

В.Д. Бланк, Э.И. Эстрин

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ  
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ



МОСКВА  
ФИЗМАТЛИТ®  
2011



УДК 536.42, 669.988

ББК 22.37, 34.2

Б 68

Бланк В. Д., Эстрин Э. И. **Фазовые превращения в твердых телах при высоком давлении.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. — 412 с. — ISBN 978-5-9221-1319-9.

Книга посвящена проблеме фазовых превращений в твердых телах при высоком давлении (ВД). Рассмотрены следующие вопросы: фазовые равновесия при ВД в элементах (углероде, кремнии, германии, титане, цирконии, железе, галлии, церии), в соединениях типа  $A^I B^{VII}$ ,  $A^{II} B^{VI}$ ,  $A^{III} B^V$ , в сплавах на основе железа; влияние деформации на фазовые превращения при ВД; кинетика и гистерезис высокотемпературных и низкотемпературных превращений при ВД; условия получения и сохранения фаз ВД.

Для специалистов в области физики твердого тела, физического материаловедения, преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Научное издание

*БЛАНК Владимир Давыдович*  
*ЭСТРИН Эммануил Исаакович*

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

Редактор *Е.Б. Гугля*  
Оригинал-макет: *В.В. Затекин*  
Оформление переплета: *Д.Б. Белуха*

Подписано в печать 23.09.2011. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 33,5. Уч.-изд. л. 36,8. Тираж 100 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»  
МАИК «Наука/Интерпериодика»  
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90  
E-mail: [fizmat@maik.ru](mailto:fizmat@maik.ru), [fmlsale@maik.ru](mailto:fmlsale@maik.ru);  
<http://www.fml.ru>

Отпечатано с электронных носителей издательства  
в ООО «Чебоксарская типография № 1» 428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 978-5-9221-1319-9



9 785922 113199

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
<b>Введение. Фазовые равновесия и кинетика фазовых превращений при высоком давлении . . . . .</b>	<b>9</b>
В.1. Однокомпонентные системы. . . . .	13
В.2. Двухкомпонентные системы . . . . .	31
Литература к Введению. . . . .	41
<b>Глава 1. Аппаратура и методы изучения фазовых превращений в твердых телах . . . . .</b>	<b>49</b>
1.1. Аппаратура . . . . .	49
1.1.1. Гидростатические давления (49). 1.1.2. Квазигидростатические давления (51). 1.1.3. Аппаратура для изучения фазовых переходов под давлением в твердом теле методом сдвига (52).	
1.2. Методы исследования фазовых превращений при высоких давлениях. . . . .	72
1.2.1. Магнитометрический метод (73). 1.2.2. Дилатометрический метод (75). 1.2.3. Измерение электросопротивления в условиях деформации сдвига (77). 1.2.4. Определение работы деформации (78). 1.2.5. Исследование люминесценции $Al_2O_3:Cr^{3+}$ в условиях негидростатического сжатия и пластического течения под давлением (80). 1.2.6. Методика обработки веществ гидростатическим и квазигидростатическим давлением (86). 1.2.7. Структурные методы исследования твердых тел, подвергнутых деформации сдвигом под давлением (87). 1.2.8. Прочие методы (88).	
Литература к гл. 1. . . . .	88
<b>Глава 2. Фазовые превращения углерода и нитрида бора при высоком давлении и при деформации под давлением . . . . .</b>	<b>90</b>
2.1. Фазовые переходы в углероде и нитриде бора (обзор) . . . . .	92
2.2. Экспериментальное изучение фазовых превращений в углероде и нитриде бора при сдвиге под давлением . . . . .	95
2.2.1. Нитрид бора (105).	
Литература к гл. 2. . . . .	118

