

УДК 54.03;548.4

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА АНИЗОТРОПИЮ МИКРОТВЕРДОСТИ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

© О. М. Кугаенко¹, Е. С. Торшина¹, В. С. Петраков¹, О. А. Бузанов², С. А. Сахаров²*Статья поступила 1 июля 2014 г.*

Исследована микротвердость монокристаллов семейства лантан-галлиевого силиката тригонального класса симметрии 32 пространственной группы P_{321} по методу Кнуппа. Обнаружена анизотропия микротвердости II рода (микротвердость различных кристаллографических плоскостей кристалла) на кристаллографических плоскостях (11 $\bar{2}$ 0), (01 $\bar{1}$ 0), (0001). Изучено влияние высокотемпературного отжига на восстановление отпечатка после индентирования по методу Кнуппа. Установлено влияние атмосферы отжига на анизотропию микротвердости II рода на основных кристаллографических плоскостях (11 $\bar{2}$ 0), (01 $\bar{1}$ 0), (0001) монокристаллов семейства лангасита.

Ключевые слова: микротвердость; анизотропия микротвердости; метод Кнуппа; массоперенос; монокристаллы семейства лангасита; отжиг в вакууме и на воздухе; атомно-силовой микроскоп (АСМ).

Кристаллы семейства лантан-галлиевого силиката (лангасит) представляют собой группу кристаллов, изоструктурных кальций-галлиевому германату ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_{14}$), и относятся к тригональному классу симметрии 32 пространственной группы P_{321} . Такие структуры удобно рассматривать состоящими из координационных полиэдров. В данном структурном типе вдоль кристаллографической оси Z попеременно располагаются слои, состоящие из позиций тетраэдрических и октаэдрических с додекаэдрическими [1]. Кристаллы в процессе роста формируются слоями, расположенными перпендикулярно кристаллографическому направлению [0001] [2].

Кристаллы семейства лангасита и кварца обладают различными параметрами решетки в направлениях Z и X [3], что является характерным для кристал-

лов тригональной сингонии с сильной анизотропией свойств. Соотношение осей c/a в элементарной ячейке кристаллов лангасита достигает 0,6.

Монокристаллы семейства лангасита — это сильные пьезоэлектрики с низкой скоростью сдвиговых объемных и поверхностных волн и редкой для кристаллов высокой акустической добротностью. Этим кристаллам присуще уникальное сочетание ряда физических свойств, важнейшими из которых для практического использования являются:

отсутствие фазовых переходов вплоть до температуры плавления 1450 °С;

высокий коэффициент электромеханической связи, в 2 – 4 раза превышающий КЭМС α -кварца.

Физические свойства лангасита (ЛГС), лангатата (ЛГТ), катангасита (КТГС) и кварца представлены в табл. 1.

¹ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: crystalxxi@isis.ru² ОАО «Фомос-Материалс», Москва, Россия.**Таблица 1.** Общие физические свойства лангасита, лангатата, катангасита и кварца

Физическая величина	Лангасит ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)	Лангатат ($\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$)	Катангасит ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$)	Кварц (SiO_2)
Температура плавления, °С	1470	1470	1320	1728
Температура фазового перехода, °С	—	—	—	570
Твердость по Моосу	6,6	6,6 – 7	6,6 – 7	7
КТР, 10^{-6} K^{-1}				
$\alpha_{11} (\parallel a, x)$	5,63	6,13 [4]	6,67 [4]	
$\alpha_{33} (\parallel c, z)$	4,08	4,45 [4]	3,3 [4]	
Термические свойства при 27 °С:				
удельная теплоемкость C_p , Дж/(г · К)	0,45	0,40	0,57	
температура Дебая Θ_D , К	740	740 [5]	1000 [4]	
Температурная проводимость, Вт/(м · К)				
K_X	1,3	1,2	1,5	
K_Z	1,9	1,7	2,4	
Коэффициент электромеханической связи	15,8	30		7

Монокристаллы семейства лангасита относятся к твердым хрупким материалам с температурой упруго-пластического перехода выше $0,9T_{пл}$ [6]. Под воздействием термоудара и циклических нагружений при комнатной температуре при нагрузках ниже предела текучести в хрупких монокристаллах ЛГТ обнаружено существенное изменение микроструктуры, указывающее на протекание процессов пластической деформации, — возрастание плотности дислокаций на 3–4 порядка по сравнению с исходной, двойникование и образование мезоструктуры. Разрушение кристаллов происходит в основном путем растрескивания по плоскостям Y и X [7].

