

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 548.4

*Посвящается памяти А.В. Шубникова*

**АНИЗОТРОПИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛА  
 $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

© 2012 г. Н. Л. Сизова, А. Э. Волошин, В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, А. А. Ломов

*Институт кристаллографии РАН, Москва*

*E-mail: labsol@crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 01.09.2011 г.

С помощью индентирования по Виккерсу изучена микротвердость плоскостей (010), (100), (001) монокристалла  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также геометрия разрушения плоскости (010) кристалла во-круг отпечатков инденторов различной формы (сферического, Виккерса и Кнупа). Показано, что этот кристалл обладает повышенной хрупкостью, спайность по плоскости (201) весьма несовершенна. Наибольшую микротвердость при нагрузке 20 г  $H = 1140$  МПа имеет плоскость (001).

**ВВЕДЕНИЕ**

Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CNSH) по химическому составу относятся к семейству никелевых солей Туттона, которые являются эффективными зонными фильтрами в УФ-области спектра. Обладая большей термостабильностью (температура дегидратации  $t_{dh} \sim 112^\circ\text{C}$ ) по сравнению с гексагидратом сульфата аммония-никеля (ANSH) ( $t_{dh} = 96^\circ\text{C}$ ) [1], эти кристаллы являются перспективными материалами для применения и интересными объектами для исследования.

CNSH принадлежит к моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/C$ , параметры решетки:  $a = 6.3576(8)$ ,  $b = 12.7660(17)$ ,  $c = 9.2550(10)$  Å,  $\beta = 106.97(01)^\circ$  [1]. Каркас структуры состоит из октаэдрических комплексных катионов  $[\text{Ni} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и связанных с ними водородными связями тетраэдрических ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ионы цезия располагаются внутри этого каркаса. Заметное отличие этой кристаллической структуры от структур других никелевых солей Туттона состоит в увеличенных размерах полости, в которой располагается ион щелочного металла. Увеличение полости, представляющей собой неправильный полиэдр  $\text{CsO}_8$ , связано с большим ионным радиусом атома цезия по сравнению, например, с атомом калия (1.74 и 1.51 Å соответственно) и увеличением расстояния между слоями катионов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$  и поворота тетраэдров  $[\text{SO}_4]$ .

В настоящей работе методом микроиндентирования по Виккерсу изучена микротвердость (010), (100), (001) граней CNSH, а также геометрия разрушения плоскости (010) кристалла во-круг отпечатков инденторов различной формы (сферического, Виккерса и Кнупа).

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Кристаллы CNSH выращивались в кристаллизаторах методом снижения температуры в интервале от 55 до 25°C. Снижение и поддержание температуры обеспечивалось термоконтроллером с точностью  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ . Были выращены прозрачные монокристаллы CNSH насыщенного сине-зеленого цвета размером до 60 × 50 × 25 мм.

Для проведения эксперимента по исследованию анизотропии микротвердости из выращенных монокристаллов вырезали образцы в виде параллелепипедов размером 12 × 10 × 3.5 мм. Рабочими являлись плоскости (010), (001), (100). Ориентировка образцов осуществлялась на рентгеновском приборе "ДРОН-3". Исследуемые плоскости подвергались механической шлифовке и полировке.

Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3, ее величину при индентировании по Виккерсу на всех исследованных плоскостях определяли как

$$H = 1854P/d^2,$$

где  $P$  – нагрузка на индентор в граммах,  $d$  – диагональ отпечатка индентора в микрометрах. Индентирование проводилось на рабочих плоскостях при комнатной температуре с нагрузками на индентор  $P = 10, 15, 20$  г.

Плоскость (010) нагружалась при двух ориентациях индентора Виккерса. В первом случае диагональ индентора составляла угол  $45^\circ$  с направлением  $[001]$ , что с точностью до  $5^\circ$  совпадало с плоскостью (201). Во втором диагональ индентора совпадала с направлением  $[001]$ . На плоскостях (001) и (100) индентирование проводилось индентором Виккерса, диагональ которого составляла с направлением  $[010]$  угол  $45^\circ$ .

Картины индентирования изучались с помощью оптической микроскопии на просвет и отра-

жение на микроскопах “Полам” и “Неофот”. Погрешность измерений микротвердости составляла 5%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Измерение микротвердости по Виккерсу.* В таблице приведены данные измерений микротвердости  $H$  для плоскостей (010) (две ориентации диагонали  $d$  индентора), (001), (100) в зависимости от нагрузки  $P$ .

