

PACS: 81.40.vw

Н.В. Новиков, Л.К. Шведов, Ю.Н. Кривошея

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАТЕРИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ, ТЕМПЕРАТУР И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Институт сверхтвердых материалов НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

Приведено краткое описание разработанного сдвигового аппарата высокого давления с алмазными наковальнями (SDAC) и автоматического рентгеновского дифрактометра для исследования влияния высокого давления и сдвиговых деформаций на структурные и фазовые превращения в материалах. SDAC позволяет создавать в образце давление до 100 GPa и сдвиговые деформации; измерять величину нагружения, сдвига и толщину образца; контролировать свою юстировку во время нагружения. Разработана новая светосильная схема проведения рентгеноструктурного анализа материалов под давлением в SDAC in situ на базе рентгеновского дифрактометра типа ДРОН. Использована обычная острофокусная рентгеновская трубка мощностью не более 2.5 kW. SDAC и дифрактометр работают дистанционно в автоматическом режиме по командам с компьютера. Приведены несколько примеров использования этого оборудования при исследовании фазовых превращений в KCl, армко-железе и rBN.

1. Введение

Большинство современных технологических процессов изготовления материалов или изменения их свойств связаны с воздействием высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций. Например, синтез материалов происходит за счет фазовых преобразований (ФП) в исходном материале при его пластическом деформировании в условиях высоких давлений и температур. Различные факторы, такие как температура, высокое давление, скорость деформирования, наличие примесей, большие пластические деформации, оказывают существенное влияние на протекание ФП и формирование требуемой микроструктуры материала с заданными физико-механическими свойствами. Большое количество экспериментальных данных указывает на сильное влияние сдвиговых деформаций на ФП [1–6]. Они могут приводить: к уменьшению давления ФП; формированию новых фаз, которые не могут быть получены без сдвига; замене обратимого ФП на необратимый; увели-

чению объема новой фазы при росте величины сдвиговой деформации; эффекту «самомультипликации давления», когда давление в области превращения растет несмотря на уменьшение объема из-за ФП; формированию аморфных или наноструктурных материалов, например, путем кручения под давлением или перемалыванием в шаровых мельницах [7,8].

Поэтому исследование закономерностей ФП, особенно при наличии сдвиговых деформаций, открывает возможности для разработки методов контроля и управления процессом получения новых необратимых фаз материалов с уникальными свойствами, оптимизации и уменьшения стоимости имеющихся технологий синтеза материалов.

Наиболее удобно проводить такие исследования с использованием SDAC. Высокая твердость алмаза и его прозрачность для широкого диапазона электромагнитных волн позволяют относительно легко достигать необходимых давлений, температур и сдвиговых деформаций с возможностью их количественного измерения и проведения оптических, спектроскопических и рентгеноструктурных исследований [9–11]. При этом основными требованиями к оборудованию являются: создание высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций в образце; измерение температуры и распределения давления по его площади; визуальный контроль и возможность измерения объема полученной фазы; исследование структуры ФП в SDAC *in situ*.

Кроме указанного аппарата необходимо иметь оборудование для нагрева образца, измерения его температуры, давления и исследования структуры в SDAC *in situ*. Мы разработали оборудование, которое в основном соответствует этим требованиям и позволяет проводить необходимые исследования. Оно состоит из SDAC, установки измерения давления и нагрева и автоматического рентгеновского дифрактометра [12,13].

2. Оборудование для проведения исследований

SDAC состоит из узла высокого давления и нагружающего устройства (рис. 1).

Исследуемый образец устанавливается между алмазными наковальнями (АН) 15 и сжимается с усилием до 1 т, что позволяет создавать в образце давление до 100 GPa. Сдвиговые деформации создаются путем вращения одной подвижной АН вокруг оси приложения нагрузки на угол 360° и более. Управление SDAC проводится дистанционно по команде с компьютера с помощью двух шаговых двигателей. Первый из них 1 предназначен для создания усилия нагружения в образце с помощью редуктора 4 и гидроусилителя 5, а второй 2 – для создания сдвиговых деформаций.

В образце может быть создано как гидростатическое давление с использованием гasketки и передающей давление жидкости, так и не гидростатическое с градиентом давления. Пластины из фольгированного текстолита 20 являются датчиками устройства измерения толщины образца в процессе деформации его в АН. Нижняя пластина такого датчика является 3-секционной.

