

УДК 539.67:539.32

©1995

АНОМАЛЬНЫЙ АМПЛИТУДНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ И ДЕФЕКТА МОДУЛЯ ЮНГА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

К.В.Сапожников, С.Б.Кустов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 10 марта 1995 г.)

Образцы монокристаллов NaCl и NaF подвергались колебательному механическому нагружению с частотой около 100 кГц и квазистатическому деформированию трехточечным изгибом. Аномальный амплитудный гистерезис внутреннего трения и дефекта модуля Юнга наблюдался в процессе квазистатического деформирования и некоторое время после его остановки при комнатной и более низких температурах. Амплитудные зависимости, измеренные при увеличении амплитуды колебательной деформации, оказывались выше зависимостей, измеренных при последующем уменьшении амплитуды. Делается вывод о том, что наблюдаемый эффект обусловлен заметанием катионных вакансий подвижными дислокациями в процессе колебательного нагружения. Обнаружено, что заметание происходит только при амплитудах колебательной деформации, превышающих некоторую пороговую. Факторы, определяющие величину этой амплитуды, обсуждаются.

Измерения внутреннего трения, особенно в зависимости от амплитуды колебательной деформации, являются чувствительным методом исследования движения и взаимодействия структурных дефектов в твердых телах. Считается, что в ультразвуковом диапазоне частот и при умеренных амплитудах колебаний амплитудно-зависимое внутреннее трение (АЗВТ) отражает колебательное гистерезисное движение дислокаций в потенциальном рельефе точечных дефектов [1,2]. Начиная с [3], неоднократно наблюдался амплитудный гистерезис АЗВТ, т.е. несовпадение АЗВТ, измеренного при возрастании и последующем убывании амплитуды колебаний. При этом амплитудная зависимость убывания (АЗУ) обычно оказывалась выше зависимости, полученной при возрастании амплитуды (АЗВ). Амплитудный гистерезис АЗВТ часто сопровождается наблюдениями зависимости АЗВТ от времени выдержки при заданной амплитуде. Такое поведение АЗВТ связывалось с различными процессами: размножением дислокаций под действием колебательных напряжений [1,2,4-6], потерей дислокациями атмосфер точечных дефектов при измерении АЗВТ [7,8], трубочной диффузией атомов примесей [9,10], переориентацией анизотропных центров закрепления дислокаций в положение слабой связи [1]. При исследовании АЗВТ и дефекта модуля Юнга (ДМЮ) монокристаллов NaCl

и NaF нами наблюдался аномальный (обратный) гистерезис АЗВТ и ДМЮ (АЗУ ниже АЗВ). Обратный гистерезис АЗВТ наблюдался ранее в ряде работ [11–13], однако наши результаты не могут быть объяснены в рамках предложенных в этих работах интерпретаций (см. раздел 3). Для выяснения природы наблюдаемого амплитудного гистерезиса были проведены эксперименты, которым посвящена настоящая работа.

1. Методика экспериментов

Образцы NaCl и NaF в виде стержней прямоугольного сечения, ориентированных вдоль направления [010], выкалывались из монокристаллов заводского изготовления, выращенных методом Киропулоса из химически чистого сырья (общее содержание примесей катионного типа меньше 10^{-2} mol.%). Предел текучести на сжатие для исследованных образцов (нормальные напряжения) составлял около 1 и 4.5 МПа соответственно. Для измерения АЗВТ и ДМЮ использовалась компьютерно-управляемая установка [14] на базе метода составного пьезоэлектрического вибратора. Измерение одной амплитудной зависимости (АЗВ, затем АЗУ) занимало не более 30 с. Длина образцов составляла три полуволны ультразвука используемой частоты (около 100 kHz), что позволяло производить измерения в процессе трехточечного изгиба образцов, так как точки приложения нагрузки совпадали с узлами смещения стоячей волны [1]. Образцы деформировались в гидравлической испытательной машине «Инстрон 1341» при постоянной скорости перемещения деформирующих опор 10^{-5} mm/s. Для измерений после деформирования использовались также образцы, длина которых составляла одну полуволну ультразвука. Эксперименты были проведены на четырех образцах NaCl и трех образцах NaF и показали хорошую воспроизводимость результатов. Исходно образцы были в отожженном состоянии, и АЗВТ в исследуемом диапазоне амплитуд колебаний отсутствовало. Таким образом, исследовались амплитудные зависимости АЗВТ и ДМЮ, обусловленные свежими дислокациями, возникшими при деформировании. Все приводимые результаты, кроме специально оговоренных, получены при комнатной температуре.

