

07

# Модуль Юнга и разрушение при индентировании по Кнупу монокристаллов гидрофталатов калия, рубидия, цезия, аммония на плоскости (010)

© Н.Л. Сизова, Н.А. Моисеева

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: nsizova37@mail.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2012 г.)

Изучается корреляция анизотропии модуля Юнга органических монокристаллов гидрофталатов калия, рубидия, цезия и аммония с картиной деформации и разрушения при индентировании по Кнупу на плоскости спайности (010) в направлениях [001] и [100]. Полученные данные о максимальной анизотропии картины деформации и разрушения монокристалла гидрофталата аммония обсуждаются в свете имеющихся в литературе данных о структуре, механических, упругих и рентгеноспектральных свойствах этих кристаллов.

## 1. Введение

Органические монокристаллы кислых солей ортофталевой кислоты  $C_8H_5O_4X$  ( $X = K, Rb, Cs, NH_4$ ) — гидрофталаты (GPhX) относятся к ромбической сингонии, точечная группа симметрии для GPhK, GPhRb  $mm2$ , а для GPhCs, GPhNH<sub>4</sub>  $mmm$ . Они обладают рядом интересных физических свойств: пьезоэлектрических, оптических, рентгеноспектральных. Весьма совершенная спайность и большая величина межплоскостного расстояния (например, для GPhNH<sub>4</sub>  $\sim 26 \text{ \AA}$ ) определили широкое применение гидрофталатов в качестве монокроматоров предварительного формирования параллельного монокроматического излучения в рентгеновской аппаратуре высокого разрешения — двукристалльных вакуумных спектрометрах и микроанализаторах [1].

Для кристаллов GPhX характерно наличие в структуре разных типов химических связей (ионная, вандер-ваальсова и водородная связи) в разных направлениях [2,3] и, как следствие, анизотропия упругих и пластических свойств.

Механические свойства гидрофталатов изучались под руководством В.Р. Регеля. В работах [4–6] определены упругие и механические параметры, характеризующие процессы деформирования и разрушения GPhX. Показано, что эти кристаллы обладают значительной анизотропией механических свойств и в зависимости от направления оси сжатия по отношению к плоскости спайности могут либо деформироваться пластически, либо образовывать прослойки сброса, либо хрупко разрушаться. Наибольшей анизотропией механических свойств в ряду GPhX обладают кристаллы GPhNH<sub>4</sub>.

Из всего ряда GPhX только для кристалла GPhNH<sub>4</sub> обнаружено аномальное поведение коэффициента теплового расширения  $\alpha$  [7]. Так, при нагревании GPhNH<sub>4</sub> вдоль оси [100](X) происходит уменьшение длины образца, т.е.  $\alpha_x < 0$ . По осям [010](Y) и [001](Z)  $\alpha_y$  и  $\alpha_z$  положительны, отличаются по величине и имеют разный температурный ход.

При применении кристаллов GPhX в технике особо выделяется кристалл GPhNH<sub>4</sub>. С помощью этого кристалла диапазон волн мягкой и ультрамягкой области рентгеновского спектра расширяется до  $43.7 \text{ \AA}$ . При этом GPhNH<sub>4</sub> отличается от GPhK, GPhRb и GPhCs возможностью анализировать меньшее количество углерода с большей точностью [8,9].

По-видимому, анизотропия механических свойств, коэффициента теплового расширения, рентгеноспектральных свойств кристаллов GPhX, и в том числе GPhNH<sub>4</sub>, возникает благодаря анизотропии химических связей, а именно, благодаря различной взаимной ориентации бензольных колец в кристаллах [2,3].

В настоящей работе проведено сравнение анизотропии модуля Юнга GPhX на плоскости спайности (010) по направлениям [100] и [001] с картинами индентирования по Кнупу.