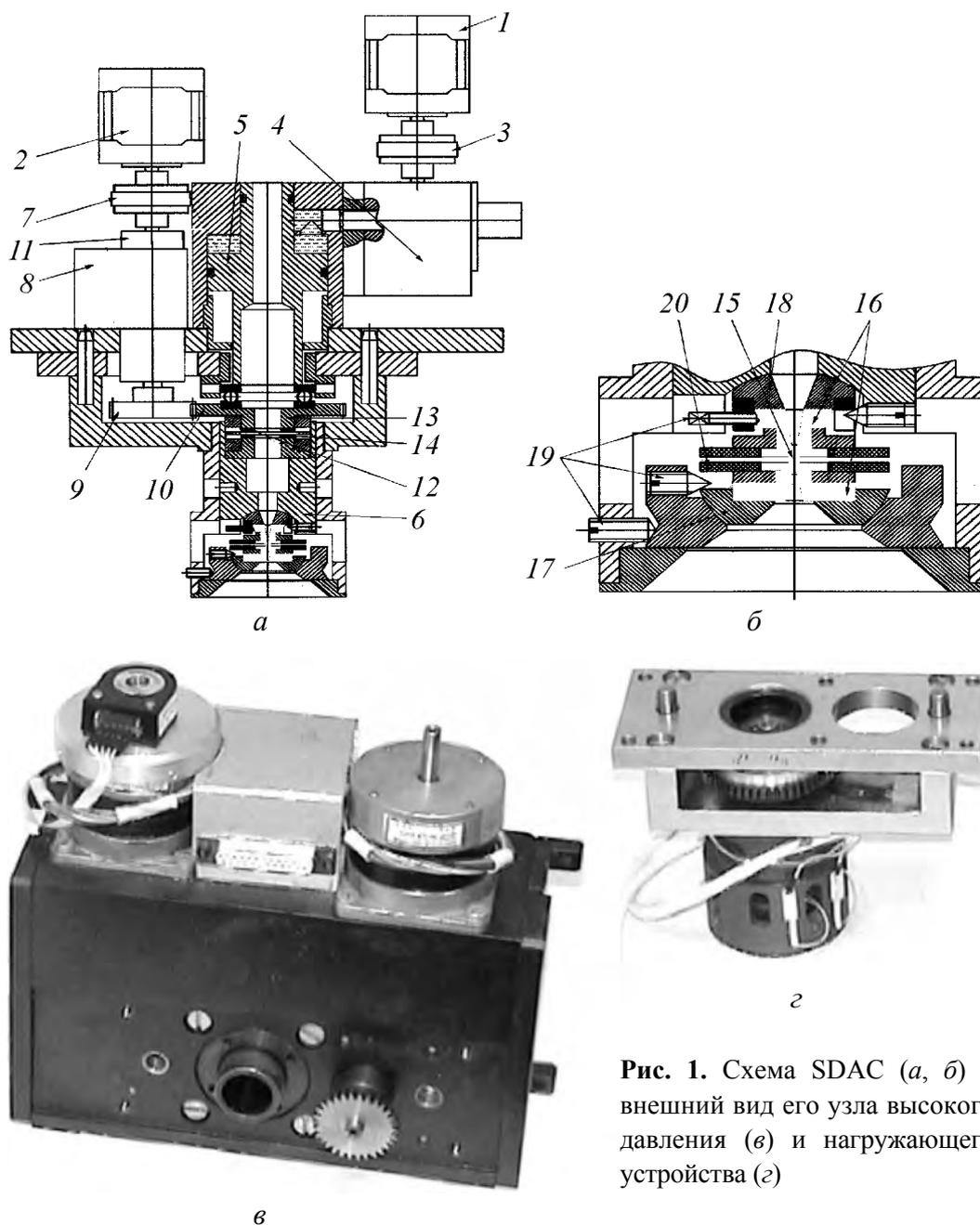


Рис. 1. Схема SDAC (а, б) и внешний вид его узла высокого давления (в) и нагружающего устройства (г)

Благодаря этому можно измерять угол между рабочими поверхностями АН с точностью около 1' при проведении исследований. Обычно этот угол контролируется по интерференционным полосам с точностью около 3' только при начальной юстировке аппарата. Устройство позволяет контролировать юстировку SDAC при нагружении, избежать разрушения АН и значительно снизить затраты на проведение исследований. Это особенно важно при больших нагружениях и малых толщинах образца, когда АН могут коснуться друг друга под нагрузкой и разрушиться.

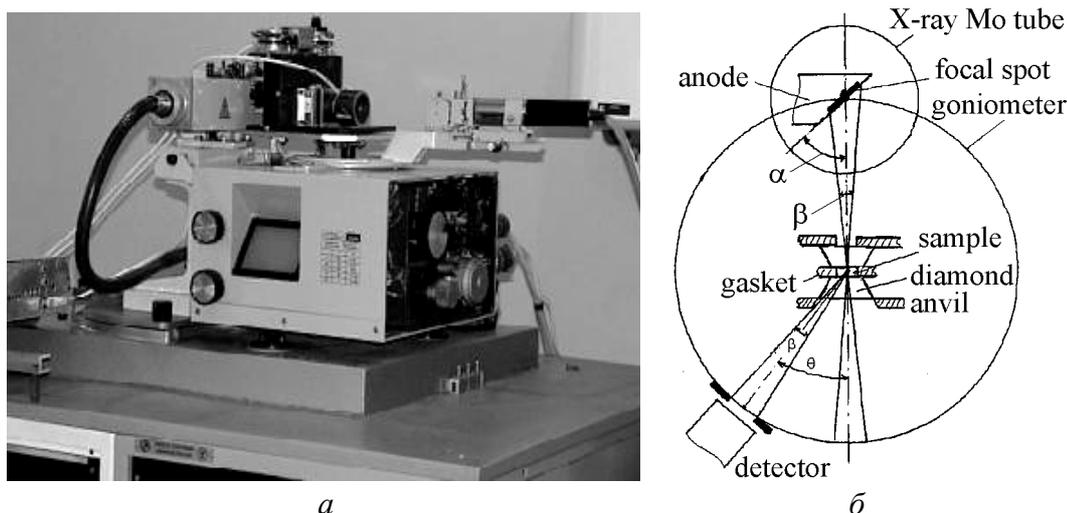


Рис. 2. Внешний вид (а) и схема (б) автоматического рентгеновского дифрактометра с SDAC при прохождении рентгеновского излучения

Установка измерения давления и нагрева позволяет определять давление по рубиновой шкале по площади исследуемого образца в ручном или автоматическом режиме с шагом сканирования 5–10 μm и проводить нагрев образца до температур около 2500 К в SDAC *in situ*.

