

УДК 548.0:539.3:5

©1995

## ВОЛНООБРАЗНЫЙ ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ СТАРЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ NaCl:Ca

*Ю.С.Боярская, Р.П.Житару, Н.А.Палистрант*

Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев  
Поступила в Редакцию 15 марта 1994 г.  
В окончательной редакции 24 июня 1994 г.

Впервые на примере монокристаллов NaCl:Ca обнаружена волнообразная зависимость параметров пластической деформации от времени старения. Найдено, что между изменениями микротвердости и подвижности дислокаций в процессе старения существует, как правило, хорошая корреляция. Проведен анализ литературы и предложена интерпретация наблюдаемых на опыте закономерностей.

Хорошо известно, что в щелочно-галоидных кристаллах (ШГК), легированных двухвалентными катионными примесями, происходят процессы агрегации диполей ион примеси-катионная вакансия [1-7], наблюдается образование преципитатов [1,3-16]. Процесс преципитации является довольно сложным: возникают метастабильные и стабильные фазы, когерентные и некогерентные с матрицей [2,3-11,13-17].

Поэтому неудивительно, что вопрос о влиянии этих дефектов на прочностные характеристики кристаллов является далеко не решенным. Например, даже для таких хорошо изученных преципитатов, как фаза Сузуки, получены различные результаты. В одних работах найдено, что они приводят к разупрочнению кристаллов [4,9,16], в других сделан вывод о том, что они не влияют на предел текучести [6] или микротвердость [14].<sup>1</sup> В связи с этим необходимо проведение дальнейших исследований закономерностей изменения механических свойств ШГК при образовании преципитатов.

Отметим, что в подобных работах в качестве параметра, характеризующего пластичность материала, выбирается обычно предел текучести [3-5,7,9-12,16,18]. Однако, как показано в [14,15,17], метод микротвердости может быть успешно использован для изучения изменения механических свойств при образовании преципитатных фаз. Изучение подвижности дислокации в поле напряжений сосредоточенной нагрузки, насколько нам известно из литературы, не применялось в такого рода исследованиях, а этот параметр намного чувствительней, чем

<sup>1</sup> Речь идет об изменении параметров, характеризующих механические свойства, относительно упрочненного состояния, вызываемого изолированными диполями.

микротвердость в случае излучения влияния точечных дефектов на характеристики пластичности [19-22].

В связи с изложенным в настоящей работе предпринято изучение процесса старения в системе NaCl:Ca методом микроиндентирования (измерение микротвердости и подвижности дислокационных ансамблей в поле напряжений индентора).

## 1. Методика эксперимента

Кристаллы NaCl:Ca были выращены методом Чохральского. Концентрация примеси в них равнялась  $7 \cdot 10^{-2}$  mol.%. Перед проведением эксперимента кристаллы отжигались при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 6 часов, а затем закалялись путем переноса из печи на медную плиту. Закаленные образцы подвергались старению при комнатной температуре и при температуре  $75^\circ\text{C}$ . Выбор последней связан с тем, что в кристаллах NaCl:Ca, содержащих близкую к нашей концентрацию примеси (1080 ppm), при этой температуре во время изохронного отжига возникали преципитаты, приводящие к повышению предела текучести [3].

Измерения микротвердости ( $H$ ) проводились с помощью прибора ПМТ-3 на плоскости скола (001) исследуемых кристаллов. Нагрузка на индентор равнялась 10 g. За меру подвижности дислокационных ансамблей в поле напряжений сосредоточенной нагрузки принималась длина краевых лучей дислокационных розеток ( $l$ ), возникающих вокруг отпечатка индентора. Дислокационные розетки выявлялись методом избирательного травления.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Рис. 1 и 2 иллюстрируют изменения микротвердости и подвижности дислокационных ансамблей в случае старения при комнатной температуре и при  $75^\circ\text{C}$  соответственно. Видно, что при обеих температурах старения оба параметра меняются немонотонно, проходя последовательно через ряд максимумов и минимумов. Амплитуда этих колебаний, как правило, заметно превышает ошибку эксперимента, величина которой показана для нескольких точек на рис. 1. Для остальных точек получены подобные результаты.

