

Список литературы

1. Кундас С.П. Компьютерное моделирование процессов термической обработки сталей. Мн.: Бестпринт, 2005. 313 с.
2. Кундас С.П., Гүшкелюк И.А., Иванов Д.Г., и др. Математическое моделирование индукционной закалки с применением метода конечных элементов // Материалы Междунар. конф. «Актуальные проблемы теории и практики индукционного нагрева». СПб.: ГЭТУ «ЛЭТИ» 2005. с. 292-299.
3. Saunders N., Li X., Miodownik A., Schille J.-P. Materials Design Approaches and Experiences. (J.-C. Z. al., Ed.) Warrendale: PA:TMS, 2001. p. 85-96
4. Kurek K., Dolega D. Modeling of Induction Hardening. // International Scientific Colloquium "Modeling for Electromagnetic Processing". Hannover, 2003. pp. 125-130
5. Reti T., Fried Z., Felde I. Computer simulation of steel quenching process using a multi-phase transformation model. Computational Materials Science. 2001. 26:1-278.
6. Bhadeshia H. Bainite in steels (2nd Edition). London: IOM Communications Ltd. 2001. 454 p.
7. Saunders N., Miodownik A. CALPHAD - Calculation of Phase Diagrams (Vol. 1). (R. Cahn, Ed.) Oxford: Elsevier Science. 1991. 132 p.
8. Bhadeshia H. Neural Networks in Materials Science. ISIJ International, 39, 1999, pp. 966-979.
9. Лемзиков А.В., Иванов Д.Г., Кундас С.П., Куцьюло В.В. Применение нейросетей для определения характерных точек фазовых превращений в сталях с различным химическим составом // Информатика. Мн.: №1(13), 2007 – С. 89-97.
10. Zienkiewicz O.C., Taylor R.L. The Finite Element Method. Volume 2: Solid Mechanics (5th Edition). Butterworth-Heinemann. 2000. 476 p.

УДК 539.383:548.0

МОДЕЛИ ДВОЙНИКОВАНИЯ И ЗАЛЕЧИВАНИЯ ПОР ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОПТИЧЕСКИХ КЕРАМИК

Акчурин М. Ш., Закалюкин Р. М., Каминский А. А., Харченко Ю. В.

*Институт кристаллографии РАН, Москва,
Akchurin@ns.crys.ras.ru*

В настоящее время высокопрозрачные оптические керамики привлекают особое внимание исследователей. Наиболее качественные из них получают по VSN технологии (Vacuum sintering and nanotechnology) модифицированными методами химического осаждения и последующего вакуумного спекания [1]. Эти керамики практически не отличаются по плотности и прозрачности от соответствующих монокристаллов и заметно превосходят их по механическим характеристикам [2]. Среди наиболее ярких достижений следует отметить создание высокопрозрачных VSN-керамик на основе $Y_3Al_5O_{12}$ и RE_2O_3 ($RE=Y, Sc, Gd, Lu$) с генерирующими стимулированное излучение ионами Ln^{3+} [3]. Дешевая и практически не имеющая размерных ограничений лазерная керамика $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$ может составить определенную конкуренцию самым используемым в квантовой электронике и лазерной инженерии монокристаллам $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$, а лазерная $RE_2O_3 : Ln^{3+}$ – нанокристаллическая керамика вообще вне конкуренции, т.к. крупных монокристаллов RE_2O_3 высокого оптического качества известными ротовыми методами получить не удается.

Несмотря на достигнутый прогресс в использовании, механизмы образования высокопрозрачных керамик остаются до конца не выясненными. В технологии получения

VSN-керамик важную роль играют процессы спекания, в результате которых обеспечиваются уплотнение керамики практически до плотности монокристалла и прозрачность межзеренных границ. Основными механизмами перемещения вещества в этом случае являются пластическая деформация и диффузия. В данной работе, главным образом, рассмотрены процессы пластической деформации. Поскольку дислокационная пластичность исследуемых материалов затруднена [4], то основное внимание уделено процессам двойникования, обеспечивающим залечивание пор и создание естественных кристаллографических границ.