2. Экспериментальные результаты

Было обнаружено, что аномальный амплитудный гистерезис АЗВТ и ДМЮ наблюдается при измерениях непосредственно в процессе деформирования и некоторое время после остановки пластического деформирования, если амплитуда колебательной деформации превышает некоторую пороговую величину около 10^{-5} или $6 \cdot 10^{-5}$ для кристаллов NaCl и NaF соответственно. Рис. 1 демонстрирует результат двух последовательных измерений АЗВТ и ДМЮ ($\Delta E/E_0 = 2\Delta f/f_0$) сразу после разгрузки образца NaCl. Видно, что при повторном измерении амплитудный гистерезис АЗВТ и ДМЮ отсутствует, причем кривые δ (и АЗВ, и АЗУ) практически совпадают (кроме самых высоких амплитуд) с АЗУ первого измерения. На рис. 2 показан результат двух последовательных измерений в процессе деформирования. Подчеркнем,

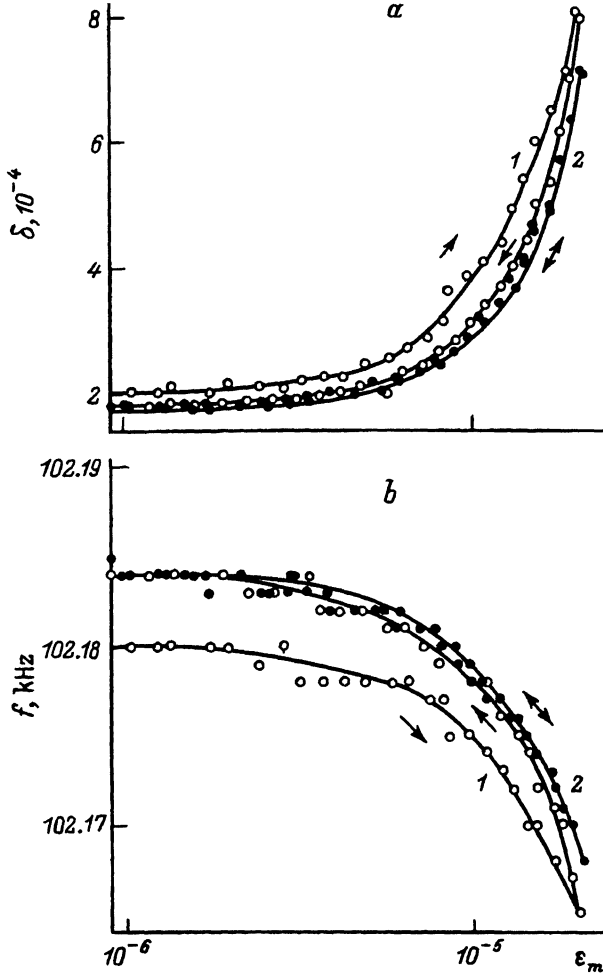


Рис. 1. Зависимости декремента δ (a) и резонансной частоты f (b) вибратора с образцом NaCl от амплитуды колебательной деформации ϵ_m , последовательно измеренные сразу после разгрузки образца.

Цифры указывают последовательность измерений. Стрелки показывают направление изменения амплитуды при измерениях.

что в этом случае после первого измерения пластическое деформирование образца останавливалось вследствие акустопластического эффекта (падение квазистатической деформирующей нагрузки при наложении колебательных напряжений), и образец при повторном измерении был нагружен упруго. Отметим, что зависимости АЗВТ воспроизводят рис. 1, a, тогда как для ДМЮ наблюдается нормальный гистерезис для обеих зависимостей, кроме высокоамплитудной области кривой 1. Результаты трех последовательных измерений АЗВТ для монокристалла NaF сразу после деформирования показаны на рис. 3. Видно, что аномальный гистерезис наблюдается (кривая 3), если максимальная амплитуда превышает величину, достигнутую при предшествующем измерении, а в противном случае (кривая 2) он отсут-