Автоматический рентгеновский дифрактометр (рис. 2,а) разработан на базе обычного дифрактометра типа ДРОН и предназначен для изучения структурных преобразований в исследуемом образце под давлением в SDAC *in situ* в автоматическом режиме. Благодаря применению новой светосильной схемы [12] впервые удалось получить дифрактограммы от малых образцов диаметром 100–500 μm в SDAC *in situ* с использованием рентгеновской трубки малой (2.5 kW) мощности за достаточно короткое время измерения. Для уменьшения поглощения рентгеновского излучения АН используется острофокусная молибденовая рентгеновская трубка типа БСВ-27-Мо.

Схема дифрактометра при прохождении рентгеновского излучения через исследуемый образец в SDAC *in situ* показана на рис. 2,б. Основное отличие этой схемы от используемой в стандартных дифрактометрах фокусирующей схемы Брегга–Брентано состоит в том, что она не является фокусирующей. На щель детектора падает расходящийся пучок дифрагированных лучей. Угол их расходимости в фокальной плоскости β равен приблизительно 0.4° и определяется расстоянием от образца до фокусного пятна рентгеновской трубки (~ 190 mm), размером ее фокусного пятна (~ 12 mm) и углом проекции этого пятна α (6°). Была разработана аналогичная схема для отражения рентгеновского излучения от исследуемого образца в SDAC *in situ* для исследования высокотекстурированных образцов.

Преимущества разработанного оборудования:

1. Оборудование отличается простотой, безопасностью и удобством в эксплуатации. Исследования проводятся дистанционно по командам с компьютера в автоматическом режиме.

2. Изменение давления или сдвиговой деформации в исследуемом образце может осуществляться с очень малым шагом дистанционно без прерывания работы дифрактометра или перекрытия рентгеновского излучения. Обычно, чтобы увеличить давление в образце в DAC *in situ* при выполнении экспериментов на рентгеновском дифрактометре или синхротронном источнике излучения, необходимо прервать эксперимент, заблокировать рентгеновское излучение и увеличить давление в образце вручную силовой гайкой. При этом может произойти нарушение положения DAC относительно излучения.

Использование разработанного нами SDAC позволяет увеличивать давление и сдвиговые деформации в образце с очень маленьким шагом дистанционно по команде с компьютера без прерывания эксперимента и нарушения положения SDAC относительно рентгеновского излучения. Величина шага сканирования в основном зависит от чувствительности системы регистрации давления.

3. Малое (от 5 мин и более) время получения дифрактограмм в зависимости от материала, шага сканирования, времени экспозиции и диапазона регистрации углов дифракции.

4. Долгий срок службы АН. При исследовании измеряется величина нагружения, сдвига и толщина образца с контролем юстировки SDAC в процессе его нагружения. Это позволяет в большинстве случаев избежать поломки дорогих АН.

5. Дифрактометр может работать совместно с SDAC и без него в проходящем и отраженном рентгеновском излучении.

6. SDAC и дифрактометр защищены патентами Украины.

3. Результаты экспериментов

С использованием разработанного оборудования нами проведено большое количество экспериментов, результаты некоторых из них мы кратко рассмотрим.

3.1. Анализ воздействия сдвиговой деформации на ФП в образце

В качестве образца использовали порошок KCl, который имеет относительно небольшую (около 2 GPa) величину давления ФП $V_1 \rightarrow V_2$, легко наблюдаемого визуально в проходящем свете. Порошок KCl сжимали до давления около 1.85 GPa в SDAC *in situ* и проводили сдвиг одной из наковален на фиксированный угол при постоянном осевом усилии с целью получения ФП. В ходе эксперимента измеряли распределение давления по поверхности образца, угол поворота наковальни, толщину образца до и после поворота наковальни, диаметр фазы высокого давления (рис. 3, 4).

Из рис. 3 видно, что при сжатии имеется некоторая несимметричность распределения давления по диаметру образца. Она возникает из-за угла между плоскостями рабочих поверхностей АН. При приложении сдвига распределение давления становится более однородным и симметричным относительно центра образца. Кроме того, в нем в зоне ФП наблюдается некоторый рост давления (несмотря на уменьшение объема фазы высокого давления), который возникает вследствие так называемого эффекта «самомультипликации давления» [14].

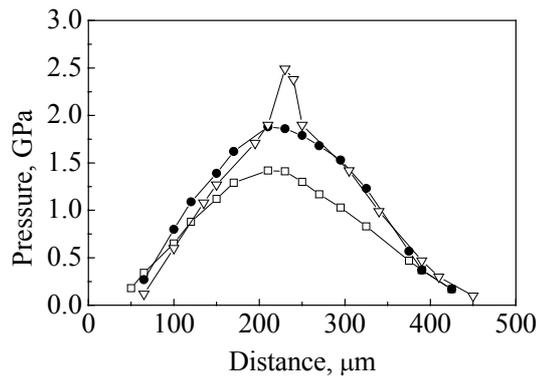
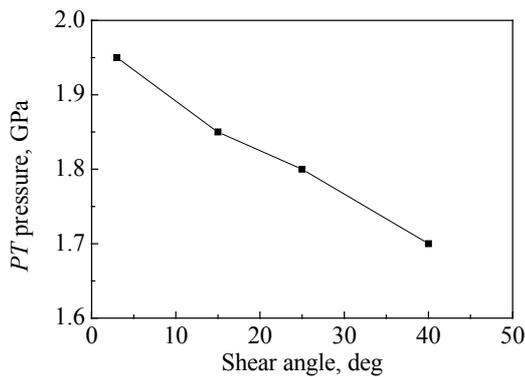
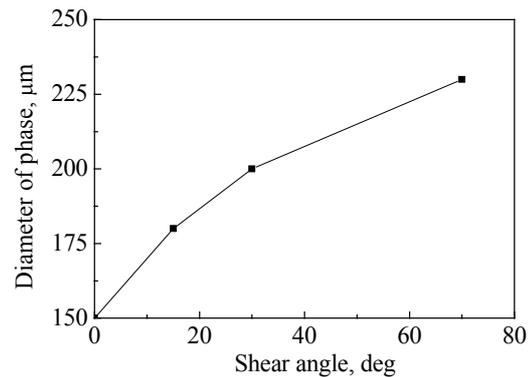