Величина  $H$  падает с увеличением нагрузки. Подобное изменение  $H$  в зависимости от нагрузки описывается нормальным размерным эффектом (ISE). Современные теории, объясняющие ISE, довольно противоречивы, но многие авторы объясняют его упругим восстановлением материала после удаления индентора [2–4]. Относительная величина упругого восстановления отпечатка возрастает в области малых нагрузок и упругое восстановление отпечатка в зависимости от направления согласуется с характером анизотропии модуля Юнга  $E$  [2–4]. По данным [4], упругое восстановление обратно пропорционально модулю Юнга. Если остановиться на этом объяснении, то разный наклон зависимости  $H$  от  $P$  для плоскости (010) при двух различных ориентациях индентора может быть следствием анизотропии модуля упругости на плоскости (010). В случае, когда диагональ индентора на (010) составляет  $45^\circ$  с направлением [001], величина  $H$  меняется с увеличением нагрузки меньше – от 900 до 800 МПа (в 1.125 раза), а при направлении диагонали вдоль [001] – от 1280 до 1000 МПа (в 1.28 раза).

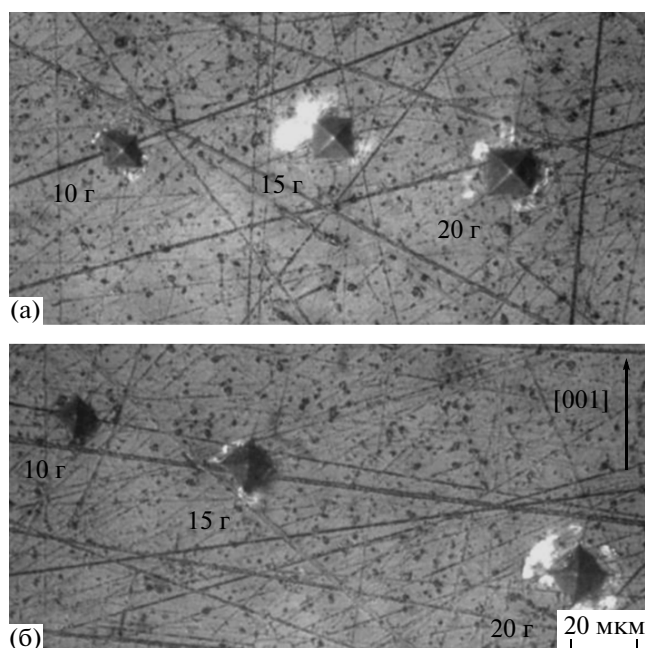
Коэффициент анизотропии микротвердости первого рода на плоскости (010), определяемый как отношение максимальной микротвердости к минимальной, при нагрузке 20 г, составляет при указанных ориентациях индентора Виккерса 1.25. Максимальный коэффициент анизотропии второго рода (отношение микротвердости на разных плоскостях кристалла)  $H_{(001)}/H_{(010)}$ , где  $H_{(010)}$  соответствует ориентации диагонали индентора Виккерса под  $45^\circ$  к направлению [100], составляет 1.4. Сам факт наличия анизотропии второго рода обнаружен на многих минералах, металлических и полупроводниковых кристаллах [4]. Причиной его могут быть различия в ретикулярной плотности граней кристаллов и величины сил связи в них. Выявлена общая закономерность – анизотропия второго рода проявляется ярче на кристаллах более низкой симметрии [4, 5]. Наличие такого значительного коэффициента анизотропии второго рода в CNSH это подтверждает.

Плоскость (010) является плоскостью симметрии для всех солей Туттона. В некоторых из них она является также плоскостью первичной спайности [6]. На рис. 1а, 1б представлены картины индентирования по Виккерсу плоскости (010)