Глава 3. <b>Фазовые переходы в кремнии и германии при высоком давлении и при деформации под давлением</b> . . . . .	119
Литература к гл. 3. . . . .	139
Глава 4. <b>Полиморфное <math>\alpha</math>-<math>\omega</math>-превращение в титане, цирконии и в сплавах титан-цирконий</b> . . . . .	141
4.1. Исследование $\alpha$ - $\omega$ -превращения в Ti и Zr при сдвиге под давлением. . . . .	147
4.2. Сплавы Ti-Zr. . . . .	150
Литература к гл. 4. . . . .	156
Глава 5. <b>Фазовые превращения в железе и его сплавах при высоком давлении</b> . . . . .	159
5.1. Полиморфное $\gamma$ - $\alpha$ -превращение в железе под давлением . . . . .	159
5.2. Превращение $\alpha$ - $\epsilon$ в железе . . . . .	164
5.3. $T_0$ - $p_0$ - $c$ -диаграммы метастабильных равновесий сплавов на основе железа . . . . .	169
5.4. Мартенситное $\gamma$ - $\alpha$ -превращение в магнитном поле . . . . .	172
Литература к гл. 5. . . . .	178
Глава 6. <b>Фазовые превращения в галлии и церии</b> . . . . .	182
6.1. Галлий . . . . .	182
6.2. Церий . . . . .	184
6.2.1. Изоморфный $\gamma$ - $\alpha$ -переход в церии при $T = 300$ К (184). 6.2.2. Влияние деформации сдвига на фазовый $\gamma$ - $\alpha$ -переход в церии (185).	
Литература к гл. 6. . . . .	187
Глава 7. <b>О возможных полиморфных превращениях в переходных металлах под давлением</b> . . . . .	189
Литература к гл. 7. . . . .	192
Глава 8. <b>Вызванные давлением полиморфные превращения в соединениях <math>A^I B^VII</math></b> . . . . .	193
8.1. Полиморфные превращения галогенидов рубидия и калия под давлением . . . . .	193
8.2. Полиморфное превращение в RbI и KCl под давлением при низких температурах. . . . .	199
8.3. Влияние деформации сдвига на переход B1-B2 в KCl и RbCl. . . . .	206
8.3.1. KCl (206). 8.3.2. RbCl (207).	
8.4. Полиморфное превращение в ScF <sub>3</sub> под давлением . . . . .	209
Литература к гл. 8. . . . .	212

Глава 9. <b>Фазовые превращения в полупроводниковых соединениях <math>A^{II}B^{VI}</math> и <math>A^{III}B^V</math></b> . . . . .	215
9.1. Полиморфное превращение в соединениях $A^{II}B^{VI}$ (CdS и HgTe) . . . . .	215
9.1.1. CdS (215). 9.1.2. HgTe (218).	
9.2. Полиморфное превращение в соединениях $A^{III}B^V$ (InSb и GaSb). . . . .	220
9.2.1. Влияние деформации на фазовый переход в InSb под давлением (229).	
Литература к гл. 9. . . . .	237
Глава 10. <b>Влияние давления на кинетику фазовых превращений в сплавах железа</b> . . . . .	239
10.1. Кинетика полиморфного $\gamma$ - $\alpha$ -превращения в сплавах Fe-Cr под давлением . . . . .	241
10.1.1. $T_0$ - $p$ -диаграммы сплавов Fe-Cr (242). 10.1.2. Кинетика $\gamma$ - $\alpha$ -превращения (244).	
10.2. Кинетика полиморфного $\gamma$ - $\alpha$ -превращения в сплавах Fe-Ni под давлением . . . . .	248
10.3. Кинетика превращений аустенита сталей под давлением . . . . .	259
10.3.1. Перлитное превращение (259). 10.3.2. Бейнитное превращение (265).	
Литература к гл. 10. . . . .	266
Глава 11. <b>Превращения при деформации при высоком давлении</b> . . . . .	270
11.1. Фазовые превращения при деформации . . . . .	270
11.2. Мартенситное превращение при деформации . . . . .	273
11.3. Влияние предварительной пластической деформации на кинетику полиморфного ( $\gamma$ - $\alpha$ ) и перлитного превращений. . . . .	281
11.4. Образование твердых растворов в условиях деформации сдвига . . . . .	283
11.4.1. Образование твердых растворов в системе Ti-Zr в условиях деформации сдвигом (287).	
11.5. Образование соединений в сплавах Fe-X при сдвиге под давлением. . . . .	295
11.5.1. Fe-Al (295). 11.5.2. Fe-Co, Fe-C (299).	
11.6. Компактирование и спекание при деформации под давлением . . . . .	304
11.6.1. Влияние деформации сдвигом на процесс холодного спекания молибдена под давлением (306).	
Литература к гл. 11. . . . .	311
Глава 12. <b>Эффекты, обусловленные фазовыми превращениями при высоком давлении</b> . . . . .	313
12.1. Эффект перераспределения давления при фазовых переходах. . . . .	313
12.1.1. Эффект перераспределения давления, обусловленный фазовым переходом в хлориде калия, инициируемом сдвигом (313). 12.1.2. Эффект перераспределения давления, обусловленный фазовым переходом в KCl, инициируемом термическим путем (316). 12.1.3. О природе эффекта перераспределения давления при фазовых переходах (319).	

