

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД АЗОТА И ГЕЛИЯ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ И ПОДВИЖНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

© О.В.Клявин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 23 июня 1995 г.)

В окончательной редакции 15 октября 1995 г.)

Исследована поверхностная прочность кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr в газовых средах гелия и азота в сравнении со средой воздуха и толуола методами индентирования, царапания и дислокационных розеток укола. Из них метод царапания оказался наименее чувствительным к исследованным средам. Установлено постепенное уменьшение влияния всех сред на зависимости микротвердости H от нагрузки P по мере увеличения параметра решетки в ряду изученных кристаллов и их растворимости в воде. Для кристаллов LiF влияние газовых сред на зависимости $H(P)$ оказалось максимальным. Величины H при малых P в среде азота и воздуха значительно повышаются, а в среде гелия, наоборот, понижаются и зависимость $H(P)$ меняет знак. В защитной среде толуола зависимость $H(P)$ вообще отсутствует. Оценена относительная подвижность краевых и винтовых дислокаций в дислокационных розетках укола Θ . Значения Θ в среде гелия являются максимальными и закономерно уменьшаются при переходе к среде толуола, воздуха и азота. Определен предел текучести поверхностного слоя кристаллов LiF по длине краевых лучей розеток укола. В среде гелия он в 6–8 раз ниже (3 МПа), чем в азоте, толуоле и на воздухе (19–24 МПа). Полученные данные анализируются на основе явления дислокационно-динамической диффузии — проникновения атомов или молекул внешней среды по ядрам зарождающихся и движущихся дислокаций в розетках укола. Это явление влияет на величины H через изменение интенсивности размножения дислокаций в розетках укола, полученных в различных средах.

В настоящее время отсутствуют работы по влиянию различного типа газообразных сред на поверхностную прочность (микротвердость) щелочно-галлоидных кристаллов (ШГК), несмотря на большое число исследований в области изучения физики процессов микроиндентирования, выполненных на этих классических объектах [1,2]. Известные сегодня механизмы влияния внешней среды на физико-механические свойства твердых тел (хемадсорбция, растворение и окисление поверхности, поверхностно-активные среды) не позволяют в полной мере прогнозировать эти свойства ввиду наличия большого числа неконтролируемых параметров, влияющих на поверхностную прочность материалов [3].

Физико-механические характеристики ШГК

Тип кристалла	a , nm	b , nm	S , вес. %	τ_s , МПа	$H_i (P = 2 \text{ g})$, МПа
LiF	0.403	0.285	0.27	21.5	1430
NaCl	0.565	0.399	35.6	16.0	450
KCl	0.629	0.444	28.2	18.0	240
KBr	0.659	0.466	54.0	12.5	190

Новый подход к пониманию механизма взаимодействия кристаллических тел с внешней средой был предложен в последние годы [4,5] на основе явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД) — проникновения молекул или атомов внешней среды в поверхностный слой пластически деформируемых материалов через активные центры — ядра зарождающихся и движущихся дислокаций. Явление ДДД влияет на прочность поверхностного слоя кристаллов через процесс размножения дислокаций, интенсивность которого усиливается или ослабляется в зависимости от типа проникающих в ядра дислокаций примесей: атомов или молекул внешней среды. На основе этого явления предложен принципиально новый метод введения примесей в кристаллические тела путем их пластической деформации в среде заданного состава. Это открывает возможность управления прочностью поверхностного слоя деформируемых материалов, а следовательно, и их макромеханическими свойствами.

В настоящей работе была предпринята попытка обнаружения влияния газовых сред азота и гелия на поверхностную прочность кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr. Ряд этих кристаллов имеет возрастающий параметр решетки a , вектор Бюргерса b , а их растворимость S в воде повышается примерно на порядок (табл. 1). Гелий и азот не являются поверхностно-активными элементами, не действуют как окислители или растворители. Следовательно, их влияние на поверхностную прочность кристаллов нельзя однозначно объяснить с точки зрения перечисленных выше механизмов. Обнаружение этого влияния может служить убедительным доказательством реализации механизма ДДД, который в этих условиях реализуется в наиболее «чистом» виде.

