

А. И. БЕРЕЖНОЙ, А. С. КРАСНИКОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИИ В ПРОДУКТАХ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
СТЕКЛОЛ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 19 I 1970)

Известно, что свойства поликристаллических материалов зависят от их тонкой внутризеренной структуры. Физико-химические свойства фотоситаллов, получаемых путем фототермохимической обработки светочувствительных стекол и имеющих поликристаллическую структуру, зависят от размеров когерентных блоков, микронапряжений и распределения дислокаций в кристаллической решетке. Так, в работе (1) нами установлена корреляция прочностных свойств магнийсодержащих фотоситаллов от размеров областей когерентного рассеяния и величины микронапряжений. Зарождение микротрещин в ситаллах может быть связано со скоплением дислокаций и возникновением локальных напряжений в местах пересечения плоскостей скольжения, у границ зерен и поверхности и у других препятствий, мешающих перемещению дислокаций (2).

Дислокации оказывают исключительно большое влияние на прочность поликристаллических материалов и могут как понижать, так и повышать ее, взаимодействуя между собой, а также с препятствиями другой природы. Минимальная прочность, например, для металлов, определяется некоторой критической плотностью дислокаций $\rho_{кр}$, приблизительно оцениваемой $10^7 - 10^8$ дислокаций на 1 см^2 .

Изучение дислокаций — дефектов кристаллической структуры в продуктах низкотемпературной кристаллизации светочувствительных стекол может иметь важное значение для более глубокого понимания процесса растворения закристаллизованных участков проявленного изображения в разбавленной плавиковой кислоте. Можно ожидать повышения скорости растворения этих участков с увеличением степени кристаллизации, величины микронапряжений и плотности дислокаций (3, 4).

Для определения плотности дислокаций может быть использована величина размера когерентного блока, определяемого рентгеновским методом по уширению дебаевских линий (5, 6). Согласно современным представлениям о структуре кристаллических тел (7), зерна или кристаллиты разделены на участки или блоки с идеальной или почти идеальной структурой, когерентно рассеивающие рентгеновские лучи. На границах когерентных блоков имеются дислокации, плотность которых можно рассчитать следующим образом. Если на одну сторону или грань блока приходится n дислокаций, то общая длина линий дислокаций на когерентный блок равна $6n \times D / 2$, так как каждая плоскость поделена между двумя блоками, где D — размер когерентного блока. Так как число блоков в единице объема равно $1 / D^3$, то плотность дислокаций, рассчитанная из размера когерентного блока,

$$\rho = 6nD / 2D^3 = 3n / D^2. \quad (1)$$

Для решения этого уравнения величину n необходимо рассчитать или предположить. Величина $n = 1$ дает минимальную плотность дислокаций и может быть применена к сильно деформированным кристаллическим материалам таким, как ситаллы, ориентация дислокаций в которых ста-

новится почти беспорядочной. Уравнение (1) определяет плотность дислокаций как общую длину линии дислокации в единичном объеме или плотность дислокаций, пересекающих единичную площадку. Так как формула (1) справедлива для полностью закристаллизованного материала, то, учитывая частичную кристаллизацию исследуемых продуктов низкотемпературной тепловой обработки светочувствительных стекол, для корректности расчета в уравнение (1) вводили коэффициент γ , учитывающий степень закристаллизованности материала (см. табл. 1). Тогда уравнение (1) примет следующий вид:

$$\rho = 3\pi\gamma/D^2, \quad \text{при } n = 1 \quad \rho = 3\gamma/D^2. \quad (2)$$

Были синтезированы 4 серии светочувствительных стекол. В первой серии К в стекло состава (мол. %): 74 SiO₂; 22 Li₂O; 4 Al₂O₃ вместо SiO₂ вводили (1—3) мол. % K₂O; во второй серии N в стекло того же состава вместо SiO₂ добавляли (1—4) мол. % Na₂O; в третьей серии KN в стекло состава (мол. %): 70 SiO₂; 3 K₂O; 1 Na₂O; 22 Li₂O и 4 Al₂O₃ часть K₂O и SiO₂ замещали на (2—5) мол. % Na₂O и, наконец, в четвертой серии L в стекло состава: 81 SiO₂; 2 K₂O; 12 Li₂O; 5 Al₂O₃ часть SiO₂ и в некоторых составах 1 мол. % Al₂O₃ замещали на последовательно возрастающие количества (от 14 до 27 мол. %) Li₂O. Все стекла сверх 100% содержали 0,06 вес. % AgNO₃ и 0,03 вес. % CeO₂. Исследуемые образцы светочувстви-

Таблица 1

Плотность дислокаций, коэффициент растворения, степень кристаллизации и кристаллические фазы продуктов низкотемпературной кристаллизации светочувствительных стекол с переменным содержанием R₂O