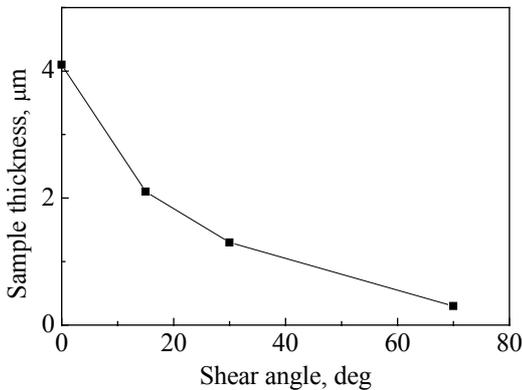
Рис. 3. Распределение давления по диаметру образца из KCl при сжатии до 1.4 (—□—) и 1.8 (—●—) GPa и после сдвига на угол 5° (—▽—)



а



б



в

Рис. 4. Зависимости давления начала ФП (а), размера фазы высокого давления (б) и толщины образца (в) от величины угла сдвига

На основании выполненных экспериментов и анализа данных, представленных на рис. 3, 4 можно сделать заключение, что сдвиговая деформация приводит к стимулированию процесса ФП и снижению его давления; увеличению размера фазы высокого давления с ростом величины сдвига; уменьшению толщины образца и неоднородности распределения давления по его площади.

3.2. Влияние сдвиговой деформации на давление ФП в армко-железе

Железо является одним из самых распространенных материалов на нашей планете и издавна широко используется человеком для различных целей. Поэтому его исследованию посвящено большое количество работ, однако изучалось в основном влияние высокого давления и температуры, а воздействию сдвиговой деформации уделялось недостаточно внимания [15,16].

Мы провели исследование в SDAC *in situ* мартенситного ФП $\alpha \rightarrow \epsilon$ от центрированной кубической кристаллической к гексагональной структуре при угле дифракции для молибденового излучения около 21.5° . При комнатной температуре и условиях гидростатического сжатия этот ФП наблюдается при давлении около 15 GPa и является обратимым [17–20].

В качестве образца использовали пластины армко-железа диаметром около 3 mm и толщиной 200 μm каждая. При испытании одной пластины и создании сдвиговой деформации путем поворота одной наковальни относительно другой при высоком давлении возможно частичное разрушение боковых граней АН. Наконьальни сильно внедряются в образец на глубину 100–150 μm и образуют наплывы за счет частичного выдавливания образца из зоны сжатия. Это препятствует повороту АН, и возрастает возможность их разрушения. В образце, составленном из двух пластин, разрушение боковых граней АН не происходит.

Составной образец устанавливали в SDAC между АН и сжимали до давления ~ 10 GPa. При этом ФП не происходил (рис. 5). Дифракционная линия (101) ϵ -фазы высокого давления появлялась после создания сдвиговой деформации путем поворота подвижной АН на угол около 76° . Без сдвиговой деформации аналогичное по степени ФП (дифракционная линия (101) такой же интенсивности) было получено только при давлении около 19 GPa.

Анализ дифрактограмм на рис. 5 показывает, что сдвиговая деформация приводит к уменьшению давления ФП, а также к уширению и асимметрии дифракционной линии (110) исходной α -фазы железа и ее сдвигу в сторону больших углов дифракции. Это является признаком образования в образце (в результате его пластической деформации) областей с существенно гетерогенной дислокационной структурой [21,22]. Без сдвиговой деформации дифракционная линия (110) исходной α -фазы железа имеет существенно меньшее уширение и сдвиг.

Отметим, что каждая из дифрактограмм на рис. 5 получена за время 8 min при мощности рентгеновской трубки около 1 kW, что составляет меньше половины ее допустимой мощности.

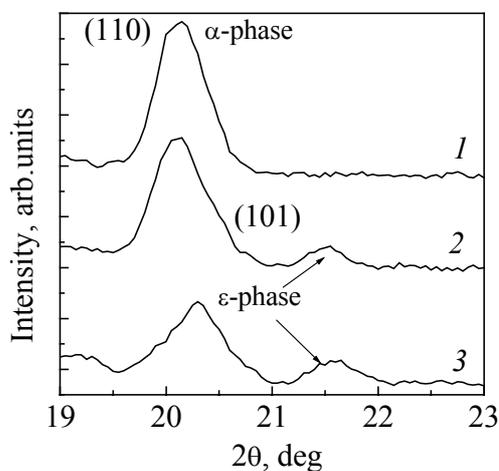


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образца армко-железа при высоком давлении в SDAC *in situ*: 1 – $P = 10$ GPa; 2 – $P = 19$ GPa; 3 – $P = 10$ GPa + сдвиговая деформация (угол 76°)

3.3. Необратимый ФП $r\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ при комнатной температуре

Одним из наиболее важных наших результатов является получение необратимого мартенситного ФП $r\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ при давлении 5.6 GPa в SDAC *in situ* в условиях сдвиговой деформации и комнатной температуры [23]. Использовались тонкие пластинки пиролитического материала плотностью 2.26 g/cm^3 , содержащие до 95% $r\text{BN}$. Материал характеризовался высокой степенью текстурированности с разориентацией осей C кристаллитов $\pm 3^\circ$ относительно оси текстуры $[0001]$ $r\text{BN}$. Степень трехмерного упорядочения структуры достигала 0.85. Ось текстуры материала образцов в виде дисков диаметром 3 mm и толщиной около 0.4 mm при установке в SDAC была ориентирована параллельно оси нагружения.

