

Посвящается памяти Б.Н. Гречушников

РОСТ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2011 г. Н. П. Скворцова, В. А. Ломонов, А. В. Виноградов

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: skvor@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 27.05.2010 г.

Монокристаллы α -TeO₂ выращены методом Чохральского на специально разработанных установках с автоматизированным контролем процесса роста. Исследованы механические свойства кристаллов на сжатие вдоль [100], [110] и [221] с постоянной скоростью деформации около 10^{-4} с⁻¹ в интервале температур $T = 733$ – 993 К. Экспериментально исследовано распределение пластической сдвиговой деформации в деформированных образцах. Впервые обнаружены проявления локализации деформации в ковалентных кристаллах парателлурифта при температуре $T > 900$ К. Определены системы активного скольжения, вдоль которых ориентированы микрополосы локализованного сдвига. Исследована температурная зависимость критических напряжений перехода к локализованному течению.

ВВЕДЕНИЕ

Явление высокотемпературной локализации пластической деформации заключается в деформационном расслоении кристаллов при температурах выше $0.5T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления) на локальные высокодеформированные области, названные [1] полосами локализованного сдвига (ПЛС), внутри практически недеформированной матрицы. Величина локальной сдвиговой деформации в ПЛС достигает $\sim 10^3$ – $10^4\%$ в ионных [1–9] и $\sim 10^2\%$ в ионно-ковалентных кристаллах [10, 11] при общей средней деформации образца менее 10%. Сдвиги указанных величин ориентированы вдоль наиболее активных систем скольжения в этих кристаллах. Это обстоятельство свидетельствует о том, что механизм локализованной деформации осуществляется путем активации процессов быстрого лавинообразного движения близкорасположенных дислокаций. Однако природа образования локализованных сдвигов остается в значительной степени неясной.

Настоящая работа посвящена изучению высокотемпературной пластической деформации ковалентных монокристаллов TeO₂. Эти кристаллы имеют решетку рутила и обладают слабо выраженной спайностью по плоскостям {100} [12]. Парателлурифт проявляет очень высокую анизотропию упругих свойств [12–14]. Модуль Юнга в направлении [110] почти в 13 раз больше, чем в направлении [100]. Парателлурифт кристаллизуется в рамках ацентричной тетрагональной пр. гр. $R4_32_12$ с параметрами элементарной ячейки

$a = 0.48$, $c = 0.76$ нм [15]. Кристаллы TeO₂ широко применяются в акустооптике для создания одно- и двухкоординатных дефлекторов и высокоэффективных модуляторов лазерного излучения, перестраиваемых узкополосных светофильтров и спектроанализаторов [16].

Механические свойства TeO₂ изучались при испытании на сжатие и микротвердость в [12, 16]. В [12] исследованы пластические свойства и изменения в дислокационной структуре образцов различных кристаллографических ориентаций в интервале температур $T = (0.69$ – $0.88) T_{пл}$ на начальной стадии деформации ($\epsilon \cong 1\%$) вблизи предела текучести σ_T . Показано, что с ростом температуры величина σ_T уменьшается в кристаллах, ориентированных вдоль [110], [221] и [100]. Испытания при более высоких температурах от 0.88 до $0.96 T_{пл}$ проводились только на образцах, ориентированных вдоль [001] (наиболее жесткая ориентация). Эти образцы совершенно не деформировались пластически. Обнаружены следы волнистого скольжения (“wavy” slip) с искривленными ступенями сдвига на гранях, перпендикулярных вектору Бюргера подвижных дислокаций. Следы таких сдвигов наиболее заметны были в образцах, ориентированных вдоль [110], при температуре $T \sim 810$ К ($0.81 T_{пл}$) и в образцах, ориентированных вдоль [100], при $T \sim 872$ К ($0.87 T_{пл}$). Авторами [16] исследована температурная зависимость микротвердости и вязкости разрушения TeO₂ для плоскостей различных ориентаций в ин-

