

Е. Д. ЩУКИН, В. И. САВЕНКО, Л. А. КОЧАНОВА,
академик И. А. РЕБИНДЕР

О ВЛИЯНИИ СРЕДЫ НА ПОДВИЖНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Необходимым условием развития представлений о микромеханизме влияния среды на механические свойства твердых тел является изучение ее воздействия непосредственно на поведение дислокаций вблизи поверхности. В соответствии с развитыми ранее представлениями (^{1, 2}) пластическое течение кристалла, обусловленное перемещением дислокаций и их выходом на поверхность, должно сопровождаться преодолением ими поверхностного потенциального барьера; его природа определяется необходимостью перестройки и разрыва межатомных связей при образовании новых элементарных ячеек поверхности (¹⁻³). Поэтому естественно ожидать, что физико-химические факторы, снижающие этот поверхностный потенциальный барьер, могут привести к облегчению как зарождения, так и движения дислокаций вблизи поверхности. Экспериментальному исследованию влияния адсорбционно активной среды на подвижность дислокаций вблизи поверхности и посвящена данная работа.

Нами была изучена дислокационная структура розеток укола, возникающая при микроиндентировании поверхности (001) монокристаллов LiF и NaCl в обезвоженной среде и в присутствии воды. Выбор объектов определялся разной степенью снижения свободной поверхностной энергии LiF и NaCl под влиянием адсорбции воды: как показал проведенный нами анализ полученной Янг Фангом и др. изотермы адсорбции воды на LiF (⁴), свободная поверхностная энергия LiF снижается в результате адсорбции воды примерно на 30%, тогда как поверхностная энергия NaCl уменьшается под влиянием адсорбции воды в три раза (⁵).

Образцами LiF и NaCl служили выколотые по плоскости спайности пластинки $10 \times 6 \times 1$ мм³ с плотностью дислокаций 10^4 см⁻². Микроиндентирование образцов производилось с помощью алмазной пирамиды на приборе ПМТ-3; для проведения опытов в области нагрузок, меньших 1 г, использовалась специальная приставка к прибору с приспособлением для автоматического нагружения образцов*. Микроиндентирование в отсутствие воды проводилось в среде неполярного вазелинового масла и очищенного от полярных примесей гептана**, осушенных с помощью цеолита NaA. Раскалывание кристалла осуществлялось непосредственно в вазелиновом масле или гептане в сухой камере, также содержащей цеолит. Микроиндентирование одной половины зеркального скола производилось в отсутствие воды, уколы наносились в среде гептана или вазелинового масла немедленно после извлечения кюветы из сухой камеры. Вторая половина зеркального скола промывалась в бензоле для удаления пленки вазелинового масла (гептан удалялся испарением) и выдерживалась в течение 30 мин. при относительной влажности воздуха 60%. Затем осуществлялось микроиндентирование либо в условиях атмосферной влажности, либо в насыщенном водном растворе исследуемого вещества. Образец устанавливался так, что сторона отпечатка была параллельна направлению [110] кристалла.

* Приставка изготовлена по чертежам, предоставленным нам Г. П. Упитом и С. А. Варчени.

** Очистка гептана проведена Н. П. Федосеевой.

Дислокационная структура, возникающая при микроиндентировании плоскости (001) LiF, выявлялась травлением в 10% водном растворе FeCl₃ (7), травление плоскости (001) NaCl проводилось в этиловом спирте, насыщенном CdO (8), а также в растворе состава: 50 мл конц. HCl + 50 мл ледяной CH₃COOH + 5 капель насыщенного раствора CaCl₂ в концентрированной HCl (8). При этом обнаруживалась характерная для деформации под действием сосредоточенной нагрузки дислокационная розетка. Длины ее лучей, состоящих соответственно из краевых и винтовых дислокационных полупетель, определяют расстояния, пройденные лидирующими дислокациями в плоскостях скольжения.