В ходе эксперимента проводилось визуальное наблюдение за изменением коэффициента пропускания образца в процессе его деформирования. При малом (~ 1 GPa) давлении образец становится практически прозрачным. До давления 3.5 GPa материал деформируется упруго, и при разгрузке на его поверхности практически отсутствует отпечаток АН. При давлении ~ 4.2 GPa по всему объему образца появляются хаотически ориентированные образования, хорошо видимые в проходящем свете и напоминающие отдельные трещинки. По мере повышения давления количество этих образований быстро увеличивается, и при давлении 5.6 GPa в центре образца происходит мгновенный необратимый мартенситный ФП. Он сопровождается отчетливой акустической эмиссией и резким изменением толщины образца в зоне перехода со 120 до 30 μm .

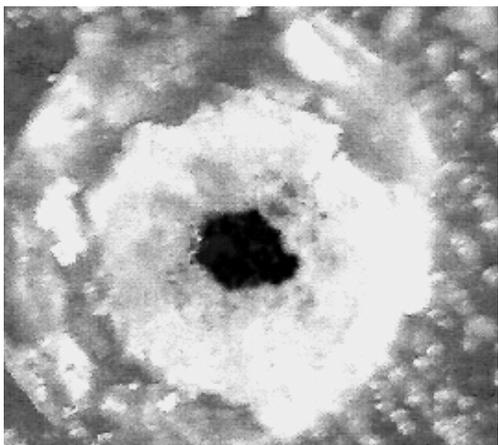


Рис. 6. Мартенситный фазовый переход $r\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ при $P = 5.6$ GPa и комнатной температуре в SDAC *in situ*

При разгрузке SDAC коэффициент пропускания образца в проходящем свете резко уменьшается, и цвет образца становится черным. Полученная фаза представляет собой пластинку черного цвета диаметром около 300 μm и толщиной 30 μm с зеркально гладкими плоскопараллельными поверхностями (рис. 6). Твердость полученного материала, установленная методом микроиндентирования по Кнупу, составила около 50 GPa. Дифрактограммы показали большое количество в образце $c\text{BN}$. В условиях гидростатического сжатия этот ФП был получен при давлении около 55 GPa с размером фазы не более 30 nm [24].

3.4. Исследование совместного влияния сдвиговой деформации и высоких температур на структурные изменения в образце при осевом нагружении

С точки зрения механики эти воздействия очень похожи.

Нагрев образца при постоянной осевой нагрузке приводит к уменьшению модуля текучести и давления боковой поддержки, радиальному течению материала и уменьшению толщины образца практически линейно от увеличения температуры нагрева [25].

Сдвиговая деформация приводит к таким же явлениям за счет пластического деформирования материала. Однако этот процесс более эффективен, чем при нагреве, за счет более сильного перемешивания материала, более интенсивного зародышеобразования и нарушения когерентности на межфазных границах. Поэтому считается, что сдвиг оказывает более сильное влияние на ФП, чем нагрев [26].

Кроме того, при нагреве тратится больше энергии, чем при аналогичном по влиянию сдвиге. Он может быть создан за счет конструктивных особенностей аппарата высокого давления (АВД) практически без затрат дополнительной энергии. Совместное использование этих двух процессов может значительно уменьшить температуру и давление ФП, что снизит затраты на его производство.

К сожалению, нагрев до высоких температур с одновременным созданием сдвиговой деформации в образце нельзя выполнить в SDAC *in situ*. Во-первых, в его составе есть АН, между которыми устанавливается образец. При его нагреве до температур свыше 700 К возникает опасность разрушения АН за счет их графитизации [27]. Во-вторых, алмаз имеет очень высокую теплопроводность – до 2000 W/m·K. При нагреве образца, сжатого без теплоизоляции, между АН возникает сильный отвод тепла и его рассеивание по конструкции SDAC. Это препятствует нагреву образца до высоких температур при допустимой мощности источника нагрева. Например, нам удалось нагреть образец только до температур около 550 К при использовании двух твердотельных лазеров с длиной волны излучения 1.06 μm и мощностью около 30 W каждый.

Поэтому при высокотемпературных исследованиях в SDAC *in situ* используется методика теплоизоляции образца от АН. Образец устанавливается в отверстие гasketки и теплоизолируется со всех сторон порошком окиси магния или поваренной соли. Они хорошо пропускают лазерное излучение и имеют низкую теплопроводность, что позволяет нагреть образец с помощью лазера до очень высоких температур, вплоть до 4000 К [28]. Однако при этом образец находится в условиях квазигидростатического сжатия, и в нем нельзя создать сдвиговые деформации, когда он защищен со всех сторон теплоизоляционным материалом.

Поэтому мы были вынуждены проводить изучение совместного влияния сдвиговых деформаций и нагрева с использованием другого оборудования, в частности АВД типа «тороид» [29].