1. Методики исследований

Для измерения поверхностной прочности кристаллов использовались методы микротвердости (индентирования и царапания) и дислокационных розеток укола. Измерения микротвердости при индентировании кристаллов проводились на приборе ПМТ-3, настроенном на максимальную чувствительность, при нагрузках $P = 2-50$ и 2 g соответственно. Диагональ отпечатка ориентировалась параллельно направлению [110], для которого, согласно [2], она является максимальной. Время опускания индентора, его выдержки на образце и поднятия в исходное положение составляло соответственно 5, 3, 5 с. Индентор прибора находился в стеклянном кожухе, заполненном газообразным

азотом или гелием, взятым непосредственно из ожигательной установ- ки. Смена среды осуществлялась путем ее пропускания в течение 20 с через стеклянный кожух, в котором находился индентруемый образ- цец. Эта операция обеспечивала 200-кратную замену объема газа в кожухе с учетом скорости его пропускания. Зависимости H от P , полученные на воздухе и в толуоле (неполярная, химически неактивная жидкость, в которой вода растворяется очень слабо), использовались для сравнения с таковыми в среде азота и гелия. Для количествен- ной оценки предела текучести поверхностного слоя τ_s^s кристаллов в различных средах использовался метод дислокационных розеток уко- ла [6]. Он позволяет определять величину τ_s^s по длине l_e краевых лучей розеток укола, измеренной после индентирования и травления поверх- ности кристалла на дислокации, так как между τ_s^s и l_e существует чет- кая функциональная связь [7]. Эта часть работы была выполнена на кристаллах LiF. В них измерялась также относительная подвижность дислокаций Θ [8,9] в поверхностном слое индентированных образцов по расстоянию, на которое удаляются головные дислокации в краевых l_e и винтовых l_s лучах розеток укола.

2. Результаты исследований

1) Метод индентирования.

а) Среда воздуха и толуола. Химически неактивная жидкость — толуол — защищает поверхностный слой кристаллов от воздействия внешней среды и поэтому является удобным индикатором для сравне- ния с другими средами [10]. Наибольшее влияние среды толуола на- блюдалось для кристаллов LiF, для которых зависимость $H_i(P)$ в этой среде вообще отсутствует (кривая 4 на рис. 1). Для кристаллов NaCl и KCl кривые $H_i(P)$ в толуоле и воздухе практически совпадают (они не показаны на рисунке), а для KBr при малых нагрузках величины H_i в толуоле несколько ниже, чем на воздухе.

б) Среда гелия, азота и воздуха. Влияние указанных сред на зави- симости $H_i(P)$ в ряду кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr последовательно уменьшается. Для KCl и KBr кривые $H_i(P)$ во всех газовых средах ма- ло отличаются друг от друга (рис. 1). Исключение наблюдается для кристаллов NaCl. У них в среде гелия при $P = 2$ g величины H_i резко повышаются, достигая 1670 МПа, тогда как на воздухе и в азоте они составляют 450–460 МПа. Максимальное влияние среды гелия обнару- живается для кристаллов LiF, у которых наблюдается значительное падение величины H_i при малых нагрузках, что приводит к изменению знака зависимостей $H_i(P)$ в сравнении со средой воздуха и азота (ср. кривые 3 и 1, 2 на рис. 1), где они практически совпадают.

в) Различное чередование сред. Попеременное индентирование по- верхностного слоя кристаллов в среде гелия и азота осуществлялось на примере кристаллов LiF, как наиболее чувствительных к этим сре- дам при отсутствии их промежуточного контакта с воздушной средой по методике, описанной выше. Результаты для серии He \rightarrow N₂ \rightarrow He представлены на рис. 2, а. Как видно, зависимости $H_i(P)$ для гелия (кривые 1, 3) и азота (кривая 2) имеют разный знак и практически не отличаются от таковых при индентировании кристаллов в среде воз- дух \rightarrow He и воздух \rightarrow N₂ (ср. с рис. 1). Однако существенное различие

