

## Закономерности деформирования легированных кристаллов NaCl при одноосном сжатии в интервале температур 4.2–293 К

© Ю.С. Боярская, Р.П. Житару

Институт прикладной физики Академии наук Молдавии,  
277028 Кишинев, Молдавия

(Поступила в Редакцию 12 апреля 1996 г.

В окончательной редакции 3 сентября 1996 г.)

Выявлен эффект примесного разупрочнения кристалла NaCl:Mg и NaCl:Mn, связанный с очищением матрицы в расплаве. Проявление эффекта выражается в согласованном изменении предела текучести и подвижности дислокаций. Определена его необычная температурная зависимость: в ряде случаев разупрочнение увеличивается с понижением температуры в интервале 293–4.2 К. Установлено отклонение в упругой области кривых напряжение–деформация, возрастающее с понижением температуры. Обнаружена пластификация кристаллов NaCl: при понижении температуры деформирования от 293 до 77 и 4.2 К скорость роста предела текучести легированных  $Cd^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  образцов меньше, чем нелегированных. Приведено объяснение этому факту.

Легирование щелочно-галлоидных кристаллов двухвалентными катионными примесями приводит обычно к эффекту упрочнения [1,2]. Однако в некоторых случаях наблюдается разупрочнение [3,4]. Закономерности этого явления изучены гораздо меньше, чем закономерности упрочнения. Поэтому для понимания его природы необходимы дальнейшие исследования по выявлению условий его возникновения, по выяснению факторов, на него влияющих.

Цель настоящей работы — провести подобные исследования на кристаллах NaCl, легированных  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ .

### 1. Методика эксперимента

Легированные кристаллы NaCl были выращены из расплава методом Киропулоса. Концентрация примеси варьировалась в шихте ( $C_{sol}$ ) в пределах  $3 \cdot 10^{-1}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  mol.%. Однако ее значения в кристаллах ( $C$ ) оказались существенно отличными (табл. 1). Кристаллы, выколотые по плоскостям спайности, имеющие размер  $4 \times 4 \times 10$  mm, деформировались одноосным сжатием вдоль оси [001] на машине Instron в интервале температур 4.2–293 К. Скорость деформирования  $\dot{\epsilon} \approx 1.5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ .

### 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые напряжение–деформация ( $\sigma$ – $\epsilon$ ) для кристаллов NaCl:Mg. При температуре деформирования 4.2 К (рис. 1, а) наблюдается довольно неожиданное явление: кристаллы № 1 и 3 (табл. 1) заметно мягче, чем остальные, содержащие примерно такую же концентрацию примеси. Действительно, пределы текучести ( $\sigma_y$ ) и деформирующие напряжения этих кристаллов значительно

ниже, чем у других образцов. Ранее нами показано, что для кристаллов NaCl:Ca явление отклонения кривых напряжение–деформация от оси ординат в упругой области коррелирует с наличием в образцах небольших скоплений дислокаций — зародышей микропластической деформации [5]. В соответствии с этим фактом можно предположить, что и в данном случае для кристаллов NaCl:Mg уже при деформировании в упругой области возникает микропластическая деформация, приводящая к сравнительно большому отклонению от оси ординат, особенно для кривой 3 (рис. 1, а). При температуре 77 К эффект разупрочнения кристаллов № 1 и 3 заметно уменьшается, их пределы текучести становятся близкими к  $\sigma_y$  для других образцов. В качестве примера на рис. 1, б кривые  $\sigma(\epsilon)$  для образцов № 1 и 3 сравниваются с кривыми деформирования для кристаллов № 2, у которых концентрация примеси Mg близка к таковой для образцов № 1 и 3. Видно, что при переходе от 4.2 К к температуре 77 К кривая 2 сближается с кривыми 1 и 3 (рис. 1, а, б). При комнатной температуре кривая 1 лежит выше кривой 2 (рис. 1, в).

Таким образом, приведенные для NaCl:Mg данные показывают, что разупрочнение кристаллов, связанное с наличием в них примесных дефектов, существенно зависит от температуры деформирования. Поэтому интересно рассмотреть вопрос о влиянии температуры на предел текучести кристаллов, имеющих различную дефектную структуру, определяемую концентрацией легирующей примеси.