Использовали описанные выше rBN-образцы толщиной 0.6 mm, диаметром от 8 до 4 mm. Их устанавливали между твердосплавными пластинами диаметром 15 mm и сжимали до давлений 8 GPa. Применяли как плоские пластины, так и пластины в виде наковален со скосом около 12° и плоским

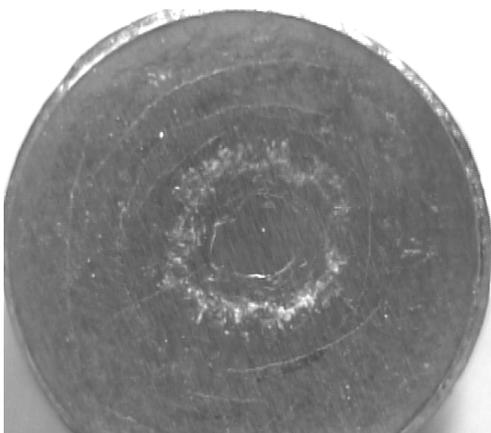


Рис. 7. Твердосплавная пластина с отпечатком обратимой фазы высокого давления образца *r*BN \varnothing 4 mm после испытаний в АД типа «тороид» при $P = 8$ GPa и комнатной температуре

основанием около 4 mm. Для предотвращения разрушения образца в некоторых случаях использовали боковую поддержку из порошка NaCl. Сдвиговая деформация возникала при пластическом радиальном течении материала образца при сжатии за счет его диаметра, меньшего, чем диаметр твердосплавных пластин и ячейки.

Первые эксперименты при комнатной температуре показали наличие обратимого ФП, который оставил свой отпечаток на твердосплавной пластине (рис. 7). Использовали образцы диаметром 4, 6 и 8 mm. Повышение температуры до 500°C не привело к необратимости этого ФП. Однако дифрактограммы показали различный характер ФП в этих образцах в зависимости от их диаметра, т.е. различия в величине сдвиговой деформации. Наиболее сильные превращения произошли в образце \varnothing 4 mm, меньшие – в образце \varnothing 6 mm, а в образце \varnothing 8 mm они оказались незначительными (рис. 8).

В дальнейшем мы провели исследование влияния отдельно температуры и величины сдвиговой деформации на структурные изменения в образце из *r*BN. В первом случае (рис. 9) для боковой поддержки использовали соль. Наиболее существенные структурные изменения произошли практически только при температуре около 1400°C и давлении 8 GPa.

В дальнейшем мы провели исследование влияния отдельно температуры и величины сдвиговой деформации на структурные изменения в образце из *r*BN. В первом случае (рис. 9) для боковой поддержки использовали соль. Наиболее существенные структурные изменения произошли практически только при температуре около 1400°C и давлении 8 GPa.

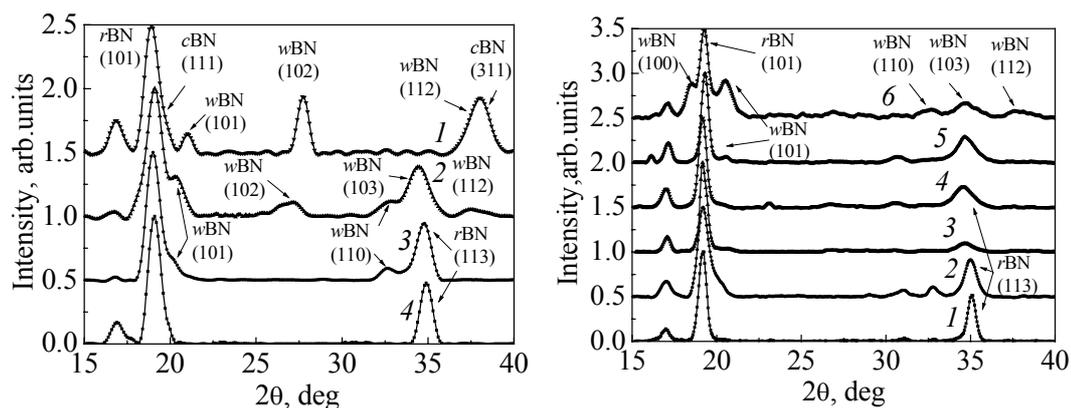


Рис. 8. Влияние диаметра образца *r*BN (величины сдвиговой деформации) на его структурные изменения после сжатия в АД типа «тороид» при температуре 500°C и давлении 8 GPa: 1 – \varnothing 4 mm, 2 – 6.4, 3 – 8.4; 4 – исходный образец

Рис. 9. Влияние температуры на структурные изменения образца *r*BN после сжатия в АД типа «тороид» при $P = 8$ GPa: 1 – исходный образец, $P = 0$, 2 – $T = T_{\text{room}}$, 3 – $T = 500^\circ\text{C}$, 4 – 900, 5 – 1200, 6 – 1400°C