## 2. Определение величины модуля Юнга в зависимости от направления на плоскости спайности (010) GPhX

Упругие свойства кристаллов гидрофталатов были исчерпывающе исследованы Сильвестровой [4,6]. Из измеренных скоростей распространения звука по направлениям [100], [010], [001], [110], [101] и [011] были рассчитаны по известной методике [4] полные наборы независимых модулей упругости  $c_{ik}$  и податливости  $s_{ik}$  для этих кристаллов. Кроме того, были получены значе-

Модули Юнга кристаллов GPhX ( $10^9 \text{ Pa}$ )

$E_{11}$	GPhK	GPhRb	GPhCs	GPhNH <sub>4</sub>
$E$ [100]	9.634	7.651	10.405	7.068
$E$ [001]	10.787	6.998	9.671	8.857

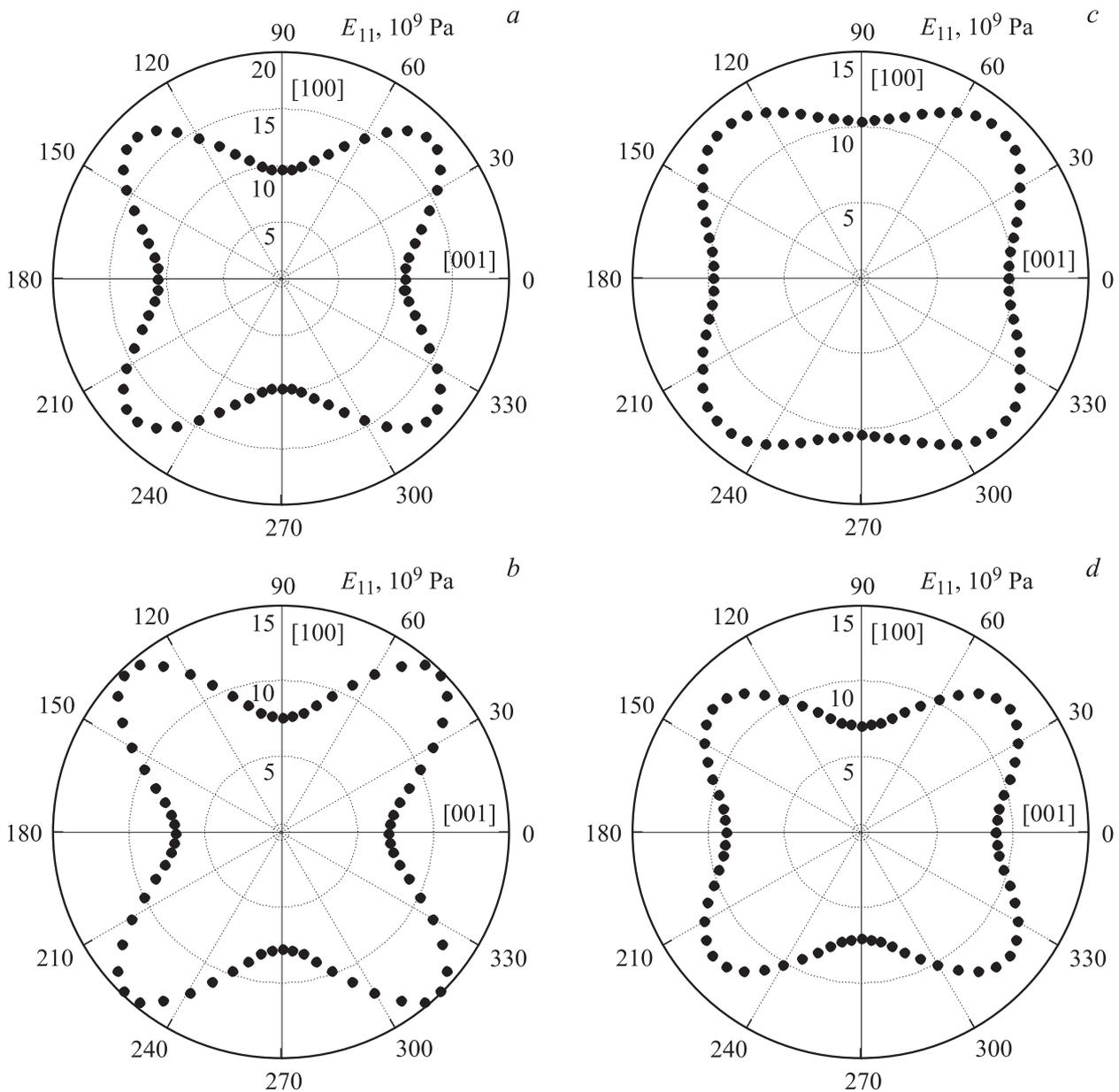


Рис. 1. Модули Юнга  $E_{11}$  гидрофталатов в плоскости спайности (010): а) GPhK, б) GPhRb, в) GPhCs, д) GPhNh<sub>4</sub>.