На рис. 2 для кристаллов NaCl:Mg представлены зависимости  $\sigma_y$  от концентрации примеси в шихте, снятые при разных температурах деформирования. Видно, что при всех использованных температурах наблюдается примесное разупрочнение, т. е. предел текучести легированных кристаллов меньше этого параметра для нелегированных ( $\sigma_y^0$ ). Для некоторых концентраций примеси (например,  $C = 5 \cdot 10^{-2}$  mol.%) четко видно, что величина относительного примес-

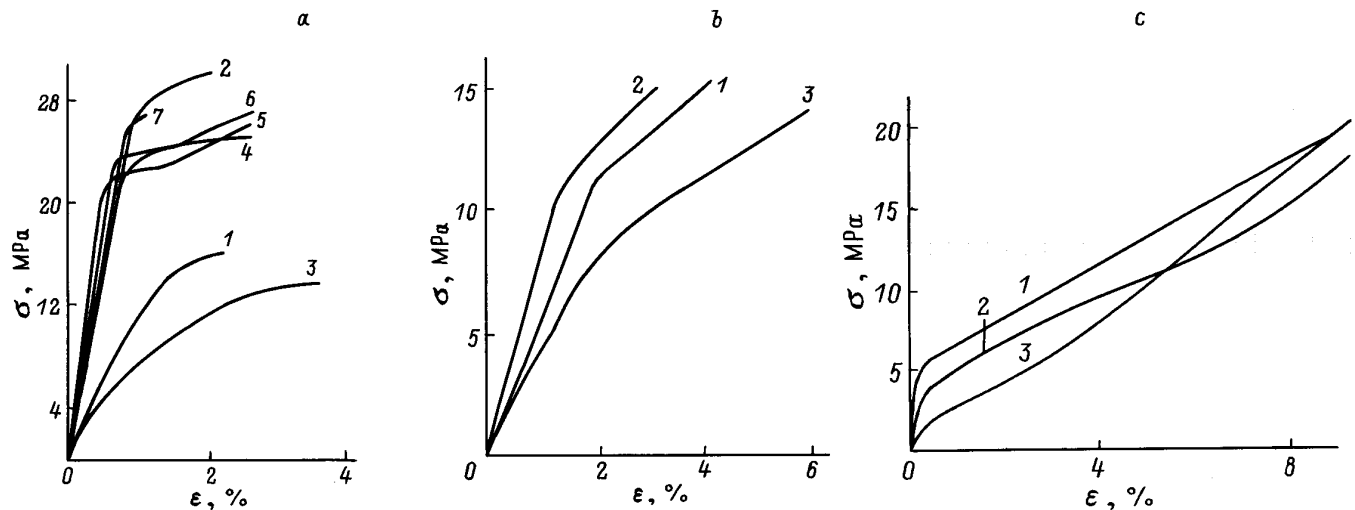


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация для кристаллов NaCl:Mg, снятые при 4.2 (а), 77 (б) и 293 К (с).  $C_{sol}$  (mol.%): 1 —  $3 \cdot 10^{-1}$ , 2 —  $10^{-1}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{-2}$ , 4 —  $10^{-2}$ , 5 —  $5 \cdot 10^{-3}$ , 6 —  $10^{-3}$ , 7 —  $5 \cdot 10^{-4}$ .

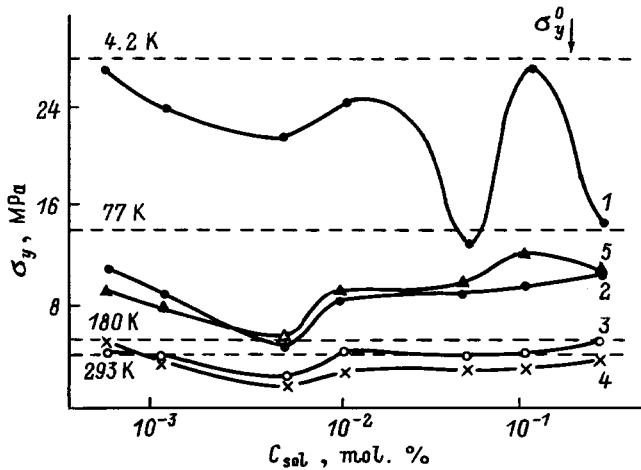


Рис. 2. Зависимость предела текучести от концентрации примеси в шихте для кристаллов NaCl:Mg при разных температурах деформирования.  $T$  (К): 1 — 4.2, 2 — 77, 3 — 180, 4 — 293. 5 — для NaCl:Mn при 77 К. Штриховые линии показывают значения  $\sigma_y$  для нелегированных кристаллов при соответствующих температурах.