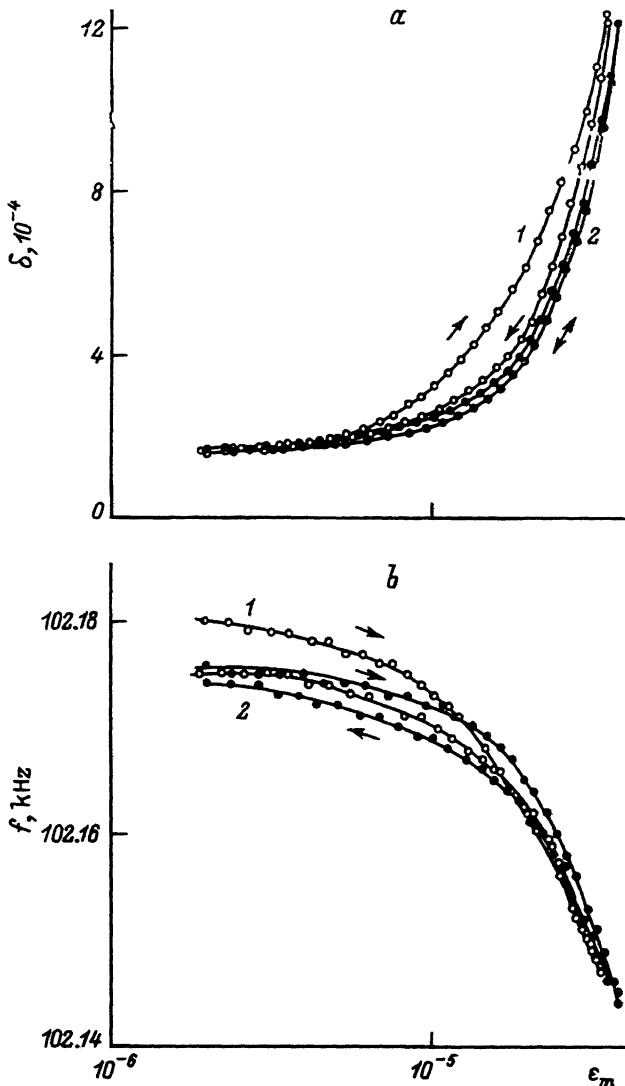


Рис. 2. Зависимости декремента δ (a) и резонансной частоты f (b) вибратора с образцом NaCl от амплитуды колебательной деформации ϵ_m , последовательно измеренные в процессе деформирования.

Цифры указывают последовательность измерений. Стрелки показывают направление изменения амплитуды при измерениях.

ствуется. Влияние времени последеформационного старения на АЗВТ образца NaCl демонстрирует рис. 4 (приведены результаты первых измерений после деформирования). Наблюдается переход от аномально-го к обычному гистерезису, который быстрее происходит при малых амплитудах колебаний. Подобный же переход происходит и в NaF, но за гораздо более длительное время (дни, а не минуты). На рис. 5 АЗВ, измеренные в различных условиях, представлены в координатах

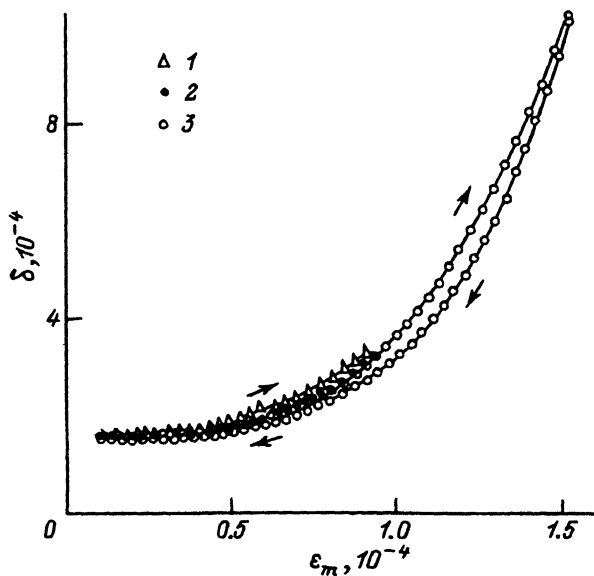


Рис. 3. Зависимости декремента δ вибратора с образцом NaF от амплитуды колебательной деформации ϵ_m , последовательно измеренные после разгрузки образца.

Цифры указывают последовательность измерений. Стрелки показывают направление изменения амплитуды при измерениях.