В настоящее время основная область применения кристаллов — изготовление чувствительных элементов пьезоэлектрических датчиков температуры (до 150 °С на основе кварца и до 600 °С на основе ЛГС), а также датчиков давления, ускорения, вибрации (на основе кристаллов ЛГТ), работоспособных до температуры 600 °С. Разрабатываются датчики температуры до 1000 °С. При установке их в двигатели внутреннего сгорания пьезоэлектрические элементы датчиков работают в экстремальных условиях переменных нагрузок как механических, так и термических. В связи с расширением применений кристаллов в условиях термомеханических нагрузок для оценки их работоспособности необходимо изучение механических характеристик в широком интервале температур.

Целью работы является изучение анизотропии механических свойств монокристаллов группы лангасита. Для оценки механических свойств по объему и в плоскостях срезов кристаллов исследуется влияние высокотемпературного отжига на анизотропию микротвердости кристаллов семейства лангасита.

Материалами для испытаний служили монокристаллы группы лантан-галлиевого силиката, выращенные на ОАО «Фомос-Материалс» по методу Чохральского. Из монокристаллов были вырезаны образцы в виде пластин ЛГС и КТГС с плоскостью $(01\bar{1}0)$ и кубики ЛГТ размером $10 \times 10 \times 10$ мм с различной кристаллографической ориентацией. Поверхности срезов обрабатывали механически до состояния оптической полировки. Шероховатость Ra поверхности образцов не превышает 0,006 мкм, плоскостность поверхности — 0,255–0,650 мкм на длине образца. Кристаллографические направления в исследуемой плоскости определяли методом дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра D8 Discover, оснащенного сцинтилляционным детектором Bruker. Плотность дислокаций в исходных кристаллах, выявленная избирательным химическим травлением, не превышала 10^4 см^{-2} .

Измерения микротвердости кристаллов семейства лантан-галлиевого силиката проводили на полуавтоматическом микротвердомере Tukon 2100В при вдавливании алмазного индентора по методу Кнуппа.

Прибор позволяет варьировать в широком диапазоне величину прилагаемой нагрузки, время ее приложения и время выдержки под нагрузкой (автоматическое нагружение и разгрузка) с использованием оснащенного приводом устройства с обратной связью. На нем можно исследовать такие хрупкие материалы, как кристаллы семейства ЛГС. Индентор Кнуппа представляет собой алмазную пирамиду с углами у вершины 130° и 172°30' с ромбическим основанием и отношением длин диагоналей отпечатка 1:7. Индентирование по методу Кнуппа включает измерение одной длинной диагонали отпечатка и последующий пересчет в значение микротвердости. Измерения проводили при нагрузке на индентор Кнуппа 0,05 кгс, длинная диагональ на поверхности материала составила ~30 мкм.

На поверхности образца получали легко измеряемые не разрушенные ромбические отпечатки, а измерение большой диагонали отпечатка повышала точность измерения при малых нагрузках. Все приведенные в статье данные по микротвердости являются результатом статистической обработки измерений, каждое значение — результат обработки измерений 17–25 отпечатков. Микротвердость рассчитывали только по отпечаткам без нарушений и без трещин. Отпечатки с трещинами в расчет не принимали.

Показано, что при относительной вероятности Стьюдента 0,95 случайная погрешность измерений микротвердости кристаллов семейства лангасита не превышает 1,5 %.

Результаты измерения микротвердости существенно зависят от кристаллографической ориентации и качества обработки исследуемой поверхности, от условий проведения измерения, выбора нагрузки на индентор, длительности нагружения и выдержки под нагрузкой, правильного размещения отпечатков на исследуемом образце.

На разных поверхностях анизотропного монокристалла в связи с различной ретикулярной плотностью размеры отпечатков, нанесенных при одинаковой нагрузке, оказываются различными, зависящими от ориентации индентора относительно кристаллографических направлений в кристалле.

Для оценки анизотропии II рода используется коэффициент анизотропии микротвердости [8]

$$P_k = \frac{H_{\max}}{H_{\min}} = \left(\frac{d_{\min}}{d_{\max}} \right)^2,$$

где $H_{\max}$, $H_{\min}$ — микротвердость, кгс/мм²; $d_{\max}$, $d_{\min}$ — диагонали отпечатков индентора, измеренные на разных плоскостях образца, мм.