В качестве объектов исследования были выбраны VSN-керамики, полученные на основе кубических оксидов $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3 , Lu_2O_3 . Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии и микротвердости изучены особенности строения, деформации и свойства исследуемых нанокристаллических керамик. Проведенные на Lu_2O_3 -керамике и ранее на $Y_3Al_5O_{12}$ - и Y_2O_3 -керамиках исследования [2] показали, что микротвердость керамических образцов на 15–35%, а вязкость разрушения – в 2,5–4,5 раза выше, чем у монокристаллов.

Изучение тонкой морфологии травленных керамических образцов $Y_3Al_5O_{12}$, Lu_2O_3 и Y_2O_3 и их разломов выявило слоевую структуру всех зерен. [2,5] Толщина слоев примерно одинакова и составляет 100 нм. Изучение межзеренных границ показало, что они также имеют ярко выраженную полосчатую структуру. Тройные стыки зерен имеют примерно одинаковые углы $\sim 120^\circ$, что свидетельствует о сопряжении зерен по плоскостям (111), т.к. кубические структуры могут образовывать кристаллографические границы такой конфигурации, только соединяясь по октаэдру.

Анализ деформационной структуры и тонкой морфологии исследуемых керамик позволяют заключить, что слоевая структура зерен и полосчатость межзеренных границ связана с процессами двойникования по плоскости (111) в направлении [112], которые релаксируют напряжения при росте зерен и осуществляют пластическую деформацию при компактировании исследуемой керамики.

Двойникование кристаллов широко распространенное явление. Сдвойникованные кристаллы часто получаются во время роста, но их также можно сдвойниковать путем механического деформирования [6]. В отличие от пластической деформации скольжением, когда кристаллическая структура деформированной области сохраняет прежнюю ориентацию, при деформации двойникованием кристаллическая структура сдвойникованной области остается неизменной, но кристаллографическая ориентация ее относительно исходного кристалла изменяется. Пластическая деформация двойникованием заметно проявляется при высоких напряжениях, когда дислокационное скольжение затруднено. Двойник – это соединение двух кристаллических индивидов элементами симметрии, которых нет в данной структуре, при этом в одном и том же кристалле могут реализовываться несколько типов двойникования.

Ранее [7] нами была предложена модель возникновения и перемещения двойниковых границ, приводящая к образованию двойниковых прослоек в ГЦК структурах и показана хорошая корреляция с результатами, полученными при деформировании кристаллов сосредоточенной нагрузкой. Она основана на том, что в структурах, построенных на базе плотнейших шаровых упаковок, при сдвиговых деформациях возможно образование и перемещение двойниковых границ. Представим плотноупакованную структуру в виде последовательных слоев шаров А, В, С. В отличие от первых двух слоев А и В, третий слой может быть уложен принципиально в разных положениях: как и положение А так и в положение С. ГЦК структура отвечает последовательности ...АВСАВС..., гексагональная плотноупакованная структура – ...АВАВ... При двойниковании ГЦК по плоскости (111) плотноупакованная кубическая структура переходит в плотноупакованную гексагональную структуру, т.е. плотнейшая упаковка сохраняется. Рассмотрим на примере:

АВСАВСАВСАВСАВС

к к к к к к к к к к к к к к к к к к

I

место сдвига

шаг I

АВСАВСАСАВСАВСА

к к к к к к г г к к к к к к к к

Если сдвинуть один слой (перпендикулярно плоскости чертежа), например В, на расстояние $a/\sqrt{6}$ (где a – параметр элементарной ячейки), то получим нарушение последовательности чередования плотно упакованных слоев (шаг 1). При этом в кубической структуре (к) образуется вставка из гексагональной упаковки (г), которую можно рассматривать, как двойниковую границу. Модель образования однослойного двойника известна давно (см., например, [15]). Но, что же произойдет дальше, если достаточные напряжения будут продолжать действовать? В этом случае величина сдвига будет увеличиваться, причем, справа от первоначального сдвига слой С перейти в слой А не может (энергетически не выгодно), поэтому сдвиг происходит в следующем слое, аналогично и с левой стороны (шаг 2). При образовании сдвиговых деформаций от исходной позиции слева и справа имеем такую картину (шаги 3–4).

