

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.4:539.374

### ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ САПФИРА ПРИ ПРЕДПЛАВИЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. Е. А. Степанцов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: stepantsov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 14.08.2018 г.

После доработки 12.12.2018 г.

Принята к публикации 14.01.2019 г.

Изучена аномалия пластического течения кристаллов сапфира в интервале температур 1890–2050°C, включающем температуру плавления. Разработана методика поддержания кристалла в состоянии фазового перехода кристалл–расплав в течение длительного времени, достаточного для проведения и завершения механических испытаний. Деформирование кристаллов осуществлялось в режиме ползучести при одноосном сжатии в направлении [1012]. Обнаружено резкое, скачкообразное увеличение скорости ползучести более чем на порядок в состоянии плавления по сравнению со скоростью деформирования при предплавильных температурах. Предложена гипотеза, объясняющая обнаруженное явление существованием переходного состояния между твердой и жидкой фазами оксида алюминия, характеризуемого сохранением кристаллической решетки при резко возросшей скорости самодиффузии.

DOI: 10.1134/S0023476119050229

#### ВВЕДЕНИЕ

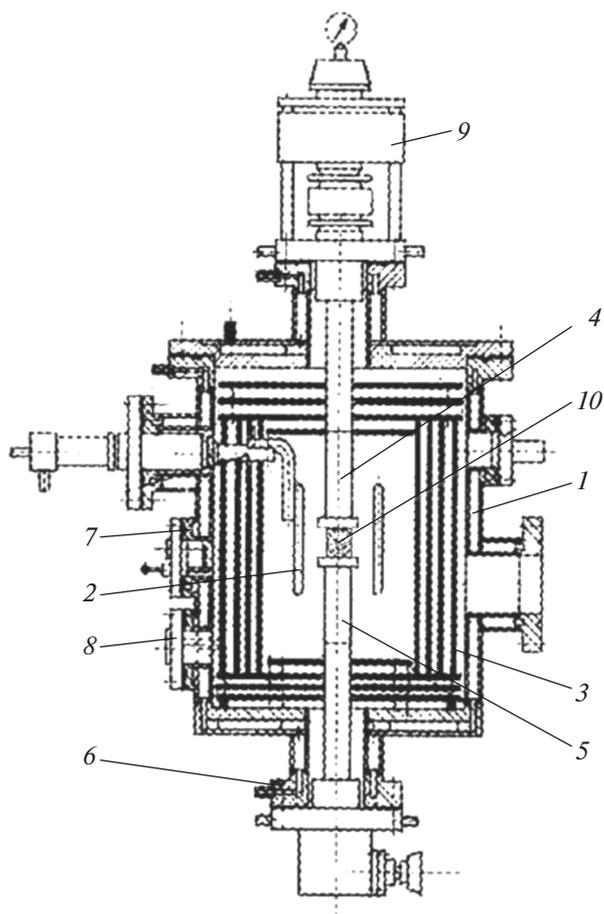
Одним из основных методов исследования механических свойств твердых материалов, в том числе кристаллов, является измерение зависимости пластической деформации от времени при одноосном сжатии или растяжении под действием постоянной нагрузки. Он впервые был описан в [1] и назван испытанием на ползучесть. Позднее было установлено, что при таких испытаниях скорость пластической деформации первоначально быстро снижается со временем, а затем постепенно выходит на постоянное значение, т.е. переходит в режим установившейся ползучести [2]. С течением времени, когда начинают сказываться граничные условия на торцах образцов, скорость деформации заметно уменьшается. В ходе изучения ползучести монокристаллов при различных температурах, в том числе предплавильных, [3] показано, что в основе пластической деформации данного вида лежат те же механизмы движения дислокаций, что и при других деформационных испытаниях. Величины энергии активации ползучести соответствуют энергии активации самодиффузии. После разработки методов прецизионного измерения деформации при испытании на ползучесть была обнаружена высокая степень локализации пластической деформации в виде узких полос сдвига шириной ~10 мкм, разделенных расстоянием ~100 мкм, величина сдви-

