

Влияние магниторешеточных превращений на низкотемпературную пластичность и разрушение монокристаллов хрома

В.И. Соколенко, В.М. Горбатенко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: vsokol@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 23 марта 2018 г., опубликована онлайн 26 июля 2018 г.

Анализ литературных данных свидетельствует о взаимосвязи решеточной и магнитной подсистем хрома, что предопределило проведение исследований изменений низкотемпературной пластичности и разрушения хрома в результате магниторешеточных превращений при термоциклировании в режиме $373 \leftrightarrow 77$ К. Для исходных микролегированных Eu монокристаллов Cr (содержание примесей $C_i \approx 10^{-3}$ мас.%) с ориентациями [110] и [112] вдоль оси сжатия наблюдался монотонный рост предела текучести в интервале температур от комнатной до $T = T_x \approx 170$ К (T_x — температура вязко-хрупкого перехода). При понижении температуры в интервале $T_x - 4,2$ К образцы разрушались хрупко, с уменьшением напряжения разрушения, что обусловлено ростом локальных напряжений, связанных с концентраторами. В результате термоциклирования, сопровождаемого многократными фазовыми превращениями из парамагнитного в антиферромагнитные AF_1 и AF_2 состояния и обратно, наблюдалось снижение T_x хрома на ≈ 20 К. Эффект связывается с протеканием релаксационных процессов вблизи концентраторов напряжений вследствие перемещения стенок доменных структур и циклических стрикционных деформаций, компенсирующих изменение объема, вызванное перегревами и переохлаждениями образца из-за быстрого изменения температуры.

Ключевые слова: монокристаллы хрома, термоциклирование, магниторешеточные превращения, низкотемпературные механические свойства.

Введение

Хром и сплавы на его основе обладают уникальным комплексом свойств: высокими значениями модуля упругости, стойкостью к окислению, низким сечением захвата нейтронов, наличием магнитных фазовых превращений в области низких и умеренно низких температур и др.

Для Cr, как и для других металлов VI-б группы (Mo, W), характерна низкотемпературная хрупкость, которая проявляется в резком уменьшении характеристик пластичности в сравнительно узком интервале температур и сопровождается изменением характера разрушения от вязкого до хрупкого (или квазихрупкого) [1]. Индикатором перехода материала в хрупкое состояние служит хрупкое разрушение сколом при напряжениях ниже экстраполируемого хода температурной зависимости предела текучести. В ряду переходных ОЦК металлов хром характеризуется наибольшей склонностью к хрупкому разрушению. Различия пластичности

этих металлов связываются с величиной отношения модуля объемного сжатия K к модулю сдвига G [2]. Минимальные значения коэффициента Пуассона и отношения K/G для системы скольжения (110)(111), свойственные хрому, свидетельствуют о том, что при заданном напряженном состоянии большая доля упругой энергии запасается в результате объемного расширения и не может быть снижена в процессе сдвиговой деформации. В результате в одинаковых условиях нагружения затупление трещин в хроме затруднено по сравнению с другими переходными металлами. Хрупкое разрушение тугоплавкого металла с ОЦК решеткой инициируется зарождением микротрещины в плоскости скола {100} при скоплении дислокаций $a/2\langle 111 \rangle$ в месте пересечения двух плоскостей скольжения. С позиции представлений теории металлических связей это является следствием разрыва «хрупких» ковалентных σ -связей, образованных перекрытием p^6 -оболочек и направленных перпендикулярно плоскости скола {100} вдоль ребер куба [3].

В работе [4] предложена теория хрупкого разрушения металла с учетом действующих перед дислокационным скоплением процессов раскрытия зародышевой трещины и релаксации напряжений за счет пластической деформации. В рамках этой теории увеличение температуры вязко-хрупкого перехода T_x происходит при росте суммарного сопротивления движению дислокаций, соответствующего $T = 0$ К. Факторами увеличения этой характеристики и, соответственно, T_x являются, в частности, примеси внедрения и концентраторы напряжений, связанные с отдельными элементами дефектной структуры.

Зависимость низкотемпературной пластичности хрома от содержания примесей внедрения

Известно, что атомы внедрения в α -твердых растворах в ОЦК решетке занимают октаэдрические (B, C, N, O) и тетраэдрические (H, D) позиции и приводят к эффективному увеличению межатомных расстояний. Атомы внедрения обуславливают усиление как ковалентных связей вдоль $\langle 100 \rangle$ и металлических связей вдоль $\langle 111 \rangle$, так и образование новых металлических связей вдоль $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ (позиция в октапоре) и $\langle 210 \rangle$ (позиция в тетрапоре) [3]. Понятно, что усиление жесткости решетки будет проявляться в росте напряжения Пайерлса–Набарро.

Монокристаллический Cr с содержанием примесей $C_i \sim (3-5) \cdot 10^{-3}$ мас.% становится хрупким при $T < 195$ К [5,6]. При содержании азота и кислорода $< 10^{-3}$ мас.% и углерода $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ мас.% пластичность монокристаллов сохраняется до 140–160 К [7]. Для монокристаллов высокой чистоты ($C_N, C_C, C_O < 10^{-3}$ мас.%, $C_H = 10^{-4}$ мас.%) при испытаниях на трехточечный изгиб образцы ориентации $\langle 110 \rangle$ выдерживали изгиб на 75–90° при $T = 77$ К; для ориентации $\langle 100 \rangle$ хрупкое разрушение происходило при $T = 50$ К [8].