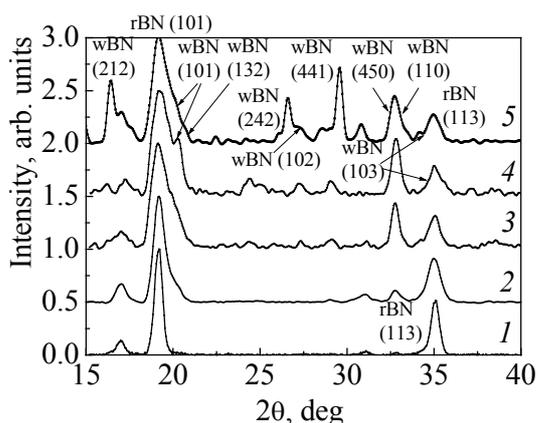


Рис. 10. Влияние величины боковой поддержки и величины сдвиговой деформации на структурные изменения образца *rBN* \varnothing 4 mm при комнатной температуре и различных типах нагружения: 1 – $P = 0$; 2, 3 – $P = 8$ GPa в АД типа «тороид» соответственно с использованием NaCl для боковой поддержки и без NaCl; 4, 5 – после сжатия в прессе при нагружении соответственно $F = 4.5$ t ($P = 3.5$ GPa) и $F = 7$ t ($P = 5.5$ GPa)

случае, представленном дифрактограммой 4, разрушение пластин произошло при нагружении 4.5 t и среднем давлении в образце около 3.5 GPa. На рабочей площадке пластин появился отпечаток некоторой области неправильной формы диаметром, несколько меньшим 3 mm, предположительно от обратимой фазы высокого давления, по виду похожий на отпечаток, показанный на рис. 7. В случае пластин из *cBN* (дифрактограмма 5) их разрушение произошло при нагружении 7 t и среднем давлении в образце около 5.5 GPa.

Из рассмотрения дифрактограмм на рис. 9 и 10 видно некоторое различие структурных изменений в образце под действием комплексного воздействия давления 8 GPa и температуры до 1400°C и только сдвиговой деформации при комнатной температуре. Дифрактограммы однозначно показывают, что сдвиговые деформации приводят к более существенным структурным изменениям, чем температура. Например, при сдвиге значительно уменьшилось количество исходной фазы *rBN* (дифракционная линия (101)), появилось большее количество дифракционных линий, соответствующих вюрцитной фазе *wBN* (например, дифракционные линии (212), (242), (102), (441)), по сравнению с дифрактограммами образцов при комплексном воздействии температуры и давления. Следует заметить, что сдвиговые деформации в образцах создавали при комнатной температуре и меньшем статическом давлении, чем при температурных воздействиях.

Результаты экспериментов по влиянию только сдвиговой деформации представлены на рис. 10. Ее величина изменялась за счет изменения условий боковой поддержки. Дифрактограммы, представленные на рис. 10, получены после испытаний образцов: 2, 3 – в АД типа «тороид» соответственно с использованием соли для боковой поддержки и без соли; 4, 5 – сжимаемых на прессе с усилием 10 t между пластинами в виде наковален с рабочей площадью \varnothing 4 mm соответственно из твердосплавного материала ВК-15 и из поликристаллического *cBN*. При этом боковые скосы пластин выполнены таким образом, чтобы избежать уменьшения сдвиговой деформации в образцах за счет бокового смыкания пластин при их упругом деформировании во время нагружения. В

4. Выводы

1. Разработано оригинальное оборудование для проведения исследований различных материалов в условиях высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций. Его основными преимуществами являются возможность изменения давления и сдвиговой деформации в образце с очень малым шагом, дистанционно, в автоматическом режиме без прерывания работы дифрактометра, который позволяет получать дифрактограммы от малых образцов диаметром 100–500 μm с использованием рентгеновской трубки мощностью, не превышающей 2.5 kW, за короткое время измерения *in situ*.

2. Сдвиговая деформация стимулирует процесс ФП, снижает его давление, изменяет обратимые фазы на необратимые и увеличивает объем новой фазы.

3. Снижение давления ФП существенно зависит от величины сдвиговой деформации и исходной структуры образца.

4. Совместное влияние сдвиговой деформации и нагрева позволит значительно снизить температуру и давление ФП и уменьшить затраты на его производство.

5. Создание сдвиговой деформации более экономично, и она оказывает более сильное влияние на структурные изменения в образце, чем нагрев.

1. *P.W. Bridgman*, Studies in large plastic flow and fracture, New York (1952).
2. *М.М. Александрова, В.Д. Бланк, А.Э. Голобоков, Ю.С. Коняев*, ФТТ **30**, 577 (1988).
3. *N.R. Serebryanaya, V.D. Blank, V.A. Ivdenko*, Phys. Lett. **A197**, 63 (1995).
4. *М.М. Александрова, В.Д. Бланк, А.Э. Голобоков, Ю.С. Коняев, Э.И. Эстрин*, ФТТ **29**, 2573 (1987).
5. *N.V. Novikov, S.B. Polotnyak, L.K. Shvedov, V.I. Levitas*, J. Superhard Materials **21**, № 3, 36 (1999).
6. *В.П. Бокарев, О.М. Бокарева, И.Н. Темницкий, С.С. Бацанов*, ФТТ **28**, 813 (1986).
7. *R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov*, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
8. *Y. Chen, J.F. Gerald, J.S. Williams, P. Willis*, J. Metastable and Nanocrystalline Materials **2–6**, 173 (1999).
9. *G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman*, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
10. *A. Jayaraman*, Rev. Mod. Phys. **55**, 65 (1983).
11. *A. Jayaraman*, Rev. Sci. Instrum. **57**, 1013 (1986).
12. *В.Д. Добровольський, Л.К. Шведов, М.В. Новиков*, Патент України № 78018, Спосіб рентгеноструктурного аналізу за Добровольським–Шведовим, Бюл. № 2, від 15.02.2007.
13. *Л.К. Шведов, М.В. Новиков, В. Левітас, Ю.М. Кривошия*, Патент України № 75283, Апарат для створення високого тиску, Бюл. № 3, від 15.03.2006.
14. *В.Д. Бланк, Ю.Я. Богуславский, М.И. Еремец, Е.С. Ицкевич, Ю.С. Коняев, А.М. Широков, Э.И. Эстрин*, ЖЭТФ **87**, 922 (1984).
15. *H.K. Mao, J. Shu, G. Shen, R.J. Hemley, B. Li, A.K. Singh*, Nature **396**, 741 (1998).
16. *H.R. Wenk, S. Matthies, R.J. Hemley, H.K. Mao, J. Shu*, Nature **405**, 1044 (2000).

