

©1995

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ СОСРЕДОТОЧЕННОЙ НАГРУЗКИ

М.Ш.Ахчури, В.Г.Галстян, В.Р.Регель

Институт кристаллографии РАН, Москва

(Поступила в Редакцию 13 мая 1994 г.

В окончательной редакции 6 сентября 1994 г.)

Методы воздействия сосредоточенной нагрузкой (индентирование, царапание) давно и широко применяются для оценки механических свойств твердых тел и изучения механизмов деформирования. Поэтому деформационная структура вокруг отпечатков и царапин на различных кристаллах обстоятельно изучена [1-5]. Однако вопрос о том, что происходит с материалом непосредственно в месте контакта с кончиком индентора, где проявляются максимальные напряжения (порядка модуля сдвига), к настоящему времени изучен мало. Это, видимо, связано с тем, что не преодолены методические трудности в изучении образующейся метастабильной структуры с огромной плотностью дефектов, имеющей к тому же субмикронные размеры. Но за время использования метода индентирования рядом авторов были высказаны различные предположения о состоянии материала под индентором: от образования огромной плотности дислокаций, формирующих прочную неподвижную сетку [1-3] до полного их отсутствия [6] и реализации фазовых превращений [7]. Недостаточное понимание процессов, происходящих непосредственно в месте контакта индентора с кристаллом, по-видимому, и не позволяет придать однозначный физический смысл понятию микротвердости [8,9].

Нами в предыдущих работах [10-12] было высказано предположение, что релаксация напряжений под индентором идет за счет образования и перемещения точечных дефектов и что этот процесс приводит к перестройке структуры с образованием ультрадисперсного, а точнее, нанокристаллического (НК) состояния. В настоящей работе как на основе анализа результатов предыдущих исследований, так и путем проведения новых экспериментов и теоретических оценок, углубляются и конкретизируются наши представления об особенностях механизмов формирования НК состояния.

Новые исследования, как и в [10-12], проводились на (щелочно-галлоидных кристаллах) ШГК, так как в них можно получить отпечатки большого ($\sim 100 \mu\text{m}$) размера без разрушения. Процессы формирования деформационной структуры изучались современными физическими методами, обладающими высокой локальностью и (или) чувствительностью: методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноструктурного анализа.

Проведенные в [10] исследования показали, что места непосредственного контакта индентора во всех исследованных кристаллах обладают повышенной люминесцентной способностью. Увеличение катодолуминесценции (КЛ) в этих местах связано не только с усилением интегральной интенсивности, но в первую очередь с возрастанием интенсивности экситонных полос излучения [11], что должно свидетельствовать об относительном улучшении кристаллической структуры отдельных зерен в местах воздействия индентором, т.е. об уменьшении количества других дефектов, образующих конкурирующие каналы диссипации энергии электронного пучка, хотя не исключено и некоторое повышение концентрации центров люминесценции.

Кроме повышенной интенсивности КЛ эти области отличаются нарушенной стехиометрией (причем наблюдается значительный недостаток катионов), повышенной на десятки процентов микротвердостью и, главное, рентгеноаморфностью (отсутствием кривых отражения) [11,12]. Для разрешения противоречия между рентгеноаморфным и «люминесцентно-кристаллическим» состояниями материала под индентором в [11] было выдвинуто предположение о том, что материал в светлых в КЛ областях находится в ультрадисперсном состоянии, т.е. состоит из множества совершенных разориентированных нанокристаллитов, границы между которыми, являясь стоками для дефектов, и определяют наблюдаемое нарушение стехиометрии.

Для проверки высказанных в [10-12] предположений в последнее время были проведены дополнительные детальные исследования располо-