ния модулей Юнга для всего класса GPhX для основных кристаллографических направлений.

В настоящей работе были рассчитаны значения модуля Юнга  $E_{11} = 1/s'_{11}$  для исследуемой группы гидрофталатов в плоскости спайности (010), где  $s'_{11}$  — упругие податливости в соответствующих этой плоскости направлениях при повороте вокруг оси [010]. Полученные результаты представлены на рис. 1, а–д. Для наиболее интересных направлений в таблице приведены численные значения  $E_{11}$ .

Как следует из данных, приведенных в таблице, наибольшая разница в величинах модуля Юнга на плоскости (010) в направлениях [001] и [100] наблюдается у GPhNH<sub>4</sub>. Она составляет  $1.789 \cdot 10^9$  Па.

### 3. Картины индентирования по Кнупу плоскости спайности GPhX при ориентации большой диагонали вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$

Благодаря форме отпечатка по Кнупу, представляющего собой сильно вытянутый ромб, в котором большая диагональ индентора  $d$  в семь раз превышает малую, — этот индентор является оптимальным для исследования анизотропии микротвердости и разрушения кристалла по разным направлениям. Преимущество этого индентора состоит в малой глубине вдавливания  $h$ :  $d/h = 30$  по сравнению с  $d/h = 7$  для квадратной пирамиды.