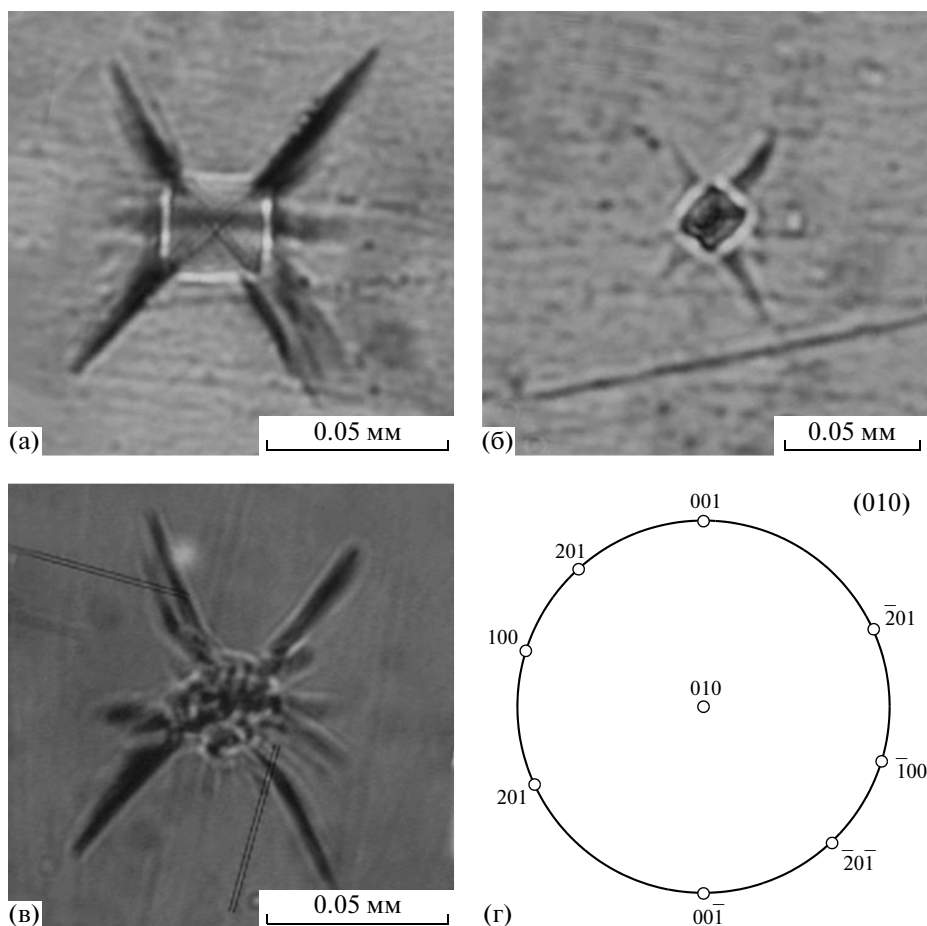
Значения микротвердости  $H$  (МПа) для разных плоскостей и нагрузок

Плоскость	Нагрузка, г		
	10	15	20
(010) $d // (201)$	900	830	800
(010) $d // (001)$	1280	1120	1000
(001)	1300	1230	1140
(100)	1200	940	870

CNSH, сделанные с нагрузками  $P = 10, 15$  и  $20$  г и при двух ориентациях диагонали индентора. Они представляют собой отпечатки индентора, ответственные за пластическое деформирование материала и хрупкое разрушение по краям отпечатка. При изучении в отраженном свете радиальных трещин не наблюдается, однако в проходящем свете они четко видны (рис. 2а, 2б) при обеих ориентациях индентора. Направления этих радиальных трещин меняются в зависимости от ориентации индентора. В случае, когда диагональ индентора совпадает с направлением [001], трещины около отпечатка лежат в плоскостях {201}. При повороте индентора на  $45^\circ$  одна трещина лежит в плоскости (201), а вторая несколько отклонена. Появление трещины по плоскости (201) не противоречит данным [7] о том, что плоскость (201), по-видимому, является плоскостью спайности в



**Рис. 1.** Картины индентирования по Виккерсу плоскости (010) кристалла CNSH в отраженном свете при двух ориентациях индентора: а – диагональ индентора совпадает с плоскостью (201), б – диагональ индентора совпадает с плоскостью (001).  $P = 10, 15, 20$  г.



**Рис. 2.** Картины индентирования плоскости (010) CNSH в проходящем свете: по Виккерсу,  $P = 20$  г (а, б), сферическим индентором,  $P = 20$  г (в); стереографическая проекция плоскости (010) кристалла CNSH (г).

этом кристалле. Этим он отличается от кристалла ANSH [6], в котором первичной плоскостью спайности является (010), а плоскость (201) является плоскостью вторичной спайности. Причиной некоторого отклонения второй радиальной трещины от плоскости спайности может быть высокая концентрация напряжений у угла индентора Виккерса, так как выходы плоскостей {201} на плоскость (010) расположены не под  $90^\circ$ , как диагонали индентора. Для проверки этого предположения проведено индентирование сферическим индентором.