шаг 2

САВСАВАСВСАВСАВ

к к к к к г к к г к к к к к к к к к

шаг 3

ВСАВСВАСВАСВАСВС

к к к к к г к к к к г к к к к к к к к

шаг 4

АВСАСВАСВАСАВСА

к к к г к к к к к к г к к к к к к

и т.д.

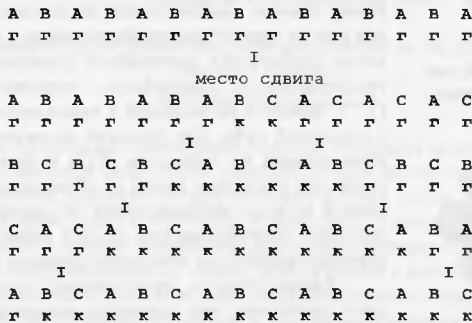
Если данная схема будет сохраняться, то мы имеем двухмерный дефект, который может перемещаться в кристалле перпендикулярно своему расположению, т.е. таким образом может перемещаться двойниковая граница. Реализация предлагаемого механизма (малые перемещения, но через один слой) может обеспечить большие деформации, например, до 20% при индентировании.

Совсем иная картина получается при реализации предложенного механизма двойникования в ГПУ структурах. Нарушение последовательности чередования плотно упакованных слоев в них можно также как и в ГЦК получить сдвигом, например, слоя А в положение С, т.е. в гексагональной структуре образуется вставка из кубической упаковки (смотри схему).

Если достаточные напряжения продолжают действовать, то следующий сдвиг может произойти только через два слоя от первоначального сдвига, т.к. предыдущим двум слоям С и А сдвигаться энергетически не выгодно и далее будет соблюдаться тот же порядок. Но, в отличие от кубических, в гексагональных кристаллах двойникование по предложенному механизму приводит к перестройке ГПУ в ГЦК структуру. Такая перестройка, сопровождающаяся фазовым переходом, требует дополнительных затрат энергии и не может обеспечить тех объемов пластической деформации, которые возможны в кубических кристаллах. По-видимому, именно с этим фактом, в первую очередь, связана сложность получения высокопрозрачных нанокристаллических керамик

из гексагональных кристаллов, а известные в настоящее время керамики лазерного качества изготовлены на основе кубических оксидов.

Схема образования и перемещения двойниковой границы в ГПУ структурах



Теперь остановимся на рассмотрении механизмов, которые обеспечивают предлагаемое образование и перемещение двойниковых границ. Сдвиг плотноупакованных слоев на расстояния равные $a/\sqrt{6}$, где a – параметр решетки, в направлении [112] может осуществляться, согласно [7], по краудинному механизму [8]. Однако следует заметить, что краудинный механизм успешно применялся для описания перемещения материала в условиях высоких напряжений и низких температур [9, 10], а вакуумное спекание исследуемых керамик осуществляется при температурах 1500–1750 °С. Поэтому наиболее вероятное его участие в процессах двойникования до вакуумного спекания на стадии холодного пресования при 100–200 МПа.

Помимо краудинного, в массопереносе возможно также участие механизма восходящей диффузии [11, 12], особенно при высоких температурах. Роль силы f , выделяющей преимущественное направление диффузии атомов (точечных дефектов) в твердом теле, играет величина, пропорциональная градиенту напряжения $f \sim \gamma \Delta \sigma b$, где γ – активационный объем, $\Delta \sigma$ – градиент напряжений, b – межатомное расстояние. Согласно [13], в поле градиента напряжений перемещение материала будет происходить строго вдоль осей симметрии. При изучении антисимметрии пластической деформации монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$ [14] установлено, что при действии сосредоточенной нагрузки материал из-под индентора выносится по направлению [110] и [112]. Одновременно происходит перемещение вакансий по тем же направлениям, но, наоборот, в область сжатия, причем элементы симметрии, по которым двигаются атомы, связаны с элементами симметрии, по которым двигаются вакансии, преобразованием антисимметрии. Это может заметно ускорить процессы залечивания пор.

