

PACS: 07.35.+k, 68.18.Jk, 73.50.Lw

О.В. Савина, А.Н. Бабушкин, И.В. Суханов, Г.В. Суханова

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

*При давлениях 5–50 GPa изучены барические зависимости термоэдс и релаксационные процессы, сопровождающие структурные изменения в чистых металлах (железо, платина и свинец). Показано, что при обработке давлением происходят изменения термоэдс с характерным временем до 1000 с.*

### Введение

Цель работы – исследование влияния высоких давлений на формирование метастабильных состояний непосредственно в процессе высоких пластических деформаций на примере платины, железа и свинца.

Для повышения механических свойств металлов их термически или механически упрочняют, т.е. изменяют микроструктуру. Возникающие структуры метастабильны, со временем стремятся к равновесному состоянию, и металл теряет свои прочностные характеристики. Чем больше различие между метастабильным и равновесным состояниями, тем заметнее со временем будет изменение свойств металла.

Известно, что 10–20% энергии, затрачиваемой на деформацию, идет на увеличение внутренней энергии дефектов кристаллической решетки. Совмещение пластической деформации и фазовых (структурных) превращений или их сочетание в определенной последовательности вызывают повышение плотности дислокаций, изменяют наличие вакансий и дефектов упаковки и могут быть использованы для создания оптимальной структуры металла и формирования важнейших свойств – прочности и вязкости.

Термоэдс является структурно-чувствительной характеристикой металлов. Исследование ее непосредственно в процессе высоких пластических деформаций позволяет выявить изменение микроструктуры, формирование метастабильного состояния и кинетику этого процесса.

Методика эксперимента

Для создания высоких давлений использована камера высокого давления с синтетическими поликристаллическими алмазами типа «карбонадо», позволяющая исследовать электрические характеристики образцов непосредственно в процессе воздействия сверхвысоких давлений [1]. Установка позволяет одновременно регистрировать создаваемое усилие, температуры наковален и электрический сигнал от образца.

В качестве образцов использованы фольги платины, железа и свинца (толщина исходного материала около 0.1 mm). После обработки давлением область, подверженная сжатию, имеет диаметр 0.2 mm и толщину около 20 μm. При первоначальных исследованиях было обнаружено необратимое изменение термоэдс железа и свинца после обработки давлением. Поэтому измерения термоэдс проводили двумя способами неоднократно на разных образцах. В одной точке можно осуществлять несколько измерений с повышением давления. Измерив термоэдс при  $P \sim 0$ , увеличивали давление до некоторого значения и вновь измеряли термоэдс. Затем снижали нагрузку до  $P \sim 0$  и снова измеряли термоэдс. Предельные значения давления для каждого цикла последовательно увеличивали (или снижали) на 0.5–2 GPa. При каждом шаге снимали зависимость термоэдс до установления постоянного значения (рис. 1, кривая 1).

Для изучения зависимости термоэдс от времени измерения проводили следующим образом. Установив некоторое значение давления, измеряли зависимость термоэдс от времени. Далее уменьшали давление до  $\sim 0$  и вновь измеряли термоэдс. Затем снова увеличивали давление до величины большей, чем в предыдущем случае, вновь уменьшали до 0 и проводили те же измерения термоэдс от времени. И так до значения давления  $\sim 50$  GPa. Затем проводили аналогичные измерения, уменьшая давление с тем же шагом, что и при повышении нагрузки (рис. 1, кривая 2).