По данным работы [9], охрупчивание Cr с концентрацией примесей внедрения в пределах $8 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ мас.% существенно зависит от их расположения. Основной вклад в охрупчивание при $T < 0,25T_m$ (T_m — температура плавления) вносят примеси, образующие сегрегации и прослойки на границах зерен. Если содержание примесей составляет 0,005–0,01 мас.%, то важным фактором охрупчивания хрома является образование атмосфер на дислокациях, причем этот эффект сильнее проявляется для предварительно деформированных образцов. Для монокристаллов с $C_i = 0,01-0,015$ мас.% температура вязко-хрупкого перехода составляет 200–220 К. Примесному охрупчиванию наиболее сильно подвержены образцы с ориентировкой $\langle 001 \rangle$ и в меньшей мере — с ориентировками $\langle 123 \rangle$, $\langle 133 \rangle$, $\langle 305 \rangle$, $\langle 417 \rangle$ и т.д. В [9] отмечено, что образование в процессе старения дисперсных оксидов, карбидов и нитридов оказывает негативное влияние на пластичность, причем наиболее

опасными являются когерентные выделения нитрида хрома.

Осаждение азота на дислокациях, границах зерен, субграницах в хrome при охлаждении от высоких температур (1520 К) до комнатной — следствие уменьшения растворимости этой примеси с $1,5 \cdot 10^{-3}$ ат.% до $\sim 10^{-7}$ ат.% [10]. Гомогенное осаждение азота при закалке от 1470 К приводит к образованию упорядоченно расположенных его скоплений в октаэдрических позициях в плоскостях куба $\{100\}$ в виде тонких (до 1 мкм) дисков, сохраняющих когерентность с матрицей хрома при значениях толщины до 10 слоев [11]. Подобные дефекты являются промежуточными для образования стабильных нитридов CrN_2 и CrN . Вследствие сильных ($\cong 0,77 \text{ \AA}$) смещений атомов хрома из исходных позиций на границах таких выделений возникают внутренние напряжения, способствующие разрушению сколом по границам спайности [11]. Предвыделения толщиной 10 атомных слоев и диаметром $\approx 1000 \text{ \AA}$ в сплаве Cr–La–Ta–N приводят к возникновению локальных напряжений, достигающих 400 МПа [12]. С сегрегациями азота и углерода по плоскостям $\{100\}$ связано преимущественно транскристаллитное хрупкое разрушение хрома при $T < 0,2T_m$. Оптимальное легирование хрома химически активными элементами, в частности РЗМ, дает возможность связывать примеси внедрения и снижать их негативное влияние на структуру и свойства хрома [13].

Изменение свойств хрома, связанных со структурой и упругой динамикой решетки, можно реализовать при воздействии на магнитную подсистему, что обусловлено сильной связью и взаимным влиянием магнитной и решеточной подсистем, в частности, наличием длиннопериодных спиновых структур [14,15]. Рассмотрим данные, свидетельствующие в пользу возможности эффективного влияния магнитных превращений на кристаллическую решетку и механические свойства хрома.

Магнитная структура хрома и влияние на нее внешних воздействий

В свободном атоме Cr имеется пять $3d$ -электронов, что обуславливает возникновение в кристаллическом состоянии специфических магнитных свойств. Хром в парамагнитной фазе при $T > T_N = 312$ К, T_N — температура Нееля [14], обладает почти конгруэнтными (совпадающими при трансляции на некоторый волновой вектор \hat{S}) электронными и дырочными участками на поверхности Ферми. Это предопределяет возможность триплетного электрон-дырочного спаривания с возникновением антиферромагнитной структуры, волновой вектор которой \mathbf{S} близок к \hat{S} [16]. В антиферромагнитном состоянии (при $T < T_N$) элементарные возбуждения в системе магнитных атомов распространяются в виде спиновых волн — магнонов. В представлении модели

двойной волны спиновой плотности (ВСП) [17,18] спины атомов хрома в узлах решетки типа (000) и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ антипараллельны, так же как поляризации двух парциальных ВСП, распространяющихся в каждом магнитном домене. При охлаждении вблизи температуры $T_{sf} = 120$ К в хrome происходит магнитный фазовый переход из AF_1 в AF_2 состояние, связанный с поворотом спиновой поляризации ВСП параллельно вектору структуры \mathbf{S} [14]. Магнитное превращение сопровождается также изменением кристаллической решетки: в области фазы AF_1 (при $T_{sf} < T < T_N$) хром имеет орторомбическую решетку, а при $T < T_{sf}$ — тетрагональную [14,19]. Отличие параметров тетрагональной и орторомбической решетки от кубической составляет $\sim 10^{-6}$ Å [20].

Взаимосвязь магнитной и решеточной подсистем в хrome характеризуют следующие данные. Магнитная неоднородность ВСП с периодом $\sim 10a$ (a — период кристаллической решетки) сопровождается эффектом магнитострикции — появлением в Сг волн упругих напряжений [21]. Изменение характера модуляции ВСП, поляризации спинов и перераспределение объема кристалла между доменами различных типов происходит также в результате воздействия магнитного поля [20]. Для монокристаллического Сг приложение магнитного поля вдоль $\langle 100 \rangle$ в состоянии AF_1 приводит к магнитострикционному расширению вдоль направления поля [22]. Приложение механического напряжения вдоль $[100]$ при переходе из парамагнитного состояния в состояние AF_1 подавляет рост доменов с вектором \mathbf{S} , параллельным $[001]$. Описанные выше представления и эффекты подтверждены в работах [23,24].

Влияние предварительной магнитной обработки на поведение доменной структуры монокристаллического Сг при одноосном сжатии оценено в работе [25]. Было обнаружено аномально интенсивное перераспределение доменов с различным направлением волнового вектора в случае приложения магнитного поля (до 35 кЭ). Совместное воздействие поля и внешнего напряжения инициирует изменение энергетического состояния системы и приводит сначала к ослаблению, а затем к усилению связей между доменами, вызывая соответствующее разупрочнение либо упрочнение. В [25] обращает на себя внимание также эффект возникновения остаточных внутренних напряжений, связанных с приложением относительно небольших сжимающих напряжений ($\sigma = 30,5$ МПа). Эти напряжения полностью сохраняются после отогрева образца до 873 К и начинают ослабевать после увеличения температуры отжига до 1073 К.