тервале температур $T = (0.29-0.92) T_{пл}$. Показано, что кристалл остается хрупким в области температур от комнатной до 723 К и пластически деформируется при температуре $T > 0.72 T_{пл}$. На этом фоне представляется целесообразным провести серию высокотемпературных испытаний на сжатие этих кристаллов с целью экспериментального изучения распределения деформации в деформированных кристаллах, а также исследования физических условий проявления высокотемпературной неустойчивости пластического течения.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА

Выращивание монокристаллов парателлурифта производили на специально разработанных и изготовленных в ИК РАН установках серии КРОТ [16]. Эти установки отличаются устойчивой станиной, компактными размерами камеры, прецизионным механизмом вращения и перемещения кристаллов и автоматизированным контролем и управлением процесса роста. Скорость вращения затравки может изменяться от 5 до 50 об/мин, вытягивания – от 0.1 до 10 мм/ч в ростовом режиме. Диаметр выращиваемых кристаллов равнялся 52 ± 1 мм, длина цилиндрической части 50–60 мм.

В основе используемого алгоритма управления ростовым процессом лежит принцип вычисления диаметра растущего кристалла по скорости прироста массы в единицу времени. Датчик веса позволяет взвешивать кристаллы массой до 5 кг с точностью ± 0.1 г. Во время процесса выращивания применяется управляющее воздействие, компенсирующее отклонения диаметра от заданного, что возникает вследствие изменения условий роста: массы расплава, размеров кристалла, условий на фронте кристаллизации и т.д. Цифровая фильтрация данных, получаемых в процессе роста, приводит к значительному повышению отношения сигнал/шум и позволяет устойчиво контролировать процесс на пороге чувствительности применяемых датчиков.

Выращивание проводили в направлении $\langle 110 \rangle$ на воздухе при атмосферном давлении. При использовании в качестве шихты TeO_2 квалификации ОСЧ основными примесями, как показал проведенный атомно-эмиссионный спектральный анализ, являлись Al, Cu, Fe, Mg, Bi, Si. Содержание каждого элемента составляло $\sim 2 \times 10^{-4}$ мас. %. В выращенных кристаллах содержание примеси снижалось на порядок. Использование шихты более высокого качества (содержание примеси на уровне $2-3 \times 10^{-5}$ мас. % по перечисленным ионам) не приводит к заметному изменению условий роста или совершенства кристаллов, кроме некоторых оптических свойств.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из полученных монокристаллов вырезались образцы размером $\sim 4 \times 4 \times 8$ мм трех различных кристаллографических ориентаций для испытаний на сжатие. Боковые стороны образцов, ориентированные вдоль двух “мягких” [221] и [110] направлений, были попарно параллельны плоскостям {110} и {114} и плоскостям {001} и {110} соответственно. Боковыми сторонами образцов с ориентацией оси сжатия вдоль направления [100], являлись плоскости {001}. Исходная плотность дислокаций, выявляемых в плоскости (110) методом избирательного химического травления в 50%-ном растворе HCl, составляла 10^7-10^8 м^{-2} . Механические испытания образцов проводились на испытательной машине Инстрон-1102 в интервале температур $T = 733-993 \text{ К}$ ($0.73-0.99 T_{пл}$) на воздухе в специальном реверсе с рубиновыми пуансонами. Температурный градиент в рабочей зоне печи длиной 90 мм не превышал $\pm 2\%$. Все эксперименты проводились на воздухе при атмосферном давлении. Скорость перемещения пуансонов при сжатии была $0.83 \times 10^{-6} \text{ м/с}$, что соответствовало скорости деформации $1.05 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Методика проведения высокотемпературных испытаний подробно описана в [9, 10]. Величина предела упругости σ_e определялась по началу отклонения кривой деформации $\sigma(\epsilon)$ (напряжение σ – деформация ϵ) от линейности. Величина предела прочности $\sigma_{пр}$ определялась сопротивлением материала разрушению (максимальное деформирующее напряжение, вызывающее разрушение образца). Для данных условий нагружения величина коэффициента деформационного упрочнения определялась как $\theta = \partial\sigma/\partial\epsilon$.