Зависимость термоэдс от времени (рис. 2) описывается экспоненциальной функцией (коэффициент корреляции  $\sim 0.95$ ) вида:

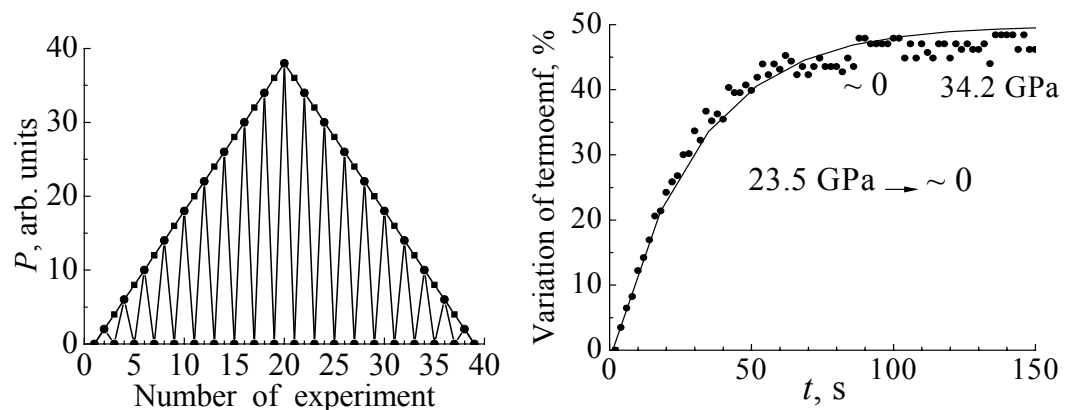


Рис. 1. Методы измерения: 1 – —■—, 2 – —●—

Рис. 2. Зависимость термоэдс от времени при снижении давления

$$S = S(P) + A \exp(-t/t_1), \quad (1)$$

где  $t_1$  – время релаксации,  $A$  – коэффициент, показывающий вклад вариативной части термоэдс при фиксированном давлении.

### Полученные результаты и их обсуждение

**Платина.** Выбор материала обусловлен тем, что платина и сплавы на ее основе сохраняют высокую пластичность в широком диапазоне давлений, температур и деформаций.

При повышении нагрузки термоэдс платины монотонно возрастает, при снижении – уменьшается. Имеется небольшой гистерезис при вводе-выводе давления (рис. 3), который не связан с выдержкой под давлением, так как время выдержки было заведомо больше времени релаксации термоэдс. Гистерезис связан с предысторией нагружения образца. Величина гистерезиса не постоянна и изменяется с повышением предельной нагрузки. Время релаксации термоэдс практически не меняется с увеличением давления и составляет  $\sim 20$  с.

**Железо.** Изучению фазового состава железа при статических давлениях и ударных нагрузках посвящено значительное число работ [2–12]. В проведенных исследованиях величины давления переходов различны, что объясняется степенью чистоты материала и методическими особенностями нагружения.

Например, начало прямого  $\alpha$ – $\varepsilon$ -превращения по разным данным наблюдается при давлениях от 8 до 15 GPa, а общепринятым для перехода считается давление в диапазоне 11–11.5 GPa [13]. Кроме того, имеются сведения о существовании дополнительных фаз высокого давления в железе [3,4]. В более поздних работах дополнительных фаз высокого давления не обнаружено [7,8]. Это противоречие экспериментальных данных оставляет открытым вопрос о существовании дополнительных фаз высокого давления. В связи с этим изучение фазовых превращений в железе новыми экспериментальными методами и получение какой-либо новой информации о физических свойствах различных фаз представляет большой интерес.

В результате исследований обнаружено, что термоэдс армко-железа зависит от приложенного давления, причем в разных барических интервалах зависимости термоэдс существенно различаются. На рис. 4 представлены барические зависимости термоэдс и электросопротивления [14]. Выявлено три области с различным поведением термоэдс. Первая (давления до 12 GPa) соответствует области стабильности ОЦК  $\alpha$ -фазы железа; вторая (12–20 GPa) –  $\alpha$ – $\varepsilon$ -переходу и характеризуется незначительным изменением термоэдс при увеличении давления по сравнению с первой областью; третья (20–35 GPa) соответствует ГПУ  $\varepsilon$ -фазе железа. Такое поведение термоэдс хорошо соответствует данным по барической зависимости сопротивления армко-железа при ударном нагружении [14].