Температурное расширение, магнитострикция и упругие модули хрома при $T < T_N$

В [26] исследовались температурное расширение и магнитострикция поликристаллического Сг в интервале температур 77–350 К ($H = 13$ кЭ). При T_N продольная ($\lambda_{||}$) и поперечная (λ_{\perp}) магнитострикции положи-

тельны и равны по величине ($\sim 7 \cdot 10^{-7}$). При понижении температуры до 290 К значения $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} снижаются практически до нуля. Дальнейшее понижение температуры в AF_1 состоянии до 120 К приводит к монотонному уменьшению $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} до значений $-2 \cdot 10^{-7}$ и $-7 \cdot 10^{-7}$ соответственно. При переходе в AF_2 состояние характер температурной зависимости λ_{\perp} изменяется — наблюдается ее возрастание в области температур 120–90 К вплоть до значений, близких к нулю. Продольная магнитострикция в AF_2 состоянии с понижением температуры продолжает увеличиваться по абсолютной величине, достигая при $T = 90$ К значения $\sim 10^{-6}$, что связывается с увеличением энергии анизотропии в AF_2 состоянии.

Коэффициент линейного расширения $(\Delta T)^{-1}(\Delta l/l)$ претерпевает скачок $\cong 5 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} при переходе через T_{sf} , что в 2 раза больше, чем при переходе через T_N . При быстром нагреве от 77 до 85 К происходит «аномальное» сжатие образца до $\Delta l/l \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$, а затем образец снова начинает расширяться. Аномалия отсутствует при уменьшении скорости нагрева (до ~ 7 К/ч). При охлаждении происходит обратное явление — первоначальное расширение сменяется сжатием. Авторы [26] полагают, что в режиме быстрого увеличения температуры и своеобразного «перегрева» образца увеличение внутренней энергии компенсируется уменьшением обменной энергии путем спонтанного сжатия. Этот вывод находится в соответствии с данными [27], согласно которым давление уменьшает энергетическую щель в спектре магнитных возбуждений, а следовательно, антиферромагнитное взаимодействие в хrome.

В [28] обнаружена сильная аномалия (резкий «провал») упругих модулей C_{11} и C_{12} монокристаллического Сг при $T = T_N$ и более слабая аномалия (скачок C_{11} и сброс C_{12}) при переходе через T_{sf} . Сдвиговые константы (C_{44} и $C_{11}-C_{12}$) в наибольшей мере изменяются вблизи T_{sf} и в меньшей мере вблизи T_N . В температурной области существования фазы AF_2 магнитное поле напряженностью 2,4 Тл не влияет на упругие модули хрома, тогда как в области температур между T_{sf} и T_N выявлен значительный эффект влияния поля на все упругие константы. Это связывается с перемещением доменных стенок, разделяющих магнитные домены различных поляризаций в AF_1 фазе.

Изменения структуры, диссипативных характеристик и внутренних напряжений в хrome при магниторешеточных фазовых превращениях

Ряд свидетельств изменения физических свойств Сг и его сплавов при описанных выше магниторешеточных фазовых превращениях представлен в [29]. Здесь методами рентгеноструктурного анализа показано, что охлаждение монокристаллических образцов ниже температуры T_{sf} приводит к размытию дифракционных рефлексов вследствие фрагментации монокристалла под

действием напряжений, возникающих в процессе превращения. Согласно полученным в [29] данным, ориентационное магнитное превращение $AF_1 \rightarrow AF_2$ сопровождается изоструктурным превращением ОЦТ \rightarrow ОЦТ (ОЦТ — объемно центрированная тетрагональная решетка) по мартенситному механизму. Изменение объема элементарной ячейки кристаллической решетки составляет $\sim 10^{-4}$. Нагрев до комнатной температуры приводит к полному восстановлению исходной структуры. Сделан вывод, что фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное с таким же объемным эффектом сопровождается полидоменизацией монокристаллического Cr. Допускается, что домены находятся во взаимно двойниковых положениях в системе $\{011\}\langle 011 \rangle$.

Объемный стрикционный эффект приводит к возникновению микронарушений в окисном поверхностном слое, о чем свидетельствует регистрация пика экзозлектронной эмиссии вблизи T_N . Следует добавить, что вследствие разбиения кристалла на домены на его поверхности возникает зубчатый микрорельеф с высоким уровнем локальных напряжений во впадинах этого рельефа [30]. На наш взгляд, микронарушения в окисном слое и обусловленное ими возрастание интенсивности экзоземиссии, скорее всего, связаны с появлением таких локальных напряжений.

В работах [31,32] исследовались диссипативные характеристики и упругие модули монокристаллов хрома. В интервале температур $T_{sf} \leq T \leq T_N$ обнаружена сильная зависимость декремента и дефекта модуля от амплитуды деформации, особенно ярко проявляющаяся вблизи T_{sf} . При $T < T_{sf}$ амплитудные зависимости выражены незначительно, а при $T > T_N$ практически отсутствуют. Наблюдаемые амплитудные зависимости декремента и дефекта модуля интерпретированы как следствие изменения взаимодействия дислокаций с центрами закрепления в орторомбической фазе [31]. В результате малой пластической деформации происходит размытие фазового перехода из парамагнитного в AF_1 состояние, расщепление пика на температурной зависимости декремента $\delta(T)$ и провал на температурной зависимости модуля Юнга $E(T)$, а также смещение T_N в область более высоких температур [32]. Длительный отдых образцов при комнатной температуре приводит к уменьшению ширины перехода, но расщепление аномалий не исчезает. Величина смещения T_N по порядку величины согласуется с известными теоретическими оценками влияния дислокаций на параметры фазовых переходов. Для деформированных образцов обнаружено размытие и смещение в область низких температур нелинейных акустических аномалий вблизи спин-флоп перехода.