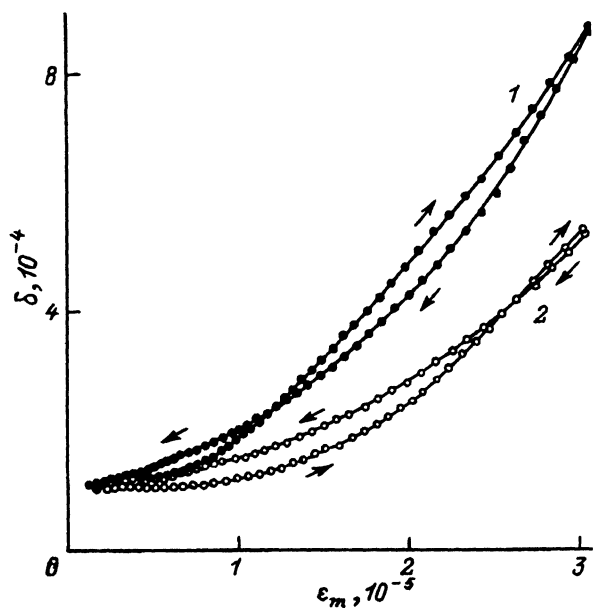


Рис. 4. Зависимости декремента δ вибратора с образцом NaCl от амплитуды колебательной деформации ϵ_m , измеренные через 2(1) и 10 min(2) после разгрузки образца (первые измерения).

Стрелки показывают направление изменения амплитуды при измерениях.

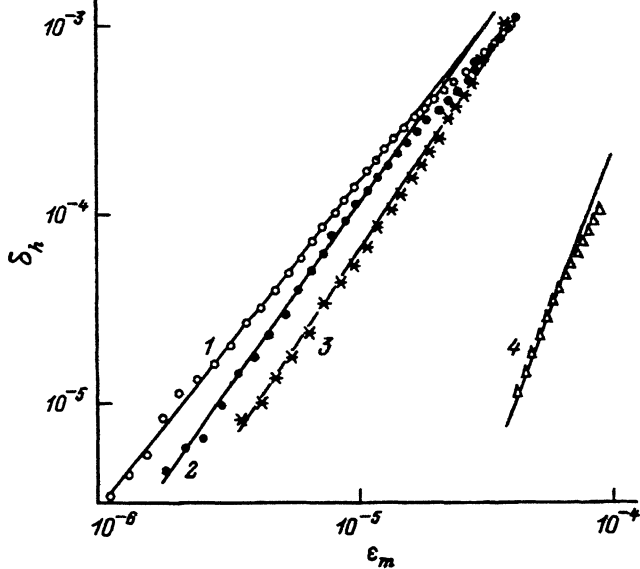


Рис. 5. Зависимости амплитудно-зависимой части декремента δ_h вибратора с образцом NaCl (1-3) или NaF (4) от амплитуды колебательной деформации ϵ_m , измеренные при увеличении амплитуды колебаний в процессе деформирования при температурах 255 К (1) и 295 К (2) или после остановки деформирования при 295 К (3, 4).

Измерение 3 сделано в условиях отсутствия аномального амплитудного гистерезиса. Прямые линии соответствуют степенным функциям со следующими показателями степени: 1 — 1.7, 2, 3 — 2.0, 4 — 3.4.

$\ln \delta_h - \ln \epsilon_m$, где δ_h — амплитудно-зависимая часть внутреннего трения. Видно, что при амплитудах ниже примерно $1.2 \cdot 10^{-5}$ АЗВ, измеренные в процессе деформирования кристалла NaCl (кривые 1, 2), хорошо аппроксимируются степенными функциями с показателем степени около двух. При более высоких амплитудах наблюдается ослабление роста. АЗУ не спрямляются в данных координатах, убывая быстрее, чем по степенному закону. АЗВТ, измерявшееся в условиях отсутствия аномального амплитудного гистерезиса, полностью спрямляется в двойных логарифмических координатах (кривая 3). Для сравнения приведено первое измерение АЗВ после разгрузки образца NaF (кривая 4). Для кристаллов NaF отклонение от степенной зависимости, показатель степени которой менялся от измерения к измерению в пределах от 3.4 до 4.0, начиналось при амплитуде около $6 \cdot 10^{-5}$. Отметим, что амплитуды, при которых начинается отклонение АЗВ от степенных зависимостей, хорошо совпадают с пороговыми амплитудами, при превышении которых начинает наблюдаться аномальный амплитудный гистерезис.