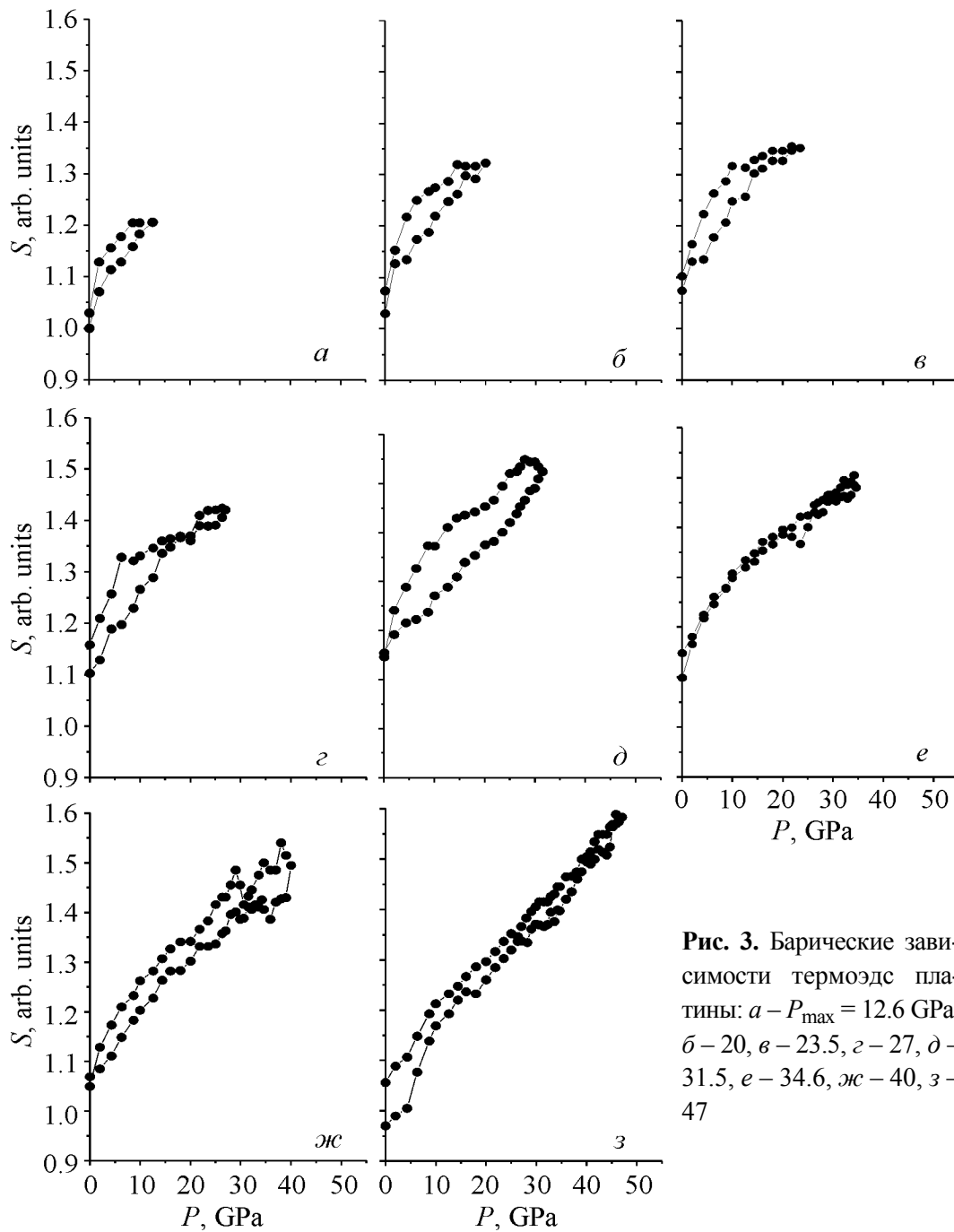


Рис. 3. Барические зависимости термоэдс платины: *a* –  $P_{\max} = 12.6$  GPa, *б* – 20, *в* – 23.5, *г* – 27, *д* – 31.5, *е* – 34.6, *ж* – 40, *з* – 47