При термоциклировании поликристаллов хрома в интервале $5 \text{ K} < T < 330 \text{ K}$ обнаружен значительный гистерезис акустических свойств [33]. Это связывается

с изменениями в доменной структуре, возникающими под действием термоупругих напряжений вследствие анизотропии теплового расширения квазислучайно ориентированных кристаллитов орторомбической и тетрагональной фаз в образцах хрома. Появление растянутых и сжатых областей со сложным распределением внутренних напряжений должно приводить к специфическому распределению доменов с различными ориентациями волновых векторов спиновой плотности, которые отличаются от распределения в ненапряженных кристаллах.

Влияние термоциклирования в режиме $1173 \leftrightarrow 293 \text{ K}$ на T_N , прохождение и поглощение ультразвука в Cr было исследовано в [34,35]. Увеличение T_N на 5,9 K после 50 циклов отражает возникновение в объеме поликристаллического образца растягивающих напряжений $\sigma \approx 300 \text{ МПа}$, скомпенсированных сжимающими напряжениями, локализованными в узком приповерхностном слое [34]. Обнаруженные в [35] эффекты при изучении монокристаллических образцов качественно совпадают с результатами исследований поликристаллов [34]. Было показано, что при одинаковой величине температурного интервала более ярко выражены эффекты термоциклирования с переходом через T_N ($1173 \leftrightarrow 293 \text{ K}$), нежели без перехода ($1233 \leftrightarrow 353 \text{ K}$). Первоначальное сильное смещение T_N связывается с более высоким, чем в поликристаллических образцах, уровнем растягивающих напряжений (приблизительно в 2 раза), что является следствием повышенной динамической пластичности монокристаллов в окрестности точки Нееля. Отметим, что авторы не учитывают возможный вклад в ультразвуковые аномалии границ доменов, на которые разбивается образец хрома ниже T_N [4].

Представленные выше литературные данные определили постановку задачи нашего исследования: изучить влияние многократных фазовых переходов из парамагнитного в антиферромагнитное состояние и в обратном направлении при термоциклировании в режиме $373 \leftrightarrow 77 \text{ K}$ на характеристики прочности и пластичности монокристаллов хрома вблизи температуры вязкохрупкого перехода. Естественно предположить, что этот переход должен быть чувствительным к уровню внутренних напряжений, связанных со структурной неоднородностью. Последняя неизбежно возникает в процессе получения образцов хрома и должна значительно изменяться при многократном термоциклировании.

Образцы и методика исследований

Исследован монокристаллический хром, полученный в ИПМ НАН Украины твердофазным методом из электролитически рафинированного хрома марки ЭРХ с добавлением при переплавке 0,2 мас.% европия (суммарное содержание примесей внедрения $C_i \approx 10^{-3}$ мас.%, что соответствует $\approx 3,5 \cdot 10^{-3}$ ат.%). Отношение электросопротивлений $R_{293\text{K}}/R_{4,2\text{K}} = 55$.

Образцы для исследований представляли собой прямоугольные параллелепипеды размером 2,5×3,0×4,0 мм с направлением [110] и [112] вдоль длинной стороны. Образцы вырезались из прутков на электроискровом станке. Погрешность при ориентировании кристаллографических направлений не превышала 2°. Перед испытаниями образцы шлифовались и полировались в охлажденном электролите, состоящем из ледяной уксусной кислоты (133 мл), хромового ангидрида (25 г) и воды (20 мл), при напряжении 20 В. Термоциклирование в режиме 373↔77 К проводили со средней скоростью ~ 100 К/с, погружая образцы в кипящую воду и жидкий азот. В процессе термоциклирования (300 циклов) образцы хрома претерпевали многократные фазовые превращения из парамагнитного в антиферромагнитные AF₁ и AF₂ состояния и в обратной последовательности.

Механические свойства исходных образцов и образцов после термоциклирования исследовались в условиях сжатия со скоростью 10⁻³ с⁻¹. Из машинных кривых «нагрузка–деформация» определялись: условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, напряжение хрупкого разрушения σ_f , относительная деформация δ . Разброс значений характеристик прочности составлял ±24 МПа. Температуру, выше которой образец деформировался с остаточной пластичностью, а ниже — разрушался хрупко на стадии упругого нагружения, обозначили как температуру вязко-хрупкого перехода T_x . В температурной области развитой пластичности хрома испытания на сжатие не позволяют получить значения деформации до разрушения и предела прочности из-за увеличения сечения образцов («бочка»).

Результаты и их обсуждение

Рисунок 1(а) иллюстрирует изменение с температурой вида машинных диаграмм монокристаллического хрома в исходном состоянии. В температурном интер-

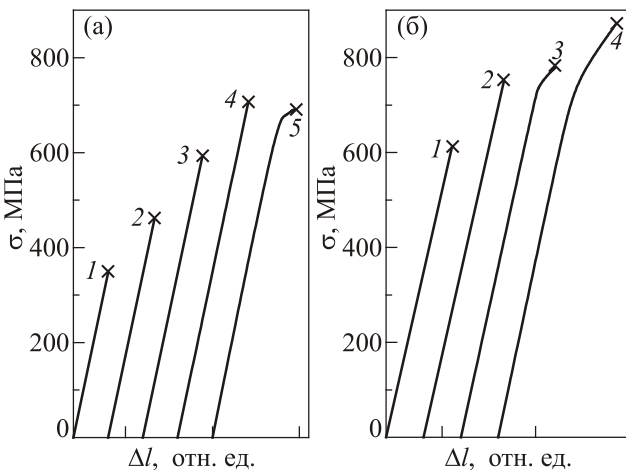


Рис. 1. Машинные диаграммы монокристаллического хрома, деформированного сжатием вдоль [110]. (а) Исходное состояние: $T = 4,2$ (1); 40 (2); 77 (3); 170 (4); 173 (5) К. (б) После термоциклирования: $T = 77$ (1); 150 (2); 153 (3); 160 (4) К.