17. *W.A. Bassett, E. Huang*, Science **238**, 780 (1987).
18. *H.K. Mao, W.A. Bassett, T. Takahashi*, J. Appl. Phys. **38**, 272 (1967).
19. *В.Д. Добровольский, О.Г. Радченко, Л.К. Шведов, Н.В. Новиков*, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 687 (2006).
20. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, Наука, Москва (1979).
21. *T. Ungar, I. Groma, M. Wilkens*, J. Appl. Cryst. **22**, 26 (1989).
22. *M. Muller, M. Zehetbauer, A. Borbely, T. Unga*, Scripta Mater. **35**, 1461 (1996).
23. *V. Levitas, L.K. Shvedov*, Phys. Rev. **B65**, 104 (2002).
24. *M. Ueno, K. Hasegawa, R. Oshima, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, H. Nakaе, T. Matsuda, T. Hirai*, Phys. Rev. **B45**, 10226 (1992).
25. *Г.Б. Иосилевич, П.А. Лебедев, В.С. Стреляев*, Прикладная механика: Для студентов вузов, Машиностроение, Москва (1985).
26. *В.В. Аксененков, В.Д. Бланк, Н.Ф. Боровиков, В.Г. Данилов, К.И. Козорезов*, ДАН СССР **338**, 472 (1994).
27. *Физические свойства алмаза*. Справочник, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
28. *N.V. Bargaen, R. Boehler*, High Pressure Res. **6**, 133 (1990).
29. *И.А. Петруша, А.А. Свирид, А.Н. Луценко*, Препринт «Мартенситное превращение ромбоэдрического нитрида бора в вюрцитный при высоких квазигидростатических давлениях», ИСМ НАН Украины, Киев (1990).

N.V. Novikov, L.K. Shvedov, Yu.N. Krivosheya

THE APPARATUS FOR STUDY OF STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS OF MATERIALS AT HIGH PRESSURES, TEMPERATURES AND SHEAR DEFORMATIONS

A brief description of the developed shear diamond anvil cell (SDAC) and the automatic X-ray diffractometer for study of the influence of high pressures and shear deformations on structural and phase transformations of materials is given. The SDAC allows to generate pressure up to 100 GPa and shear deformations in a sample; to measure loading, shear and thickness of the same and to control the adjustment at loading. A novel high-aperture pattern for X-ray diffraction analysis of materials under pressure in the SDAC *in situ* on the basis of DRON-type X-ray diffractometer is developed. A conventional fine-focus X-ray tube of capacity under 2.5 kW is used. The SDAC and the diffractometer work under remote control in an automatic mode by instructions from a computer. Some examples of apparatus use at research of phase transformations in KCl, armco-iron and *r*BN are given.

Fig. 1. Scheme of SDAC (*a*, *b*) and view of its high-pressure unit (*в*) and loading one (*г*)

Fig. 2. View (*a*) and scheme (*b*) of automatic X-ray diffractometer with SDAC under penetration of X-ray radiation

Fig. 3. Pressure distribution over diameter of KCl sample upon compression to 1.4 (—□—) and 1.8 (—●—) GPa and after shear by an angle of 5° (—▽—)

Fig. 4. Dependences of *PT* onset pressure (*a*), dimension of high-pressure phase (*b*) and sample thickness (*в*) on value of shear angle

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of armco-iron sample for high pressure in SDAC *in situ*: 1 – $P = 10$ GPa; 2 – $P = 19$ GPa; 3 – $P = 10$ GPa + shear deformation (an angle of 76°)

Fig. 6. Martensitic phase transition $r\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ for $P = 5.6$ GPa and at room temperature in SDAC *in situ*

Fig. 7. Hard-alloy plate with imprint of high-pressure reversible phase of sample $r\text{BN}$, $\varnothing 4$ mm, after tests in high-pressure chamber (HPC) of «toroid» type for $P = 8$ GPa and at room temperature

Fig. 8. Effect of $r\text{BN}$ sample diameter (value of shear strain) on changes in structure after compression in HPC of «toroid» type at a temperature of 500°C and a pressure of 8 GPa: 1 – $\varnothing 4$ mm, 2 – 6.4, 3 – 8.4; 4 – original sample

Fig. 9. Temperature effect on changes in structure of $r\text{BN}$ sample after compression in HPC of «toroid» type for $P = 8$ GPa: 1 – original sample, $P = 0$; 2 – $T = T_{\text{room}}$, 3 – $T = 500^\circ\text{C}$, 4 – 900 , 5 – 1200 , 6 – 1400°C

Fig. 10. Effect of lateral support value and shear strain value on structure changes in $r\text{BN}$ sample, $\varnothing 4\text{mm}$, at room temperature and different loading types: 1 – $P = 0$; 2, 3 – $P = 8$ GPa in HPC of «toroid» type with the NaCl lateral support and in the absence of NaCl, respectively; 4, 5 – after compression in a press of force $F = 4.5$ t ($P = 3.5$ GPa) and $F = 7$ t ($P = 5.5$ GPa), respectively