га может достигать 1000% [4–6]. На величину сдвигов, а следовательно, и на скорость ползучести могут влиять не только внутренние факторы, такие как примесные центры, но и внешние, например магнитное поле [7], которое может разрушать барьеры для движения дислокаций. Данные сдвиги приводят к локальной разориентации (до 2°–5°) отдельных блоков деформируемых кристаллов за счет возникновения дислокационных стенок или их комплексов [8]. Такая разориентация возникает даже на самых ранних стадиях ползучести. С ростом температуры она возрастает, а в области, близкой к температуре плавления, резко снижается. Подобного рода исследования особенностей пластической деформации проводили не только на модельных кристаллах, но и на практически важных кристаллах тугоплавких оксидов [9–11].

Целью настоящего исследования было выявление особенностей ползучести кристаллов сапфира непосредственно при температуре их плавления.

#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Для проведения исследований использовали кристаллы сапфира, выращенные методом Киропулоса, с плотностью дислокаций  $10^4 \text{ см}^{-1}$ . Образцы изготавливали в виде цилиндров диаметром



**Рис. 1.** Схема испытательной камеры установки для высокотемпературных исследований кристаллов на ползучесть в режиме на сжатие: 1 – корпус, 2 – резистивный нагреватель, 3 – система экранной теплоизоляции, 4 и 5 – верхний и нижний сжимающие штоки, 6 – нагружающая часть сжимающего пресса, 7 – окна, 8 – фланец, 9 – блок измерения деформации образцов, 10 – образец.

17 мм и высотой 70 мм. Их кристаллографическую ориентацию задавали таким образом, чтобы торцы были параллельны плоскости  $(10\bar{1}2)$ . При испытаниях на высокотемпературную ползучесть для предотвращения краевых эффектов торцы образцов сопрягали с подпятниками, выполненными в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной 40 мм из сапфира такой же кристаллографической ориентации. С целью удаления возможных поверхностных концентраторов напряжений боковая, цилиндрическая, поверхность образцов до механических испытаний подвергалась химической полировке в расплаве буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при температуре  $1000^\circ\text{C}$ .

Высокотемпературные эксперименты на ползучесть в режиме сжатия проводили на установке, состоящей из испытательной камеры, вакуумного откачного поста, электроэнергетического и из-

мерительного блоков. На рис. 1 представлена схема испытательной камеры. Она включает в себя: корпус 1 в сверхвысоковакуумном исполнении; резистивный нагреватель 2 из вольфрамового прутка диаметром 10 мм с водоохлаждаемыми токоподводами; систему экранной теплоизоляции 3, состоящую из листов молибдена; верхний 4 и нижний 5 сжимающие штоки из толстых молибденовых стержней; нагружающую часть 6 сжимающего пресса, который в качестве силовой рамы включает корпус 1 камеры; окна 7 в корпусе 1 для наблюдения за образцом и окружающими его внутренними элементами камеры; фланец 8 в корпусе 1 камеры для ввода термопар; блок измерения деформации 9 образцов.

Фланец с правой стороны испытательной камеры соединял ее с откачным вакуумным постом, включающим турбомолекулярный насос. Токоввод с ее левой стороны служил для связи резистивного нагревателя 2 с электроэнергетическим блоком. Через фланец 8 осуществлялась передача в измерительный блок информации о температурном поле в испытательной камере.

Процесс испытания проводили следующим образом. Образец 10 помещали между верхним 4 и нижним 5 молибденовыми штоками соосно с ними. С обеих сторон образца между его торцами и торцами штоков размещали сапфировые прокладки. Нагружающая часть 6 сжимающего пресса и молибденовые штоки 4 и 5 поджимали образец через сапфировые прокладки до небольшого усилия 3 кГ, что соответствовало давлению сжатия  $13 \text{ Г/мм}^2$ . Это заведомо много меньше предела упругости сапфира при любой температуре. Целью такого поджима была выборка всех возможных люфтов в системе сжимающего пресса и образца.

