

Академик АН УССР В. И. ТРЕФИЛОВ, В. И. БОРИСЕНКО, О. Н. ГРИГОРЬЕВ,
Ю. В. МИЛЬМАН

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТВЕРДОСТИ И МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛМАЗА

(Представлено академиком Н. Н. Рыкалыным 13 VIII 1973)

Исследование температурной зависимости критического напряжения сдвига или твердости позволяет не только установить интервал рабочих температур, но и получить ряд данных о механизме пластической деформации (¹). Сведения о высокотемпературной прочности наиболее твердого, чисто ковалентного кристалла — алмаза весьма ограничены (², ³).

В настоящей работе измеряли твердость по Мейеру, связанную с критическим напряжением сдвига соотношением $\tau_k \approx \beta H_M$, где $\beta \sim 0,1$ (⁴, ⁵). Измерения проводили на 12 природных кристаллах алмаза ювелирного качества типа I, содержащих азот в концентрациях $3 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (определение по поглощению линии 7,8 мкм в ИК спектре). Применяли трехгранные индентеры, ось которых совпадала с направлением [111]. Углы наклона граней относительно оси 65 и 77°. Измеряли восстановленную (H_M) твердость (⁶) на поверхностях (001) и (111). Выбор указанных плоскостей, малая продолжительность нагрева и охлаждения, подбор совершенных бездефектных кристаллов позволили свести к минимуму графитизацию при высоких температурах (вакуум $3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ тор). Измерения вели на установках УВТ-2 (⁷) при температурах 600–2000° К, ПМТ-3 при комнатной температуре и ПМТН под слоем охлаждающей жидкости (⁸) при 77° К (нагрузки 1 и 0,2 кг). Среднеквадратичная ошибка получаемых значений твердости на разных кристаллах составляла 10–15%.

В первых экспериментах при температурах 1600–2000° К вершины индентеров пластически сминались на втором — третьем отпечатке, на гранях индентеров, а также вокруг отпечатков отмечались линии скольжения (скольжение по {111}—⟨110⟩) (рис. 1), что приводило к деформационному упрочнению индентеров. В результате после многократных смятия и переточки одним индентером удавалось получить до 10 отпечатков.

Результаты измерения твердости приведены на рис. 2. Каждое значение горячей твердости является средним для 2–3 отпечатков, а для комнатной температуры и 77° К — для 15–20 отпечатков. Для индентеров с углами заточки 65° наблюдаются более высокие значения твердости, что связано с большей степенью деформации при измерении такими индентерами (⁹).

Приведенные на рис. 2 кривые являются характерными для кристаллов с высоким уровнем напряжения Пайерлса (¹) и содержат два участка — линейный при низких температурах и экспоненциальный при высоких. Ход кривых во всем исследованном нами температурном интервале может быть описан в соответствии с представлениями, развитыми в (¹), о едином дислокационном механизме деформации, где движение дислокаций рассматривается как результат термически активируемого образования и перемещения двойных перегибов с учетом прямых и обратных скачков дислокаций.

Высокотемпературный участок кривой может быть представлен в виде

$$(H_M - H_{Ma}) = T^{1/2} N \exp\left(\frac{U}{3kT}\right),$$

где H_{Ma} — «примесная» атермическая добавка к твердости, U — энергия активации.

Величина атермической добавки $H_{Ma} \approx 250$ кг/мм² (определяемая в основном пластинчатыми выделениями азота ⁽¹⁰⁾, играющими роль стопоров

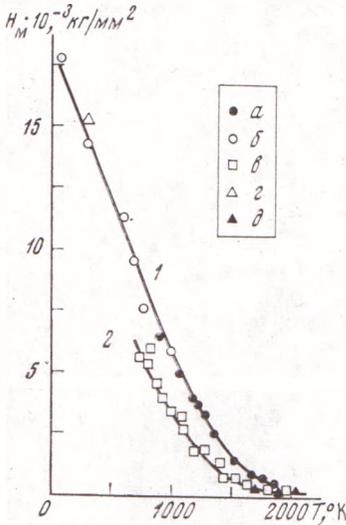


Рис. 2

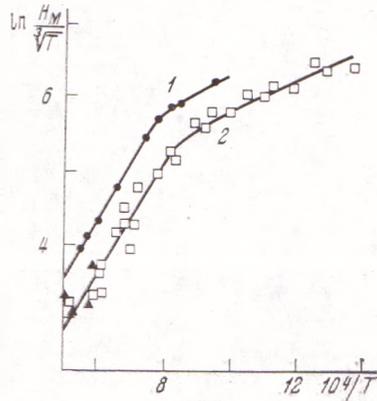


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость твердости алмаза от температуры. Индентеры с углом заточки 65° (1); 77° (2). Поверхности образца: $a - e - (001)$, $z, \partial - (111)$; $P - 1$ кг (a, e, ∂), 0,2 кг (b, z)

Рис. 3. Зависимость $\ln(H_M/T^{1/2})$ от $1/T$. Обозначения как на рис. 2

дислокаций) найдена экстраполяцией высокотемпературных участков кривых до значения, где H_M не зависит от температуры. Несмотря на несколько различный ход кривых, полученных индентерами с углами заточки 65 и 77° ($P=1$ кг), значения энергии активации оказались одинаковыми (рис. 3) и равными $2,6 \pm \pm 0,2$ эв ($U=2,1 \pm 0,2$ эв без учета H_{Ma}).