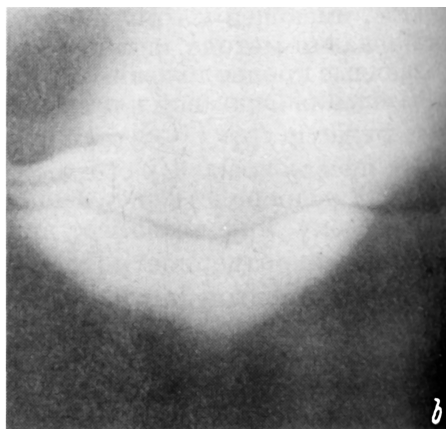
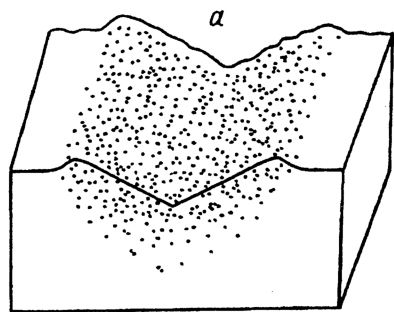
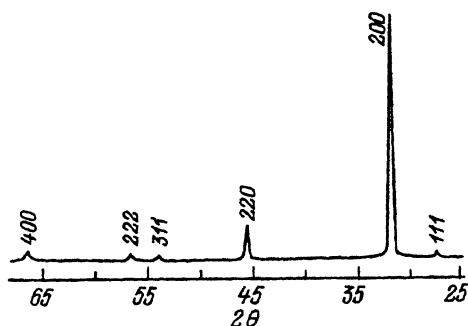


Рис. 1. Схематическое (a) и КЛ (b) изображения выхода царапины на перпендикулярный скол монокристалла NaCl.

Точками (a) указаны люминесцирующие области контакта кристалла с индентором (светлая область (b)). Нагрузка $P = 20 \text{ g}$. Ширина царапины $30 \mu\text{m}$.

Рис. 2. Дифрактограмма деформированного монокристалла NaCl, $P = 20$ g. Съемка проводилась на дифрактометре HZG-4: излучение $\text{Cu}\alpha$, Ni-фильтр.



жения, размеров, структуры и свойств деформированных под кончиком индентора областей. На рис. 1 представлены схематическое и КЛ изображения деформированной области (светлой в КЛ) на поверхности и в объеме под царапиной (видны поверхность с нанесенной царапиной и перпендикулярный скол). Размер этой области зависит от нагрузки, и свечение диффузно рассеивается на глубинах, близких по величине диаметру отпечатка или ширине царапины.

Структурный анализ светлых в КЛ областей исследовался на рентгеновских порошковых дифрактометрах «Rigaku» (Япония) и HZG-4 (Германия). Поскольку диаметр рентгеновского пучка составлял ~ 5 mm, то деформированию путем царапания подвергалась площадь кристалла 10×10 mm². Для этого наносилось несколько сот царапин вплотную друг к другу так, чтобы между ними не оставалось мест, не контактировавших с индентором. Нагрузка на индентор подбиралась такой, чтобы не происходило разрушения (отсутствие трещин контролировалось в РЭМ). Структурные исследования показали, что материал под индентором находится в порошкообразном состоянии. На рис. 2 представлена дифрактограмма деформированного указанным образом монокристалла NaCl. Она представляет собой типичную порошкограмму. Никакие новые фазы, которые могли бы образоваться в результате твердотельных реакций при деформировании, не наблюдаются, т.е. все зарегистрированные пики принадлежат NaCl. Попытка выявления отдельных зерен на дне отпечатков в РЭМ с разрешением ~ 10 nm результатов не дала. Это может быть связано с тем, что зерна не имеют рельефных геометрических границ или, можно полагать, что в светлых в КЛ областях материал находится в НК состоянии, т.е. средний размер отдельных кристаллитов не превышает 10 nm. В пользу этого заключения могут свидетельствовать проведенные с помощью разработанной нами методики [13] эксперименты по виртуализации вариаций плотности деформированных образцов. Показано, что светлые в КЛ области под отпечатком имеют меньшую плотность, чем недеформированная матрица. Известно [14], что плотность НК материалов из-за специфики строения границ заметно меньше, чем у поли- и монокристаллов.

Для более точного определения среднего размера зерен нельзя было воспользоваться методом просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии из-за малой радиационной стойкости ШГК и метастабильности получаемой НК структуры (в процессе приготовления фольги происходит рекристаллизация). Поэтому был выбран

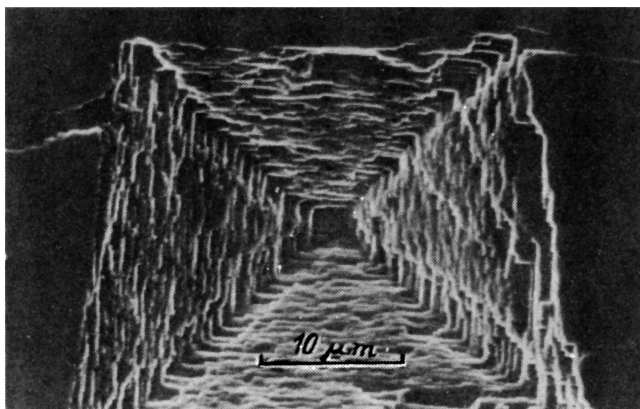


Рис. 3. РЭМ изображение отпечатка на сколе монокристалла NaCl после отжига на воздухе в течение часа при температуре 600 °С. $P = 20$ г.