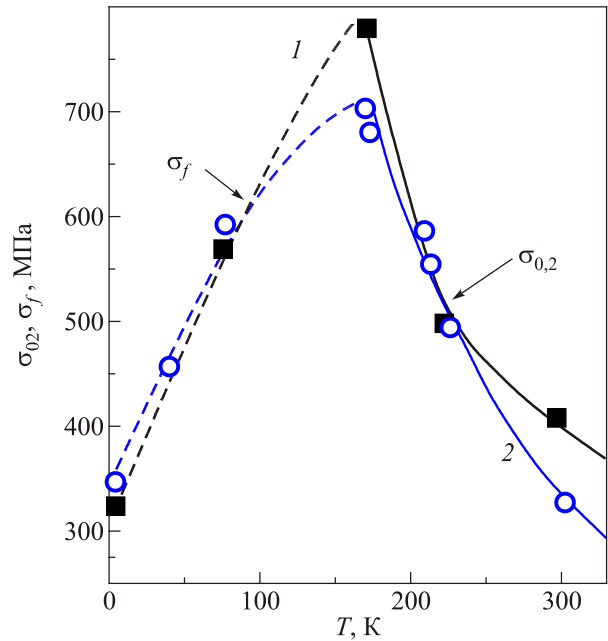


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости предела текучести $\sigma_{0,2}$ (сплошные линии) и напряжения хрупкого разрушения σ_f (штриховые линии) монокристаллов хрома ориентаций [112] (1), [110] (2).

вале 170–4,2 К разрушение происходит в упругой области с уменьшением предельного деформирующего напряжения — напряжения хрупкого разрушения σ_f . При $T > 170$ К образцы деформировались с остаточной пластичностью. Таким образом, для характеристики деформационных свойств хрома в области умеренно низких температур можно ввести температуру T_x .

На рис. 2 видно, что в интервале температур от комнатной до ≈ 170 К условный предел текучести монокристаллов хрома существенно увеличивается. Такое поведение $\sigma_{0,2}$ типично для тугоплавких ОЦК металлов в области умеренно низких и низких температур [36]. Снижение σ_f при $T < T_x$ свидетельствует о возрастании внутренних напряжений. Для монокристаллического хрома со сравнительно низкой плотностью дислокаций в наибольшей мере проявляются локальные напряжения, связанные с сегрегациями и выделениями вторых фаз. Рассмотрим обоснованность данного утверждения.

Согласно [13], микролегирование хрома европием, так же как и другими РЗМ, сопровождается существенным снижением в его структуре содержания оксидов и нитридов хрома и появлением мелкодисперсных продуктов рафинирования (R_2O_3 , RN, R — редкоземельный металл).

С понижением температуры локальные напряжения в окрестности включений должны возрастать в силу различных значений коэффициента термического расширения матричного кристалла и включения. К примеру, значения коэффициента термического расширения оксида Eu_2O_3 составляют $\alpha \sim 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 300 К и

$\alpha \sim 8,5 \cdot 10^{-6}$ К при 1470 К [37]. Нитрид EuN характеризуется $\alpha = 8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ в интервале 293–1173 К [38]. Предположительно оставшиеся в структуре включения оксидов и нитридов хрома характеризуются $\alpha = 7,4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и $2,3 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ соответственно в интервале температур 1100–400 К [39]. Таким образом, значения коэффициента термического расширения мелкодисперсных оксидов и нитридов европия и хрома существенно ниже характеристики хрома $\alpha \approx 11,7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ в интервале температур 1100–400 К [40]. Нет оснований считать, что в области низких температур это соотношение изменится.

Дополнительным фактором, который может играть определенную роль в формировании полей микронапряжений в антиферромагнитной фазе, является магниторешеточная полидоменизация монокристалла с образованием доменов, находящихся во взаимно двойниковых положениях в системе {011}<011> [29]. Это приводит к возникновению зубчатого микрорельефа с высоким уровнем локальных напряжений во впадинах этого рельефа [30]. При механических испытаниях напряжения, обусловленные таким микрорельефом, будут добавляться к локальным микронапряжениям от концентраторов напряжений, что увеличивает вероятность зарождения микротрещин в приповерхностных слоях образца.

Металлография показала, что разрушение монокристаллического хрома в температурной области вязкохрупкого перехода сопровождается двойникованием. При этом возникновение трещин может происходить на границах двойников (рис. 3). Это показывает, что двойники — источники высоких внутренних напряжений. Известно, что благоприятным фактором для зарождения двойников являются концентраторы напряжений, с которыми связано и возникновение трещин.

На рис. 1(б) представлены машинные диаграммы монокристаллического хрома после термоциклирования. Можно видеть, что при сравнимых температурах разрушение образцов происходит при более высоких напряжениях.

В табл. 1 приведены результаты механических испытаний в области вязкохрупкого перехода исходных и термоциклированных образцов ориентации [110]. Из

таблицы следует, что термоциклирование приводит к снижению с 173 до 153 К температуры, при которой деформация до разрушения составляет примерно 3%. Кроме того, значение температуры появления хрупкого разрушения после термоциклирования также понижается на 20 К. Это свидетельствует о смещении температуры вязкохрупкого перехода T_x примерно на 20 К в область более низких температур. Отметим, что подобное изменение T_x наблюдалось в сильно деформированной феррито-мартенситной стали в результате воздействия переменного магнитного поля [41].

