

УДК 538.22

PACS numbers: 64.80.Gd, 75.20.En, 75.30.Pd, 75.80.+q, 81.40.Ef, 81.40.Lm, 81.40.Pq, 81.40.Rs, 81.60.Bn

А. В. Бродовой, Г. А. Зыков, В. П. Кладько,
В. Г. Колесниченко, Д. В. Лоцко, А. Г. Попов,
А. П. Рачек, С. М. Солонин, В. В. Скороход

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
Украина, 03680 Киев-142, ул. Кржижановского, 3

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ, ТЕКСТУРА И РАЗРУШЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МОЛИБДЕНА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЕМ

Показано, что после деформации сжатием монокристаллов молибдена наблюдается резкое увеличение магнитной восприимчивости, сильно зависящее от состояния поверхности перед деформированием. На физические свойства поверхностного слоя оказывают существенное влияние условия контактного трения на границе металл—инструмент. Химическое удаление этого слоя приводит к исчезновению магнитного эффекта.

Показано, що після деформації стисненням монокристалів молибдену спостерігається різке збільшення магнітної сприйнятливості, яке суттєво залежить від стану поверхні перед деформуванням. На фізичні властивості поверхневого шару суттєво впливають умови контактного тертя на межі метал—інструмент. Хімічне видалення цього шару призводить до зникнення магнітного ефекту.

In this work, it is shown that after the deformation by the compression of molybdenum single crystals a sharp increase of magnetic susceptibility strongly dependent on the condition of the surface before deformation is observed. Conditions of the contact friction in the metal—tool boundary exercise a significant influence on physical properties of the surface layer. The chemical deleting of this layer results in vanishing magnetic effect.

Ключевые слова: деформация, магнитная восприимчивость, монокристалл, поверхность, текстура.

1. Введение

В работах [1—3] установлено, что после пластической деформации кристаллов молибдена, цинка и других наблюдается резкое увеличение магнитной восприимчивости (МВ) и возникает ее зависимость от напряженности магнитного поля, так называемый магнитодеформационный эффект (МДЭ). Было показано, что МДЭ наблюдается только в случае деформации шлифованных кристаллов и отсутствует при деформации полированных образцов. В [1, 2] сделано предположение о том,

что главной причиной возникновения МДЭ являются микротрещины, возникающие в приповерхностных областях шлифованных кристаллов при их деформации. Цель настоящей работы — дальнейшее исследование взаимосвязи МДЭ с текстурообразованием при деформации, состоянии поверхности до и после деформации, появлением микротрещин и их параметрами.

2. Образцы и методы их исследования

Монокристаллы молибдена были получены

электронно-лучевой зонной плавкой. Для снятия поверхностных повреждений, возникших при электроискровой резке, молибденовые образцы полировались до зеркального блеска электрохимическим методом в растворе пропилового спирта с добавкой серной кислоты. Толщина снятого слоя составляла 0,1–0,2 мм. Образцы имели размеры 2,5×2,5×5 мм и чистоту 99,8% вес.

Часть полированных монокристаллов подвергалась шлифовке абразивным порошком корунда размером 10–100 мкм, причем шлифовались все грани образцов до получения матовой поверхности.

Деформация полированных и шлифованных кристаллов осуществлялась свободной осадкой между стальными закаленными бойками вдоль короткой оси образца при комнатной температуре. Направление деформации монокристаллов Мо совпадало с осью $\langle 110 \rangle$. Степень деформации рассчитывалась по отношению толщин до и после деформации и составляла ~80%. Образцы при деформировании не разрушались вследствие малой исходной толщины и большой величины торцевого трения, что увеличивает гидростатическую компоненту деформации. На всех этапах обработки обращалось особое внимание на то, чтобы поверхность образцов не загрязнялась какими-либо примесями.

МВ измерялась по методу Фарадея на электронных весах с автокомпенсацией по методике, описанной в [4]. Исследования проводились в диапазоне температур 77–300 К и магнитных полей 0,3–4 кЭ. Использование высокостабильных источников питания установки и электромагнита позволило измерять МВ с точностью $\sim 10^{-3}$ см³/г на образцах массой ~400 мг. На каждом образце производилось 5–6 измерений. Точность измерений на нижнем пределе (включая 300 Э) была не хуже 5%.