Структура образцов после высокотемпературной деформации изучалась методами оптической и интерференционной микроскопии. Все микроструктурные наблюдения выполнены на боковых гранях деформированных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопические исследования поверхности деформированных образцов показали, что деформация в них после нагружения при температурах $T > 900 \text{ К}$ распределена неоднородно. Обнаружена локализация пластической деформации в дискретных зонах шириной примерно 30–40 мкм. Следует отметить, что исследования деформационного рельефа кристаллов TeO_2 проводить значительно сложнее, чем ионных [7–9] и ионно-ковалентных [10, 11] кристаллов. С самых малых степеней деформации происходят явные изменения поверхности деформированных образцов. Локальные сдвиги (микрорельефы) проходят через весь объем образца и ориентированы вдоль си-

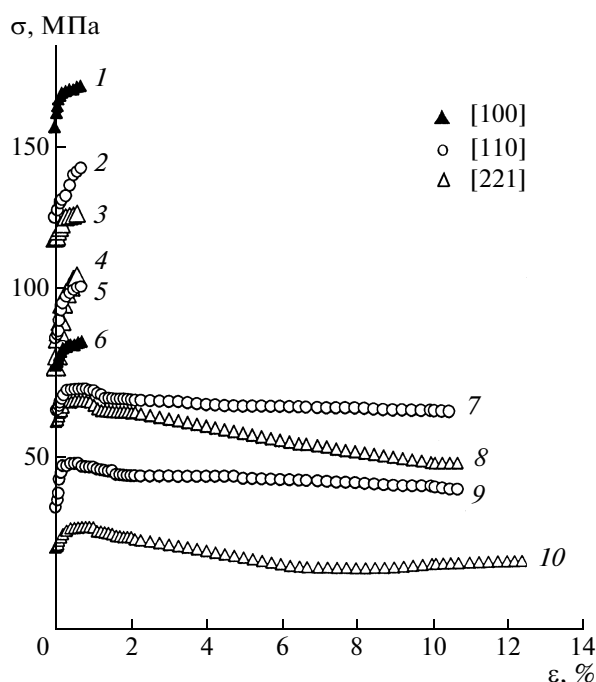


Рис. 1. Диаграммы сжатия монокристаллов TeO_2 , ориентированных вдоль [100] (1, 6), [110] (2, 5, 7, 9) и [221] (3, 4, 8, 10) при различных температурах: 1 – 893, 2 – 750, 3 – 733, 4 – 833, 5 – 850, 6 – 980, 7 и 8 – 903, 9 и 10 – 980 К; σ – приложенные напряжения, ε – общая средняя деформация.

стем активного скольжения. При сжатии вдоль [221] активизируется первичная система скольжения $(001)[100]$ с ориентационным множителем $f = 0.3$. При сжатии вдоль [110] действуют две ортогональные системы скольжения $\{010\} \langle 100 \rangle$ с одинаковым ориентационным множителем Шмида $f = 0.5$. На боковых сторонах деформированных образцов, перпендикулярных вектору Бюргера подвижных дислокаций, следы указанных сдвигов проявляются в виде волнистых, разветвляющихся и расщепляющихся ступенек. Увеличение деформации приводит к появлению новых микросдвигов и развитию сдвигов, уже имеющихся в образце, которые не замораживаются, а продолжают “работать”. Величина локальной сдвиговой деформации в ПЛС вычислялась по формуле $\varepsilon_{\text{loc}} = h_s/d$, где h_s – высота ступеньки вдоль направления сдвига на поверхности кристалла, d – ширина микрополосы. Поскольку ширина микрополос обычно составляет $\sim 30\text{--}40$ мкм, величина сдвиговой деформации в ПЛС ε_{loc} равна 10% при средней деформации образца $\langle \varepsilon \rangle = 4\%$.

