

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Li и Na***А.А.Чернышов, В.А.Сухопаров, Р.А.Садыков*

Методами акустической эмиссии и нейтронноструктурного анализа исследовано влияние высокого давления на температуру структурного фазового перехода мартенситного типа в Li и Na. Установлено, что вид фазовой диаграммы, предсказанный на основе расчета с локальным модельным потенциалом <sup>1</sup>, соответствует полученным экспериментальным данным для Na и противоречит им в случае Li.

В легких щелочных металлах Li и Na при низких температурах ОЦК решетка становится неустойчивой и происходит структурный фазовый переход мартенситного типа в ГПУ структуру.

Этот факт представляет существенный интерес для проверки современной микроскопической теории непереходных металлов. Расчет областей устойчивости кристаллических структур и точек фазовых переходов является одной из фундаментальных задач теории, которую пока нельзя считать решенной даже для простых металлов. Ее решение требует очень высокой точности расчета энергии системы. Так в случае Li и Na различие в структурно-зависящих вкладах при нуле давления и температуры составляет всего  $10^{-4} - 10^{-5}$  от полной энергии связи.

Вместе с тем, в цикле работ <sup>2</sup> было показано, что почти все известные атомные свойства щелочных металлов удастся с хорошей точностью описать в единой схеме с использованием простого локального потенциала типа Абаренкова – Хейне. Этот успех позволил авторам с уверенностью применить данную модель к описанию ряда еще не изученных свойств, в том числе структурных фазовых диаграмм Li и Na <sup>1</sup>. Целью данной работы была экспериментальная проверка предсказанного вида фазовых диаграмм.

Надежная экспериментальная информация о мартенситных превращениях в Li и Na ранее была получена только при нормальном давлении <sup>3</sup>. Установлены температуры начала превращения, наблюдаемого в процессе охлаждения образца: 70 К в Li и 32 – 35 К в Na. Менее точно определены температуры обратного перехода при отогреве: 90 К в Li и 45 К в Na. Относительно превращений под давлением имелись лишь отрывочные сведения, не позволявшие судить о фазовых диаграммах.

Следует подчеркнуть, что экспериментальное изучение этих переходов существенно затрудняется такими особенностями мартенситного превращения, как большая величина гистерезиса, неполнота превращения (особенно в Na), зависимость результатов от предыстории образца.

Для наблюдения за процессом фазового превращения нами был использован сравнительно новый метод регистрации акустической эмиссии, сопровождающей мартенситный переход. Идентификация кристаллической структуры образца на разных стадиях превращения производилась методом дифракции нейтронов. Эксперименты проводились на установке для нейтронноструктурных исследований под давлением на линейном ускорителе электронов „Факел”<sup>5</sup>.

Исследованные образцы имели химическую чистоту не ниже 99,9%. Для уменьшения поглощения нейтронов в Li использовался разделенный изотоп Li<sup>7</sup> содержанием 99,5%. Высокое давление создавалось в камере цилиндр – поршень без передающей среды и измерялось с точностью ~ 5% методом смещения поршня.

Камера давления в криостате охлаждалась потоком газообразного гелия, изменение скорости которого позволяло менять температуру образца от комнатной до 10 К. Для регистрации акустической эмиссии использовался датчик из пьезокерамики ЦТС-19, который механически крепился на боковой поверхности камеры давления.

Фазовый переход наблюдался по пику акустической эмиссии, возникавшему при равномерном охлаждении образца, находящегося при фиксированном давлении. Сжатие образца до нужного давления осуществлялось всегда при температуре не ниже 250 К, что обеспечивало достаточно эффективный отжиг дефектов, способных повлиять на температуру мартенситного превращения.

В Li пик эмиссии при охлаждении всегда был ярко выражен (см. рис. 1) и позволял с точностью в несколько градусов фиксировать температуру начала ( $M_s$ ) и конца ( $M_f$ ) перехода. В процессе отогрева образца при постоянном давлении пик эмиссии отсутствовал, что, по-видимому, указывает на существенные различия в кинетике прямого и обратного превращений.