Исследования искажений кристаллографической решетки молибдена проводили в молибденовом K_α -излучении на рентгеновском дифрактометре ДРОН-ЭМ с приставкой ГМ-14, работающей «на отражение».

Интегральная отражательная способность

(ИОС) R , квазизапрещенных рентгеновских отражений (КЗО), а также спектры в условиях полного внешнего отражения измерялись на двухкристальном спектрометре по схеме $(n, -m)$ с использованием CuK_α -излучения для отражений 100 и 300. Размер облучаемой области составлял 50×100 мкм. Влияние многоволновых пиков исключалось путем вращения исследуемого кристалла вокруг вектора дифракции.

3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 (см. также работы [1, 2]) представлены полевые зависимости магнитной восприимчивости при комнатной температуре монокристаллов Мо. Видно, что МВ полированных недеформированных монокристаллов Мо не зависит от напряженности магнитного поля и составляет для парамагнетика Мо $+0,65 \cdot 10^{-6}$ см³/г (кривая 1). После деформации полированного образца Мо на ~80% парамагнитная восприимчивость в области слабых полей возросла в 1,5 раза и совпала с исходными значениями в области более высоких полей (кривая 2).

У монокристаллов Мо с предварительно шлифованными гранями после деформации резко увеличился парамагнетизм, причем полевая зависимость приобрела ярко выражен-

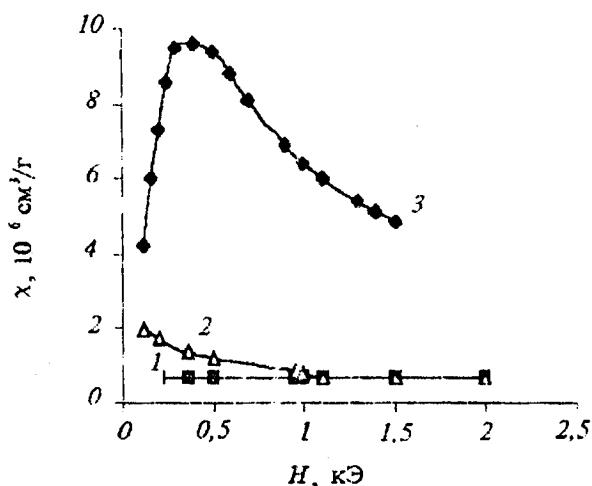


Рис. 1. Полевые зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов молибдена при комнатной температуре: 1 — недеформированный полированный образец; 2 — полированный образец, деформированный на ~80%; 3 — образец со шлифованной поверхностью, деформированный на ~80%

ный немонотонный характер. После деформации на ~80% максимальное значение МВ составило порядка $+9,62 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (кривая 3), т. е. парамагнетизм Мо после шлифовки и такой деформации увеличился почти в 15 раз. Такая зависимость $\chi(H)$ характерна для веществ, обладающих магнитным порядком. Отметим, что наши кривые являются безгистерезисными, т. е. значения, снятые при увеличении и уменьшении поля, совпадают.

Эти данные в работе [2] позволили сделать следующие выводы:

1) так как пластическая деформация монокристаллического Мо с полированной исходной поверхностью, с которой удалены все поверхностные дефекты, возникающие при подготовке образцов, несмотря на значительное увеличение количества дислокаций, практически не приводит к изменению магнитных свойств материала, то с большой степенью вероятности можно считать, что МДЭ не связан с изменениями кристаллической решетки металла и накоплением микродефектов в ней;

2) так как МВ шлифованных недеформированных образцов не отличается от значений для полированного недеформированного молибдена, то само «повреждение» поверхности шлифовкой в нашем случае не приводит к изменению магнитных свойств, а только активирует какие-то процессы, в результате которых при деформации происходит столь существенное изменение магнетизма.