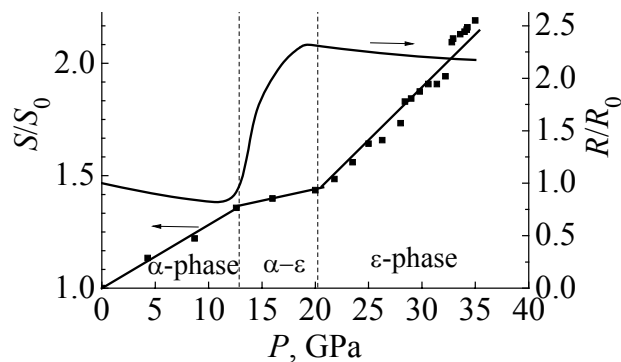


Рис. 4. Барические зависимости термоэдс и электросопротивления [14] армко-железа в относительных единицах ( $S_0$  – термоэдс при атмосферном давлении)

Анализ барических зависимостей коэффициента  $A$  из формулы (1) дает дополнительную информацию о величине вклада нестабильных дефектов в термоэдс, т.е. дефектов, время жизни которых сравнимо со временем релаксации термоэдс. На рис. 5 можно выделить области «равновесного» состояния и резкие скачки перехода при вводе давления. Если предположить, что определенному времени релаксации соответствует преимущественно один тип дефектов, то величина коэффициента  $A$  соответствует количеству дефектов данного типа. Можно предположить, что при определенных давлениях скачкообразно изменяется количество дефектов. В железе происходит постепенное накопление дефектов, которое заканчивается резким сбросом с переходом к «стационарному» состоянию (●). При выводе давления наблюдается гладкая кривая, т.к. дефекты закреплены более высоким давлением. Поведение коэффициента  $A$  коррелирует с графиком немонотонного деформационного поведения (рис. 6) на сверхвысоких уровнях пластической деформации с некоторым деформационным периодом  $\Delta\varepsilon \gg \delta\varepsilon$  [15].

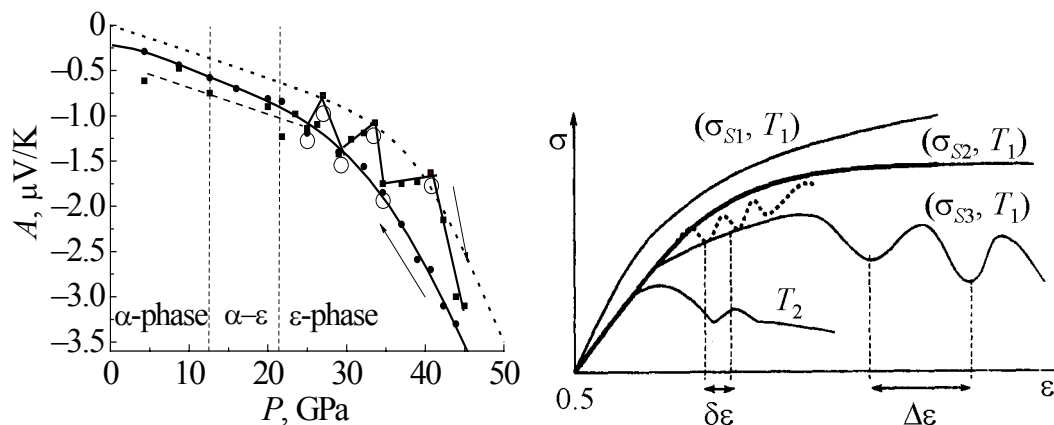


Рис. 5. Барическая зависимость вариативной части термоэдс при повышении (■) и снижении (●) давления

Рис. 6. Основные типы деформационных кривых при высоких степенях деформации для материалов с пределами текучести  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$  при температурах  $T_2 > T_1 \approx 300$  К [15]

Барическая зависимость времени релаксации коррелирует с особенностями коэффициента  $A$  при повышении давления (рис. 7). При давлении выше 35 GPa время релаксации при выводе давления больше, чем при вводе давления, т.е. время существования данного состояния превышает время его установления, что свидетельствует о наличии метастабильного состояния.