12.2. Тепловые эффекты полиморфного превращения в RbCl под давлением . . .	322
12.3. Аморфизация при деформации при высоком давлении . . . . .	327
12.4. Виртуальное плавление водорода и элементов VIII группы при отрицательном давлении . . . . .	330
Литература к гл. 12. . . . .	333
<b>Глава 13. Кинетика и гистерезис высокотемпературных полиморфных превращений под давлением. . . . .</b>	<b>335</b>
13.1. Кинетика высокотемпературных полиморфных превращений при высоком давлении. . . . .	338
13.2. Гистерезис высокотемпературных полиморфных превращений под давлением . . . . .	348
13.3. О нижней температурной границе высокотемпературных полиморфных превращений. . . . .	354
Литература к гл. 13. . . . .	356
<b>Глава 14. Гистерезис и кинетика низкотемпературных полиморфных превращений под давлением. . . . .</b>	<b>359</b>
14.1. Гистерезис низкотемпературных полиморфных превращений под давлением	359
14.2. О природе низкотемпературных превращений . . . . .	364
14.2.1. Устойчивость исходной фазы при мартенситном превращении (368).	
14.2.2. Атермическое зарождение и атермический рост кристаллов новой фазы (380).	
14.3. Кинетика термически активируемых низкотемпературных превращений . .	384
14.4. О форме линий гистерезиса низкотемпературного превращения и полностью изотермическом мартенситном превращении . . . . .	390
14.5. О различных структурно-кинетических типах полиморфных превращений	393
Литература к гл. 14. . . . .	394
<b>Глава 15. Кинетика фазовых превращений под давлением и синтез фаз высокого давления . . . . .</b>	<b>397</b>
15.1. О механизме высокотемпературных полиморфных превращений . . . . .	397
15.2. Кинетика высокотемпературных и термически активируемых низкотемпературных превращений в изобаро-изотермических условиях. . . . .	398
15.3. О зависимости энтальпии активации высокотемпературных полиморфных превращений от давления . . . . .	399
15.4. Температурный предел устойчивости фаз высокого давления при нормальном давлении . . . . .	403
15.5. Кинетика фазовых превращений под давлением и синтез фаз высокого давления. . . . .	405
Литература к гл. 15. . . . .	407
Заключение. . . . .	409



## Предисловие

Эта книга является итогом многолетних, проведенных авторами и с участием авторов, экспериментальных исследований фазовых превращений в твердых телах при высоких статических давлениях. Основное направление этих исследований — изучение закономерностей фазовых превращений в твердых телах при высоком давлении (ВД), их механизма, кристаллогеометрии, влияния деформации, условий получения и сохранения фаз ВД при нормальном давлении.

Книга отражает научные интересы авторов и по этой причине одни стороны описываемого явления освещены в ней более подробно, другие — фрагментарно или вовсе не затронуты.

Несколько слов о структуре книги.

