

УДК 620.171.3

Л. Ю. Козак

## Механічні властивості ниткоподібних кристалів

*Івано-Франківський державний технічний університет нафти й газу  
76000, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15*

Вважається, що структура ниткоподібних кристалів (вусів) дуже досконала, а межа міцності наближається до теоретичної. Але подальші дослідження засвідчили неоднозначність зв'язку між досконалою будовою «вусів» і їх високою міцністю. У статті наведені експериментальні дані, що свідчать про наявність дефектів кристалічної структури у «вусах», а також дані масштабного ефекту залежності міцності від поперечного і поздовжнього розмірів «вусів». Зроблено висновки, що надвисока міцність «вусів» пов'язана з впливом поверхні, яка має будову і тип міжатомного зв'язку відмінний від їх внутрішніх областей. Міцність «вусів» може змінюватись у широкому діапазоні і залежить від структури поверхневих і внутрішніх шарів та від співвідношення об'ємів поверхневих шарів у порівнянні з загальним об'ємом «вусів».

**Ключові слова:** ниткоподібні кристали, кристалічна ґратка, структура, поверхневі шари, дефекти.

*Стаття поступила до редакції 6.07.2001; прийнята до друку 12.09.2001*

### I. Вступ

Особливості структури тонких плівок, покриттів і поверхневих шарів твердих тіл обумовлюють відмінність їх властивостей від властивостей речовин монолітної будови. Особливо це стосується механічних властивостей – міцності і пластичності, для яких дефектність будови є одним із основних визначальних чинників. Очевидно, що найкращим матеріалом для вивчення міцності і пластичності плівок і покриттів є модельні матеріали з бездефектною кристалічною ґраткою, якими є ниткоподібні кристали малих розмірів (вуса).

### II. Міцність ниткоподібних кристалів

Ниткоподібні кристали – «вуса», які були одержані у 50-60-х роках, це невеликі кристали, з середнім розміром 1-20 мкм, які

отримують у спеціальних умовах, у більшості випадків, повільною кристалізацією з розплаву, розчину або осадом з газової фази. Вважається, що структура їх дуже досконала, а границя міцності наближається до теоретичної і досягає значень  $10^9$ - $10^{10}$  Па. Наприклад, ниткоподібні кристали оксиду алюмінію мають границю міцності  $2,8 \times 10^{10}$  Па, заліза –  $1,38 \times 10^{10}$  Па, кобальта –  $0,6 \times 10^{10}$  Па, міді  $0,45 \times 10^{10}$  Па, нікелю –  $0,3 \times 10^{10}$  Па.

Але подальші дослідження ниткоподібних кристалів засвідчили неоднозначність зв'язку між їх досконалою будовою і високою міцністю.

Ряд досліджень свідчить, що у ниткоподібних кристалах можуть бути присутні дислокації у великій кількості, особливо у товстих зразках [1-3]. Г.В. Бережковою було виявлено, що у всіх

випадках, крім одного, ниткоподібні кристали з одною, або двома осьовими дислокаціями витримують деформацію від 0,2 до 10 % [1]. Крім того, встановлено масштабний ефект залежності міцності від поперечного і поздовжнього розмірів «вусів». Виявляється, що висока міцність, близька до теоретичної, характерна для «вусів» дуже малої товщини (менше 5 мкм). Зі збільшенням товщини «вусів» їх міцність падає і для товстих «вусів» (більше 50 мкм) співрозмірна з міцністю звичайних матеріалів.

Надвисоку міцність «вусів» можна пояснити впливом поверхні, обумовленим специфікою її будови [4]. Бар'єрний ефект атомарно чистої поверхні може мати суттєве значення при деформації кристалів з малим поперечним перерізом і розвинутою поверхнею типу ниткоподібних кристалів і тонких плівок, де питомий об'єм приповерхневих шарів є значним у порівнянні з загальним об'ємом деформованого матеріалу. У цьому відношенні, мабуть, можна говорити про необхідність врахування цього ефекту при поясненні високої міцності «вусів» і тонких плівок, крім існуючої точки зору про вплив на міцність їх структурної досконалості.