Загруженную камеру герметизировали и из нее с помощью вакуумного поста откачивали воздух до остаточного давления  $10^{-7}$  мбар. После этого камеру заполняли аргоном до давления 0.7 мбар при непрерывной откачке турбомолекулярным насосом через небольшую диафрагму, т.е. создавали динамический вакуум с небольшим, но контролируемым давлением аргона. Такую атмосферу внутри камеры создавали с целью предотвращения испарения оксида алюминия с поверхности образца при высоких температурах испытания, что могло бы внести искажения в проводимые измерения.

После создания в испытательной камере необходимой атмосферы от электроэнергетического блока через токовводы на резистивный нагреватель 2 подавали электрическую мощность, приводящую к повышению температуры сапфирового образца, окружающих его молибденовых экранов 3 и сжимающих штоков 4 и 5. Их температуру контролировали с помощью вольфрам-рениевых

термопар, которые через фланец 8 в корпусе 1 испытательной камеры соединяли с измерительным блоком для обработки и визуализации данных. Ввиду невозможности создания плотного контакта между головкой термопары и поверхностью образца без внесения возмущений температуру образца измеряли оптическим пирометром через окно 7 в корпусе 1 камеры. Изотермические испытания на ползучесть проводились при температурах 1890, 1930, 1970, 2010 и 2050°C (температуре плавления). В процессе деформирования температуру образца поддерживали постоянной. Сначала электрическую мощность быстро подавали на резистивный нагреватель. Это обеспечивало повышение температуры образца со скоростью ~10 град/мин. По мере приближения к температурной точке испытания электрическую мощность повышали медленнее, чтобы достичь заданной температуры со скоростью ~1 град/мин. Это делали для того, чтобы избежать больших колебаний температуры в ходе испытаний на ползучесть. После стабилизации температуры нагрузку увеличивали до 50 кГ, что обеспечивало сжимающее давление 220 Г/мм<sup>2</sup>. Через 5 с после этого с помощью блока 9 проводили первое измерение величины деформации относительно ненагруженного состояния. После этого через каждые 10 с в течение полутора минут осуществляли девять измерений деформации образца. По завершении исследования температуру образца снижали со средней скоростью ~30 град/мин.

Особое внимание уделяли контролю температуры образца при проведении испытания на ползучесть непосредственно при температуре плавления. Для ее уверенного определения контроль температуры осуществляли, сравнивая данные одновременных пирометрических измерений образца, вольфрамового нагревателя и молибденовых штоков пресса. Момент начала плавления материала образца фиксировался, когда при увеличении электрической мощности, подаваемой на нагреватель, температура его прутков и деталей пресса возрастала, а температура кристалла оставалась стабильной. Только возрастала интенсивность его плавления. При температурах образца меньше температуры плавления при увеличении подаваемой электрической мощности на нагреватель температура образца также увеличивалась. После фиксации начала плавления к образцу прикладывали нагрузку 50 кГ и начинали измерять его деформацию. Для того чтобы обеспечить плавление образца с минимальной скоростью, необходимой для того, чтобы диаметр образца за счет стекания расплава с его боковой поверхности за время проведения деформирования уменьшился незначительно, за 20°C до температуры плавления электрическую мощность начали подавать на нагреватель со скоростью не более 1 град/мин. В проведенных экспериментах при