Активационный объем был оценен по низкотемпературному участку кривой твердости из соотношения ⁽¹⁾:

$$V = \frac{U}{r_k(0^\circ \text{K})} = \frac{U}{\beta H_M(0^\circ \text{K})}$$

Полученные результаты вместе с данными для Ge и Si ⁽¹⁾ приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, значения основных параметров, определяющих процесс пластической деформации алмаза, Ge и Si, примерно одинаковы, причем активационный объем для чисто ковалентных кристаллов оказывается порядка b^3 , что характерно для процесса деформации с преодолением дислокациями барьеров Пайерлса ⁽¹¹⁾.

Таблица 1

Материал	U , эв		$V \cdot 10^{24}$, см ³	V , ед. b^3
	по зависимости $\tau_k = f(T)$	прямое измерение скорости дислокаций		
C (алмаз)	2,6	—	20	1,4
Si	1,6	2,2	55,7	1
Ge	1,5	1,6	95	1,5

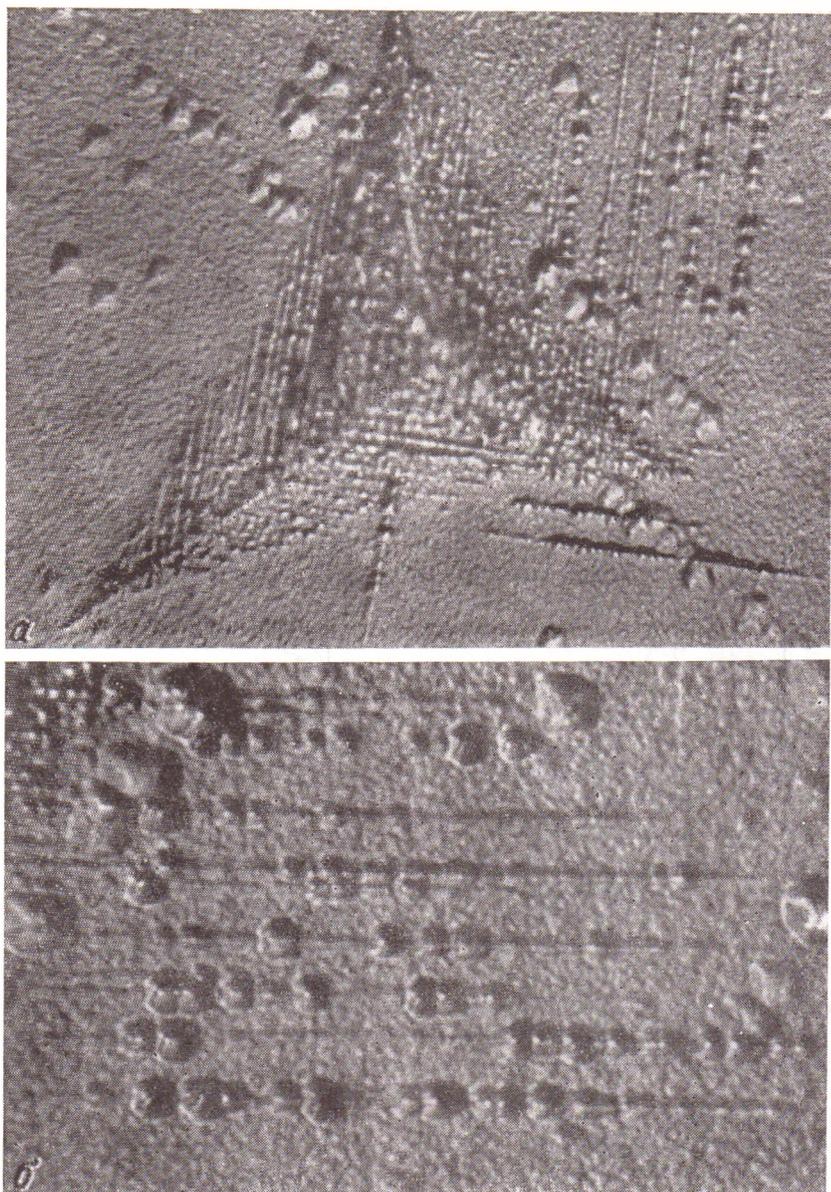


Рис. 4. Дислокации в линиях скольжения отпечатка (а) и возле него (б).
 $T=1430^{\circ}\text{К}$. а — 1200 \times ; б — 2500 \times