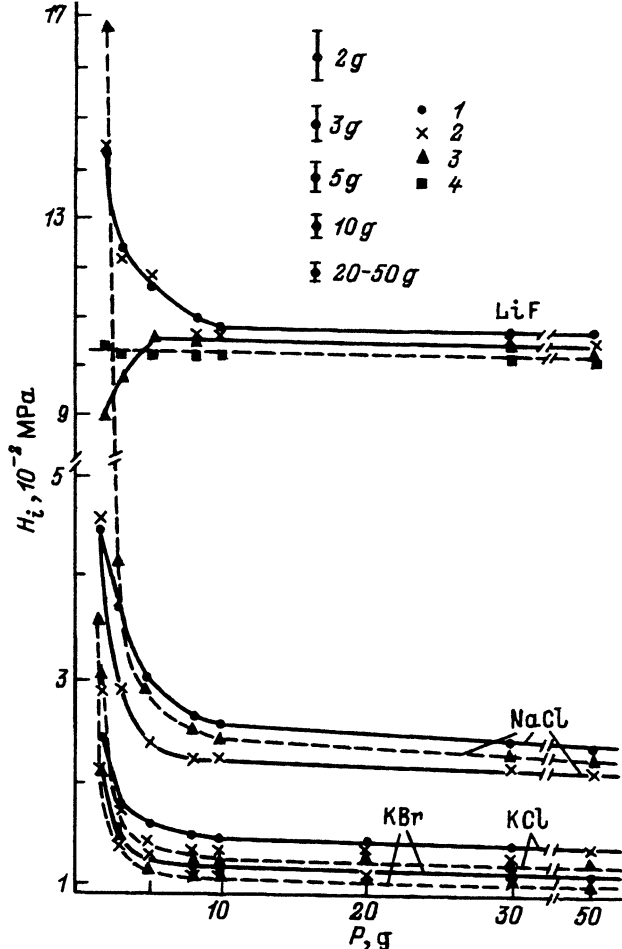


Рис. 1. Зависимость микротвердости H_i от нагрузки P для LiF, NaCl, KCl, KBr в различных газовых средах.

1 — воздух, 2 — N_2 , 3 — He, 4 — толуол.

было получено при смене сред в последовательности $N_2 \rightarrow He \rightarrow N_2$. В этом случае кривые $H_i(P)$ имеют минимум для среды гелия при $P = 5$ g (ср. кривые 2 и 1, 3 на рис. 2, b). Это означает, что на зависимости $H_i(P)$ влияют два процесса, имеющие разный знак. Один из них разупрочняет поверхностный слой индентируемого кристалла ($P > 5$ g), а другой, наоборот, упрочняет его ($P < 5$ g). Такая же зависимость $H_i(P)$ наблюдается и при индентировании кристаллов LiF в гелии после среды воздуха и азота в серии воздух $\rightarrow N_2 \rightarrow He \rightarrow$ воздух \rightarrow He (кривая 3 на рис. 2, c). Однако далее, после перехода из воздуха в гелий в этой серии, зависимость $H_i(P)$ уже не имеет минимума и значения H_i монотонно, но слабо возрастают с повышением нагрузки (кривая 5 на рис. 2, c). При этом зависимость $H_i(P)$ в гелии начинается при меньшей нагрузке ($P < 5$ g), чем на воздухе ($P < 10$ g) (кривые 1, 4).