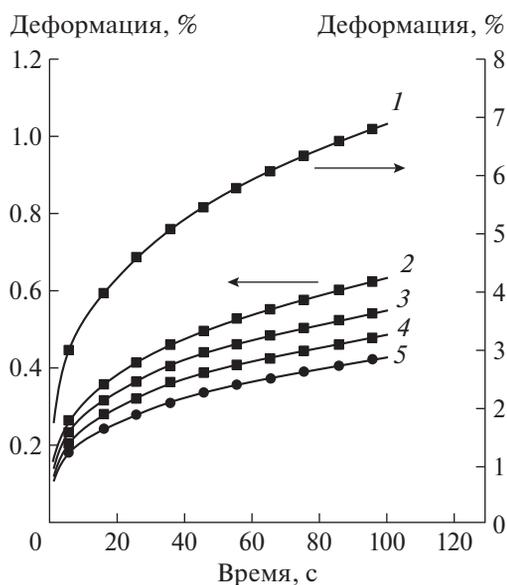


Рис. 2. Зависимость деформации образцов сапфира от времени при испытании в режиме ползучести при температуре: 1890 (1), 1930 (2), 1970 (3), 2010 (4), 2050°C (5).

температуре плавления радиус испытанных образцов уменьшался не более чем на 0.2 мм. Это соответствовало уменьшению площади поперечного сечения образца всего на 4%. Чтобы минимизировать влияние уменьшения площади поперечного сечения образца на результаты деформационных измерений вследствие его оплавления, исходные образцы делали большего (для подобного рода экспериментов) диаметра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены кривые ползучести, измеренные при температурах 1890, 1930, 1970, 2010 и 2050°C. Видно, что все зависимости аппроксимируются степенными функциями с показателем степени 0.4. Примерно к 80 с деформации все кривые с относительно высокой точностью демонстрируют переход в стадию установившейся ползучести. При наибольшей температуре испытания 2010°C, но без плавления материала, максимальная деформация достигала величины 0.6%, а при наименьшей температуре 1890°C она составляла 0.4%. Это происходило после 100 с ползучести. В состоянии плавления, т.е. при температуре 2050°C, к этому моменту деформация достигала 7%. Поэтому кривую ползучести, соответствующую температуре плавления, пришлось представить в отдельном масштабе по шкале деформации, чтобы различить кривые, снятые при предплавленных температурах.

Чтобы оценить, как менялась со временем скорость ползучести, кривые, представленные на

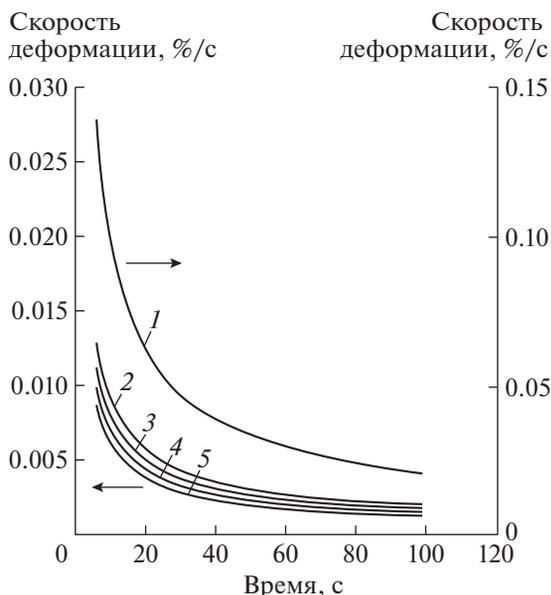


Рис. 3. Зависимость скорости деформации образцов сапфира от времени при испытании в режиме ползучести при температуре: 1890 (1), 1930 (2), 1970 (3), 2010 (4), 2050°C (5).

рис. 2, были продифференцированы по времени. Результаты этой операции представлены на рис. 3. Видно, что при всех температурах испытания скорости деформации со временем экспоненциально спадают, выходя к 95 с практически на постоянные значения, что соответствует переходу в стадию установившейся ползучести. Представленные на рисунке данные достаточны для их пересчета в зависимости скорости деформации от температуры испытания, соответствующие каждому моменту времени, в который измеряли деформацию. Результаты данных перестроений представлены на рис. 4.