**Свинец.** Свинец кристаллизуется в ГЦК-фазу при нормальных условиях. Переходы к новой ГПУ-фазе при  $P \sim 13$  GPa обнаружены более сорока лет назад. Свинец исследовали также при давлениях свыше 50 GPa, и было обнаружено наличие фазового перехода ГПУ–ОЦК при давлениях около 87 GPa.

В области давлений 10–15 GPa заметны особенности (в пределах погрешности) в поведении термоэдс. При увеличении нагрузки до  $P \sim 20$  GPa значение термоэдс резко изменяется и меняет знак при 22–27 GPa (рис. 8).

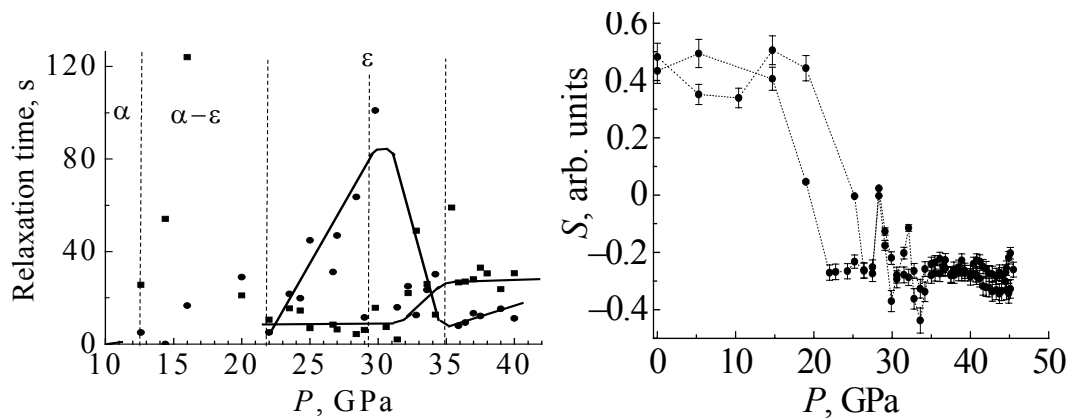


Рис. 7. Барическая зависимость времени релаксации армко-железа

Рис. 8. Барическая зависимость термоэдс свинца

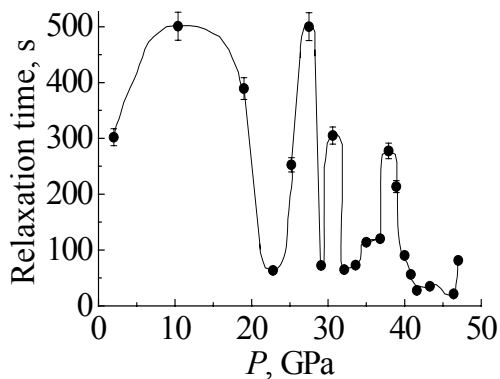


Рис. 9. Барическая зависимость времени релаксации термоэдс свинца

При давлениях 30–45 GPa термоэдс остается постоянной при повышении и снижении нагрузки. При снижении давления до 22–27 GPa термоэдс вновь меняет знак на противоположный и возвращается к исходному значению.

При  $P \approx 11, 28$  и  $37$  GPa (рис. 9) времена релаксации возрастают в несколько раз. Данные по времени релаксации коррелируют с полученными результатами по барическим зависимостям термоэдс.

Наши исследования показали, что вероятные структурные превращения в свинце существуют в области давлений  $\approx 13$  и  $30$  GPa.

### Заключение

Показано, что термоэдс является структурно-чувствительной величиной и позволяет выявить образование метастабильных состояний, а также влияние высоких пластических деформаций не только на возникновение новых структурных состояний, но и на динамику этих превращений.

Обнаружено, что при обработке давлением происходят изменения термоэдс с характерными временами до 1000 s, причем времена релаксации чувствительны к структурным превращениям.