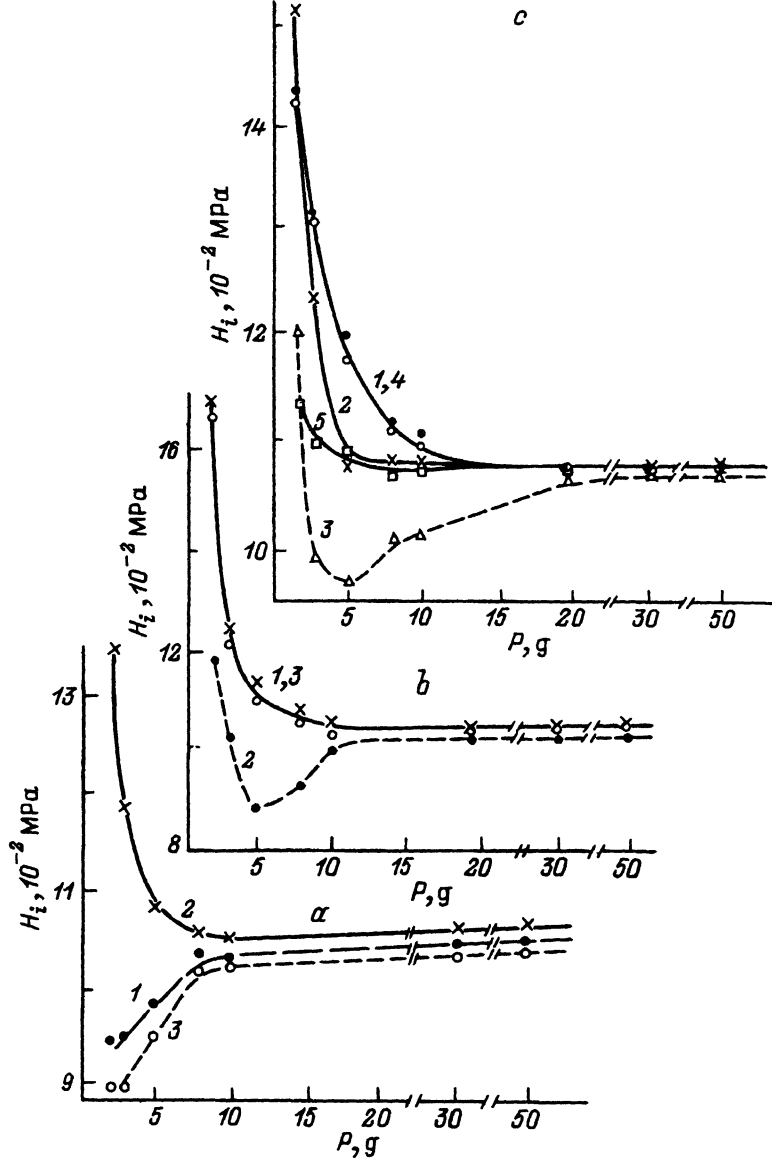


Рис. 2. Зависимость микротвердости H_i от нагрузки P для LiF в различных газовых средах.

a — He (1) \rightarrow N₂ (2) \rightarrow He (3), b — N₂ (1) \rightarrow He (2) \rightarrow N₂ (3), c — воздух (1) \rightarrow N₂ (2) \rightarrow He (3) \rightarrow воздух (4) \rightarrow He (5).

Таким образом, зависимости $H_i(P)$, полученные в гелии, имеют три различных вида. Этот факт указывает на разный характер влияния сред азота и воздуха, в которых кристаллы LiF находились до начала индентирования в гелии, на прочностные характеристики поверхностного слоя этих кристаллов.

2) Метод царапания. Нам неизвестны экспериментальные данные по измерению микротвердости ШГК методом их царапания H_c ,

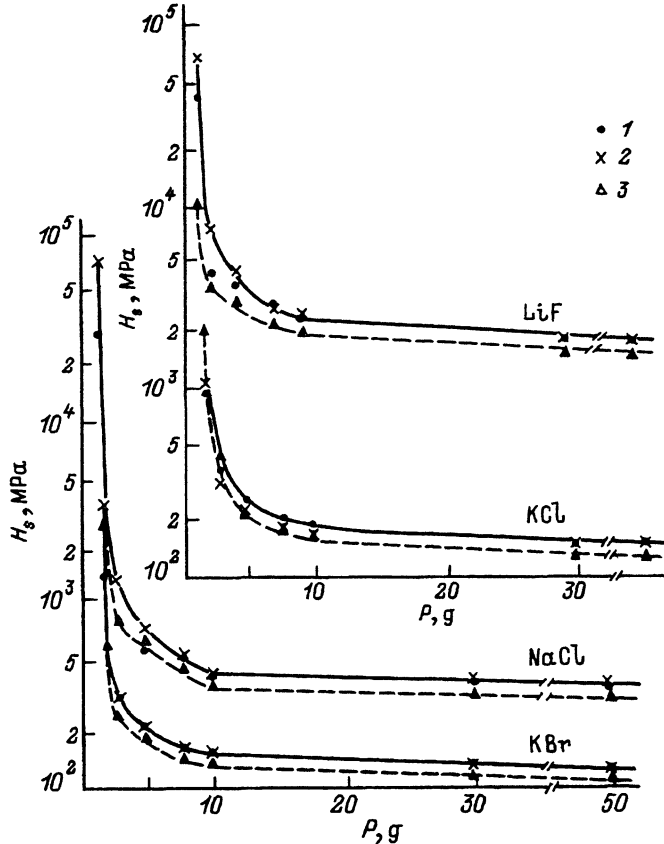


Рис. 3. Зависимости микротвердости H_s от нагрузки P , полученные методом царапания в различных газовых средах, для LiF, NaCl, KCl, KBr. 1 — воздух, 2 — N_2 , 3 — He.