Для выяснения механизма МДЭ были проведены рентгеноструктурные исследования физического уширения линий и текстуры монокристаллов молибдена после деформации. При этом полюсные фигуры были получены в полюсах $\{110\}$ в MoK_α -излучении, монохроматизированном графитовым монокристаллом, на рентгеновском аппарате ДРОН-3М с приставкой ГМ-14 «на отражение».

Установлено, что при деформации Мо на 80% возникает четкая ячеистая структура. Ячейки имеют размер около 1 мкм в плоскости приложения максимальных напряжений и толщиной около 0,1 мкм для Мо. Сами же ячейки являются монокристаллами. Следовательно, можно предположить, что основные

электронные изменения происходят на границах ячеек. И хотя границы имеют небольшую толщину (несколько атомных расстояний), однако суммарно занимают значительный объем из-за малых размеров ячеек. Границы ячеек и могут отвечать за изменения магнитного состояния.

Известно [5], что концентрация дислокаций в материале может увеличиваться только до какого-то критического значения, после которого начинаются процессы динамического возврата, т. е. достигается равновесие между процессами возникновения и коалесценции дислокаций. Оценки показывают, что при степенях деформации ~80% разница (как количественная, так и качественная) в дислокационной структуре (рис. 2) полированных и шлифованных образцов недостаточна для того, чтобы объяснить столь значительные изменения магнитной восприимчивости. Причина заключается, по-видимому, в том, что в рентгеновских методах информация получается от слоев глубиной порядка десятков микрометров, а изменения, вызывающие МДЭ, происходят в поверхностном слое порядка межатомного расстояния. Повысить информативность результатов за счет уменьшения глубины проникновения рентгеновских лучей удалось при съемке методом «скользящего пучка». Исследования характеристик тонкой кристаллической структуры поверхностных слоев материала

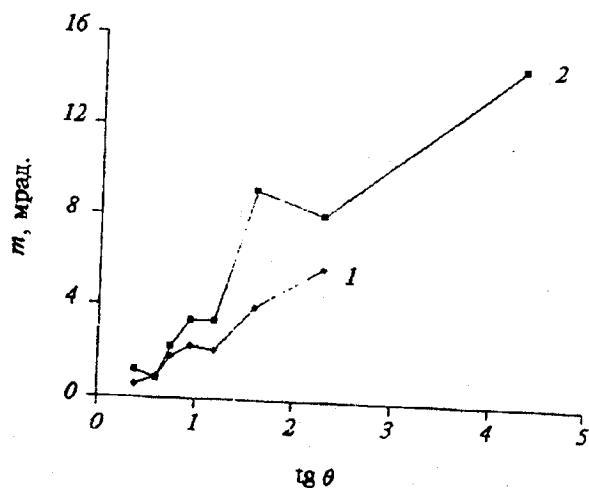


Рис. 2. Физическое уширение рентгеновских линий деформированных на 80% монокристаллов молибдена: 1 — полированный образец; 2 — образец со шлифованной поверхностью

ла были проведены с помощью анализа интегральной отражательной способности (ИОС) R_i в скользящей геометрии падения рентгеновских лучей и условиях полного внешнего отражения, характеризующегося малой глубиной проникновения. Экспериментально измеряли также кривые рентгеновской дифракции как функции отклонения от угла Брегга α и угла выхода в скользящей геометрии [6].

Глубина эффективного рассеивания изменялась от ≈ 40 до ≈ 400 Å (угол качания по α от -10° до 20°). Для случая эталона, т. е. материала недеформированного и нешлифованного, уширение кривых не зависит от глубины. Об этом свидетельствует поведение спектров, снятых при разных углах падения в зависимости от углов выхода. Для поверхностного слоя деформированных нешлифованных образцов наблюдается небольшое снижение интенсивности при практически той же величине физического уширения. Для образцов, деформированных после шлифовки, отмечаются снижение интенсивности и рост физического уширения рентгеновской линии U самой поверхности величина параметра решетки M_0 понижена по сравнению с эталонным образцом и по мере роста толщины исследуемого слоя параметр решетки увеличивается, приближаясь к значению, полученному обычным методом. Изменение параметра решетки M_0 , в виде предположения, можно связать с аномальной диффузией атомов Fe в поверхностные слои, активированной экстремальными условиями взаимного трения поверхностей пуансона и образца при высоком давлении.