**Индентирование сферическим индентором.** Индентирование сферическим индентором проводится для того, чтобы исключить влияние геометрии индентора и выявить влияние свойств самого кристалла (симметрии, сил связи и др.) на характер разрушения при индентировании. При индентировании плоскости (010) сферическим индентором в проходящем свете четко видна такая же картина разрушения, как при индентировании по Виккерсу — радиальные трещины по плоско-

стям {201} (рис. 2в). На рис. 2г представлена стереографическая проекция плоскости (010) CNSH.

Тот факт, что радиальные трещины около отпечатка индентора Виккерса и сферического индентора выявляются только при просвечивающей микроскопии, может быть связан с экранизацией их поверхностным дефектным слоем, образующимся при механической шлифовке и полировке поверхности при приготовлении образца.

**Индентирование по Кнупу.** Для более полного выявления анизотропии разрушения плоскости (010) по плоскостям {201},  $(\bar{1}01)$ , (302), а также по главным кристаллографическим плоскостям (100), (001), лежащим перпендикулярно исследуемой плоскости (010), проведено индентирование плоскости (010) CNSH индентором Кнупа таким образом, что большая диагональ индентора лежала в проекциях указанных плоскостей. Нагрузка на индентор составляла 20 г.

Благодаря форме отпечатка по Кнупу — сильно вытянутый ромб, в котором большая диагональ в 7 раз превышает малую — этот индентор является оптимальным для исследования анизотропии

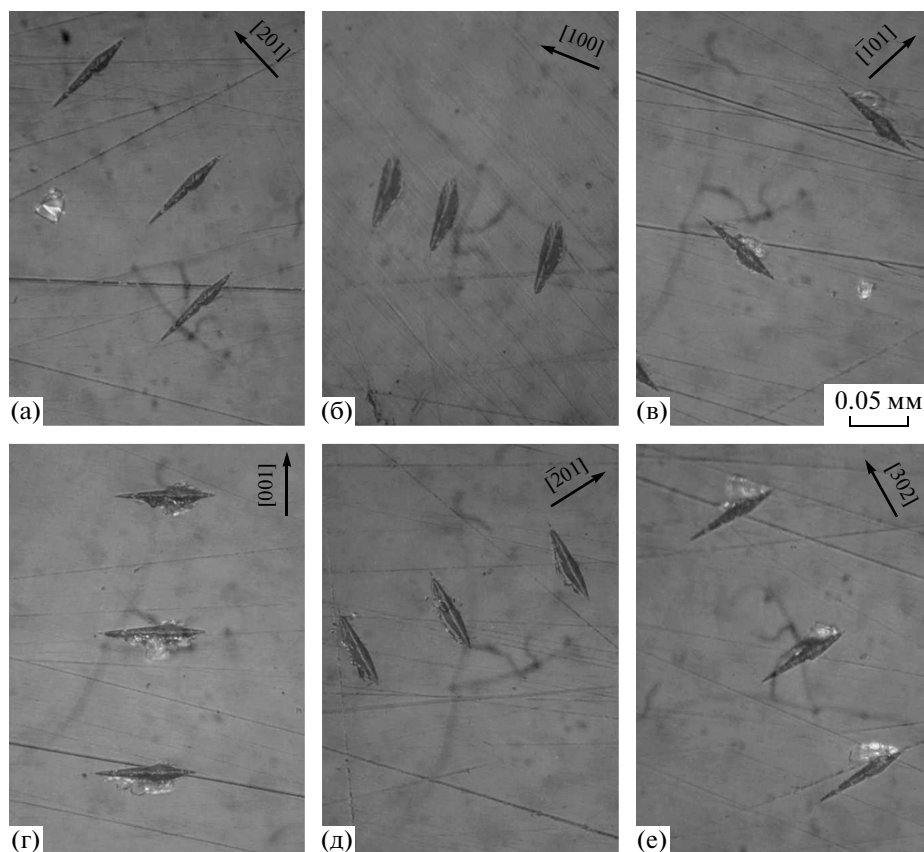


Рис. 3. Картины индентирования по Кнупу плоскости (010) CNSH при ориентации большой диагонали индентора по проекциям плоскостей: а – (201), б – (100), в – ( $\bar{1}01$ ), г – (001), д – ( $\bar{2}01$ ), е – (302).  $P = 20$  г.