Теперь рассмотрим возможность применения предлагаемых процессов двойникования кубических кристаллов для залечивания пор при заключительной стадии получения лазерной керамики – вакуумном спекании. Обычно пытаются получать частицы сферической формы для более плотной первоначальной упаковки. Представим спекаемые частицы в виде кубов, вписанных в сферы (рис. 1). Допустим, они соприкасаются вершинами, т.е. получаются наибольшие по размеру поры. Площадь соприкосновения даже микронных частиц друг с другом в начальный момент составляет доли квадратного микрометра.



Рис. 1. Модель плотной упаковки сферических частиц.

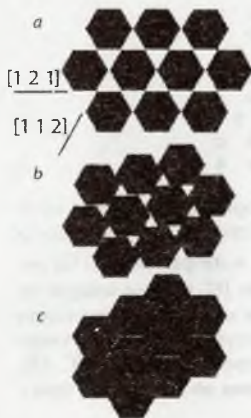


Рис. 2. Двухмерная модель залечивания пор при пластической деформации двойникованием по системе (111) [112]:
 а) исходное состояние;
 б) промежуточное состояние компакта;
 в) образование беспористого монолита.

Для начала пластической деформации (достижения предела текучести) даже малопластичных кристаллов $Y_3Al_5O_{12}$, достаточно нагрузки в несколько десятков миллиграмм. Она легко достигается как за счет сил поверхностного натяжения, так и под собственным весом керамики. Неметаллические кристаллы кубической сингонии обычно двойнируются по плоскостям (111), так как они не теряют при двойниковании в плотности упаковки (кубическая плотнейшая упаковка переходит в гексагональную плотнейшую упаковку). Плоскость (111) является касательной в точке пересечения сферы с вершиной куба. Для большей наглядности спроектируем кубики на плоскость (111) и получим соприкасающиеся гексагоны (рис.2 а). При реализации предлагаемой модели двойникования по системе (111) [112] получаем залечивание пор за счет переноса материала, сопровождающегося поворотом решетки (рис.2 б, в).

Таким образом, приведенные результаты позволяют заключить, что основным механизмом пластической деформации при образовании VSN-керамик являются процессы двойникования. Предложенная модель образования и перемещения двойниковых границ, приводит к залечиванию пор при получении монолитных образцов.

Список литературы

1. Yanagitani T., Yagi H. Japanese Patents 10-101333 (1998) and 10-101411 (1998).
2. Каминский А.А., Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Такайчи А., Ширакава А., Яги Х., Янагитани Т., Уеда К. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 935-939.
3. Lu J., Ueda K., Yagi H., et al. // Y. Alloys Comp. 2002. V. 341. № 1. P. 220; Kaminskii A.A. // Phys. Stat. Solidi (a): 2003. V. 200. № 2. P. 215;
4. Akchurin M.Sh., Regel V.R. // Chem. Rev., 1998, V. 23, P. 59-89
5. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Каминский А.А. // Поверхность. 2006. № 9. С.78-82
6. М.В. Классен-Неклюдова // Механическое двойникование кристаллов. 1960, Москва, Изд-во АН СССР, с. 261.
7. Акчурин М.Ш., Закалюкин Р.М. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 6. С. 1059-1062.
8. Контрова Т.А., Френкель Я.И. // ЖЭТФ, 1938, в. 1, с. 89-95.
9. Иденбом В.Л. // Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 12, в. 11, с. 526-528.
10. Veleznitskay M.A., Rozhansky V.N., Comolova L.F., Saparin G.V., Schreiber J., Brumer D. // Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 32, № 1, p. 123-132.
11. Gorsky W.S. // Phys. Z. Sov. 1935, v. 8, p. 443-456.
12. Конобьевский С.Т. // ЖЭТФ, 1943, в. 6, с. 201-214.
13. Акчурин М.Ш., Галиулин Р.В. // Кристаллография, 1998. Т. 43. № 3. С.493-495
14. Галиулин Р.В., Сигарев С.Е. // Докл. АН СССР, 1987, т.293, №1, с.99-102.