Для обеспечения независимости измеряемых параметров от типа обработки, разной точности ориентации граней, места вырезки образцов по сечению и по длине монокристаллической були микротвердость измеряли на образцах в виде кубиков монокристаллов

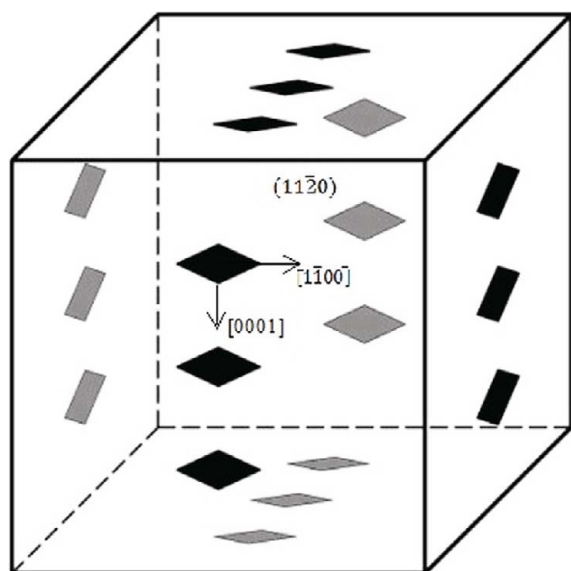


Рис. 1. Схема ориентации индентора при измерении микротвердости на разных гранях

ЛГТ, отожженных на воздухе и в вакууме при температуре 1000 °С. Ориентацию граней контролировали рентгеновским способом.

Сравнение значений микротвердости на различных гранях возможно только при четкой кристаллографической ориентации оси индентора на изучаемой плоскости. На рис. 1 представлена схема ориентации индентора Кнуппа при измерении микротвердости на разных гранях кристалла. Отпечатки наносили на поверхность с направлением длинной диагонали индентора перпендикулярно исследуемому кристаллографическому направлению. Такой выбор геометрии воздействия определяет массоперенос материала при образовании отпечатка индентора в направлении, перпендикулярном положению длинной диагонали индентора.

Значения микротвердости при индентировании по методу Кнуппа кубиков кристаллов ЛГТ до и после отжига при температуре 1000 °С на воздухе и в вакууме представлены в табл. 2.

Высокотемпературный отжиг приводит к снижению микротвердости кристаллов, что, очевидно, свя-

зано с релаксацией послеростовых напряжений и уменьшением плотности дефектов.

В кристаллах ЛГТ, отожженных на воздухе и в вакууме при 1000 °С, наблюдается анизотропия микротвердости II рода на основных кристаллографических плоскостях (1120), (0110), (0001), связанная с различной ретикулярной плотностью граней и с величиной сил связей в них. Кристаллографические плоскости (0001) являются плотноупакованными плоскостями в кристалле ЛГТ. В наиболее плотноупакованной плоскости, где межатомные расстояния меньше, достаточно легко происходит перестройка структуры и скольжение дислокаций, тогда как на плоскостях (1120), (0110) в направлениях [1120] и [1010] незначительные повышения напряжений выше 0,05 кгс приводят к образованию трещин вокруг отпечатка индентора.

В работах [9 – 10] показано, что высокотемпературный отжиг кристаллов изменяет состояние точечных дефектов — ассоциатов из кислородных вакансий и электронов.

После вакуумного отжига повышается плотность кислородных вакансий, уменьшается валентность галлия до единицы, образуются кластеры легколетучего Ga₂O, происходит испарение Ga₂O с поверхности пластины [11]. Очевидно, распад основной фазы ЛГТ связан с тем, что скорость (коэффициент) диффузии атомов галлия в решетке кристаллов лангасита по аналогии с кварцем [12] намного превышает скорость диффузии других компонентов соединения кристаллов лангасита. Это приводит к потере галлия с образованием летучей двуокиси галлия и появлением в слое обедненных галлием окислов основных компонентов. Высокотемпературный отжиг в вакууме приводит к увеличению микротвердости и уменьшению ее анизотропии на разных плоскостях, что, очевидно, связано с наличием в приповерхностном слое кристалла после вакуумного отжига продуктов распада основной фазы.