твердости и разрушения кристалла по разным направлениям. Результаты индентирования по Кнупу говорят о следующем: только в случае, когда длинная диагональ индентора Кнупа направлена вдоль проекций плоскостей (201) и (100) CNSH, отсутствуют трещины около отпечатка индентора (рис. 3а, 3б). Можно предположить, что эти плоскости могут быть плоскостями скольжения в этом кристалле, а (201) является еще и плоскостью спайности, что было показано при индентировании по Виккерсу и сферическим индентором этой плоскости.

Выявление плоскостей, по которым вынос материала из-под индентора происходит в результате пластической деформации, в хрупком кристалле возможно только при индентировании по Кнупу, так как его преимущество обусловлено малой глубиной вдавливания  $h : d/h = 30$  по сравнению с  $d/h = 7$  для квадратной пирамиды. Это позволяет получить достаточно большие отпечатки без образования трещин. При направлении длинной диагонали индентора Кнупа вдоль проекции плоскости ( $\bar{1}01$ ) видны трещины (рис. 3в) около отпечатка. Наибольшее разрушение при индентировании по Кнупу выявляется по проекции

плоскости (001) (рис. 3г). Трещины образуются и при направлении большой диагонали индентора Кнупа вдоль проекций плоскостей ( $\bar{2}01$ ) (рис. 3д) и (302) (рис. 3е). Таким образом, только в случае, когда большая диагональ индентора Кнупа направлена вдоль проекций плоскостей (201) и (100), не наблюдается разрушения около отпечатка индентора Кнупа, т.е. вдоль этих плоскостей кристалл CNSH деформируется пластически.

В результате, хотя величины микротвердости CNSH на плоскостях (010) и (001) близки к величинам микротвердости для ANSH [6], наблюдаются некоторые особенности механических свойств этого кристалла по сравнению с ANSH. Плоскость симметрии (010) не является у CNSH плоскостью спайности. Плоскостью спайности для CNSH является плоскость (201), но спайность в этом кристалле весьма несовершенна. В целом, кристалл более хрупкий, чем ANSH. Повышенная хрупкость может быть связана со значительной анизотропией модуля упругости на плоскости (010), что требует дальнейшего изучения, а также с легкостью разрушения по многим кристаллографическим направлениям, что связано с менее выраженной спайностью в этом кри-

сталле по сравнению с ANSH. Выявлены только две плоскости (201) и (100), вдоль которых при индентировании по Кнупу происходит пластическая деформация без образования трещин.

### ВЫВОДЫ

На кристаллах CNSH, выращенных методом понижения температуры из низкотемпературных растворов, измерена микротвердость по Виккерсу плоскостей (010) (при двух ориентациях индентора), (001), (100). Она составляет 1000, 800, 1140, 870 МПа соответственно при  $P = 20$  г. Разная твердость на разных гранях говорит о наличии анизотропии микротвердости второго рода с коэффициентом анизотропии не менее  $\kappa_1 = 1.4$ .

Различная зависимость микротвердости от нагрузки при разных ориентациях индентора Виккерса на плоскости (010) позволяет предположить значительную анизотропию модуля Юнга на этой плоскости.

Изменение структуры CNSH по сравнению с ANSH, вызванное большим радиусом иона цезия, приводит к тому, что плоскость (010) не является в CNSH плоскостью спайности. Как показывают результаты индентирования, спайность по (201) весьма несовершенна.

С помощью индентирования по Кнупу изучена анизотропия разрушения плоскости (010)

CNSH. При ориентации большой диагонали индентора вдоль проекций шести плоскостей, лежащих перпендикулярно плоскости (010), только по проекциям плоскостей (201) и (100) не наблюдается хрупкого разрушения, т.е. происходит пластическая деформация. Наибольшее разрушение наблюдается по проекции плоскости (001), которая, как и в кристалле ANSH, имеет наибольшую твердость.

Авторы выражают благодарность М.В. Колдаевой за полезное обсуждение результатов и С.И. Ковалёву за помощь в работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Малахова Л.Ф. и др. // Кристаллография 2006. Т. 51. № 2. С. 372.
2. Мотт Б.В. Испытание на твердость вдавливанием. М.: Металлургиздат, 1960. 338 с.
3. Sangwal K. // Cryst. Res. Technol. 2009. V. 44. P. 1019.
4. Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиница, 1972. 235 с.
5. Henshall J.L., Brookes C.A. // J. Mater. Sci. Let. 1985. V. 4. P. 783
6. Сизова Н.Л., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 915.
7. Винчел А.Н., Винчел Г. Оптические свойства минералов. М.: Мир, 1967. 526 с.