Зміцнюючий ефект поверхні у пластичних кристалів обумовлений підвищенням опору зсуву атомних площин. Велика кількість розглянутих експериментальних робіт є свідченням того, що при деформації матеріалів з відмінним типом кристалічної ґратки на поверхні утворюється більш міцний шар, ніж в об'ємі матеріалу [4].

Поверхневі атоми можуть мати відмінний тип зв'язку, наприклад, ковалентний. Зміна оточення атомів у поверхневому шарі викликає їх зміщення і зміну енергії взаємодії. Все це впливає на електронну структуру приповерхневих атомів, що проявляється у локалізації валентних електронів у металах. У результаті можлива зміна типу хімічного зв'язку. З точки зору Архарова з співробітниками через присутність у кристалічній ґратці поверхні, границь зерен і блоків та інших дефектів обумовлена

можливість співіснування, навіть у чистому металі, областей, в яких міжатомна взаємодія розрізняється по ступеню локалізації електронів, тобто ступеню проявлення міжатомного зв'язку різного типу: металічного і ковалентного. Таке співіснування виявлено, між іншим, в приповерхневих шарах у випадку іонно-електронної емісії під дією іонного бомбардування [5].

Безпосередній аналіз дифракційних картин з поверхні кристалів, які досліджуються, показав, що атоми у поверхневих шарах через відсутність сил міжатомного зв'язку з однієї сторони суттєво зміщені від своїх нормальних положень у кристалічній ґратці. При цьому на поверхні кристала утворюються складні двовимірні структури з відмінною симетрією ґратки, а також з іншою густиною, довжиною і типом зв'язку [6].

Особливість будови і відмінність типу міжатомного зв'язку обумовлюють відмінність у міцнісних характеристиках поверхні і внутрішніх областей металів. Спеціальні дослідження по деформації зразків, які складені з кількох зрощених різно орієнтованих монокристалів, показали, що граничні області, які розділяють окремі кристали, виявляють більш високий опір деформації, ніж самі кристали [7].

З іншої сторони поверхня є місцем, де переважно зароджуються тріщини, тому міцність залежить від стану тонкого поверхневого шару [8]. Так, міцність кам'яної солі значно зростає і вона пластично деформується при відсутності поверхневих тріщин. Доказом цього є випробування солі у середовищах, які не розчиняють сіль і розчиняють її разом з поверхневими тріщинами, створюючи бездефектну поверхню. Кам'яна сіль у гарячій воді робиться гнучкою, тоді як у гарячому маслі вона залишається крихкою. У киплячому насиченому розчині солі кам'яна сіль залишається крихкою, тоді як у холодній воді тонкі кристали досить пластичні [9].

Після хімічного полірування поверхні ниткоподібних кристалів  $Al_2O_3$  у ортофосфорній кислоті при  $210^\circ C$

спостерігали десятикратне зростання міцності товстих зразків. На тонких зразках значного ефекту полірування не виявлено. Ці експерименти є прямим проявом ефекту Йюффе на ниткоподібних кристалах, суть якого у розчинності небезпечних поверхневих дефектів [1].

Небезпеку дефектів поверхні ниткоподібних кристалів можна зменшити за допомогою поверхневих покриттів. Так, покриття товстих ниткоподібних кристалів Fe шаром нікелю товщиною у 100 атомарних шарів різко підвищує їх міцність [1].

Додатковим підтвердженням домінуючої ролі мікротріщин є той факт, що старанно виготовлені свіжо витягнуті нитки скла мають міцність, яка наближається до теоретичної і сягає 500 кГ/мм (5000 МПа) у порівнянні з 4-6 кГ/мм<sup>2</sup> у звичайному склі [1].