и получению зависимостей $H_s(P)$ в различных газовых средах. Однако они необходимы для сравнительной оценки чувствительности этого метода и метода индентирования. Ввиду наличия анизотропии пластического деформирования в ШГК царапины проводились по направлению типа [110], для которого значения H_s минимальны. Полученные данные для всех исследованных сред приведены на рис. 3. Как видно, зависимости $H_s(P)$ мало отличаются друг от друга в различных средах, в том числе и для гелия. С уменьшением нагрузки значения H_s возрастают, а кривые $H_s(P)$ по своему виду сходны с кривыми $H_i(P)$, полученными методом индентирования на воздухе и в азоте (ср. рис. 1 и 3). Отличие заключается лишь в том, что для кристаллов LiF, NaCl, KBr значения H_s в гелии имеют тенденцию к понижению в сравнении со средой воздуха и азота, а для KCl они несколько возрастают. Наибольшее падение величин H_s в гелии обнаруживается для кристаллов KBr, обладающих максимальной растворимостью и минимальной твердостью среди всех изученных кристаллов. Так, при $P = 2$ г в гелии значения H_s уменьшались до 600 МПа по сравнению с 1400 МПа на воздухе и 3500 МПа в азоте. Рис. 4, а иллюстрирует уменьшение ширины

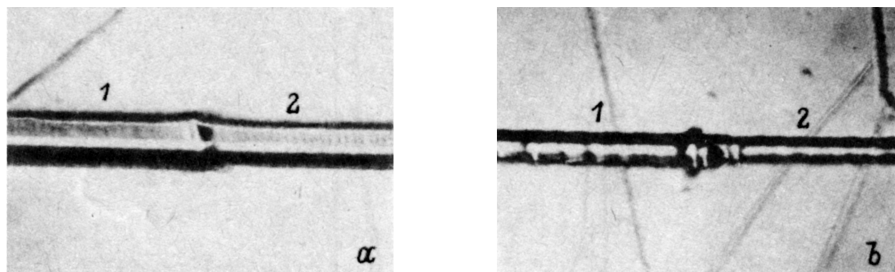


Рис. 4. Вид царапины на грани (001), полученной на монокристаллах. *a* — КВг при смене сред гелий (1) → воздух (2), *b* — КСІ при увеличении скорости проведения царапины с $4 \cdot 10^{-4}$ (1) до $2 \cdot 10^{-2}$ см/с (2).

царапины на поверхности кристалла КВг при смене сред гелий → воздух, а рис. 4, *b* — влияние скорости проведения царапины на ее ширину для кристалла КСІ. При увеличении скорости проведения царапины в 50 раз значения H_s уменьшаются в 2 раза.

Таким образом, величины микротвердости, измеренные методом царапания, менее чувствительны к различным газовым средам, а характер влияния среды гелия не полностью совпадает с таковым в сравнении с методом индентирования. Это связано с тем, что хотя напряженное состояние в зоне царапины и в розетке укола качественно одно и то же, однако число активных плоскостей скольжения типа (110) при царапании меньше ввиду наличия однонаправленного горизонтального движения индентора по сравнению с его вертикальным движением при нанесении отпечатка [2]. Поэтому объемная зона пластичности царапины в основном ориентирована перпендикулярно поверхности кристалла. Это приводит к уменьшению ее площади, выходящей на поверхность кристалла, по сравнению с розеткой укола, а следовательно, к уменьшению числа дислокаций, взаимодействующих с внешней средой, и влияния последней на величины микротвердости.