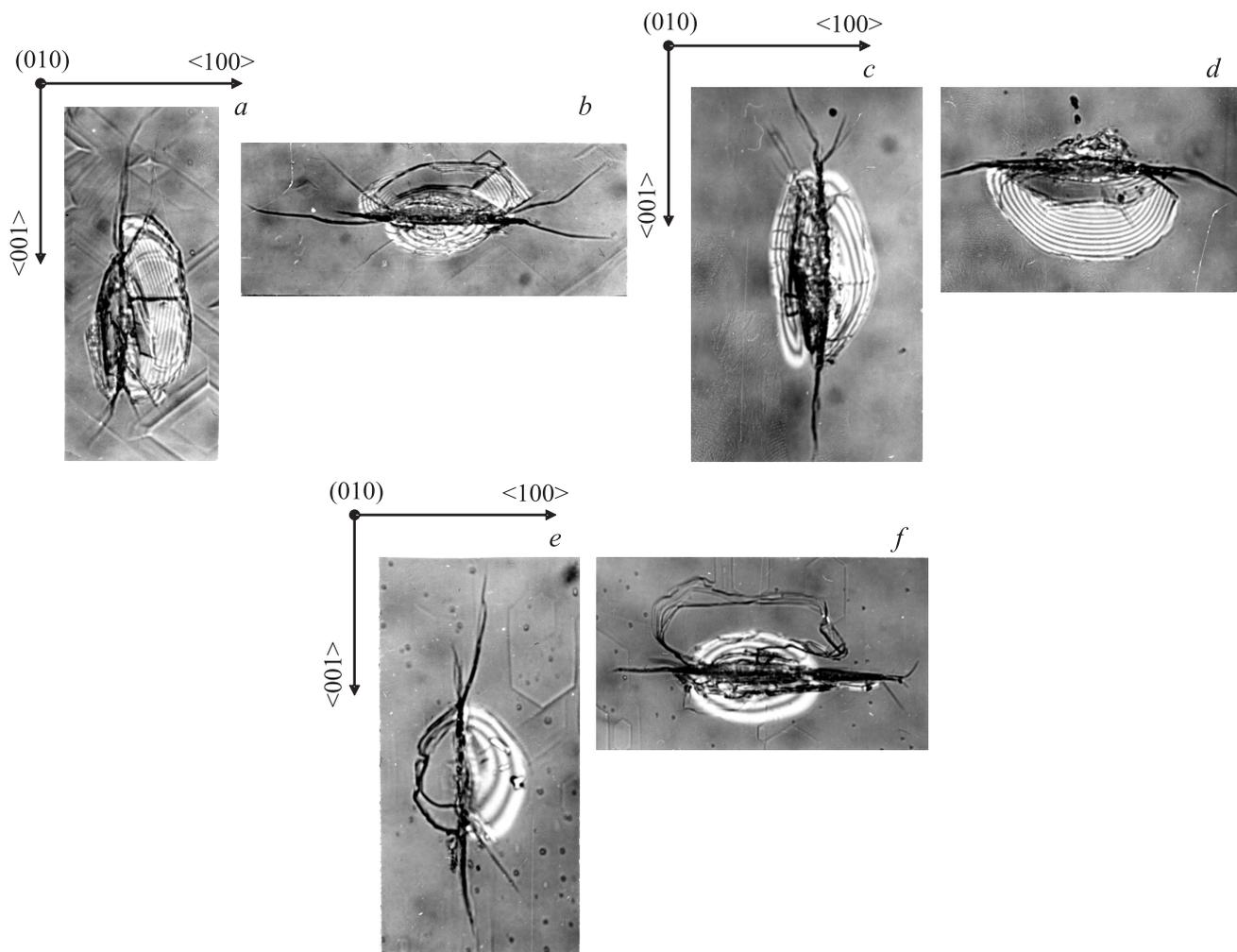


Рис. 2. Картины индентирования по Кнупу в плоскости спайности (010): *a, b*) GPhK, *c, d*) GPhRb, *e, f*) GPhCs (x600).

Это позволяет получить достаточно большие отпечатки без образования трещин даже для хрупких кристаллов. На рис. 2, *a-f* представлены картины индентирования

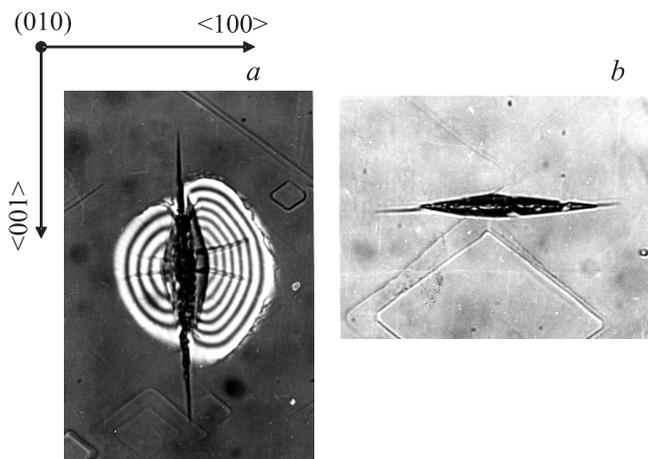


Рис. 3. Картины индентирования по Кнупу в плоскости спайности (010): GPhNH<sub>4</sub> (x800).

по Кнупу плоскости спайности (010) при направлении длинной диагонали индентора вдоль направлений [001] и [100] гидрофталатов калия, рубидия, цезия соответственно при нагрузке на индентор  $P = 20$  g. Как следует из приведенных картин индентирования, хрупкое разрушение около отпечатка по Кнупу наблюдается для всех трех кристаллов — GPhK, GPhRb, GPhCs при направлении длинной диагонали индентора вдоль направлений [001] и [100]. Для GPhNH<sub>4</sub> картина индентирования существенно отличается (рис. 3, *a, b*). При направлении длинной диагонали индентора Кнупа вдоль направления [001] наблюдается хрупкое разрушение — расслоение по плоскости спайности вдоль диагонали индентора (рис. 3, *a*). При направлении длинной диагонали индентора Кнупа вдоль [100] кристалл деформируется пластически без образования трещин (рис. 3, *b*). Если сравнить полученные результаты со значениями модуля Юнга GPhX на плоскости (010) в направлениях [001] и [100] (см. таблицу), то оказывается, что именно для GPhNH<sub>4</sub> получена наибольшая разница в значениях модуля Юнга ( $1.789 \cdot 10^9$  Pa) по указанным направлениям.

#### 4. Обсуждение результатов и заключение

Таким образом, для кристалла  $GPhNH_4$  наблюдается наибольшая разница в величине модуля Юнга и анизотропия деформации и разрушения при индентировании по Кнупу по направлениям  $[001]$  и  $[100]$ .