Враховуючи, що міцність “вусів” росте при зменшенні як їх товщини, так і довжини зразків, Г.В. Бережкова говорить про статистичну природу міцності. Аналогічна точка зору розвивається Струшиним [1]. Відповідно до їх точки зору визначальний вплив на міцність ниткоподібних кристалів має поверхня і поверхневі дефекти.

Таким чином, вплив поверхні на міцність кристалів слід розглядати у двох аспектах:

– зміцнюючому, що обумовлено специфічністю її будови і відповідно відмінністю властивостей щодо внутрішніх областей матеріалу;

– ослаблюючому, оскільки поверхня є місцем, де переважно зароджуються тріщини.

Очевидно, що у випадку ниткоподібних кристалів, структура яких характеризується високою ступінню бездефектності кристалічної ґратки, вплив поверхні проявляється як зміцнюючий чинник. Але збільшення поперечного розміру кристала знижує вплив поверхні у загальному вкладі приповерхневих і внутрішніх шарів матеріалу, які мають дуже низьку міцність. Ці висновки одержані раніше [10,11] при дослідженні стійкості двовимірних кристалів. двухмерный

### III. Вплив поверхні на міцність “вусів”

Якщо інтерпретувати висновки, які одержані при дослідженні двовимірних кристалів [10,11], на трьохмірні і врахувати, що площа поперечного січення для трьохмірних кристалів має квадратичну залежність від їх товщини, то теоретична залежність міцності від розміру трьохвимірних кристалів матиме вигляд, приведений на рисунку 1. Ця теоретична залежність відображає графіки експериментальних даних, які отримані при дослідженні міцності металічних ниткоподібних кристалів «вусів» (рис. 2). Відповідно до даних приведених на рис. 2, дуже міцними є «вуса» малого діаметру (менше 5 мкм). При збільшенні діаметра «вусів» їх міцність знижується і при

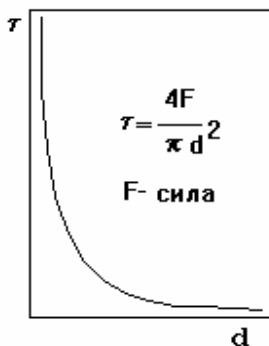


Рис. 1. Теоретична залежність границі текучості кристалів від їх діаметра.

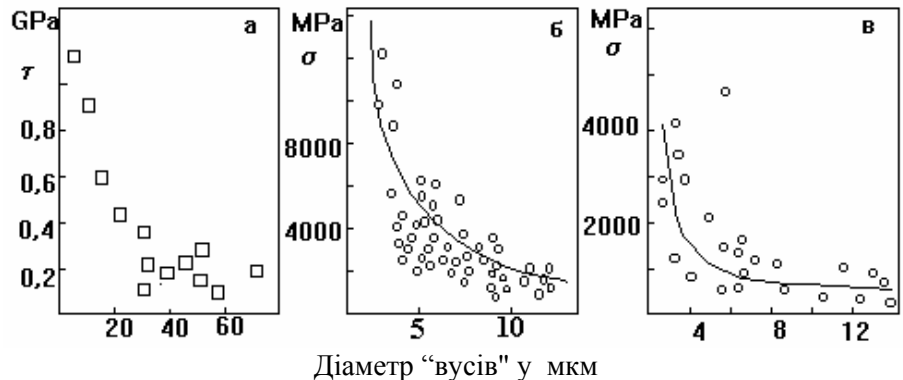


Рис. 2. Напруження зсуву (а) [12] і границя текучості (б, в)[13] у залежності від розміру кристалів: а, б – сталь; в – мідь.