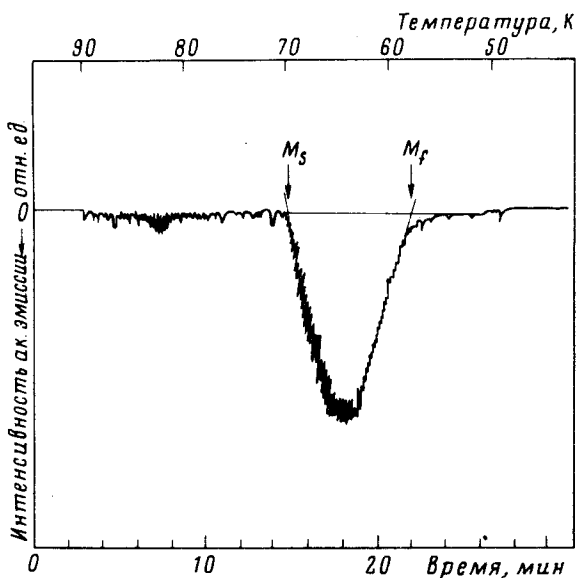


Рис. 1

Рис.1. Пик акустической эмиссии при мартенситном превращении в Li в процессе охлаждения образца,  $P = 0$

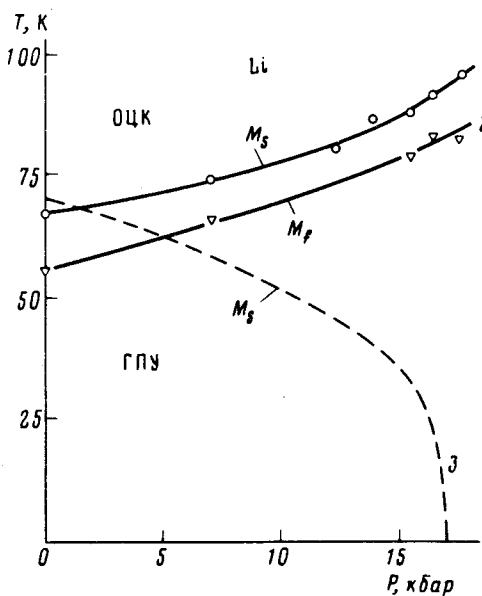


Рис. 2

Рис.2. Фазовая диаграмма Li: 1 и 2 – начало  $M_s$  и конец  $M_f$  мартенситного превращения, наблюдаемого при охлаждении образца под фиксированным давлением; 3 – результат расчета<sup>1</sup>

На образце Li при нормальном давлении было проведено три серии нейтроннодифракционных измерений: до фазового перехода ( $T = 90$  К), после перехода, сопровождавшегося пиком акустической эмиссии ( $T = 60$  К) и на отожженном до 250 К образце ( $T = 90$  К).

Первая и третья нейтронограммы практически совпадали и соответствовали ОЦК структуре. Вторая нейтронограмма наряду с ОЦК рефлексами содержала четкие пики, относившиеся к ГПУ решетке. Отражений, соответствовавших ГЦК структуре обнаружено не было. Нейтронные измерения на Li были выполнены только при нормальном давлении, так как измерения в камере высокого давления более сложны из-за значительного ослабления пучка нейтронов камерой. Однако подобие пиков акустической эмиссии свидетельствует о сохранении характера фазового перехода во всей исследованной области давлений.

**Параметры решеток Li из нейтроноструктурных измерений,  $T = 60$  К**

	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V \text{ \AA}^3/\text{ат}$	$\Delta V (\text{ОЦК} - \text{ГПУ})$
ГПУ	3,096 $\pm 002$	5,038 $\pm 4$	41,82 $\pm 7$	0,14 $\pm$ 0,10
ОЦК	3,475 $\pm 2$	—	41,96 $\pm 7$	

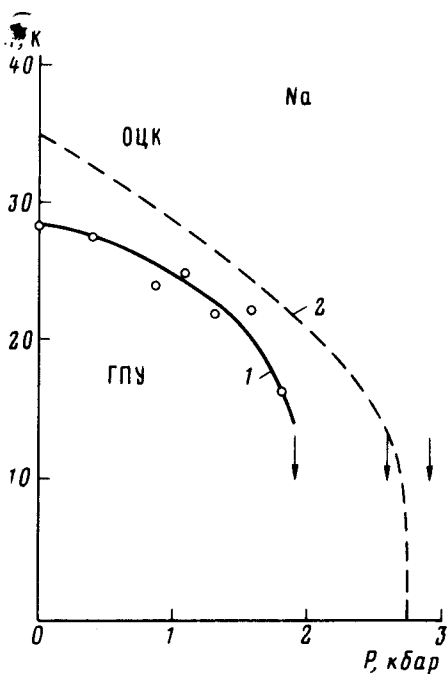


Рис.3. Фазовая диаграмма Na: 1 -  $M_s(P)$ , эксперимент, 2 -  $M_s(P)$ , расчет <sup>1</sup>. Стрелками указаны давления, при которых пик акустической эмиссии отсутствовал при охлаждении вплоть до 10 К