3. Обсуждение

В [11] обратный амплитудный гистерезис наблюдался при амплитудах колебательных напряжений, обеспечивающих размножение дислокаций. Однако для процесса размножения дислокаций ультразвуком более характерен все-таки нормальный гистерезис АЗВТ [1,2,4-6]. Видимо, результаты [11] обусловлены большой длительностью выдержек

при высоких амплитудах, что приводило к значительному упрочнению исследуемых образцов [2]. В наших экспериментах измерения проводились в диапазоне умеренных амплитуд, недостаточных для размножения дислокаций.

В серии работ [12] аномальный гистерезис АЗВТ, наблюдавшийся в ряде металлов при очень низких температурах (в сверхпроводящем состоянии), объяснялся увеличением закрепленности дислокаций в процессе высокоамплитудного колебательного нагружения и связывался в рамках моделей отрыва (breakaway) [15,16] с переориентацией или изменением структуры слабых стопоров и превращением их в сильные стопоры. В принципе такая интерпретация годится не только для гелиевых температур. Ее расширением является интерпретация [9,10], вводящая в рассмотрение трубочную диффузию примесных атомов. Однако результаты ряда экспериментов свидетельствуют о предпочтительности трактовки данных по АЗВТ на основе моделей нелокализованного трения, а не моделей отрыва [17,18].

Слабый аномальный гистерезис АЗВТ, сопровождаемый обычным гистерезисом ДМЮ, наблюдался в процессе деформирования монокристаллов цинка [13] и связывался с процессом старения, идущего в образце, пластическое деформирование которого приостановилось вследствие акустопластического эффекта. Отметим, что при комнатной температуре старение в NaCl выражено слабее, чем в цинке, поэтому для нашего случая это объяснение не годится, тем более что оно не может объяснить наличие аномального гистерезиса при измерениях после деформирования. Старение в этом случае, наоборот, будет обуславливать появление обычного гистерезиса АЗВТ, как это и демонстрирует рис. 4 для NaCl. Для NaF, который стареет при комнатной температуре гораздо медленнее, чем NaCl, требуется много больше времени, чтобы обычный гистерезис стал преобладающим над аномальным.

Уменьшение АЗВТ в кристаллах NaCl в процессе выдержки при заданной амплитуде, достаточно высокой, но не превышающей критическую амплитуду начала размножения дислокаций ультразвуком, наблюдалось еще в [19] при измерениях на предварительно продеформированных образцах, а в [20] в подобных же условиях наблюдалось аномальное уменьшение дефекта модуля в кристаллах LiF. Автор [21] наблюдал в кристаллах KBr быстрое убывание амплитуды микропластической деформации со временем выдержки при постоянной амплитуде колебательных напряжений. В [21,22] такие временные эффекты были объяснены процессом заметания (sweep-up) вакансий колеблющимися дислокациями. Альтернативная интерпретация [19,23] предполагает взаимодействие дислокаций при множественном скольжении с образованием вакансий и/или ступенек, уменьшающих подвижность дислокаций, но некоторые наши данные (например, рис. 3) она объяснить не может.

Известно, что АЗВТ в кристаллах NaCl лучше всего аппроксимируется степенной функцией $\delta_h \propto \varepsilon_m^n$ с показателем степени около двух как на предварительно продеформированных образцах [19], так и в процессе деформирования [24]. В наших экспериментах такая аппроксимация удовлетворительно соблюдалась для АЗВ при умеренных амплитудах колебаний. Наблюдающееся при высоких амплитудах отклонение от

степенной зависимости (рис. 5) обусловлено тем же процессом, что и аномальный амплитудный гистерезис, поскольку и то, и другое начинает проявляться при одних и тех же амплитудах.