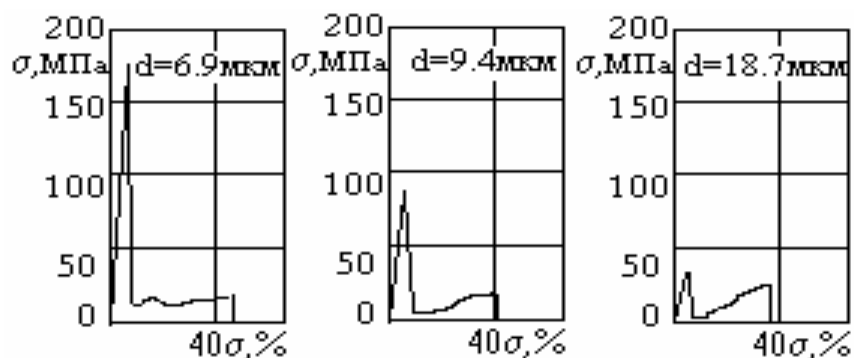


Рис. 3. Діаграми деформації мідних “вусів”.

розмірах більше 50 мкм міцність співрозмірна з міцністю звичайних металів. Можна вважати, що таке пониження міцності монокристалів є наслідком зменшення впливу поверхні при збільшенні внутрішнього об’єму кристала. Пояснимо це детальніше.

Відповідно нашого припущення внутрішні області мають низький опір зсуву атомних площин. Тому опір зсуву атомної площини у бездефектному кристалі визначається тільки опором з боку поверхневого шару.

При зміщенні поверхневих атомів буде виникати сила опору. Опір зсуву внутрішніх атомів дорівнює нулю. Вплив поверхневого шару у такому кристалі умовно можна замінити силою  $F$ . Оскільки товщина поверхневого шару кристала із зміною його поперечних розмірів змінюється мало, то можна вважати силу опору зсуву постійною величиною ( $F = \text{const}$ ). Границя текучості кристалів у цьому випадку залежить від розміру кристала і може мінятися від високих значень для дуже тонких кристалів (“вусів”), до нуля для товстих монокристалів, що витікає з формули:  $\tau(d) = 4F/d^2$ , теоретичний графік якої схожий (рис.1) на графіки експериментальних

залежностей міцності “вусів” від їх розміру (рис. 2).

Для обґрунтування припущення про те, що міцність “вусів”, в основному, обумовлена міцністю їх поверхні, шляхом розрахунку визначили силу, при якій “вуса” різного діаметру починають пластично деформуватись. Силу визначали з діаграм деформації розтягом ниткоподібних кристалів міді (рис. 3 [14]). Напруження межі текучості “вусів”, одержаних для трьох різних їх діаметрів перераховували у силу, при якій починається текучість. Результати занесені у таблицю 1. Одержані дані свідчать, що вуса різної товщини починали текти при досягненні силою приблизно однакових значень. Але оскільки їх поперечне січення різне, то напруження межі текучості є різним (рис. 2,а). Це саме можна сказати про міцність, оскільки вона визначається висотою зуба текучості.

Отже відповідно наведених даних можна вважати, що зниження напружень обумовлено зростанням поперечної площі, яка при збільшенні не підвищує міцність “вусів”. Основну силу опору деформації “вусів” створює їх поверхня.

Таблиця 1

Напруження і сили початку пластичної деформації для трьох різних діаметрів “вусів” міді.

Діаметр “вусів”, мкм	6,9	9,4	18,7
Напруження текучості, МПа	1750	750	250
Сила початку текучості, Н	0,0653	0,0527	0,0686