На рис. 1 приведены типичные диаграммы сжатия монокристаллов TeO_2 , деформированных со скоростью деформации $1.05 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При $T < 900$ К кристаллы хрупко разрушаются с образованием большого числа микротрещин в области нелинейной упругости (деформации очень

малы менее 1%). Остаточная продольная деформация образцов отсутствует. Величина предела прочности $\sigma_{\text{пр}}$ уменьшается от ~ 158 до 84 МПа для образцов, ориентированных вдоль направления [100] (рис. 1, кривые 1, 6). В интервале температур $T = 733\text{--}850$ К величина $\sigma_{\text{пр}}$ уменьшается на $\sim 18\%$ от ~ 121 до 103 МПа (рис. 1, кривые 3, 4) и на $\sim 34\%$ от ~ 134 до 100 МПа (рис. 1, кривые 2, 5) для образцов, ориентированных вдоль [221] и [110] направлений соответственно.

При $T > 900$ К происходит переход к новому упорядоченному во времени и пространстве динамическому состоянию – локализованному пластическому течению в ПЛС. Этот переход сопровождается изменением характера разрушения деформированных образцов от хрупкого к вязкому, резким увеличением предельной пластической деформации до разрушения, огрублением полос скольжения и “драматическим” разупрочнением материала. В принятых условиях опытов образцы деформировались до степеней деформации $\varepsilon > 10\%$ (рис. 1, кривые 7–10). Величина коэффициента деформационного упрочнения θ составляла примерно -50 МПа в кристаллах, ориентированных вдоль направления [110] (рис. 1, кривые 7, 9). Для кристаллов с ориентацией оси сжатия вдоль [221] способность к разупрочнению существенно выше: $\theta \cong -180$ МПа в температурном интервале от 903 до 980 К (рис. 1, кривые 8, 10).

Макроскопически высокотемпературная локализация начинает проявляться при температурах $T \geq 0.9 T_{\text{пл}}$. На деформационной кривой появляется небольшой “зуб” текучести, величина которого составляет $\sim 5\%$ от значения предела текучести (рис. 1, кривые 7–10). Появление высокотемпературного “зуба” текучести связано с локальной потерей пластической устойчивости и размножением дислокаций, а также с переходом к процессам, развивающимся с большими скоростями [10]. Неустойчивость пластического течения также проявляется в образовании периодических, очень малых спадов (скачков) деформирующего напряжения величиной примерно 0.2–0.5 МПа на деформационных кривых. На рис. 1 подобные всплески деформирующего напряжения не могут быть видны в указанном масштабе значений приложенного напряжения, но на диаграммах деформации деформированных образцов отчетливо видно, что кривые деформации $\sigma(\varepsilon)$ имеют прерывистый немонотонный характер. Средние значения относительных амплитуд $\langle \Delta\sigma/\sigma \rangle$ скачков, соответствующих локальным сдвигам в ПЛС, изменяются в пределах от десятых долей процента до $\sim 1\%$.

На рис. 2 показана температурная зависимость предела упругости σ_e , соответствующего началу отклонения диаграммы $\sigma(\varepsilon)$ от линейности. Для ориентации $\sigma \parallel [100]$ величина σ_e уменьшалась от

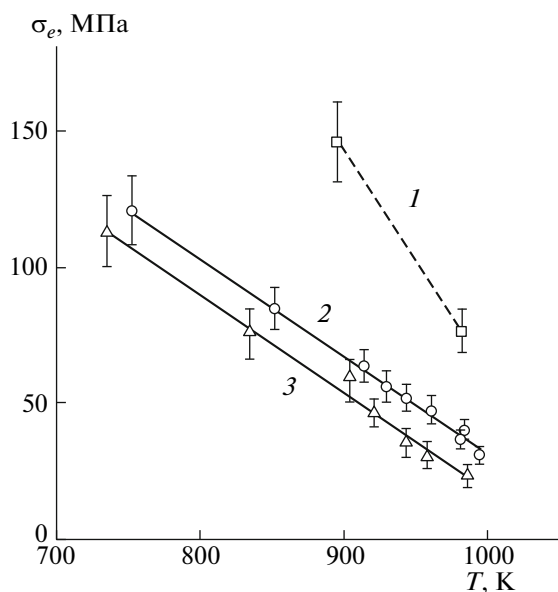


Рис. 2. Температурная зависимость предела упругости σ_e кристаллов TeO_2 , ориентированных вдоль [100] (1), [110] (2) и [221] (3).