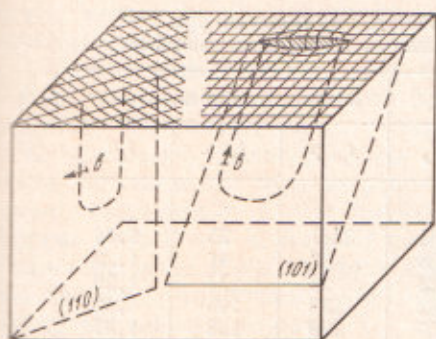


Рис. 1. Схематическое изображение краевой (в плоскости (110)) и винтовой (в плоскости (101)) дислокационных полупетель, возникающих в кристаллах NaCl и LiF при микроиндентировании; расширение винтовой полупетли сопровождается образованием новой поверхности (заштрихованная область). Параллельные линии на верхней грани кристалла соответствуют выходам плоскостей скольжения

Движение по поверхности кристалла точек выхода винтовых дислокационных полупетель, возникающих при индентировании, сопровождается образованием ячеек новой поверхности. Краевые же дислокационные полупетли при своем движении новой поверхности не образуют * (рис. 1). Поэтому, при изучении влияния поверхностноактивной среды на подвижность дислокации, когда адсорбция обуславливает уменьшение работы образования новой поверхности, следует ожидать увеличения пробегов именно вин-

Таблица 1

Характеристики лучей розеток, возникших при микроиндентировании монокристаллов NaCl ($P = 0,54$ г)

P	l_e, μ	l_s, μ	l_e/l_s
В гептане (а)	63,8	24,2	2,64
На воздухе (60% влажность) (с)	64,5	29,4	2,19
$\frac{s-a}{a} \cdot 100$	—	22	—
$W^*, \%$	1	1	1,4

* Коэффициент флуктуации $W = (S_n/\bar{x}) \cdot 100$, где $S_n = \sqrt{\sum (\bar{x} - x_i)^2 / (n-1)}$, $\bar{x}$ — среднее значение случайной величины x_i ; n — число измеренных лучей розеток (в данном случае ≈ 200).

товых дислокаций. Что касается подвижности краевых, то, вообще говоря, она тоже может увеличиться, так как поверхностноактивная среда облегчает не только разрыв связей, но и их перестройку, однако увеличение пробега краевых дислокаций в адсорбционноактивной среде должно быть меньше, чем для винтовых.

Экспериментальные данные, полученные при индентировании NaCl, подтверждают эти предположения.

* Как известно, винтовые дислокационные полупетли охватывают отпечаток индентора (10) и, следовательно, расширяются в процессе укола.

В табл. 1 приведены средние значения длин краевых (l_e), винтовых (l_s) лучей *, а также их отношений (l_e/l_s), измеренных в розетках, возникших при микроиндентировании плоскости (001) NaCl в гептане и на воздухе (нагрузка на индентор $P = 0,54$ г). Из опыта следует, что средние длины лучей краевых дислокационных полупетель, созданных при уколе в гептане и на воздухе, одинаковы. Длина лучей винтовых дислокационных полупетель, возникающих в условиях адсорбции воды из окружающей атмосферы, в среднем увеличивается на 22% по сравнению с длиной соответствующих лучей розеток, возникших в гептане; среднеквадратичная ошибка измерений не превышает 2%.

Таблица 2

Характеристики лучей розеток, возникших при микроиндентировании отожженных монокристаллов LiF

P, г	В вазелиновом масле			На воздухе (60% влажность)		
	l_e, μ	l_s, μ	l_e/l_s	l_e, μ	l_s, μ	l_e/l_s
0,54	32,5	24,8	1,31	32,7	25	1,31
2	51	40	1,28	53	41	1,29
5	95	74	1,28	94	73	1,29
10	154	108	1,42	153	108	1,42
20	228	164	1,39	230	168	1,37
W, %	1	1	1,5	1	1	1,5

В отличие от этого результаты, полученные в осушенном вазелиновом масле и на воздухе при микроиндентировании плоскости (001) монокристаллов LiF (табл. 2), практически совпадают; это свидетельствует об отсутствии влияния воды на подвижность как краевых, так и винтовых дислокационных полупетель в широкой области нагрузок. Аналогичные данные получены для кристаллов LiF при замене вазелинового масла гептаном.