Между изменениями микротвердости и подвижности дислокаций в общих чертах имеется хорошая корреляция: максимуму одного параметра соответствует минимум другого (рис. 1, 2). Однако между этими экстремумами иногда появляются некоторые сдвиги во времени, особенно в случае старения при  $75^\circ\text{C}$  (рис. 2). При этой температуре в начале процесса старения (15 часов) наблюдается даже нарушение корреляции между  $H$  и  $l$ : максимуму  $A$  на кривой  $H(t)$  соответствует максимум  $A'$  на кривой  $l(t)$ , минимуму  $B$  соответствует минимум  $B'$ . Отсутствие корреляции между изменениями  $H$  и  $l$  наблюдалось и ранее на легированных кристаллах NaCl [23,24]. Это явление связано с тем, что микротвердость, являясь сложной характеристикой, зависит не только от подвижности дислокаций, но и от других факторов, например от величины деформационного упрочнения в деформированной области, от способности дислокации к размножению [23-25]. Тот факт,

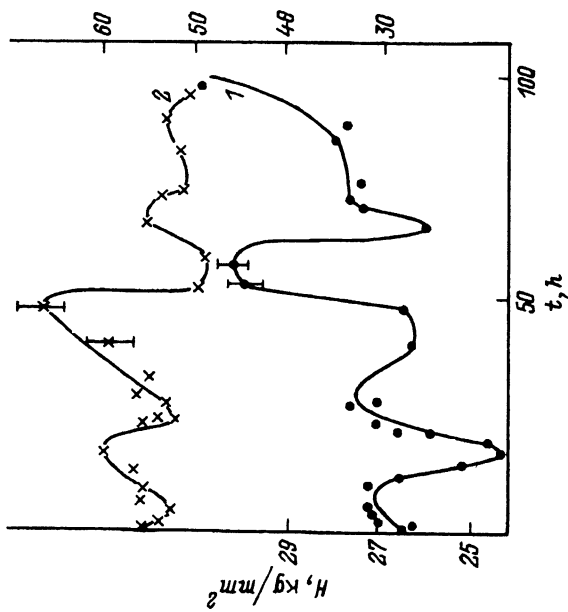


Рис. 1. Зависимость микротвердости (1) и длины лучей дислокационных розеток (2) от времени старения при комнатной температуре.

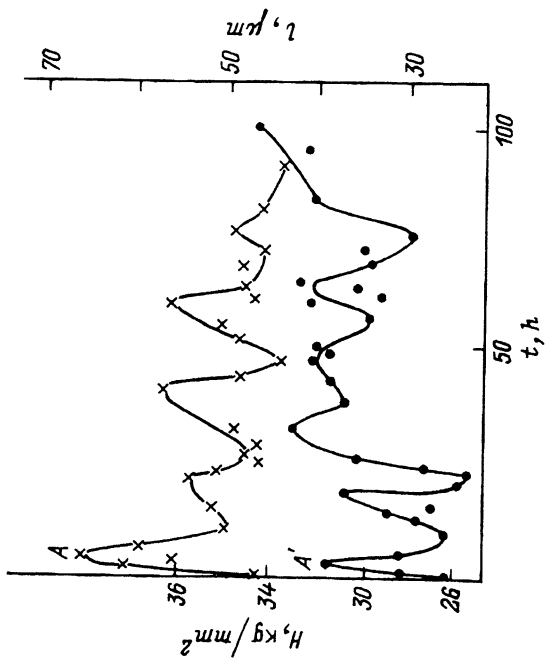


Рис. 2. Зависимость микротвердости (1) и длины лучей дислокационных розеток (2) от времени старения при температуре 75 °С.

что при старении NaCl:Ca за небольшим исключением имеет место хорошее соответствие между изменениями  $H$  и  $l$  (рис. 1, 2), указывает на то, что в данном случае подвижность дислокаций является основным фактором, приводящим к изменениям микротвердости.