Таблица 1. Механические свойства монокристаллического хрома ориентации [110] в исходном состоянии и после термоциклирования (300 циклов)

Состояние	T , К	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Исходное	170	707	707	0
	173	680	691	2,8
После термоциклирования	150	750	750	0
	153	740	782	3,3
	160	730	870	6,0

В работе [35] наблюдалось разрушение монокристаллических образцов хрома преимущественно по плоскостям, близким к (001), после 10–18 циклов изменения температуры в режиме 1173↔293 К (с переходом через T_N). В наших экспериментах после 300 термоциклов в режиме 373↔77 К на поверхности образцов не наблюдалось микро- и макротрещин, что свидетельствует о более «мягком» воздействии.

Количественно описать процессы магниторешеточных превращений при термоциклировании хрома в режиме 373↔77 К весьма сложно. Регистрируемое уменьшение T_x следует отнести к комплексному эффекту: действию на локальные концентраторы напряжений сдвиговых микродеформаций, возникающих при фазовых превращениях из парамагнитной фазы в антиферромагнитные фазы AF₁ и AF₂ (и в обратном направлении), а также смещений доменных стенок. Данное положение основано на следующих рассуждениях.

Как отмечалось выше [28], в монокристаллическом Cr при переходе через T_N происходит резкий «провал» упругих модулей C_{11} и C_{12} и более слабая аномалия (скачок C_{11} и сброс C_{12}) при переходе через T_{sf} . Сдвиговые константы (C_{44} и $C_{11}-C_{12}$) в наибольшей мере изменяются вблизи T_{sf} и в меньшей мере вблизи T_N . Такое поведение упругих модулей в хrome обусловлено как большой абсолютной величиной магнитоупругого коэффициента $\lambda_0 \sim 10^{-4}$, входящего в выражение для энергии обменного взаимодействия, так и переориентацией намагниченности в поле деформаций [14]. Особенностью магнитного фазового перехода вблизи T_{sf} является наложение двух механизмов: поворота поляризации ВСП в отдельных доменах и смещения стенок

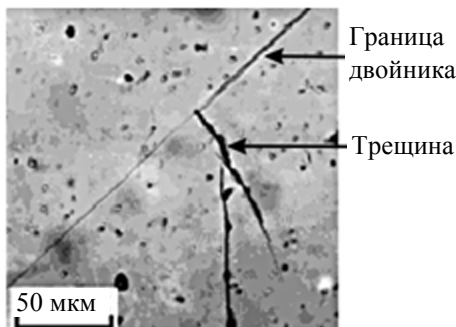


Рис. 3. Возникновение трещины на границе двойника.

доменных структур как фаз AF_1 и AF_2 , так и переходной доменной структуры. Можно ожидать, что при образовании зародышей магнитных фаз и при последующем прохождении фронта структурно-фазовых превращений, с которым связана область потери устойчивости решетки, будет происходить локальная микродвиговая деформация и релаксация внутренних напряжений, связанных с неоднородностями и включениями вторых фаз.

Разбиение магнетика на домены — следствие минимизации суммарной магнитостатической энергии и энергии упругих деформаций [42]. Считают, что многодоменное состояние имеет случайное (кинетическое) происхождение [14]. Однако в реальных структурно-неоднородных магнетиках на доменную структуру оказывают влияние дефекты кристаллической решетки, примесные включения, внутренние напряжения [42]. В соответствии с [43], со структурной доменной границей в хроме связан скачок спонтанной деформации, что соответствует величине линейной плотности граничных дислокаций $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$. В границах поляризационного типа плотность дислокаций существенно ниже, что обуславливает их большую подвижность. Можно полагать, что перемещение границ поляризационного типа будет сопровождаться действием магнитоупругих напряжений на дислокации, кластеры, включения вторых фаз и другие дефекты. В результате будут проходить процессы микродвиговой деформации. Для ферромагнетиков особенности магнотрикссионного взаимодействия междоменных границ различного типа с дислокациями рассмотрены в [44]. Для антиферромагнитного хрома подобные расчеты в литературе не представлены. Однако аналогичные эффекты должны иметь место, учитывая результаты теоретических расчетов магнотрикссионных напряжений, связанных с доменными стенками в легкоплоскостном тетрагональном антиферромагнетике [45].

Получить количественные значения эффекта релаксации напряжений в структурно-неоднородном антиферромагнетике при термоциклировании в настоящее время не представляется возможным ввиду отсутствия соответствующих теоретических моделей. Тем не менее приблизительные оценки сделать можно, применяя выражение $\Delta\sigma \approx G\varepsilon_{pl}$, где G — модуль сдвига, ε_{pl} — суммарная микропластическая деформация. Будем полагать, что локальная микродвиговая деформация соответствует примерно половине значения скачка компонент тензора спонтанных деформаций ($\sim 10^{-5}$) хрома при полиморфных превращениях магнитной природы [14]. В процессе одного термоцикла через монокристалл хрома фронт фазовых превращений будет проходить четыре раза. Тогда для $G \approx 12 \cdot 10^3 \text{ МПа}$ [46] и $N = 300$ имеем $\Delta\sigma_{\max} \sim 70 \text{ МПа}$. Для сравнения разница значений предела текучести исходного и термоциклированного образцов хрома, характеризующихся одинаковыми величинами деформации до разрушения ($\delta \cong$

$\cong 3\%$), составляет $\Delta\sigma_{\text{exp}} = 40 \text{ МПа}$. Отсюда можно заключить, что процессы микродвиговой деформации, связанные с перемещением через образец границ между областями с различным магнитным порядком, являются вероятной причиной релаксации пиковых напряжений в монокристаллическом хроме в результате термоциклирования.

Дополнительным фактором, влияющим на характер магниторешеточных превращений, является высокая скорость охлаждения (нагрева) при термоциклировании. Как отмечалось выше, быстрый нагрев хрома в области AF_2 фазы приводит к первоначальному сжатию, что связано с компенсацией увеличения упругой энергии за счет снижения обменной энергии, а затем к расширению образца [26]. При быстром охлаждении происходят обратные процессы. Изменения механических напряжений, порождаемых циклическими перегревами и переохлаждениями образца, также окажут определенное влияние на протекание релаксационных процессов.