На рис.2 приведена фазовая диаграмма Li, полученная в работе <sup>1</sup> и наши экспериментальные результаты. Видно их качественное различие: в действительности область существования низкотемпературной ГПУ фазы с давлением расширяется, а не исчезает, как следовало из расчетов. На это же указывает и соотношение удельных объемов ОЦК и ГПУ фаз. В таблице приведены определенные из нейтронограмм параметры решеток для обеих фаз и их объемы. Видно, что устойчивая при больших давлениях ГПУ фаза оказывается и более плотной. Заметим, что из рентгенографических измерений Баррега <sup>3</sup> следовал обратный результат. Однако разница объемов в обоих случаях находится на пределе точности измерений.

Задача регистрации мартенситного перехода в Na оказалась существенно сложнее, чем в Li, так как переход в этом случае менее интенсивен и смещен к более низким температурам. Характер акустической эмиссии в Na более чувствителен к предыстории образца, к режиму охлаждения и постоянству давления в процессе охлаждения. Нейтроннографические исследования мартенситного превращения, которые проводились в Na и при высоких давлениях, так же затруднены из-за малой концентрации ГПУ фазы. Указанные трудности не позволили пока получить столь же точных результатов, как в Li и данные, приведенные на рис.3, следует рассматривать, как предварительные. Тем не менее они ясно показывают, что качественно вид фазовой диаграммы в Na отличается от Li и совпадает с расчетом <sup>1</sup>.

Таким образом предсказанный теоретическим расчетом эффект давления оказался правильным для Na и ошибочным в случае Li. Такой результат не кажется неожиданным, поскольку точность в описании и других атомных свойств Li, как правило, ниже, чем в Na. Причина этих трудностей, по-видимому, кроется в заметной нелокальности потенциала в Li, вызванной большим вкладом *p*-амплитуды рассеяния, которая не компенсируется из-за отсутствия *p*-электронов <sup>6</sup>.

В Na потенциал электрон-ионного взаимодействия должен быть наиболее прост и в этом случае расчет <sup>1</sup> с простым модельным потенциалом действительно дает высокую точность.

В заключение отметим, что измеренная в данном эксперименте зависимость  $M_s(P)$  не является истинной границей термодинамического равновесия двух фаз  $M_d(P)$ , которая лежит выше: в Li при  $P=0$   $M_d \cong 105$  К <sup>3</sup>. Возможно, что эксперименты с переменным давлением позволяют определить и эту границу. Однако, качественно поведение  $M_d(P)$ , по-видимому, не будет отличаться от  $M_s(P)$ .

Авторы благодарят М.В.Белоногова и П.А. Аксенова за участие в постановке экспериментов, В.Г.Вакса, по инициативе которого они были начаты, а также И.П.Садикова и С.Н.Ишмаева за поддержку и полезные обсуждения.

#### Литература

1. Вакс В.Г., Кравчук С.П., Трефилов А.В. ФТТ, 1977, 19, 3396.
2. Vaks V.G., Kravchuk S.P., Trefilov A.V. J. Phys.: F, 1980, 10, 2105, 2325 и ссылки там.
3. Barret C.S. Acta Cryst, 1956, 9, 671; Martin D.L. Proc. Roy. Soc., 1960, A254, 433, 444; Dugdale J.S., Guggan D. Proc. Roy. Soc., 1960, A254, 184.
4. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука 1979.
5. Виндряевский Б.А., Ишмаев С.Н., Садиков И.П., Чернышов А.А., Сухопаров В.А., Теленев А.С. Препринт ИАЭ-3122, М., 1979.
6. Хейне В., Уейр Д. Теория псевдопотенциала, Мир, 1973.