3) Подвижность дислокаций в поверхностном слое кристаллов. Для кристаллов LiF были измерены длины краевых l_e и винтовых l_s лучей розеток укола при $P = 2g$ после их индентирования в азоте, воздухе, гелии и толуоле. По значениям l_e определялся предел текучести поверхностного слоя τ_s^s кристаллов LiF из линейной зависимости $\tau_s^s(l_e)$, где τ_s — предел текучести, измеренный при сжатии кристаллов LiF с различным количеством примеси магния, взятый из [7]. Данные приведены в табл. 2. Из нее следует, что минимальные значения τ_s^s достигаются при индентировании кристаллов LiF в гелии (3 МПа). В азоте, толуоле и на воздухе они резко возрастают в 6–8 раз (соответственно 19, 22, 24 МПа). Измерения относительной подвижности дислокаций в розетках укола $\Theta = l_e/l_s$ дали максимальные значения этой характеристики при индентировании кристаллов в гелии. Величины Θ последовательно уменьшаются при переходе от среды гелия к толуолу, воздуху и азоту, а их падение сопровождается значительным, но немонотонным ростом значений τ_s^s и H_i в указанных средах (табл. 2).

Таким образом, в гелии в сравнении с другими средами поверхностный слой кристаллов LiF в процессе их индентирования значительно пластифицируется. Однако при этом значения микротвердости пони-

Прочность поверхностного слоя кристаллов LiF в разных средах

Среда	l_e , μm	l_s , μm	$\Theta = l_e/l_s$	H_i ($P = 2\text{g}$), МПа	τ_s^s , МПа
He	52 ± 2	32 ± 2	1.60	900	3 ± 1
Толуол	35 ± 2	26 ± 2	1.34	1070	22 ± 2
Воздух	33 ± 2	26 ± 2	1.26	1430	24 ± 2
N_2	38 ± 2	31 ± 2	1.22	1450	19 ± 2

жаются не столь сильно, как предел текучести τ_s^s , а линейная корреляция между H_i и τ_s^s отсутствует. Она имеет место лишь для величин H_i и τ_s в случае примесного упрочнения кристаллов LiF (например, для LiF–Mg²⁺ [2]), связанного с торможением и размножением дислокаций на точечных дефектах решетки (примесях), введенных в кристалл до начала его деформации при выращивании.

3. Обсуждение результатов

Проанализируем полученные результаты с точки зрения механизма явления ДДД. У кристаллов NaCl, KCl, KBr, обладающих высокой растворимостью в воде (табл. 1), после выкалывания образцов на воздухе появляется поверхностный слой с измененными физико-механическими свойствами из-за наличия хемадсорбции и диффузии в нем различных компонентов воздушной среды. Так, в [11] для кристаллов NaCl методом эллипсометрии была обнаружена хорошо выраженная кинетика осаждения воздушной атмосферы на их свежесколотую поверхность, которая регистрировалась по изменению Δn показателя преломления поверхностного слоя и росту его толщины h . При этом величины Δn и h возрастают коррелированным образом в зависимости от времени нахождения образцов на воздухе. После трех часов величина h достигала $0.3 \mu\text{m}$, а Δn оказалась положительной величиной. Этот факт указывает на наличие химического взаимодействия поверхности кристалла NaCl не с H_2O , при котором $\Delta n < 0$, а с другими компонентами воздушной среды, такими как CO_2 , N_2 , O_2 , дающими образование соединений типа Na_2CO_3 , NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaNO_2 с показателями преломления выше, чем у NaCl ($\Delta n > 0$). Для кристаллов LiF кинетика осаждения компонентов атмосферы на их поверхность отсутствует [11] ($\Delta n = 0$). Поэтому изменение поверхностной прочности этих кристаллов будет определяться в основном их взаимодействием с исследуемыми газовыми средами через движущиеся дислокации по механизму ДДД в «чистом» виде, при отсутствии поверхностного слоя с измененными физико-механическими характеристиками. Действительно, в защитной среде толуола для кристаллов LiF зависимости $H_i(P)$ отсутствуют (кривая 1 на рис. 1). Они появляются лишь при контакте кристаллов с газовыми средами, где имеют различный характер в зависимости от типа примесных атомов, проникающих из этих сред по зарождающимся и движущимся дислокациям в их поверхностный слой.