Выводы

1. Проанализированы литературные данные о влиянии примесей внедрения на низкотемпературную пластичность хрома, внешних воздействий на его магнитные характеристики и магнитных фазовых превращений на структуру и внутренние напряжения. Показана взаимосвязь решеточной и магнитной подсистем хрома, что предопределяет сильное влияние магниторешеточных превращений на низкотемпературную пластичность и разрушение хрома.

2. Исследованы механические свойства в интервале температур 300–4,2 К монокристаллов хрома с содержанием примесей $C_i \cong 10^{-3} \text{ мас.}\%$ и ориентациями [110] и [112] вдоль оси сжатия. Для обеих ориентаций характерен монотонный рост предела текучести при понижении температуры испытаний до температуры вязко-хрупкого перехода $T_x \approx 170 \text{ К}$ и хрупкое разрушение в интервале температур T_x –4,2 К. Наблюдаемое снижение напряжения хрупкого разрушения с понижением температуры обусловлено ростом локальных напряжений, связанных с концентратами.

3. В результате термоциклирования в режиме $373 \leftrightarrow 77 \text{ К}$, сопровождаемого многократными фазовыми превращениями из парамагнитного в антиферромагнитные AF_1 и AF_2 состояния и в обратной последовательности, происходит снижение T_x хрома на $\approx 20 \text{ К}$. Причина этого — протекание релаксационных процессов вблизи концентраторов напряжений вследствие возникновения доменных структур и перемещения их стенок. Дополнительным фактором релаксации являются циклические стрикционные деформации, компенсирующие изменение объема, вызванного перегревами и переохлаждениями образца из-за быстрого изменения температуры.

1. В.И. Трефилов, В.Ф. Моисеев, Э.В. Печковский, И.Д. Горная, А.Д. Васильев, *Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов*, Наукова думка, Киев (1989).
2. Д.Е. Кратчли, С.Н. Рейд, *Механические свойства монокристаллов хрома. Новые тугоплавкие металлические материалы*, Мир, Москва (1971).
3. В.К. Григорович, *Металлическая связь и структура металлов*, Наука, Москва (1988).
4. В.И. Трефилов, в кн.: *Физические основы прочности и пластичности металлов*, Металлургия, Москва (1963).
5. A. Gilbert, C.N. Reid, and G.T. Hahn, *J. Inst. Metals* **92**, 351 (1964).
6. C.N. Reid, F.Gilbert, and G.T. Hahn, *Trans. AIME* **239**, 467 (1967).
7. Д.Д. Абанин, А.И. Евстюхин, В.П. Маслов, А.Н. Ракицкий, В.И. Трефилов, *Изв. АН СССР. Сер.: Металлы* **1**, 143 (1974).
8. В.И. Трефилов, Д.Д. Абанинов, А.М. Евстюхин, В.П. Маслов, А.Н. Ракицкий, *ДАН СССР* **215**, 1094 (1974).
9. А.Н. Ракицкий, *Влияние примесей, структурного состояния и условий деформации на пластические свойства и характер разрушения хрома и его сплавов*, в сб.: *Исследование, разработка и применение хрома и его сплавов в промышленности*, ИПМ АН УССР, Киев (1984).
10. А.Н. Ракицкий, В.И. Трефилов, *Успехи в разработке конструкционных сплавов на основе хрома*, в сб.: *Конструкционные сплавы хрома*, Наукова думка, Киев (1986).
11. G.S. Woods and A.Ball, *Philos. Mag.* **27**, 785 (1973).
12. Н.П. Бродниковский, Г.В. Карсанов, А.А. Оноприенко, В.А. Писаренко, А.Н. Ракицкий, В.И. Трефилов, *Влияние азота на пластичность и разрушение малолегированных сплавов хрома, содержащих РЗМ*, в сб.: *Конструкционные сплавы хрома*, Наукова думка, Киев (1986).
13. А.Н. Ракицкий, В.И. Трефилов, *Металлофизика* **51**, 97 (1974).
14. А.И. Мицек, *Фазовые переходы в кристаллах с магнитной структурой*, Наукова думка, Киев (1989).
15. С.В. Вонсовский, *Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, ферримагнетиков*, Наука, Москва (1971).
16. Н.И. Куликов, В.В. Тугушев, *УФН* **144**, 643 (1984).
17. Е.И. Кондорский, *Зонная теория магнетизма*, ч. 2, Изд-во Москов. ун-та, Москва (1977).
18. C.R. Fisher, G. Shirane, and S.A. Werner, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1441 (1979).
19. В.А. Финкель, *Низкотемпературная рентгенография металлов*, Металлургия, Москва (1971).
20. В.С. Головкин, В.Н. Быков, В.А. Левдик, *Металлофизика* **3**, 48 (1980).
21. Y. Tsunoda, *Solid State Phys.* **4**, 287 (1974).
22. T.J. Basto and R. Street, *Phys. Rev.* **141**, 510 (1966).
23. R. Street, B.C. Munday, B. Window, and I.R. Williams, *J. Appl. Phys.* **39**, 1050 (1968).
24. И.Ф. Борисова, И.М. Неклюдов, В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, В.И. Трефилов, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (80), №4, 19 (2001).
25. В.С. Головкин, В.Н. Быков, В.Ю. Панченко, Е.М. Иванюшкин, *Металлофизика* **10**, 3 (1988).
26. Е.И. Кондорский, Т.И. Костина, Л.Н. Экономов, В.А. Большаков, *Письма в ЖЭТФ* **12**, 427 (1970).
27. T. Mitsui and C.T. Tomizuka, *Phys. Rev.* **137**, A564 (1965).
28. B.C. Palm and E.W. Lee, *Philos. Mag.* **24**, 311 (1971).
29. Л.М. Бакланова, *Изменение структуры и физических свойств при фазовых превращениях в хроме*: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук, ИМФ АН УССР, Киев (1979).
30. А.Л. Ройтбурд, *УФН* **113**, 69 (1974).
31. Л.Н. Паль-Валь, П.П. Паль-Валь, В.Я. Платков, В.К. Сульженко, *ФТТ* **28**, 3577 (1986).
32. П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, В.К. Сульженко, *ФММ* **67**, 103 (1989).
33. P.P. Pal-Val, L.N. Pal-Val, S.B. Golovina, and I.S. Golovin, *Solid State Phenomena* **137**, 43 (2008).
34. О.И. Запорожец, Л.В. Тихонов, *УФЖ* **24**, 990 (1979).
35. О.И. Запорожец, Н.А. Крапивка, Л.В. Тихонов, *ФММ* **61**, 379 (1986).
36. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов*, Наукова думка, Киев (1975).
37. St. Stecura and W.J. Campbell, *Thermal Expansion and Phase Inversion of Rare-Earth Oxides*, Washington, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines (1961).
38. M. Tadashi, K. Takao, and I. Takayoshi, *Bulletin of the Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology* **9**, 19 (1984).
39. M.C. Udy, *The Physical and Chemical Properties of Compounds of Chromium*, in: *Chromium. Chemistry of Chromium and its Compounds*; N.Y.: Reynolds Publ. Comp., L.: Chairman and Hill (1965).
40. И.К. Кикоин, *Таблицы физических величин (Справочник)*, Атомиздат, Москва (1976).
41. V.I. Sokolenko, A.V. Mats, V.I. Karas', V.S. Okovit, N.A. Chernyak, and V.M. Gorbatenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 399 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 308 (2015)].
42. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практическое применение*, Мир, Москва (1987).
43. А.И. Мицек, *ФММ* **61**, 1072 (1986).
44. Г. Тройбле, А. Зегер, *Влияние дефектов кристаллической решетки на процессы намагничивания в ферромагнитных монокристаллах*, в кн.: *Пластическая деформация монокристаллов*, Р. Бернер, Г. Кронмюллер, Мир, Москва (1969).
45. М.А. Шамсутдинов, А.Т. Бикмеев, Б.Н. Филиппов, А.А. Халфина, *ФММ* **88**, 33 (1999).
46. В.С. Иванова, *Синергетика разрушения и механические свойства. Синергетика и усталостное разрушение металлов*, Наука, Москва (1989).