Термоэдс металлов при высоких давлениях зависит от предыстории нагружения образцов. Платину используют в качестве стандарта метрологической оценки высоких давлений, но даже в ней можно наблюдать релаксационные процессы, которые могут быть связаны с дефектами кристаллической решетки или же с релаксацией ее параметров. В других материалах (железо и свинец) релаксационные процессы выражены сильнее. Это связано с су-

ществованием фазовых переходов при высоких давлениях, сопровождающихся значительным увеличением времени релаксации.

1. *L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun*, High Temperatures – High Pressures **6**, 499 (1974)
2. *F.S. Minshall*, Phys. Rev. **98**, 271 (1955).
3. *T. Takahashi, W.A. Bassett*, Science **145**, 483 (1964).
4. *S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, P. Haggkvist et al.*, Science **269**, 1703 (1995).
5. *D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, D. Häusermann*, Science **278**, 831 (1997).
6. *J.C. Boettger, D.C. Wallace*, Phys. Rev. **B55**, 2840 (1997).
7. *G.E. Duvall, R.A. Graham*, Rev. Mod. Phys. **49**, 523 (1977).
8. *A. Kubo, E. Ito, T. Katsura et al.*, Geophys. Res. Lett. **30**, 1126 (2003).
9. *G. Shen, H.-K. Mao, R.J. Hemley et al.*, Geophys. Res. Lett. **25**, 373 (1998).
10. *N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida*, Geophys. Res. Lett. **23**, 953 (1996).
11. *R. Lubbers, H.F. Grunsteudel, A.I. Chumakov, G. Wortmann*, Science **287**, 1250 (2000).
12. *N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida*, Geophys. Res. Lett. **23**, 953 (1996).
13. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые превращения при высоком давлении, Т. 1, Металлургия, Москва (1988).
14. *Л.В. Альтишлер, А.А. Баканова*, Успехи химии **96**, № 2, (1968).
15. *Б.К. Барахтин, В.И. Владимиров, С.А. Иванов, И.А. Овидько, А.Е. Романов*, ФТТ **28**, 2250 (1986).

*О.В. Савіна, О.М. Бабушкін, І.В. Суханов, Г.В. Суханова*

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЧИСТИХ МЕТАЛІВ ПРИ ВИСОКИХ ПЛАСТИЧНИХ ДЕФОРМАЦІЯХ

При тиску 5–50 GPa вивчено баричні залежності термоедс і релаксаційні процеси, які супроводжують структурні зміни в чистих металах (залізо, платина і свинець). Показано, що при обробці тиском відбуваються зміни термоедс з характерним часом до 1000 s.

*О.В. Savina, А.Н. Babushkin, І.В. Sukhanov, Г.В. Sukhanova*

## THERMOELECTRIC PROPERTIES OF PURE METALS UNDER HIGH PLASTIC DEFORMATIONS

Baric dependences of thermoemf and relaxation processes accompanying structural changes in pure metals (iron, platinum and lead) have been studied at pressures of 5–50 GPa. It is shown that under pressure treatment the thermoemf changes typically within the time to 1000 s.

**Fig. 1.** Methods of measurement: 1 – —■—, 2 – —●—

**Fig. 2.** Thermoemf as a function of time under pressure decrease

**Fig. 3.** Baric dependences of thermoemf for platinum:  $a - P_{\max} = 12.6$  GPa,  $b - 20$ ,  $c - 23.5$ ,  $d - 27$ ,  $e - 31.5$ ,  $f - 34.6$ ,  $g - 40$ ,  $z - 47$

**Fig. 4.** Baric dependences of thermoemf and electrical resistance [14] for armco-iron, in relative units ( $S_0$  – thermoemf at atmospheric pressure)

**Fig. 5.** Baric dependence of variable thermoemf part for pressure rise (■) and decrease (●)

**Fig. 6.** Baric types of deformation curves under high degrees of deformation for materials with yield strength  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$  and  $T_2 > T_1 \approx 300$  K [15]

**Fig. 7.** Baric dependence of relaxation time for armco-iron

**Fig. 8.** Baric dependence of thermoemf for lead

**Fig. 9.** Baric dependence of thermoemf relaxation time for lead