№ образца	Плотность дислокаций $\times 10^{-13}$ на 1 см ² при разном времени облучения				Коэффициент растворения K*	Степень кристаллизации, %	Кристаллические фазы**
	5 мин.	15 мин.	30 мин.	60 мин.			
Серия К							
K-4	—	—	—	1,3	9,4	44,0	1,2,3
K-5	1,8	0,9	1,3	1,0	1,8	21,0	2
Серия N							
N-1	—	—	3,6	—	—	—	—
N-3	—	—	1,6	2,3	19,4	44,0	1,3,2
N-4	—	0,3	1,0	—	1,5	32,0	1
N-5	1,3	0,9	0,7	0,7	2,5	32,0	2
Серия KN							
KN-1	0,6	1,1	0,16	1,2	2,0	23,0	2
KN-2	0,8	0,5	0,7	1,8	30,5	42,0	2
KN-3	1,0	1,1	1,1	—	2,8	27,0	2
KN-4	1,7	—	0,6	0,9	0,4	26,0	2
KN-5	0,9	0,6	0,0	—	6,0	11,0	2
Серия L							
L-1	0,8	0,5	0,8	1,8	2,3	31,0	2,3,1
L-2	0,9	0,6	0,6	2,4	24,0	44,0	2,1
L-3	—	1,5	1,3	2,1	14,8	34,0	2,1,3
L-4	1,7	—	0,6	—	1,2	19,0	2,1
L-5	1,2	—	1,4	—	1,4	38,0	1,3,2
L-6	—	—	—	1,2	3,8	33,0	1,3
L-7	—	—	—	1,7	0,86	47,0	1,3
L-8	0,4	—	—	—	1,1	21	1,3
L-9	—	—	—	1,6	1,0	39	1,3

* $K = v_0/v_n$, где v_0 и v_n скорости растворения в плавиковой кислоте облученных и необлученных участков светочувствительного стекла, подвергшихся термообработке по режиму промывания.

** 1 — твердый кварцеподобный раствор β-эвкритита (силика O); 2 — метасиликат Li; 3 — дисиликат Li. Номера, обозначающие фазы, расположены в порядке их убывающих количеств.

тельных стекол облучали ультрафиолетовым светом от лампы ПРК-7 в течение 5—60 мин. и кристаллизовали по режиму проявления изображения: 500° — 1 час и 600° — 1 час. Рентгенографирование образцов осуществляли на установке УРС-50И по ранее описанной методике (1). Для определения интегральной полуширины линии проводили планиметрирование кривых интенсивности. Определенные размеры когерентных блоков и микрореформаций кристаллической фазы метасиликата лития производили по 3—4 линиям (111), (121), (131), (231) с помощью построения графиков зависимости между $\sin^2 \theta \lambda^2$ для исследуемой линии и $\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ (5). График этой зависимости имеет форму, близкую к прямолинейной.

Результаты определения плотности дислокаций, степени кристаллизации, фазового состава и коэффициента растворения K в 13% растворе HF исследованных закристаллизованных образцов светочувствительного стекла, подвергшихся различным экспозициям облучения, приведены в табл. 1. Фазовый состав, величины K и степени кристаллизации указаны для образцов, облученных в течение 1 часа. Степень кристаллизации определяли по методике, описанной в (6).

Из рассмотрения приведенных данных видно, что плотность дислокаций в закристаллизованных образцах светочувствительного стекла варьировала в зависимости от их химического состава от $1,6 \cdot 10^{10}$ до $3,6 \cdot 10^{11}$ на 1 см^2 и увеличивалась с увеличением степени кристаллизации, что приводило к возрастанию коэффициента растворимости K . Так, образцы К-4, N-3, KN-2, L-2, L-3 с высокой степенью кристаллизации имели большие плотности дислокаций и высокие значения K , а образцы К-5, N-5, KN-1, KN-4, L-9 с низкой степенью кристаллизации отличались более низкой плотностью дислокаций и низкими значениями K . Исключение составляли образцы, например L-8 и некоторые другие, в фазовом составе которых наиболее растворимая в плавиковой кислоте фаза — метасиликат лития — отсутствовала полностью, или присутствовала, по-видимому, в незначительном количестве. Интересно отметить также наблюдающуюся корреляцию между плотностью дислокаций и временем облучения исходного светочувствительного стекла. Так, максимальную плотность дислокаций имели образцы, например, N-3, подвергшиеся облучению в течение 60 мин., а минимальную — образцы, облученные в течение 15 мин. Эту зависимость дислокационной структуры можно объяснить с точки зрения существования оптимальной экспозиции облучения (8), ниже и выше которой образующиеся центры кристаллизации либо слишком малы, либо они настолько близко расположены друг к другу, что это препятствует достижению максимально возможной степени кристаллизации при оптимально мелких размерах кристаллов.

В результате проведенного исследования дислокационной структуры продуктов низкотемпературной кристаллизации светочувствительного стекла в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с переменным содержанием R_2O установлена зависимость плотности дислокаций от химического состава исходного стекла, экспозиции его облучения, степени кристаллизации и типа выделяющихся кристаллических фаз. Найдена корреляция между этими параметрами и скоростью растворения продуктов низкотемпературной кристаллизации в плавиковой кислоте.

Научно-исследовательский институт
электрoвакуумного стекла
Москва

Поступило
12 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. И. Бережной, А. С. Красников, Н. Е. Ерохов, ДАН, 186, № 1, 142 (1969). 2 Н. М. Павлушкин, Р. Я. Ходаковская, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 8, № 2 (1968). 3 W. A. Weyl, Sprechsaal Keramik — Glas — Email, 93, 6, 128 (1960). 4 А. И. Бережной, Ситаллы и фотоситаллы, М., 1966, стр. 129. 5 G. K. Williamson, R. Smallman, Phil. Mag., 1, 34 (1956). 6 Л. И. Миркин, Я. С. Уманский, Изв. высш. учебн. завед., сер. Физика, № 3, 212 (1960). 7 А. Котрелл, Теория дислокаций, М., 1969. 8 S. D. Stookey, Colloid Chemistry, Theoretical and Applied, № 4, 697 (1950). 9 P. H. Hermans, Materie Plast. ed elastomerie, 29, № 5, 464 (1963).