Результаты, приведенные на рис. 1 и 2, позволяют приблизительно оценить период  $T$  волнообразных кривых  $H(t)$  и  $l(t)$ . Для комнатной температуры  $T_H \approx T_l = 24.5$  h, для  $75^\circ\text{C}$   $T_H = 15$  h,  $T_l = 17$  h, т.е. при более высокой температуре, как и следовало ожидать, процесс старения идет более интенсивно.

Насколько нам известно из литературы, периодических изменений параметров, характеризующих механические свойства материалов, при старении не наблюдалось [3-5,9-12,16,18]. Лишь в некоторых случаях можно говорить о волнообразных изменениях предела текучести в ограниченном интервале времен старения [6,9,12].<sup>2</sup> Однако эти изменения невелики, и, по-видимому, авторы не придали им значения, посчитав случайными отклонениями.

Для понимания полученных в настоящей работе результатов представляет интерес рассмотреть вопрос о том, какие процессы могут происходить при старении NaCl:Ca.  $\text{Ca}^{2+}$  хорошо растворяется в кристаллах NaCl. Однако при концентрации примеси, присутствующей в наших образцах даже после закалки, от температуры  $600^\circ\text{C}$  могут иметься не только свободные диполи, но и их комплексы [23]. Из литературы известно, что возникновение димеров и тримеров не приводит к дополнительному упрочнению кристаллов по сравнению с упрочнением, вызываемым диполями [4,7,12,16]. Поэтому тот факт, что в первые же часы старения происходят изменения микротвердости и подвижности дислокаций (рис. 1, 2), свидетельствует о том, что уже на этом этапе процесса старения образуются более сложные скопления, чем образования из двух-трех диполей, а возможно и преципитаты. В кристаллах NaCl:Ca фаза Сузуки не наблюдается [6,16]. Причем при небольших временах старения  $t_d$  появляются пластинки  $\{310\}$ , а при увеличении  $t_d$  возникают и пластинки  $\{111\}$  [21]. Эти пластинчатые преципитаты образуются в системе NaCl:Ca даже в случае старения при комнатной температуре [3,8]. Так, в образцах, содержащих концентрацию Ca, близкую к имеющейся в наших кристаллах (1348 ppm), при старении в течение месяца при комнатной температуре выявлены преципитаты такого типа [8]. Для системы NaCl:Ca, как и для других подобных систем, показано, что метастабильные преципитаты упрочняют кристалл, а стабильные дигалоидные фазы (например,  $\text{CaCl}_2$  в NaCl:Ca) разупрочняют (по сравнению со степенью упрочнения, вызываемого диполями) [3,7,9-11,13-15,17]. Причем в ряде работ уточнено, что упрочнение связано с метастабильными некогерентными фазами [5,13,14,17]. В кристаллах NaCl:Ca такой фазой являются пластинки  $\{310\}$  [3,14].

Результаты, представленные на рис. 1, 2, показывают, что в целом в наших образцах в процессе старения имеют место упрочнение материала, повышение микротвердости и понижение подвижности дислокаций. Поэтому можно заключить, что в них в основном имеются некогерентные метастабильные преципитаты.

<sup>2</sup> Подобные изменения наблюдались на концентрационной зависимости предела текучести [4].

Итак, в процессе распада твердого раствора в кристаллах NaCl, при котором происходит образование метастабильных некогерентных преципитатов, наблюдается волнообразное изменение параметров, характеризующих механические свойства. Эта волнообразность может быть связана со следующим. Процесс старения, т.е. укрупнение примесных комплексов, возникновение преципитатов, может оказывать двойное влияние на характеристики пластичности материалов. С одной стороны, возникающие дефекты являются более мощными стопорами для движения дислокаций,<sup>3</sup> длина их пробега уменьшается, микротвердость возрастает. С другой стороны, при собирании примеси в крупные дефекты происходит очищение матрицы кристалла, уменьшение количества дефектов, взаимодействующих с дислокациями. Это может привести к возрастанию  $l$  и уменьшению  $H$ . На разных этапах процесса старения доминирующую роль может играть или первый, или второй фактор, поэтому может наблюдаться либо упрочнение, либо разупрочнение.