Заряд на краевых дислокациях в ионных кристаллах переносится при их движении, причем этот заряд не является равновесным, он растет с увеличением амплитуды колебательного движения [22]. Свежие дислокации практически не заряжены, заряд может приобретаться ими посредством заметания и/или диффузии вакансий. Диффузионный процесс предполагает термическую активацию и может происходить только при достаточно высокой температуре и низкой скорости дислокаций. Процесс заметания является, по-видимому, атермическим [22,25]. Наблюдаемый аномальный амплитудный гистерезис АЗВТ и ДМЮ не может быть объяснен диффузионным процессом, но логично объясняется с привлечением представлений о заметании вакансий колеблющимися дислокациями. В процессе измерения АЗВ подвижные дислокации приобретают динамически равновесный заряд, заметая катионные вакансии, находящиеся в плоскости скольжения. Достаточно слабое влияние заметания на АЗВТ и ДМЮ хорошо согласуется с утверждением [26], что вакансии, движущиеся с дислокацией, не являются эффективными стопорами. Однако рост плотности вакансий в ядрах подвижных дислокаций с увеличением амплитуды колебаний приводит к уменьшению подвижности дислокаций и, следовательно, к уменьшению величины неупругой дислокационной деформации (как в фазе с приложенным колебательным напряжением (ДМЮ), так и не в фазе (АЗВТ)), регистрируемой при постоянной величине амплитуды упругой деформации. Это обуславливает отклонение АЗВ от степенной зависимости при высоких амплитудах и более низкий уровень АЗУ по сравнению с АЗВ. При повторном измерении в том же диапазоне амплитуд заметного изменения концентрации вакансий на подвижных дислокациях за счет заметания не происходит (для дополнительного заметания необходимо еще увеличить амплитуду колебаний [22]), и АЗУ совпадает с АЗВ, а также с АЗУ первого измерения. Однако заряд, замеченный при первом измерении, еще не скомпенсирован облаками точечных дефектов противоположного знака (атмосферы Лебая–Хюккеля), которые начинают формироваться в результате диффузии катионных вакансий в электрическом поле дислокаций [22,25], что, по-видимому, обуславливает отклонение кривых 2 от АЗУ кривых 1 при самых высоких амплитудах (см. рис. 1,а и 2,а), а также убывание АЗУ при наличии аномального гистерезиса быстрее, чем по степенному закону.

Исчезновение аномального амплитудного гистерезиса через какое-то время после остановки деформирования еще не указывает на то, что дислокации перестали заметать вакансии. Перестройка АЗВТ в координатах $\ln \delta_h - \ln \varepsilon_m$ показывает, что отклонение от степенной зависимости при высоких амплитудах сохраняется. Аномальный же гистерезис в этом случае маскируется нормальным, обусловленным потерей атмосфер Лебая–Хюккеля при измерении АЗВТ.

Существование пороговой амплитуды процесса заметания, продемонстрированное в настоящей работе, можно объяснить следующим образом. Практически все вакансии входят в состав примесно-вакансионных диполей или скоплений [22]. Для того чтобы замести

вакансию, дислокация должна обладать кинетической энергией (скоростью), достаточной для того, чтобы оторвать вакансию от примесного катиона или скопления. Средняя скорость дислокаций при колебательном движении прямо пропорциональна амплитуде и частоте упругих колебаний, амплитудно-зависимому ДМЮ и обратно пропорциональна плотности подвижных дислокаций [27]. Таким образом, при постоянной амплитуде и частоте колебательного нагружения скорость подвижных дислокаций зависит как от их количества, так и от количества и типа стопоров, препятствующих их движению. Следовательно, не в любом кристалле дислокации смогут достичь скорости, требуемой для процесса заметания. Этим, а также тем, что концентрация вакансий зависит от содержания и состояния примесей [22], можно объяснить тот факт, что в [28] амплитудный гистерезис АЗВТ в процессе деформирования монокристаллов NaCl не наблюдался. Отметим, что в наших экспериментах ДМЮ при одной и той же амплитуде в кристаллах NaF был значительно меньше, чем в NaCl, а пороговая амплитуда соответственно значительно выше.

Особо остановимся на отличиях в поведении ДМЮ на рис. 1, *b* и 2, *b*. В [13,29] отмечалось, что кроме дислокационного вклада в ДМЮ имеется вклад, связанный с разогревом образца под действием ультразвука. Добавим, что при измерениях в процессе деформирования имеется третий, неучтенный в [13,29], вклад в амплитудно-зависимый ДМЮ, обусловленный зависимостью скорости упругой волны в образце от величины статической нагрузки, приложенной к нему, т.е. являющийся следствием нелинейных свойств кристалла. При измерении АЗВ в процессе деформирования нагрузка на образец падает с ростом амплитуды вследствие акустопластического эффекта, что при используемой схеме деформирования приводит к дополнительному уменьшению резонансной частоты колебательной системы [30]. При измерении АЗУ этот вклад отсутствует, так как нагрузка практически не меняется. Ангармонический вклад в ДМЮ для АЗВ, измеряемых в процессе деформирования, объясняет отсутствие (кроме самых высоких амплитуд) аномального гистерезиса у кривой 1 на рис. 2, *b* и, возможно, остаточный ДМЮ, обсуждавшийся в [29].