Таблица 3

Характеристики лучей розеток, возникших при микроиндентировании закаленных монокристаллов LiF ($P = 5$ г)

	l_e, μ	l_s, μ	l_e/l_s
В вазелиновом масле	76	58	1,31
На воздухе (60% влажность)	78	60	1,30
В насыщенном растворе LiF	72	56	1,29
W, %	2	2	2

Таким образом, изменение подвижности дислокаций под влиянием среды в кристаллах с ионным типом связи оказалось заметным лишь в случае достаточно сильного снижения поверхностной энергии под действием этой среды (следует иметь в виду, что для твердых тел с другим типом связи, например металлов, заметное увеличение подвижности дислокаций может иметь место и при небольшом снижении поверхностной энергии — на десятки процентов (**)).

Изучению влияния воды на подвижность дислокаций LiF (методом индентирования) была посвящена работа Ганнемана и Вестбрука (**, стр. 247). Они обнаружили 30% увеличение длины как винтовых, так и

* За длину луча нами принималось расстояние между двумя крайними линиями травления, расположенными в луче по обе стороны от центра розетки.

краевых лучей розетки под влиянием адсорбции воды. Однако необходимо обратить внимание, что десорбция воды с поверхности LiF осуществлялась в (*) в результате отжига при 300°, после чего по существу проводилась закалка в осушенный толуол. Кристалл, испытанный в присутствии воды, не подвергался термической обработке. Но закалка сопровождается структурными изменениями в образце, что не может не сказаться на размерах дислокационной розетки.

Для проверки этого предположения нами измерены длины лучей дислокационных розеток, возникающих при микроиндентировании в различных средах монокристаллов LiF, подвергнутых предварительной обработке — отжигу в течение 3 час. с последующей закалкой при помещении образца в воздушную камеру с цеолитом. Результаты измерений представлены в табл. 3. Сопоставление данных табл. 2 и 3 для нагрузки 5 г свидетельствует о том, что, во-первых, закалка приводит к геометрически подобному уменьшению длин обоих типов лучей дислокационной розетки примерно на 25%, во-вторых, дислокационная структура, образующаяся при индентировании закаленного образца в инертной и водной средах, остается без изменения (в пределах ошибок опыта).

Данные табл. 2 и 3 позволяют предположить, что наблюдаемый в опытах Ганнемана и Вестбрука эффект изменения длин лучей дислокационных розеток связан с различным поведением дислокаций в закаленных и не подвергнутых закалке образцах LiF. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что введенная нами величина l_c/l_s сохраняет постоянное значение при изменении состояния решетки в объеме при закалке, но меняется в зависимости от состояния поверхности. В связи с этим при исследовании поверхностных эффектов представляет интерес изучение изменения величины l_c/l_s под воздействием различных физико-химических факторов.

Таким образом, в данной работе обнаружено, что в ионных кристаллах длина пробега винтовых дислокационных полупетель, движение которых сопровождается возникновением ступенек новой поверхности, заметно увеличивается в том случае, когда адсорбция воды на поверхности ионного кристалла вызывает сильное снижение его поверхностной энергии. Тем самым экспериментально показано существование поверхностного потенциального барьера для дислокаций винтового типа и возможность снижения этого барьера под влиянием адсорбции.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Д. Щукин, ДАН, 118, № 6, 1105 (1958). ² Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Кол. журн., 20, № 5, 645 (1958). ³ Е. Д. Щукин, Л. А. Кочанова, Динамика дислокаций, Харьков, 1969, стр. 520; Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Физ. и хим. обработки матер., № 2, 60 (1970). ⁴ Environmentsensitive Mechanical Behaviour, Baltimore, 1965. ⁵ Young-Fang, Yu-Yao, J. Coll. Sci., 28, 376 (1968). ⁶ F. Asselmeier, G. Meske, Zs. angew. Phys., 28, 53 (1969). ⁷ Дислокации и механические свойства кристаллов, ИЛ, 1960; И. Г. Берзина, И. Б. Берман, ДАН, 174, № 3 (1967). ⁸ S. Keerty, G. A. Dubov, Indian J. Pure and Appl. Phys., 6, № 5, 258, (1968). ⁹ В. Н. Рожанский, Е. В. Парвова и др., Кристаллография, 6, № 5, 74 (1961). ¹⁰ А. А. Предводителев, В. Н. Рожанский, В. М. Степанов, Кристаллография, 7, № 3, 418 (1962); Э. М. Надгорный, А. В. Степанов, ФТТ, 5, № 4, 1006 (1963).