ного разупрочнения  $\Delta\sigma_y^c = \frac{\sigma_y^0 - \sigma_y^c}{\sigma_y^0}$  ( $\sigma_y^c$  — предел текучести образцов NaCl, содержащих разные концентрации примеси) уменьшается с повышением температуры: она больше при 4.2 К и 77 К, чем при 180 и 293 К (столбец I в табл. 2). Однако для других концентраций примеси картина противоположна: разупрочнение при 4.2 К гораздо меньше, чем при остальных температурах деформирования (столбец II в табл. 2). Этот результат позволяет предположить, что для различных структур примесных дефектов, возникающих в кристаллах NaCl:Mg, механизм разупрочнения различен.

В работах [3–7] высказано мнение о том, что в разных материалах, в том числе и в ионных кристаллах, разупрочнение может быть обусловлено следующим. При росте кристаллов из расплава происходит очищение от неконтролируемых примесей, имеющих в шихте, которые связываются с легирующей примесью и выпадают в осадок. Тогда у образцов, имеющих одинаковую концентрацию примеси  $C$  и довольно близкие значения  $C_{sol}$  в шихте, естественно ожидать тем большего разупрочнения, чем больше было легирующей примеси в расплаве. Данные, полученные для кристаллов NaCl:Mn (образцы № 5–7), подтверждают справедливость этого предположения (кривая 5 на рис. 2). Для этих образцов величина  $C$  одинакова, но значения  $C_{sol}$  отличаются, поэтому величина  $\Delta C = C_{sol} - C$ , т.е. степень очистки матрицы кристалла, также отличается:  $\Delta C$  выше для образцов № 5 ( $C = 5 \cdot 10^{-2}$  mol.%) по сравнению с

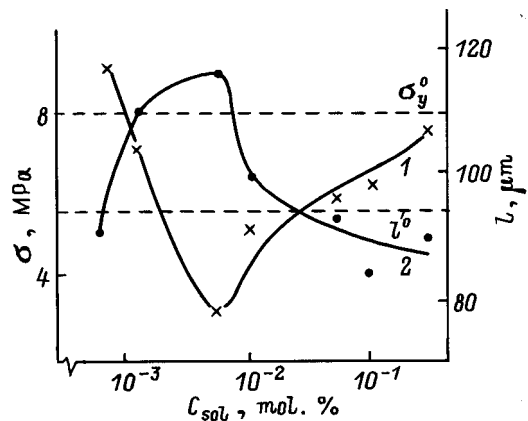


Рис. 3. Корреляция между изменениями предела текучести (1) и подвижности дислокаций (2) для кристаллов NaCl:Mg.  $T = 293$  К.

**Таблица 1.** Сравнение концентраций примесей Mg, Mn, Cd и Sr в шихте и в выращенных кристаллах NaCl

Номер кристалла	Концентрация примеси, mol.%				
	В шихте	В выращенных кристаллах			
		NaCl:Mg	NaCl:Mn	NaCl:Cd	NaCl:Sr
1	$3 \cdot 10^{-1}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$
2	$10^{-1}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$
3	$5 \cdot 10^{-2}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
4	$10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$
5	$5 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
6	$10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
7	$5 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	—	$3.7 \cdot 10^{-4}$

$\Delta C$  для образцов № 7 ( $C = 3 \cdot 10^{-1}$  mol.%). Этот факт свидетельствует о том, что очистка матрицы первых образцов лучше (меньше тормозящих центров); следовательно, меньшим для них должно быть примесное упрочнение. Как следует из рис. 2 (кривая 5), это соответствует полученным данным:  $\sigma_y$  для  $C = 5 \cdot 10^{-2}$  mol.% меньше  $\sigma_y$  для  $C = 3 \cdot 10^{-1}$  mol.%.