#### IV. Міцність деформованих ниткоподібних кристалів

Як було показано вище, висока міцність тонких ниткоподібних кристалів обумовлена специфічною будовою поверхні і її значним вкладом у загальну міцність при малих об'ємах внутрішніх областей кристалів. Після досягнення межі пластичності напруження різко падає (рис. 3, крива 1) і починається течіння матеріалу. У процесі пластичної деформації ниткоподібні кристали зміцнюються, але досягнути попередньої міцності вже не можуть через виникнення на поверхні порогів і мікротріщин, які є концентраторами напружень. Але слід очікувати, що у деяких випадках, коли у процесі деформації ниткоподібних кристалів на поверхні не виникатимуть дефекти, деякі кристали можуть досягати високих значень міцності. Нижче наведені експериментальні дані по деформації товстого «вуса», який за рахунок зміцнення досягав високих значень міцності, що перевищували межу течіння тонкого «вуса» (рис. 3, крива 2), при цьому структури мікрокристалів, вирощених по методиці «вусів», і монокристалів не відрізняється, про що свідчать діаграми деформації. Ці результати не вписуються у загальноприйняті погляди про високу міцність матеріалів як наслідок їх досконалої бездефектної будови. [14]. При деформації мідного «вуса» було досягнуте значне зміцнення, яке по величині близьке

до теоретичної міцності. Цей результат важко пояснити з точки зору ідеальної будови кристалічної ґратки, оскільки висока міцність, яка досягає  $100-120 \text{ кГ/мм}^2$  ( $10^9-10^{10} \text{ Па}$ ), у цьому випадку одержана у кристалі після значної пластичної деформації, у результаті якої кристалічна ґратка металу є дефектною.

Про високу міцність, яка обумовлена дефектною структурою, а не ідеальною будовою кристалічної ґратки повідомляють і інші дослідники. [1]. Бережкова і Рожанський в електронному мікроскопі спостерігали полісинтетичні двійники у базисних стрічкоподібних ниткоподібних кристалах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Під дією термічного удару ці стрічки розбивались на дуже тонкі (товщиною  $200-500 \text{ \AA}$ ) двійникові прошарки, утворюючи систему полісинтетичних двійників. При їх механічних дослідженнях виявилось, що вони мають найбільш високу міцність, яка досягає для стрічок січенням  $0,1-1 \text{ мк}^2$  до  $1500 \text{ кГ/мм}^2$  ( $15000 \text{ МПа}$ ). Міцність недеформованих стрічок того ж січення складала  $500-1000 \text{ кГ/мм}^2$  ( $5000-10000 \text{ МПа}$ ).”

Висока міцність властива і для інших ниткоподібних утворень – ниткоподібних кристалів суміші металів (Cu-Fe, Cu-Ni, Fe-Co та ін.), які можуть бути названі так лише умовно, оскільки не є монокристалами і мають складну будову. Їх висока міцність обумовлена присутністю великої кількості дефектів і має характер дисперсійного

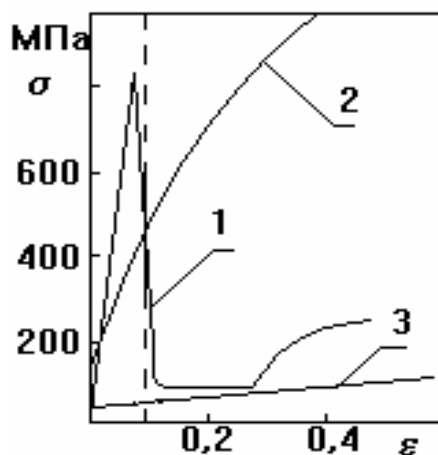


Рис. 4. Діаграма розтягу монокристалів міді [16]: 1- тонкий вус, 2- товстий вус, 3 - масивний монокристал.

зміцнення [1].

Висока міцність характерна також для голчатих скалок (їх називають тріски або вуса розколу), які утворюються при розколі кристалів. При товщині кілька мікронів їх пружні властивості відповідають ниткоподібним кристалам. Ці тріски по механічним властивостям подібні ниткоподібним кристалам, але суттєво відрізняються від них гаммою інших ознак. У трісках вибірково травлення встановлено дуже високу густину дислокацій (до  $10^9 \text{ см}^{-2}$ ). Дислокації розміщені вздовж слідів ковзання. Це є свідченням того, що тріски піддаються пластичній деформації у процесі їх утворення [1].