Из данных по механическим свойствам [4,5] следует, что в указанных направлениях для кристалла  $GPhNH_4$  обнаружена наибольшая анизотропия прочности. Так, при сжатии образца  $GPhNH_4$  вдоль направления  $[001]$  происходит хрупкое разрушение образца при  $\delta_{fract} = 60$  МПа, а при сжатии вдоль  $[100]$  образуется прослойка сброса и  $\delta_{kink} = 30$  МПа. При сжатии в этих направлениях образцов  $GPhK$ ,  $GPhRb$ ,  $GPhCs$  образуются прослойки сброса при напряжениях порядка 20, 30 МПа [4,5].

Максимальная анизотропия механических свойств, измеренная для монокристаллов  $GPhNH_4$ , коррелирует с данными, полученными при изучении рентгеноспектральных свойств этого кристалла [8,9], где также была получена максимальная анизотропия по этим направлениям. Именно на монокристалле  $GPhNH_4$  в области ультрамягкого рентгеновского излучения обнаружено сильное запрещенное отражение  $(001)$  вблизи края поглощения  $СК_\alpha$  с длиной волны 44 Å, которое может быть использовано для регистрации спектра эмиссии углерода. Исследования на рентгеновской трубке с медным анодом показали, что высокая эффективность отражения на краю  $СК_\alpha$ -поглощения наблюдается тогда, когда оптическая ось спектрометра совпадает с осью  $[100]$  монокристалла  $GPhNH_4$ . Когда оптическая ось спектрометра совпадает с осью  $[001]$  кристалла  $GPhNH_4$ , интенсивность  $СК_\alpha$ -линии не меняется, в то время как отражение первого порядка исчезает [8,9].

Таким образом, уникальная анизотропия  $GPhNH_4$  по направлениям  $[100]$  и  $[001]$ , вызванная наличием водородных связей между анионами и катионами в его структуре [2,3], проявляется не только в рентгеноспектральных [8,9] свойствах, в аномальном поведении коэффициента теплового расширения [7] и механических свойствах при испытаниях на сжатие [4–6], но и в анизотропии величин модуля Юнга и характере деформации и разрушения по Кнупу по этим направлениям.

Работа посвящена памяти В.Р. Регеля и И.М. Сильвестровой.

Авторы благодарят Ю.В. Писаревского, Н.И. Сорокину, Н.Г. Фурманову за ценные советы и Ю.А. Першина за помощь в работе.

#### Список литературы

- [1] Г.С. Беликова, Ю.И. Гринева, В.В. Корнеев, И.Я. Никифоров, Т.М. Охрименко, С.В. Столбов, Т.Н. Турская. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. *Машиностроение*, Л. (1983). В. 31. 171 с.
- [2] Н.И. Сорокина, В.И. Молчанов, Т.Н. Турская, Н.Г. Фурманова, Г.С. Беликова. *Кристаллография* **34**, 112 (1989).
- [3] R.A. Smith. *Acta Cryst.* В **31**, 1773 (1975)
- [4] В.Р. Регель, В.И. Владимиров, Н.Л. Сизова, Л.А. Лутфуллаева, И.М. Сильвестрова, Ю.В. Писаревский, Г.С. Беликова, Т.Н. Турская, Т.М. Охрименко, М.А. Чернышева. *Кристаллография* **34**, 1490 (1989).
- [5] В.Р. Регель, Н.Л. Сизова, Г.С. Беликова, Т.Н. Турская. *Кристаллография* **46**, 894 (2001).
- [6] И.М. Сильвестрова, Н.А. Моисеева, Ю.В. Писаревский. *Кристаллография* **39**, 505 (1994).
- [7] В.Р. Регель, Н.Л. Сизова, В.В. Жданова, В.В. Набатов, Г.С. Беликова, Ю.В. Писаревский, Т.Н. Турская. *Кристаллография* **39**, 1097 (1994).
- [8] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, L.N. Mazalov, G.S. Belikova, T.N. Turskaya. *Mol. Mater.* **10**, 213 (1998).
- [9] A.V. Okotrub, G.S. Belikova, T.N. Turskaya, L.N. Mazalov. *Application of Synchrotron Radiation Techniques to Material Science IV. San Francisco. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **524**, 161 (1998).