Сравнение кривых 2 и 5 (рис. 2) показывает, что при 77 К кристаллы NaCl:Mg ведут себя аналогично кристаллам NaCl:Mn. Экспериментальные данные также показывают, что в общих чертах их поведение аналогично и при 180, и 293 К. Поэтому можно считать, что увеличение разупрочнения для NaCl:Mg при переходе от образца к образцу в последовательности образцов № 7, 6, 5 (кривые 1–4 на рис. 2) связано с очищением матрицы кристалла при его росте. Это разупрочнение четко прослеживается в интервале температур 4.2–293 К, что вполне естественно, если оно обусловлено очищением кристалла от неконтролируемых примесей. В пользу обсуждаемой природы разупрочнения свидетельствуют результаты, полученные для кристаллов NaCl:Mg при комнатной температуре. В качестве последнего параметра была принята длина пробега ( $l$ ) краевых дислокационных ансамблей от отпечатков индентора, нанесенных на грани (001) при нагрузке 10 г. Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что минимуму  $\sigma_y$  соответствует максимум  $l$ , т.е. в наиболее очищенной матрице кристалла наблюдается наибольшая подвижность дислокаций, что вполне логично. Причем из рис. 3 видно, что в области максимума значения  $l$  заметно превышают величину этого параметра для нелегированных кристаллов  $l^0$ , т.е. и при измерении  $l$  проявляется эффект разупрочнения.

Выше отмечалось, что примесное разупрочнение кристаллов NaCl:Mg в интервале температур деформирования 4.2–293 К контролируется структурным состоянием примесных дефектов (см. рис. 2 и табл. 2). Однако зависимости  $\sigma_y(C)$  носят немонотонный характер, который усиливается с понижением температуры. В результате при некоторых концентрациях  $Mg^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-2}$  и  $3 \cdot 10^{-1}$  mol.%) в указанном ин-

тервале температур проявляется необычная температурная зависимость примесного разупрочнения: чем ниже температура, тем значительнее разупрочнение, т.е. величина  $\Delta\sigma_y^c$  (столбец I в табл. 2). Такая температурная зависимость, по-видимому, связана с определяющей ролью двух факторов. Кристаллы NaCl:Mg являются очищенными, что, скорее всего, способствует росту длины пробега дислокации в плоскости поперечного скольжения не только при 293 К, но и при  $T < 293$  К. Этот факт обуславливает интенсивное размножение дислокаций в результате поперечного скольжения. Помимо этого вероятность поперечного скольжения дислокаций возрастает с понижением температуры [8–10]. Следовательно, при понижении температуры от 293 до 180, 77 и 4.2 К в кристаллах NaCl:Mg должно интенсифицироваться размножение дислокаций, т.е. должно наблюдаться более существенное понижение предела текучести при 4.2 К, чем при 77, 180 и 293 К. Это и наблюдается экспериментально (см. рис. 2 и табл. 2).

Однако не для всех кристаллов NaCl:Mg выполняется такая температурная зависимость примесного разупрочнения. Этот эффект более ярко выражен для образцов столбца I табл. 2, которые являются значительно очищенными (разница между  $C$  и  $C_{sol}$  составляет три порядка), но и содержат меньше легирующей примеси по сравнению с кристаллами столбца II. Следовательно, важна не только степень

**Таблица 2.** Величина относительного примесного разупрочнения  $\Delta\sigma_y^c$  для кристаллов NaCl:Mg при  $T = 4.2–293$  К

$T_{def}, K$	$\Delta\sigma_y^c, \%$	
	I	II
4.2	55	24
77	37	65
180	20	59
293	26	53

Примечание.  $C_{sol} = 5 \cdot 10^{-2}$  (столбец I) и  $5 \cdot 10^{-3}$  mol.% (столбец II),  $C = 5.7 \cdot 10^{-5}$  (столбец I) и  $2.4 \cdot 10^{-4}$  mol.% (столбец II).