метод, использующий метастабильность НК структуры и ее склонность к развитию процесса рекристаллизации. Показано, что выдержка индентированных образцов на воздухе в течение длительного времени при комнатной температуре или их кратковременный отжиг при повышенной температуре приводят к ориентированному росту зерен. На рис. 3 представлено изображение отпечатка на сколе NaCl после отжига на воздухе при температуре 600 °С в течение часа. Наблюдается ориентированный вдоль $\{100\}$ рост зерен до почти микронных размеров. Рекристаллизующиеся зерна надежно разрешаются в РЭМ, когда их размер достигает нескольких десятков нанометров, причем проявляется геометрический рельеф межзеренных границ. Анализ кинетики роста зерен и экстраполяция полученной зависимости размера зерен от времени отжига к нулевому времени (рис. 4) позволили заключить, что средний размер зерен (\bar{D}), получаемых при индентировании

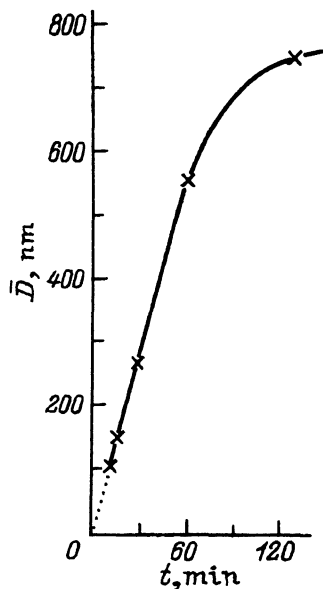


Рис. 4. Зависимость среднего размера \bar{D} зерен в отпечатке от времени отжига на воздухе при температуре 600 °С.

Образцы NaCl были предварительно индентированы, $P = 20$ г. Пунктирная часть кривой — экстраполяция к нулевому времени отжига.

ШГК, составляет несколько нанометров (для NaCl $\bar{D} \sim 10$ nm). Следует отметить, что размеры рекристаллизованных зерен неодинаковы в пределах отпечатка. Сначала рекристаллизация начинается в центре, затем в ребрах и гранях отпечатка (рис. 3). Это, видимо, связано с разной геометрией поверхностей роста. Также обнаружено, что размеры рекристаллизованных зерен в отпечатках, полученных при разных нагрузках, практически не различаются. Это позволяет предполагать, что размер образующихся при индентировании кристаллитов мало зависит от нагрузки.

Следует также заметить, что рекристаллизация (отжиг) приводит к тому, что интенсивность КЛ, твердость и плотность материала в месте контакта с индентором приближаются к исходным, т.е. образцы теряют уникальные свойства, характерные для НК состояния.

В дополнение к экспериментальным данным о процессе рекристаллизации проведем энергетические оценки процесса микровдавливании и на этом основании попытаемся определить средний размер образующихся зерен. Работа W , совершенная при введении индентора, может быть достаточно точно измерена $W = Ph$, где P — нагрузка на индентор, h — глубина восстановленного отпечатка. Эта энергия расходуется на образование области с НК структурой E , дислокационной розетки E_{\perp} и на теплоту Q , выделенную в процессе деформирования: $W = E + E_{\perp} + Q$ или $E = \alpha W$, где $\alpha < 1$. Допустим, что вся энергия W пошла на образование поверхностей границ раздела в объеме с НК структурой, т.е. $W = \sigma S$, где σ — удельная поверхностная энергия, S — общая площадь границ; $S = V/\bar{D}$, где \bar{D} — средний размер зерна, V — объем области с НК структурой, тогда

$$\bar{D} = V\sigma/W, \quad (1)$$

где V определяется по КЛ изображению профиля отпечатка (рис. 1), W измеряется, σ — $100 \div 1000$ erg/cm² (табличные данные). Если даже, согласно [15], считать, что $E = W/2$, то оценка для ШГК показывает, что средний размер нанокристаллитов \bar{D} составляет несколько нанометров.