Таким образом, в настоящей работе получено экспериментальное свидетельство отличного от ранее известных механизма амплитудного гистерезиса АЗВТ и ДМЮ, обусловленного заметанием вакансий подвижными дислокациями, который может иметь место в ионных кристаллах. Использование метода внутреннего трения позволяет получать новую информацию о механизме заметания, теоретическое описание которого отсутствует [22,25].

Авторы выражают благодарность Н.А.Германову и С.Н.Голяндину за помощь в работе, С.П.Никанорову за обсуждение рукописи.

- [1] Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М. (1985). 254 с.
- [2] Блантер М.С., Головин И.С., Головин С.А., Ильин А.А., Саррак В.И. Механическая спектроскопия металлических материалов. М. (1994). 250 с.
- [3] Read T.A. Phys. Rev. **58**, 4, 371 (1940).
- [4] Челноков В.А., Кузьмин Н.Л. ФТТ **24**, 10, 3166 (1982).
- [5] Смирнов Б.И., Челноков В.А., Кузьмин Н.Л. ФТТ **25**, 2, 519 (1983).
- [6] Иванов В.И., Лебедев А.Б., Кардашев Б.К., Никаноров С.П. Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов. М. (1985). С. 102-105.
- [7] Chambers R.H., Smoluchowski R. Phys. Rev. **117**, 3, 725 (1960).
- [8] Челноков В.А., Степанов В.А., Кузьмин Н.Л. ФТТ **12**, 3, 841 (1970).
- [9] Yamafuji K., Bauer C.L. J. Appl. Phys. **36**, 10, 3288 (1965).
- [10] Suprun I.T. Phys. Stat. Sol. (a) **107**, 1, 141 (1988).
- [11] Кулёмин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах. М. (1978). 200 с.
- [12] Паль-Валь Л.Н., Платков В.Я., Старцев В.И. ФНТ **2**, 10, 1347 (1976); Паль-Валь П.П., Платков В.Я. ФНТ **3**, 10, 1302 (1977); Паль-Валь Л.Н., Платков В.Я. ФНТ **4**, 9, 1331 (1978); ФНТ **6**, 11, 1453 (1980).
- [13] Лебедев А.Б., Буренков Ю.А., Голубенко Т.И. ФТТ **35**, 2, 420 (1993).
- [14] Кустов С.Б., Кардашев Б.К., Иванов В.И. Препринт ФЭИ-2141. Обнинск (1990). 22 с.
- [15] Granato A.V., Lücke K. J. Appl. Phys. **27**, 6, 583 (1956).
- [16] Rogers D.H. J. Appl. Phys. **33**, 3, 781 (1962).
- [17] Asano S. J. Phys. Soc. Jap. **29**, 4, 952 (1970).
- [18] Ivanov V.I., Kardashev B.K., Kustov S.B., Lebedev A.B., Nikanorov S.P. Proc. 9th Int. Conf. Inter. Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids (ICIFUAS-9) / Ed. T. S. Ke. Beijing (1990). P. 159-162.
- [19] Whitworth R.W. Phil. Mag. **5**, 53, 425 (1960).
- [20] Белозёрова Э.П., Тяпунина Н.А., Светашов А.А. Кристаллография **20**, 4, 788 (1975).
- [21] Van Dingenen E. Phil. Mag. **31**, 6, 1263 (1975).
- [22] Whitworth R.W. Adv. Phys. **24**, 2, 203 (1975).
- [23] Ishii K. J. Phys. Soc. Jap. **28**, 6, 1494 (1970).
- [24] Лебедев А.Б., Кустов С.Б., Кардашев Б.К. ФТТ **25**, 3, 890 (1983).
- [25] Тяпунина Н.А., Белозёрова Э.П. УФН **156**, 4, 683 (1988).
- [26] Whitworth R.W. Semiconductors and Insulators **3**, 1, 403 (1978).
- [27] Baker G.S. J. Appl. Phys. **33**, 5, 1730 (1962).
- [28] Лебедев А.Б., Кустов С.Б., Кардашев Б.К. ФТТ **24**, 10, 3169 (1982).
- [29] Лебедев А.Б., Кустов С.Б., Кардашев Б.К. ФТТ **31**, 1, 62 (1989).
- [30] Лебедев А.Б., Кустов С.Б., Кардашев Б.К. ФТТ **34**, 9, 2915 (1992).