Рост параметра решетки в ряду изученных кристаллов приводит при их идентифицировании к уменьшению дилатаций атомов (локальных

полей внутренних напряжений) в ядрах движущихся дислокаций при внедрении в них атомов гелия, азота и компонентов воздушной атмосферы. В результате происходит снижение энергетических параметров взаимодействия атомов среды с ядрами движущихся дислокаций; и как следствие влияние газовой среды на интенсивность размножения дислокаций, а следовательно на поверхностную прочность кристаллов, последовательно уменьшается, что и наблюдается на опыте [1].¹ Однако для кристаллов NaCl имеется исключение. Значение H_i при $P = 2$ г для среды гелия является максимальным и достигает 1670 МПа по сравнению с 450–460 МПа на воздухе и в азоте. При $P = 3$ г величины H_i для всех сред примерно одинаковы (рис. 1). Полученный результат можно объяснить тем фактом, что в газообразном гелии поверхностный слой кристалла NaCl, возникший на воздухе еще до начала его индентирования, интенсивно «высыхает» в атмосфере гелия, легко освобождаясь от хемадсорбированных компонентов воздушной атмосферы. Это происходит потому, что энергия адсорбции атомов гелия, имеющих замкнутые электронные оболочки, примерно на два порядка ниже, чем азота и компонентов воздуха. В результате поверхностный слой кристалла NaCl становится более прочным по сравнению с таковым в среде воздуха и азота. Изменение величин H_i за счет механизма ДДД в этом случае, по-видимому, имеет второстепенное значение из-за более слабого влияния атомов гелия на процесс размножения дислокаций по сравнению с кристаллами LiF, в которых указанный слой отсутствует.

У кристаллов KCl и KBr кинетика формирования, толщина и химический состав поверхностного слоя, образованного в результате хемадсорбции сред азота и воздуха, по-видимому, сходны, но отличны от NaCl, что приводит к нивелированию влияния этих сред на зависимости $H_i(P)$. Для выяснения влияния этого слоя на характер зависимостей $H_i(P)$ необходимо индентировать ювенильные поверхности кристаллов, полученные путем раскола образцов непосредственно в исследуемой газовой среде, где указанный слой отсутствует. Различный характер зависимостей $H_i(P)$ для кристаллов LiF в гелии при смене порядка чередования сред азота и гелия, вероятно, связан с различием кинетики адсорбции и десорбции азота и компонентов воздушной атмосферы с поверхностного слоя образцов перед началом их индентирования в гелии. Для проверки этого предположения необходимо исследовать ювенильные поверхности кристаллов LiF, на которых эти среды отсутствуют. Максимальной чувствительности величин H_i к воздействию внешней среды следует ожидать при сверхмалых нагрузках [12]. В этом случае поверхностно-чувствительный параметр $\Theta = l_e/l_s$ значительно меняется при уменьшении толщины индентируемого слоя кристалла, так как он отражает отношение сопротивления кристаллической решетки движению дислокаций l_e к поверхностному потенциальному барьеру l_s [9].

Автор выражает благодарность Ю.М. Чернову за помощь в работе.

¹ Указанное предположение может быть более строго обосновано с помощью компьютерного моделирования процесса взаимодействия ядра движущейся дислокации с примесным атомом в ЦГК, как это выполнено, например, для решетки ОЦК и винтовой дислокации с атомом гелия в [4].

- [1] Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев (1972). 235 с.
- [2] Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев (1986). 294 с.
- [3] Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М. (1983). 280 с.
- [4] Klyavin O.V., Likhodedov N.P., Orlov A.N. *Prog. Surf. Sci.* **33**, 4, 259 (1990).
- [5] Клявин О.В. *ФТТ* **35**, 3, 513 (1993).
- [6] Шаскольская М.П., Добржанский Г.Ф. *Кристаллография* **7**, 1, 103 (1962).
- [7] Никифоров А.В., Клявин О.В., Мухамеджанова М.Б., Носов Ю.М., Антонов П.И. *ФТТ* **29**, 2, 485 (1987).
- [8] Шукин Е.Д., Савенко В.И., Кочанова Л.А., Ребиндер П.А. *ДАН СССР* **200**, 2, 406 (1971).
- [9] Савенко В.И., Кочанова Л.А., Шукин Е.Д. *Кристаллография* **17**, 5, 995 (1972).
- [10] Вестбрук Дж. В кн. Чувствительность механических свойств к действию окружающей среды. М. (1969). С. 257.
- [11] Швец Г.И., Клявин О.В., Абаев М.А. *Поверхность. Физика, химия, механика*, 7, 91 (1982).
- [12] Упит Ж.П., Варченя С.А. *Изв. АН СССР. Металлы*, 2, 137 (1969).