Таблица 3. Величина относительного температурного упрочнения  $\Delta\sigma_y^T$  для кристаллов NaCl и NaCl: Sr

T, K	$\Delta\sigma_y^T, \%$						
	Концентрация примесей в кристаллах, mol.%						
	нелегированный	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$
77	250	85	16	80	86	36	12
4.2	600	415	485	400	188	140	130

очистки матрицы, но и содержание легирующей примеси в кристалле. По-видимому, при увеличении концентрации легирующей примеси начинает существенную роль играть торможение дислокаций примесными дефектами, что может более заметно влиять на механические свойства кристаллов, чем очистка матрицы от посторонних примесей, т.е. может иметь место иной механизм деформации. Последнее, по-видимому, и наблюдается в системах NaCl: Cd и NaCl: Sr.

Содержание примесей Cd и Sr в кристаллах NaCl на два-три порядка выше, чем содержание Mg и Mn (табл. 1). В связи с этим образцы NaCl: Cd и NaCl: Sr менее очищены и содержат неконтролируемые и легирующие примеси, и, по-видимому, в этих системах более существенную роль играют именно эти дефекты, а не их отсутствие, как в кристаллах NaCl: Mg и NaCl: Mn.

Однако и для кристаллов NaCl: Cd и NaCl: Sr наблюдалось примесное разупрочнение (относительное), зависящее от температуры деформирования и концентрации примеси.

В качестве примера на рис. 4 приведены результаты исследования для систем NaCl: Cd. Видно, что при 293 и 180 K (кривые 3 и 4) предел текучести легированных образцов для высоких концентраций кадмия выше, чем нелегированных кристаллов, т.е. обнаруживается примесное упрочнение, разупрочнение имеет место лишь в области малых концентраций. С понижением температуры до 77 и 4.2 K картина меняется: основным эффектом является примесное разупрочнение (кривые 1, 2). В кристаллах NaCl: Sr выявлена такая же ситуация. Приведенные данные позволяют заключить, что и для упрочненных при легировании систем NaCl: Cd и NaCl: Sr наблюдается уменьшение предела текучести с понижением температуры деформирования; иначе говоря, имеет место влияние примеси на температурное упрочнение этих кристаллов, заключающееся в том, что примесь приводит к уменьшению скорости роста зависимости  $\sigma_y(T)$  в интервале температур 4.2–293 K. Последнее особенно четко иллюстрирует табл. 3.

Видно, что относительное температурное упрочнение  $\Delta\sigma_y^T = \frac{\sigma_y^T - \sigma_y^{293}}{\sigma_y^{293}}$  ( $\sigma_y^T$  и  $\sigma_y^{293}$  — предел текучести при данной температуре  $T$  и при  $T = 293$  K соответственно) нелегированных и легированных строн-

цием кристаллов NaCl увеличивается с понижением температуры, что закономерно, однако степень его не возрастает, а уменьшается с введением примеси (возникает примесное разупрочнение). Так, например, понижение температуры от 293 до 77 K приводит к росту упрочнения нелегированных кристаллов на 250%, а легированных ( $C = 5.3 \cdot 10^{-2}$  mol.%) — лишь на 12%; понижение температуры от 293 до 4.2 K упрочняет образцы на 600 и 130% соответственно (табл. 3). Известно, что введение  $Sr^{2+}$ , как правило, вызывает возрастающее с концентрацией упрочнение кристаллов NaCl [11]. Учитывая этот факт и данные табл. 3, можно заключить, что предварительное упрочнение кристаллов NaCl легированием уменьшает скорость увеличения предела текучести при понижении температуры от 293 до 77 и 4.2 K.

Для кристаллов NaCl: Cd получены результаты, аналогичные данным, приведенным для NaCl: Sr.

Итак, примеси  $Sr^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  существенно уменьшают упрочнение кристаллов NaCl при низких температурах испытания ( $T < 293$  K). Однако причина возникновения такого разупрочнения связана не с очисткой матрицы кристалла, а, наоборот, с примесными центрами, имеющимися в образце. Природа разупрочнения, по-видимому, заключена в более ин-