**Вплив магнітоґраткових перетворень
на низькотемпературну пластичність
та руйнування монокристалів хрому**

В.І. Соколенко, В.М. Горбатенко

Аналіз літературних даних свідчить про взаємозв'язок ґраткової та магнітної підсистем хрому, що зумовило проведення досліджень змін низькотемпературної пластичності та руйнування хрому в результаті магнітоґраткових перетворень при термоциклюванні в режимі $373 \leftrightarrow 77$ К. Для вихідних мікролегованих Eu монокристалів Cr (вміст домішок $C_i \approx 10^{-3}$ мас.%) з орієнтаціями [110] та [112] уздовж осі стиснення спостерігалось монотонне зростання межі плинності в інтервалі температур від кімнатної до $T = T_x \approx 170$ К (T_x — температура в'язко-крихкого переходу). При зниженні температури в інтервалі $T_x - 4,2$ К зразки руйнувалися крихко, зі зменшенням напруження руйнування, що обумовлено зростанням локальних напружень, пов'язаних з концентраторами. В результаті термоциклювання, що супроводжувалося багаторазовими фазовими перетвореннями з парамагнітного в антиферомагнітні AF_1 і AF_2 стани і навпаки, спостерігалось зниження T_x хрому на ≈ 20 К. Ефект пов'язується з протіканням релаксаційних процесів поблизу концентраторів напружень внаслідок переміщення стінок доменних структур та циклічних стрікційних деформацій, що компенсує зміну об'єму, яка викликана перегрівом та переохолодженням зразка внаслідок швидкої зміни температури.

Ключові слова: монокристали хрому, термоциклювання, магнітоґраткові перетворення, низькотемпературні механічні властивості.

**Effect of magnetic-lattice transformations
on low-temperature plasticity and fracture
of chromium single crystals**

V.I. Sokolenko and V.M. Gorbatenko

Analysis of the literature data indicates the interconnection of the lattice and magnetic subsystems of chromium, which predetermined the study of changes in low-temperature plasticity and fracture of chromium as a result of magneto-lattice transformations during thermal cycling in the $373 \leftrightarrow 77$ K regime. For the initial microalloyed Eu single crystals of Cr (the content of impurities $C_i = 10^{-3}$ wt.%) with orientations [110] and [112] along the compression axis, a monotonous growth of the yield point was observed in the temperature range from room temperature to $T = T_x \approx 170$ K (T_x is the temperature of cold-brittleness or the temperature of viscous-brittle transition). When temperature was lowered in the interval $T_x - 4.2$ K, the samples broke brittle, with a decrease in the fracture stress, which is due to the growth of local stresses at the concentrators. As a result of thermal cycling accompanied by multiple phase transformations from the paramagnetic to the antiferromagnetic AF_1 and AF_2 states and vice versa, a decrease in T_x value of chromium was observed by ≈ 20 K. The effect is related to the occurrence of relaxation processes near stress concentrators due to the displacement of the walls of domain structures and also cyclic striction deformations that compensate for the volume change caused by overheating and supercooling of the sample when a rapid change in temperature.

Keywords: chromium single crystals, thermocycling, magnetic-lattice transformations, low-temperature mechanical properties.