Для алмаза начало резкого увеличения твердости при снижении температуры, определяемое в соответствии с ⁽¹²⁾, отмечается при сравнительно низкой температуре $T^* \approx 1650\text{--}1700^{\circ}\text{К}$. Если использовать соотношения, полученные для кристаллов с решеткой алмаза Si и Ge: $T^* \approx 0,85T_{\text{пл}}$ и $U/(kT_{\text{пл}}) \approx 15$ ⁽¹²⁾, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, то для температуры «плавления» алмаза получаем $T_{\text{пл эф}} \sim 2000^{\circ}\text{К}$. Полученное значение $T_{\text{пл эф}}$, примерно совпадает с температурой интенсивного протекания графитизации. Фазовый переход алмаз \rightarrow графит приводит к практически полному разупрочнению кристалла. Именно поэтому прочностные характеристики алмаза изменяются с ростом температуры так, как если бы алмаз обладал некоторой эффективной температурой разупрочнения $T_{\text{шл эф}} \approx T_{\text{графитизации}}$,

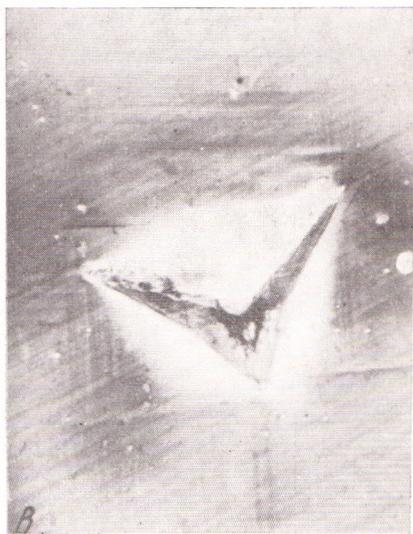
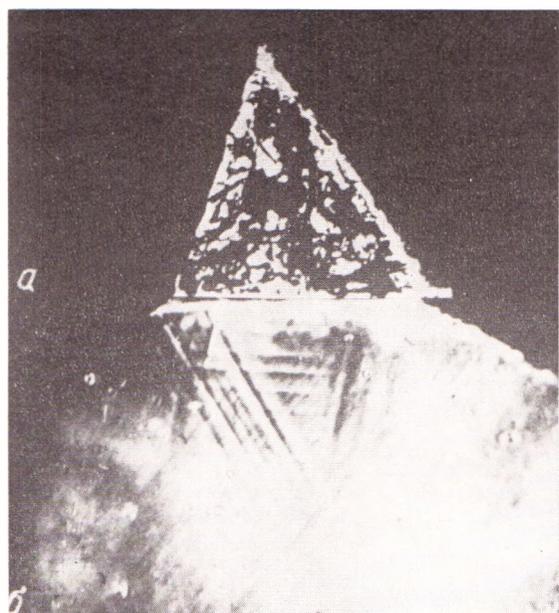


Рис. 1. Вершина (а) и боковая грань (б) смятого индентера, *a* — линии скольжения вокруг отпечатка; $T=1850^{\circ}\text{K}$; $500\times$

эквивалентной, в расчетах температурной зависимости прочности, температуре плавления.

Методом ямок травления (травление в KNO_3 при $600-650^\circ C$) удалось обнаружить дислокации в линиях скольжения в отпечатках и вокруг них при температурах $1150^\circ K$ и выше (рис. 4). Длина линий скольжения вне отпечатка увеличивалась с повышением температуры. Однако она была значительно меньше, чем на кристаллах полупроводников с решеткой алмаза Ge и Si при соответствующих гомологических температурах, что обусловлено более высоким содержанием примесей в алмазе.

Таким образом, полученные результаты находят удовлетворительное объяснение в связи с представлением об едином дислокационном механизме деформации, связанном с преодолением барьеров Пайерлса.

Институт металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
26 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Мильман, В. И. Трефилов, В сборн. Механизм разрушения металлов, Киев, 1966. ² T. Evans, R. K. Wild, Phil. Mag., v. 12, № 117, 479 (1965). v. 13, № 121, 209 (1966). ³ Т. Н. Лоладзе, Г. В. Бокучава, Г. Е. Давыдова, Завод. лаб., т. 33, № 8, 1005 (1967). ⁴ М. С. Дрозд, Изв. высш. уч. завед., Черная металлургия, № 1, 147 (1962). ⁵ Ю. В. Мильман, В. И. Трефилов, В сборн. Вопросы физики металлов и металловедения, № 16, 1962. ⁶ М. Н. Хрущов, В сборн. Исследования в области измерения твердости, 1967. ⁷ В. А. Борисенко, Автореф. кандидатской диссертации. Исследование твердости тугоплавких металлов в интервале температур $20-3000^\circ C$, Институт металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, Киев, 1962. ⁸ Ю. В. Мильман, О. Е. Склярюв и др., В сб. Исследования в области измерения твердости. Тр. метрологических институтов СССР, в. 91, М.—Л., 1967, стр. 167. ⁹ С. С. Васаускас, Там же, стр. 33. ¹⁰ R. K. Wild, T. Evans, A. R. Lang, Phil. Mag., v. 15, № 134, 267 (1967). ¹¹ П. П. Гийо, Дж. Дорн, В сб. Актуальные проблемы теории дислокаций, М., 1969. ¹² Yu. V. Milman, I. V. Gridneva, V. I. Trefilov, Phys. Stat. Sol., A, v. 36, № 1, 59 (1969).