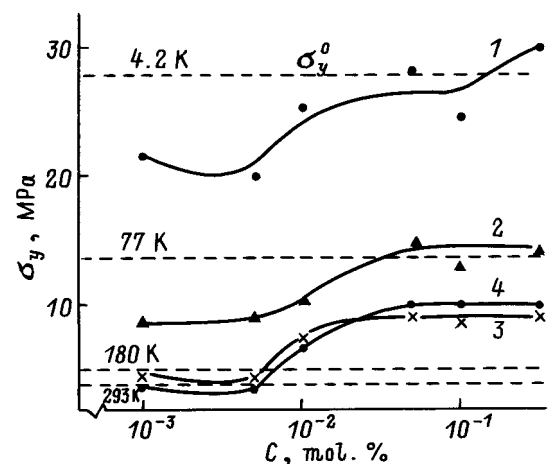


Рис. 4. Концентрационные зависимости предела текучести для кристаллов NaCl: Cd при различных температурах.  $T$  (K): 1 — 4.2, 2 — 77, 3 — 180, 4 — 293. Штриховые линии показывают значения предела текучести для нелегированных кристаллов при соответствующих температурах.

тенсивном протекании процессов поперечного скольжения дислокаций в легированных кристаллах по сравнению с нелегированными. Примесные дефекты, стимулируя поперечное скольжение дислокаций, тем самым способствуют их размножению, что приводит к уменьшению роста предела текучести. А поскольку процессы поперечного скольжения и размножения дислокаций интенсифицируются с понижением температуры [9,10], можно предположить, что именно они и являются ответственными за уменьшение скорости роста температурного упрочнения легированных кристаллов NaCl с понижением температуры деформирования.

Таким образом, в настоящей работе в интервале температур 293–4.2К установлены следующие особенности пластической деформации.

1) Выявлено разупрочнение кристаллов NaCl:Mg, выражающееся в отклонении кривых напряжение–деформация в упругой области от оси ординат. Показано, что обнаруженный эффект для образцов, содержащих примерно одинаковую концентрацию  $Mg^{2+}$ , зависит от температуры деформирования.

2) Найдено разупрочнение кристаллов NaCl:Mg и NaCl:Mn, вызванное очищением матрицы образца в процессе легирования в расплаве. При этом наблюдалась корреляция изменения предела текучести и подвижности дислокаций: уменьшение первого параметра сопровождалось ростом второго. Определено, что температурная зависимость разупрочнения в интервале температур деформирования 4.2–293К зависит от концентрации примеси, т.е. от структурного состояния примесных дефектов.

3) Обнаружено, что увеличение предела текучести кристаллов NaCl при понижении температуры деформирования от 293 до 77 и 4.2К является различным для легированных и нелегированных образцов: введение примесей  $Sr^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  приводит к уменьшению скорости температурного упрочнения NaCl.

## Список литературы

- [1] Л.М. Сойфер. В сб.: Физика конденсированного состояния. ФТИНТ, Харьков (1973). В. 24. С. 45.
- [2] О.Ч. Кожоголов, В.П. Макаров, А.А. Шалпыков. Примесные дефекты в щелочно-галлоидных кристаллах. Фрунзе (1984). 161 с.
- [3] М.В. Классен-Неклюдова. В сб.: Проблемы современной физики. Л. (1980). С. 382.
- [4] А.А. Urusovskaya, N.I. Sizova, I.A. Rachkov, Yu.A. Zacharin, V.M. Dobryak. Phys. Stat. Sol. (a) **41**, 443 (1977).
- [5] Ю.С. Боярская, Р.П. Житару, Н.А. Палистрант. Изв. АНРМ. Сер. физ. и техн., **2**, 44 (1992).
- [6] А.А. Урусовская, Г.Ф. Добржанский, Н.А. Сизова, В.Г. Говорков, Ю.Н. Мартынов. Кристаллография, **13**, **6**, 1032 (1968).
- [7] Т. Kataoka, Т. Ulmatsu, Т. Yamada. J. Appl. Phys. **17**, **2**, 271 (1978).

- [8] Л.М. Беляев, Г.Г. Кнаб, А.А. Урусовская, Г.Ф. Добржанский. Кристаллография **15**, **2**, 317 (1970).
- [9] Б.И. Смирнов. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л. (1981). 235 с.
- [10] О.В. Клявин. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. М. (1987). 255 с.
- [11] Р.П. Житару. Автореф. дис. Кишинев (1994). 45 с.