 1691–1693.
- [13] *Hochli U.T.* // Sol. St. Commun. 1970. Vol. 8. N 18. P. 1487–1490.
- [14] *Weiner D., van den Beukel A., Penning P.* // Acta Metall. 1975. Vol. 23. N 7. P. 783–792.
- [15] *Перро И.Т., Фрицберг В.Я.* // ФТТ. 1979. Т. 21. Вып. 10. С. 3176–3178.
- [16] *Беломестных В.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. Вып. 10. С. 526–529.
- [17] *Сапожников К.В., Кустов С.Б., Копаня П., Пилецки Ш.* // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 1. С. 83–90.
- [18] *Лебедев А.Б., Буренков Ю.А., Копылов В.И.* и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 6. С. 1775–1783.
- [19] *Головин С.А., Пушкар А., Левин Д.М.* Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов. М.: Металлургия, 1987. 190 с.
- [20] *Bartis F.J.* // Phys. Lett. 1975. Vol. 55A. N 5. P. 311–312.
- [21] *Семенченко В.К.* // ЖФХ. 1974. Т. 48. № 2. С. 450–452.
- [22] *Ubbelohde A.R.* // Colloq. Int. CNRS. 1972. N 205. P. 393–401.
- [23] *Хоникомб Р.* Пластическая деформация металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 408 с.