~146 до 77 МПа в интервале температур от 893 до 980 К (рис. 2, кривая 1). С ростом температуры деформации величина σ_e уменьшалась от ~120 до 30.4 МПа для образцов, ориентированных вдоль направления [110] (рис. 2, кривая 2), и от ~114 до 24 МПа для $\sigma \parallel [221]$ (рис. 2, кривая 3).

Температурная зависимость критических напряжений перехода к локализованному течению σ_{lr} в обычной и гомологической шкале температур представлена на рис. 3. По мере повышения температуры величина σ_{lr} монотонно уменьшалась от ~66.8 до 44 МПа (рис. 3, кривые 1) и от ~62.9 до 27.1 МПа (рис. 3, кривые 2) в монокристаллах с ориентацией оси сжатия вдоль [110] и [221] направлений. Для сравнения на рис. 3б представлены также зависимости $\sigma_{lr}(T/T_{пл})$ для ионно-ковалентных кристаллов BaF_2 (кривая 3, построенная по результатам [10]), CaF_2 (кривая 4, [11]) и ионных кристаллов LiF (кривая 5, [8]). Видно, что наблюдаемая величина критических напряжений перехода к локализованному течению в TeO_2 превосходит значение σ_{lr} в LiF примерно на два порядка при температуре $0.9T_{пл}$. Таким образом, изменение кристаллической структуры и типа межатомной связи оказывает существенное влияние на возникновение в процессе высокотемпературной деформации критических ситуаций (ε_{lr} , σ_{lr}) в динамической диссипативной системе сильно взаимодействующих дислокаций, в эволюции которой проявляются эффекты пространственной и временной самоорганизации [17].

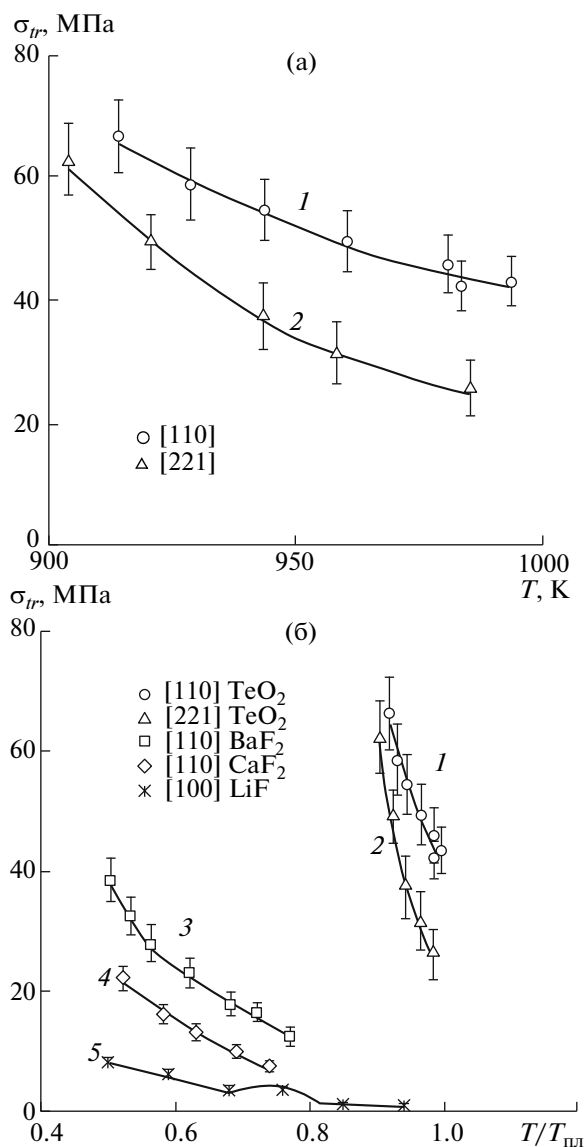


Рис. 3. Зависимость критических напряжений перехода к локализованному течению σ_{lr} от температуры в обычной (а) и гомологической шкале температур ($T/T_{пл}$) (б) в кристаллах TeO_2 , ориентированных вдоль [110] (1) и [221] (2); 3, 4, 5 – зависимости $\sigma_{lr}(T/T_{пл})$ для BaF_2 (по данным [10]), CaF_2 [11] и LiF [8] соответственно.