Видно, что при температурах 1890, 1930, 1970 и 2010°C, когда испытания на ползучесть проводили без плавления материала, независимо от длительности скорость деформации в логарифмических координатах росла линейно. Однако при дальнейшем нагревании от 2010°C до температуры плавления 2050°C зависимости резко возрастали. Иными словами, при переходе к стадии плавления материала скорость деформации практически скачкообразно увеличивалась более чем на порядок. По-видимому, можно утверждать, что при плавлении, но находясь еще в состоянии твердой фазы, сапфир переходил в состояние сверхпластичности. Имевшиеся аппаратные возможности не позволяли более точно определить температуру начала перехода в данное состояние. Возможно, этот переход начинался не за 40°C до температуры плавления ( $T_{пл}$ ), а вблизи или только непосредственно при температуре

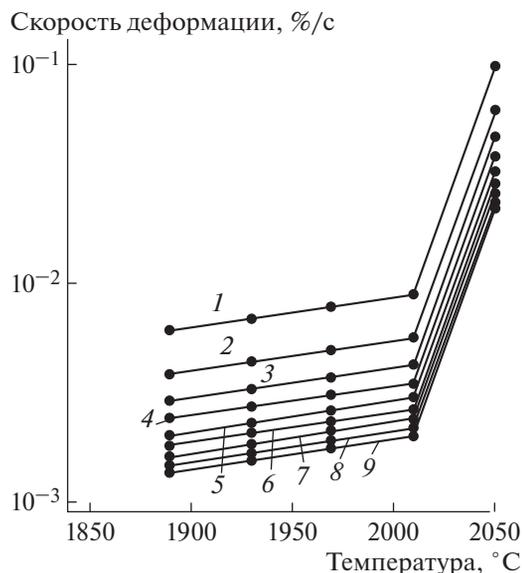


Рис. 4. Зависимость скорости деформации образцов сапфира от температуры при испытании в режиме ползучести для всех моментов времени, в которые проводилось измерение деформации: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6), 70 (7), 80 (8), 90 с (9).

плавления. Пока можно утверждать, что переход сапфира в сверхпластичное состояние осуществлялся при температуре плавления с точностью 40°C, что по отношению к температуре плавления 2050°C составляет всего  $0.02T_{пл}$ .

Резкое, практически скачкообразное повышение скорости ползучести при плавлении кристалла сапфира выглядит весьма неожиданным, поскольку расплав на поверхности как полирующий химический травитель убирает поверхностные концентраторы напряжений, такие как царапины, ступеньки сколов, микрокаверны и другие, которые обычно являются зародышами полос скольжения. Вследствие этого при достижении температуры плавления скорость ползучести должна была бы снизиться, однако происходит обратное. По-видимому, эффект сверхпластичности выражается настолько сильно, что на его фоне удаление поверхностных концентраторов напряжения слабо влияет на скорость пластической деформации.

На основании этого весьма вероятно, что по достижении температуры плавления сапфир переходит в некоторое промежуточное состояние. Этот материал из-за сильного (на порядок) и резкого (практически скачкообразного) уменьшения вязкости уже не в полной мере может считаться твердой фазой, но и не стал еще жидкостью. В этом случае возникает вопрос о сохранности его кристаллической структуры после пребывания в состоянии сверхпластичности.

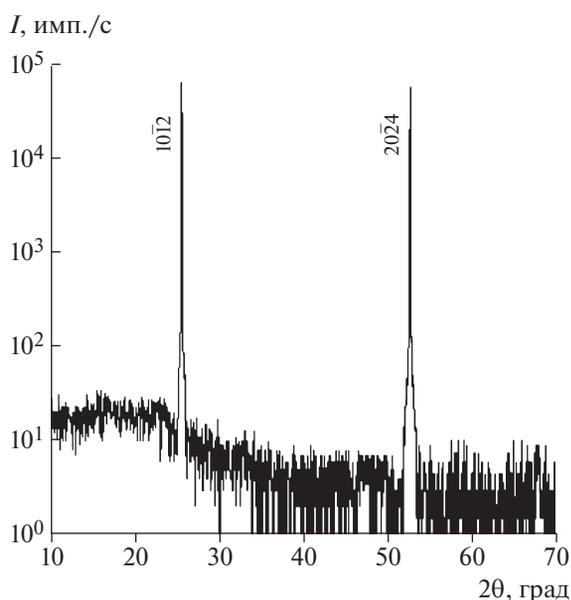


Рис. 5. Дифрактограмма торца сапфирового образца, испытанного на ползучесть при температуре плавления.