На основании изложенного можно сделать вывод, что поверхность деформированных образцов рассеивает сильнее, чем объем. Однако, согласно [7], в поверхностном слое ориентация блоков мозаичной структуры почти в два раза меньше, чем в объеме. По нашему мнению, причиной повышенной рассеивающей способности поверхностного слоя может быть наличие вблизи поверхности существенной концентрации неоднородностей электронной плотности (микротрещины), возникающих в процессе нагружения металлов.

Известны экспериментальные доказательства

ва присутствия трещин даже в полированном деформированном материале. В работах [8—12] при изучении рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и измерения уменьшения плотности с помощью гидростатического взвешивания в поликристаллических металлах (Al, Zn, Ni, Ag, Cu) и монокристаллах NaCl, LiF, KCl обнаружено, что деформирование приводит к появлению большого числа мельчайших (зародышевых) микротрещин размерами ~ 0.1 мкм и предельными концентрациями $\sim 10^{12}$ см $^{-3}$. В частности, в [12] на цинке наблюдался дефект плотности $\sim 2 \cdot 10^{-4}$, который нельзя объяснить разуплотнением от дислокаций или неравновесных вакансий, так как они могут давать величину на два порядка меньше наблюдаемого эффекта. Проведенные нами измерения изменения плотности с помощью гидростатического взвешивания дали уменьшение плотности около 0,1% в шлифованном образце по сравнению с полированным. Следовательно, абразивная шлифовка способствует созданию на зеркальной поверхности монокристалла зародышевых дефектов и их развитию при меньших напряжениях, что при последующей деформации приводит к появлению микротрещин с их высокой концентрацией в приповерхностных слоях. При деформации же полированных образцов, по-видимому, таких микротрещин в нашем случае возникает гораздо меньше (по крайней мере на два порядка). Образовавшиеся микротрещины обладают высокой стабильностью, поскольку они изолированы от взаимодействия с внешней средой [13]. Если рассматривать искажения кристаллической решетки в области микротрещин, то очевидно, что максимальные искажения и наибольшая плотность дислокаций соответствуют устьям трещин и прилегающим к ним слоям. Можно считать, что эти участки имеют также существенную другую электронную структуру. По-видимому, достаточно высокая концентрация таких областей, образующихся при микрорастрескивании, может изменить магнитные свойства материала. К тому же замечено, что при травлении с поверхности слоя ~ 1 мкм, восстанавливается изначальное значение плотности и исчезает описанный

выше магнитодеформационный эффект.

На значительную неоднородность электронной плотности на поверхности указывают также измерения контактной разности потенциалов между стандартным электродом и поверхностью. Для этого электрод из золотой проволоки диаметром 0,3 мм укреплялся на вибрирующей пластинке, благодаря чему расстояние между ним и поверхностью образца периодически изменялось. Контактная разность потенциалов определялась по величине компенсирующего постоянного напряжения. Было установлено, что относительное изменение контактного потенциала по отношению к стандартному электроду в различных точках поверхности образца изменялась от 0,01 до 0,3 В для степени деформации ~80%, что, по-видимому, отражает уровень микронесплошности поверхности деформированного Мо.

Можно также предположить, что одной из возможных гипотез объяснения наблюдаемого изменения МВ является предположение, что ферромагнитные примеси, содержащиеся в кристаллах в парамагнитном состоянии, при деформации могут выделяться в самостоятельную ферромагнитную фазу.

Для проверки этого предположения проводился локальный микроанализ образцов с использованием двухканального лазерного масс-спектрометра, позволяющего определить элементный состав и газосодержание с точностью до 10⁻⁴% вес.