Результаты, полученные в настоящей работе и [18], свидетельствуют о том, что даже вещества с кристаллической структурой, не благоприятствующей пластической деформации, могут обнаруживать проявления локализации пластической деформации в узких микрополосах сдвига при надлежащем выборе условий деформирования. На протяжении всей деформации в зоне локализованного течения сохраняются свойства скольжения по вполне определенным для данной рутиловой структуры плоскостям. Ансамбль микросдвигов образуется путем коррелированного

движения дислокаций, движущихся самосогласованно во времени и пространстве. В результате образуется система стационарных пространственно-упорядоченных локальных сдвигов с характерным масштабом периодичности для данных условий деформации. Различные явления, сопровождающие высокотемпературную локализацию деформации, такие, как деформационное расслоение и разупрочнение материала, потеря пластической устойчивости и прерывистая текучесть, резкое возрастание предельной пластичности и переход от хрупкого разрушения к вязкому являются отражением нелинейного поведения деформируемого материала в результате кооперативного взаимодействия различных дефектов кристаллической решетки. Исследование критического поведения диссипативных структур, лежащих в основе сопротивления материала высокотемпературному деформированию, требует дополнительных исследований.

Авторы выражают благодарность В.И. Альшицу за обсуждение полученных результатов. Авторы признательны Ю.В. Писаревскому, Н.Л. Сизовой, М.В. Колдаевой и А.С. Жаринскому за помощь в работе. Идея проведения исследований на ковалентных кристаллах принадлежит Н.Л. Сизовой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бережкова Г.В., Скворцова Н.П., Регель В.Р., Перстнев П.П.* // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 1074.
2. *Смирнов Б.И., Чуднова Р.С., Шнейзман В.В.* // Тез. докл. III Всесоюз. семинара по структуре дислокаций и механическим свойствам металлов и сплавов. Свердловск: Ин-т физики металлов Уральского научного центра АН СССР, 1984. С. 39.
3. *Смирнов Б.И., Чуднова Р.С., Шнейзман В.В.* // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 1759.
4. *Smirnov B.I.* // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 233. P. 56.
5. *Бережкова Г.В., Скворцова Н.П.* // Латв. ЖФТН. 1991. № 4. С. 34.
6. *Скворцова Н.П.* // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 3347.
7. *Skvortsova N.P.* // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. P. 373.
8. *Скворцова Н.П.* // Материаловедение. 1999. № 4. С. 10.
9. *Скворцова Н.П.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 697.
10. *Скворцова Н.П.* // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 70.
11. *Скворцова Н.П., Кривандина Е.А., Каримов Д.Н.* // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 639.
12. *Peter A., Fries E., Janszky J., Castaing J.* // Revue Phys. Appl. 1986. V. 21. P. 289.
13. *Lomonov V.A., Pisarevski Yu.V., Sizova N.L. et al.* // Cryst. Res. Technol. 1992. V. 27. P. 981.
14. *Каплунов И.А., Колесников А.И., Долматов А.Е., Токач О.И.* // Вестн. ТвГУ. Сер. Физика. 2004. № 4 (6). С. 72.
15. *Кондратюк И.П., Мурадян Л.А., Писаревский Ю.В., Симонов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 609.
16. *Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А., Сизова Н.Л.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 1105.
17. *Малыгин Г.А.* // УФН. 1999. Т. 169. С. 979.
18. *Скворцова Н.П., Ломонов В.А., Виноградов А.В.* // XIX Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященные 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н. Давиденкова. 2010. Т. 2. С. 368.