Проанализируем полученную зависимость (1). Известно [16], что твердость при вдавлении любого остроконечного индентора, в частности используемой нами алмазной пирамидки с квадратным основанием и углом между гранями 136°, представляет среднее контактное давление $H \approx 2\frac{P}{d^2}$, где d — длина диагонали отпечатка. С другой стороны, микротвердость представляет отношение работы деформации W к объему отпечатка V_0 или среднюю работу смещения материала внедряющимся индентором

$$H = W/V_0 = \int_0^h Pdh \frac{S_0 h}{3} = 2P/d^2, \quad (2)$$

где S_0 — площадь проекции восстановленного отпечатка, а так как $V_0 = kV$, т.е. объем отпечатка пропорционален объему с НК структурой, то, подставляя в (1) выражения W из (2), получаем $\bar{D} = \frac{\sigma}{kH}$, где

k — коэффициент, зависящий от твердости материала и формы индентора.

Таким образом, из этих соображений следует, что \bar{D} действительно не должно зависеть от нагрузки, а определяется в основном микротвердостью. С ростом нагрузки увеличивается только объем области с НК структурой. Действительно, для алмазной пирамидки Виккерса (радиус острия которой $\sim 0.5 \div 1 \mu\text{м}$) любые реальные нагрузки достаточны для образования отпечатка. В нашем случае использовались нагрузки, которые практически исключали влияние поверхности (H не зависело от P) и не превышали величин, при которых наблюдается разрушение образцов [11].

Таким образом, приведенные выше энергетические оценки процесса микроиндентирования подтверждают высказанное в [10–12] предположение, что релаксация огромных напряжений под индентором происходит путем образования и перемещения точечных дефектов, что приводит к формированию НК структуры.

Ввиду сложности понятия твердости в него вкладывается различный физический смысл в зависимости от методов испытаний и области интересов авторов [8,9,16]. В связи с нашими исследованиями представляется естественным вернуться к определению, данному А.П.Рибиндером еще в 1936 г. [17], согласно которому твердость есть величина, равная работе, необходимой для образования единицы новой поверхности твердого тела. Подобное определение не признавалось правильным, например, в [18], так как не удавалось экспериментально показать, что твердость действительно равна работе диспергирования, особенно при статическом вдавливании. Однако если принять во внимание обнаруженное нами образование нанокристаллитов при испытаниях микротвердости различных монокристаллов, то определение Рибиндера представляется вполне разумным даже при таком способе испытания, как статическое вдавливание. В этом случае определение микротвердости по Рибиндеру наполняется конкретным физическим содержанием: твердость определяется способностью материалов деформироваться в полях механических напряжений с образованием НК состояния с размером зерен, характерным для каждого материала.

Список литературы

- [1] Шаскольская М.П., Ван Янь-вэнь, Гу Шу-чжао // Кристаллография. 1961. Т. 5. № 2. С. 277–279.
- [2] Предводителев А.А., Рожанский В.Н., Степанова В.М. // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 3. С. 418–424.
- [3] Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца, 1972. 235 с.
- [4] Алексин В.П., Терновский А.А. // Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974. С. 29–52.
- [5] Velednitskaya M.A., Rozhanskii V.M. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 32. P. 123–132.
- [6] Акчурин М.Ш., Галстян В.Г. и др. // Поверхность. 1983. № 3. С. 119–123.
- [7] Gridneva I.V., Milman Yu.V., Trefilov V.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1972. V. 14. P. 177–182.
- [8] Цинзерлинг Л.Г. // Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974. С. 86–92.
- [9] Боярская Ю.С. // Актуальные вопросы физики микровдавливания. Кишинев: Штиинца, 1989. С. 3–17.

- [10] Акчурин М.Ш., Васев Е.Н., Михина Е.Ю., Регель В.Р. // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 760-764.
- [11] Акчурин М.Ш., Галстян В.Г., Регель В.Р. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 8. С. 1556-1561.
- [12] Akchurin M.Sh., Galstyan V.G., Regel V.R. // Scanning. 1992. V. 14. P. 194-202.
- [13] Галстян В.Г., Акчурин М.Ш. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 8. С. 59-61.
- [14] Sutyanaayana S., Froer F.H. // Met. Trans. A. 1992. V. 23. P. 1071-1081.
- [15] Кононенко В.Г. // Металлофизика. 1985. Т. 57. С. 71-76.
- [16] Григорович В.К. // Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974. С. 21-28.
- [17] Ребиндер П.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1936. № 5. С. 639-644.
- [18] Гогоберидзе Д.Б. Твердость и методы ее измерения. М.: Машгиз, 1952. 320 с.