Книга состоит из введения, пятнадцати глав и заключения.

Во Введении рассмотрена взаимосвязь термодинамики фазовых превращений, определяющей диаграммы равновесия фаз и термодинамический стимул превращений, с кинетикой превращений, определяющей реальную возможность появления фаз ВД и их сохранения при нормальном давлении.

В главе 1 описаны аппаратура и методика (в значительной мере оригинальные) изучения фазовых превращений в твердых телах при высоких гидростатических (рабочие среды — газ и жидкость) и квазигидростатических давлениях, в том числе в аппаратах ВД с алмазными наковальнями и в аппаратах, позволяющих проводить исследования фазовых превращений при деформации при ВД.

В последующих главах приведены результаты изучения фазовых превращений в элементах — углероде (гл. 2), кремнии и германии (гл. 3), титане и цирконии (гл. 4), железе (гл. 5), галлии и церию (глава 6), сплавах на основе титана и на основе железа (главы 4 и 6), в соединениях типа  $A^I B^{VII}$  (гл. 8),  $A^{II} B^{VI}$  и  $A^{III} B^V$  (гл. 9) при ВД в широком интервале температур — от температур, близких к температурам плавления, до 4,2 К, и при деформации при ВД.

В главе 10 детально изучена кинетика фазовых превращений в сплавах на основе железа в изобаро-изотермических условиях. Предложен метод априорной оценки влияния давления на кинетику фазовых превращений. Результаты априорной оценки сопоставлены с экспериментально установленным изменением кинетики превращений под давлением.

Глава 11 посвящена результатам исследования фазовых превращений при деформации при ВД. Установлено, что деформация приводит к уменьшению гистерезиса фазовых превращений. Деформация под давлением при комнатной температуре смеси порошков двух металлов приводит к образованию твердых растворов и соединений и к спеканию порошков.

В главе 12 описаны некоторые нетривиальные эффекты, связанные с фазовыми превращениями при высоком давлении, — перераспределение давления (эффект «самомультипликации» давления) при частичном фазовом превращении, «аномалия» (необычное соотношение) тепловых эффектов при прямых и обратных фазовых превращениях при высоком давлении, аморфизация при высоком давлении, виртуальное плавление при отрицательных давлениях.

В главах 13 и 14 анализируются закономерности кинетики и гистерезиса высокотемпературных (гл. 13) и низкотемпературных (гл. 14) фазовых превращений при ВД. Показано, что при достижении критической величины термодинамической движущей силы (критического отклонения от давления фазового равновесия) энергетические барьеры для превращения исчезают и превращение происходит безбарьерным атермическим путем. Повышение температуры и уменьшение термодинамической движущей силы приводят к появлению всего спектра структурно-кинетических типов полиморфных превращений.

В главе 15 обсуждена взаимосвязь высокотемпературных и низкотемпературных (мартенситных) превращений, условия получения и сохранения при нормальных условиях фаз высокого давления, максимальная температура устойчивости метастабильных фаз высокого давления при нормальном давлении.

В Заключении отмечается роль исследований при высоком давлении для установления общих закономерностей фазовых превращений в твердых телах.

Авторы глубоко признательны своим коллегам по Институту физики высоких давлений РАН им. Л. Ф. Верещагина, Институту физики металлов и металловедения им. Г. В. Курдюмова, Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И. П. Бардина, Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов, рядом с которыми авторам посчастливилось работать и взаимодействие с которыми было таким плодотворным и приятным. Особую благодарность авторы приносят В. Г. Серебрякову, В. А. Зильберштейну, Т. М. Турусбекову, К. К. Жайлобаеву и многим-многим другим за многолетнюю совместную работу; А. Л. Ройтбурду, Д. Е. Темкину, Б. М. Могутнову за очень полезное обсуждение результатов работы на разных стадиях ее выполнения, Л. А. Жарченкову за помощь в подготовке рукописи книги к печати.

*В. Д. Бланк, Э. И. Эстрин*