Микровключения других фаз размером 50×50×1 мкм были обнаружены в кристаллах со шлифованной поверхностью и деформированных на 80%. Состав микровключений существенно отличается от состава матрицы основного вещества и содержит одним из компонентов железо. Концентрация железа на поверхности образца при измерениях в нескольких точках различается по величине и практически отсутствует на глубине ~1 мкм.

Концентрацию (n) атомов ферромагнитной примеси можно определить из соотношения

$$n = \frac{\Delta\chi_{\text{пара}} H}{\mu_{\text{эф}}}$$

где $\Delta\chi_{\text{пара}}$ — величина возникшего парамагнетиз-

ма; H — напряженность магнитного поля, при которой χ практически не зависит от H . Прямая пропорциональность к нашим измерениям $\Delta\chi \sim 6 \cdot 10^{-6}$ см³/г, $H = 1600$ Э. Если ферромагнитной примесью является железо, то $\mu_{\text{эф}} = 2,2\mu_B$. В этом случае количество атомов железа в образце, необходимых для объяснения наблюдаемого парамагнетизма, должно составлять $\sim 10^{19}$. Сравнение этого значения концентрации атомов железа с фактическим содержанием атомов Fe ($\sim 10^{17}$), а также отсутствие гистерезисных явлений и независимость МВ от температуры делают маловероятной возможность объяснения наблюдаемого эффекта ферромагнитными примесями.

4. Выводы

Таким образом, показано определяющее влияние состояния поверхности металлических монокристаллов перед деформацией на проявление МДЭ. Установлено, что необходимой предпосылкой этого эффекта является создание на поверхности металла перед деформацией зародышевых дефектов, являющихся концентраторами напряжений, возможно инициирующих микрорастрескивание в приповерхностных слоях. При деформации в образцах Мо могут возникать множественные трещины, зарождающиеся на границах двух фрагментов с одинаковой ориентировкой, но сильно повернутых один относительно другого. Предложена концепция взаимосвязи необычных магнитных свойств Мо с изменениями дислокационной структуры в областях устьев образующихся приповерхностных микротрещин.

1. А. В. Бродовой, В. Г. Колесниченко и др. // Докл. НАН Украины. — 1997. — 4. — С. 119.
2. А. В. Бродовой, В. Г. Колесниченко, С. М. Солонин, В. В. Скороход // Металлофиз. новейшие технол. — 1997. — 19, № 11. — С. 13.
3. А. И. Дерягин, В. А. Павлов, К. Б. Власов, С. П. Грубова // ФММ. — 1971. — 32, № 6. — С. 1231.
4. G. V. Lashcarev, D. F. Migley, A. D. Shevchenko, K. D. Tovstyuk // Phys. Status Solidi B. — 1974. — 63. — P. 663.
5. Я. Д. Вишняков. Современные методы исследования

- деформированных кристаллов. — Москва: Металлургия, 1975.
6. В. П. Кладько, Т. Г. Крыштаб // УФЖ. — 1989. — 34, № 10. — С. 1574.
7. В. И. Бетехтин, А. И. Слуцкер // ФТТ. — 1962. — 4. — С. 132; 1966. — 8. — С. 767.
8. В. Н. Савельев. Зародышевые микротрещины, возникающие при нагружении металлов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / АН СССР. ФТИ. — Ленинград, 1976.
9. В. И. Бетехтин, В. Н. Савельев, А. И. Слуцкер // ФММ. — 1974. — 37. — С. 211.
10. В. И. Бетехтин, Ф. Шмидт. Микроразрушение кристаллических материалов, находящихся в пластичном состоянии // Проблемы физики твердого тела и материаловедения. — Москва: Наука, 1976.
11. В. И. Бетехтин, В. И. Владимиров. Кинетика микроразрушения кристаллических тел // Проблемы прочности и пластичности твердых тел. — Москва: Наука, 1979.
12. А. Г. Кадомцев, Н. Ф. Захаров, А. И. Петров и др. // ФММ. — 1975 — 40, № 6. — С. 828.
13. В. А. Стрельцов. Дефекты и их взаимодействие в твердых телах при больших деформациях: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / АН УССР. ДФТИ. Донецк, 1988. — 32 с.

Получено 29.09.1998