Вищезгадане є свідченням того, що висока міцність ниткоподібних металічних монокристалів, яка близька до теоретичної, обумовлена у більшій мірі зміцнюючим

впливом поверхні, а також специфічною дефектною структурою, а ніж ідеальною будовою їх кристалічної ґратки.

## V. Висновки

1. Специфічна структура і великий питомий об'єм приповерхневих шарів у порівнянні з загальним об'ємом "вусів" обумовлює значний їх вплив на механічні властивості у порівнянні з монолітним матеріалом.

2. Міцність плівок і покриттів може змінюватись у широкому діапазоні і залежить:

а) від співвідношення об'єму приповерхневих шарів у порівнянні з загальним їх об'ємом;

б) від структури поверхневих і внутрішніх шарів.

- [1] Г.В. Бережкова. *Нитевидные кристаллы*. Наука, М., 157 с. (1969).
- [2] А.М. Беликов. *Пластическая деформация нитевидных кристаллов*. Изд-во ВГУ, Воронеж, 204с. (1991).
- [3] С.М. Андропов, В.А. Гримких. Экспериментальное исследование пластичности нитевидных кристаллов меди // *ФММ.*, **33**(5), сс.1056-1062 (1972).
- [4] В.П. Алехин. *Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов*. Наука, М., 280с. (1988).
- [5] Б.И. Архаров, Ю.Г. Скрипка, Е.С. Мархасин. О значении механизма формирования межато-мных связей в сплавах для их прочностных и пластических свойств // *ФХММ*, **2**, сс.47-50 (1978).
- [6] Р. Кан. *Физическое металоведение*. Мир, М., 283с. (1970).
- [7] В.И. Лихтман, П.А. Ребиндер, Г.В. Карпенко. *Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов*. Изд-во АН СССР, М., 204с. (1954).
- [8] Г.В. Карпенко. *Влияние среды на прочность и долговечность металлов*. Наукова думка, К., 128с. (1976).
- [9] А.Ф. Иоффе. *Физика кристаллов*. Госиздат, Ленинград, 320 с. (1929).
- [10] Л.Ю. Козак. Дослідження стійкості двомірної ґратки // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс.289-287, (2000).
- [11] Л.Ю. Козак. Комп'ютерне моделювання зсуву атомної площини у двомірній ґратці // *ФХММ*, **1**, с. 114-115 (1999).
- [12] Z. Wojarski, Z. Wokulski. Badania wiskerow zelaza w statycznej probie rozciagania // *Arch. hutn.*, **1**, pp. 3-26 (1980).
- [13] М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронин. *Металлофизика высокопрочных сплавов*. Металургия, М., 312 с. (1986).
- [14] С.З. Бокштейн и др. Особенности упрочнения металлических и неметаллических нитевидных монокристалов // *Физика деформационного упрочнения монокристалов*. Наукова думка, Киев, 267 с. (1972).

L. Yu. Kozak

### **Mechanical Properties of Filiform Crystals**

*Ivano-Frankivsk State Technical University of Oil and Gas,  
15, Karpatska Str., 76000, Ivano-Frankivsk, tel.: 03422-42351,  
E-mail: [kozakl@ifdtung.if.ua](mailto:kozakl@ifdtung.if.ua) тел. (03722)44221, E-mail: [oe-dpt@chnu.cv.ua](mailto:oe-dpt@chnu.cv.ua)*

Usually consider that thin fiber crystals (whiskers) have an ideal crystal lattice and they have a very high strength which is near theoretical strength. However, further studies have shown ambiguity of relationship of high strength and ideal structure of whiskers. In the article brought experimental data, being indicative of presence of defects in whiskers, as well as data, being indicative of dependencies of toughness of whiskers from their size. It was shown that whiskers strength were depended their diameter. The high strength is decreasing according raising of diameter of whiskers and that can be result influences of surface. The strength of whiskers can change in the wide range. The strength of whiskers depends from structure of the whisker surface and from structure of the whisker internal, as well as correlation between them.