Для прояснения этого обстоятельства образец, испытанный на ползучесть при температуре плавления, был подвергнут рентгенодифракционному исследованию по схеме Бартельса. Съемку проводили с его торца. Для этого образец отпиливали от сапфировой подставки, к которой он присоединялся закристаллизованным в процессе охлаждения поверхностным расплавом. Поверхность распила шлифовали абразивными порошками карбида бора. После такой механической обработки образец становился примерно на 1 мм короче. Поэтому последующее рентгеновское исследование относилось скорее к объему образца, чем к его поверхности. Изучение осуществляли на рентгеновском дифрактометре (Philips X'Pert) с использованием трубки с медным анодом ( $\lambda = 0.154$  нм) и четырехкристального монохроматора Ge(220). Применяли  $\theta-2\theta$ -сканирование. Дифрактограмма представлена на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что дифрактограмма содержит только два пика, соответствующих отражениям первого и второго порядков от кристаллографической плоскости  $(10\bar{1}2)$ , как и до испытания на ползучесть. Следовательно, если при температуре плавления сапфир и перешел в какое-то иное состояние, то его кристаллическая решетка не изменялась, так как в противном случае, например при аморфизации материала при температуре плавления, в процессе охлаждения вследствие хаотичности рекристаллизации структура материала была бы поликристаллической.

Таким образом, сверхпластичность сапфира при температуре плавления можно, по-видимому, рассматривать как переходное состояние между твердой и жидкой фазами оксида алюминия, характеризующееся сохранением кристаллической решетки при резко возросшей скорости самодиффузии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере сапфира показано, что пластическую деформацию кристаллов можно изучать непосредственно при температуре их плавления. Установлено, что по достижении температуры плавления сапфир в режиме испытания на ползучесть переходит в состояние сверхпластичности. Это проявляется, в частности, в том, что по сравнению с температурой  $0.98T_{пл}$  при температуре плавления скорость пластической деформации сапфира возрастает более чем на порядок. По данным рентгеноструктурного исследования сапфира до и после его перехода в состояние сверхпластичности кристаллическая структура материала не изменяется. Предложена гипотеза, объясняющая обнаруженное явление существованием переходного состояния между твердой и жидкой фазами оксида алюминия, характеризующегося сохранением кристаллической решетки при резко возросшей скорости самодиффузии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trouton F., Rankine A.O. // Philos. Mag. 1904. V. 8. P. 538.
2. Andare E.N. da C. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1910. V. 84. P. 1.
3. Poirier J.P. // Philos. Mag. 1975. V. 26. P. 701.
4. Смирнов Б.И., Чуднова Р.С., Шнейзман В.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1759.
5. Смирнов Б.И. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 7. С. 2037.
6. Песчанская Н.Н., Шнейзман В.В., Синани А.Б. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 11. С. 1991.
7. Песчанская Н.Н., Смирнов Б.И., Шнейзман В.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 6. С. 997.
8. Смирнов Б.И., Чуднова Р.С., Шнейзман В.В. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 10. С. 1799.
9. Говорков В.Г., Воинова Н.Н., Багдасаров Х.С. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 5. С. 974.
10. Степанцов Е.А., Говорков В.Г., Харитонов Ю.А. // Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 2. С. 427.
11. Степанцов Е.А., Говорков В.Г., Харитонов Ю.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 6. С. 1362.