Предлагаемая интерпретация является одной из возможных. Для более глубокого понимания рассматриваемых явлений необходимо проведение дальнейшего изучения закономерностей процесса старения как в NaCl:Ca, так и в других подобных системах. Особенно важны непосредственные наблюдения за изменением состояния примеси в этом процессе.

Не исключена возможность, что для понимания явлений, происходящих при старении, будет полезно привлечь представления, выработанные в теории самоорганизации. Наблюдаемые в настоящей работе колебания параметров  $H$  и  $l$  могут быть следствием самопульсации в системе матрица-примесь.

Авторы выражают благодарность И.Грау и С.А.Москаленко за ценные советы, полученные при выполнении настоящей работы.

### Список литературы

- [1] Сойфер Л.М. // Физика конденсированного состояния. В. XXIV. Харьков: ФТИНТ. 1973. С. 45-64.
- [2] Strutt J.E., Lilley E. // Phys. Stat. Sol. (a). 1976. V. 33. N 1. P. 229-239.
- [3] Grau P., Fröhlich F. // Phys. Stat. Sol. (a). 1979. V. 55. N 2. P. 479-487.
- [4] Orozco E., Soullard J., Agulló-López F. // Phil. Mag. A. 1987. V. 55. N 4. P. 513-526.
- [5] Garcia-Sole J., Zaldo C., Agulló-López F. // Phil. Mag. A. 1980. V. 41. N 2. P. 177-189.
- [6] Aceituno P., Cusso F., A. de Andres, Jaque F. // Solid State Commun. 1984. V. 49. N 3. P. 209-212.
- [7] Orozco E., Soullard J., Zaldo C., Agulló-López F. // Phil. Mag. A. 1984. V. 50. N 3. P. 425-440.
- [8] Yacaman M., Basset G.A. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 6. P. 2313-2315.
- [9] Zaldo C., Agulló-López F. // Phil. Mag. A. 1986. V. 53. N 1. P. 51-59.
- [10] Zaldo C., Agulló-López F. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 93. N 2. P. 535-542.
- [11] Orozco E., Mendoza A., Soullard J., Rubio J. // Jpn. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. N 2. P. 249-254.
- [12] Zaldo C., Agulló-López F. // J. Phys. Chem. Solids. 1983. V. 44. N 12. P. 1099-1102.
- [13] Carrillo E., García Solé J., Soullard J., Rubio J. // Jpn. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. N 5. P. L301-L303.
- [14] Andreev G.A., Klimov V.A. // Cryst. Res. Techn. 1982. V. 17. N 9. P. 1159-1166.
- [15] Андреев Г.А., Климов В.А. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 11. С. 3481-3483.

<sup>3</sup> Если упрочнение связано с механизмом перерезания преципитатов движущимися дислокациями, то предел текучести возрастает при увеличении радиуса преципитатов  $R$ ,  $\sigma_y \sim \sqrt{R}$  [3].

- [16] Zaldo C., Garcíá Solé J., Agulló-López F. // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. N 5. P. 1465-1473.
- [17] Климов В.А. Автореф. канд. дис. Л.: ФТИ, 1982. 20 с.
- [18] Grau P., Czapelski M., Berg G., Klahre G., Suszynska M. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1980. V. 61. N 1. P. 189-194.
- [19] Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца. 1972. 235 с.
- [20] Алыбаков А., Буйко В.М., Мануилова И.Л. // Влияние примесей и структурных дефектов на свойства неметаллических кристаллов. Фрунзе: Илим, 1965. С. 26-30.
- [21] Берзина И.Г., Берман И.Б. // *Кристаллография*. 1964. Т. 9. № 1. С. 260-264.
- [22] Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Пишкова Д.С., Шутова С.С. // Деформирование кристаллов при действиях сосредоточенной нагрузки. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 68-86.
- [23] Boyarskaya Yu.S., Zhitaru R.P., Linte M.A. // *Cryst. Res. Technol.* 1982. V. 17. N 10. P. 1283-1293.
- [24] Боярская Ю.С., Житару Р.П., Палистрант Н.А. *Изв. АН РМ. Физика и техника*. 1992. N 2. С. 54-60.
- [25] Боярская Ю.С., Житару Р.П., Линте М.А. // Препринт. Кишинев, 1983. 67 с.