Высокотемпературный отжиг на воздухе способствует локализации электронов на кислородной вакансии, $(V_0^{\bullet\bullet}, 2e)^{\times} > V_0^{\bullet\bullet}$. Кроме того, благодаря высокому парциальному давлению кислорода и подавлению процесса образования летучей окиси галлия, он сохраняет фазовый состав кристалла и изначальное состояние поверхности образцов. После отжига на воздухе наблюдается уменьшение микротвердости, что связано с более легким массопереносом вещества при индентировании кристаллической поверхности материала без дефектов, что подтверждается в работе [13] высокотемпературными рентгеновскими исследованиями фазового состава кристаллов семейства лангасита в области температур от комнатной до 1200 °С.

Изучение процессов массопереноса при восстановлении отпечатков индентора Кнуппа на кристаллах семейства лангасита проведено на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Integra компании NT-MDT (рис. 2). АСМ позволяет изучать рельеф и свойства поверх-

Таблица 2. Микротвердость при нагрузке 0,05 кгс монокристаллов ЛГТ после отжига

Плоскость измерения	Микротвердость монокристаллов ЛГТ, кгс/мм ²		
	до отжига	отожжен на воздухе	отожжен в вакууме
(1120)	760 ± 5	745 ± 5	770 ± 5
(1120)	760 ± 5	745 ± 5	775 ± 5
(0110)	800 ± 5	705 ± 5	765 ± 5
(0110)	790 ± 5	700 ± 5	745 ± 5
(0001)	840 ± 5	745 ± 5	775 ± 5
(0001)	830 ± 5	750 ± 5	770 ± 5

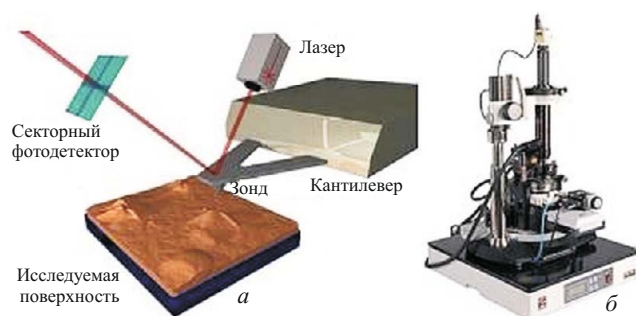


Рис. 2. Принципиальная схема (а) и общий вид (б) атомно-силового микроскопа НТ-МДТ

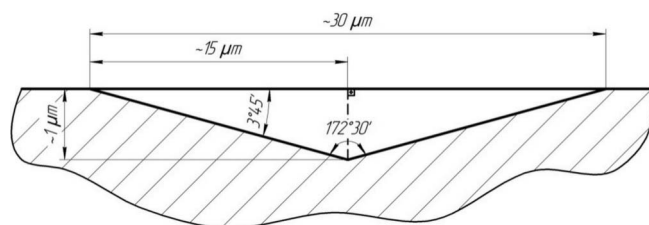


Рис. 3. Схема продольного сечения отпечатка индентора Кнуппа при нагрузке 0,05 кгс

ности методом зондовой микроскопии, достигая при этом атомно-молекулярного разрешения.

На исследуемую поверхность (0110) монокристаллов ЛГС и КТГС при комнатной температуре при нагрузке $P = 0,05$ кгс наносят отпечатки индентором Кнуппа с различной ориентацией длинной оси индентора. До снятия нагрузки расчетная глубина погружения индентора равна 1 мкм, длинная диагональ отпечатка — 30 мкм (рис. 3).

После снятия нагрузки глубина восстановленного отпечатка индентора уменьшается до 0,7 мкм, а профиль отпечатка указывает на вынос материала с образованием «отвалов» над поверхностью образца на высоту до 0,15 мкм. На рис. 4 показаны профили продольного (по длинной диагонали) и поперечного сечений восстановленных отпечатков разной ориентации: в направлении [1120] и [0001] на монокристаллах ЛГС и КТГС. Уменьшение глубины отпечатка примерно в 1,5 – 2 раза при комнатной температуре указывает на восстановление его в результате массопереноса путем миграции атомов и релаксации высоких локальных механических напряжений, прежде всего упругих. Общей чертой реализации ускоренной миграции атомов вокруг отпечатка индентора является упругая и пластическая деформация материала.

В направлении [0001] площадь выноса материала равна 23,9 мкм²; объем выноса материала в отвалах — 4,9 мкм³ при объеме отпечатка Кнуппа 12,9 мкм³ (рис. 5, а).

Площадь выноса материала над поверхностью на монокристалле ЛГС с поверхностью (0110) в направлении [1120] равна 31,6 мкм²; объем выноса материала

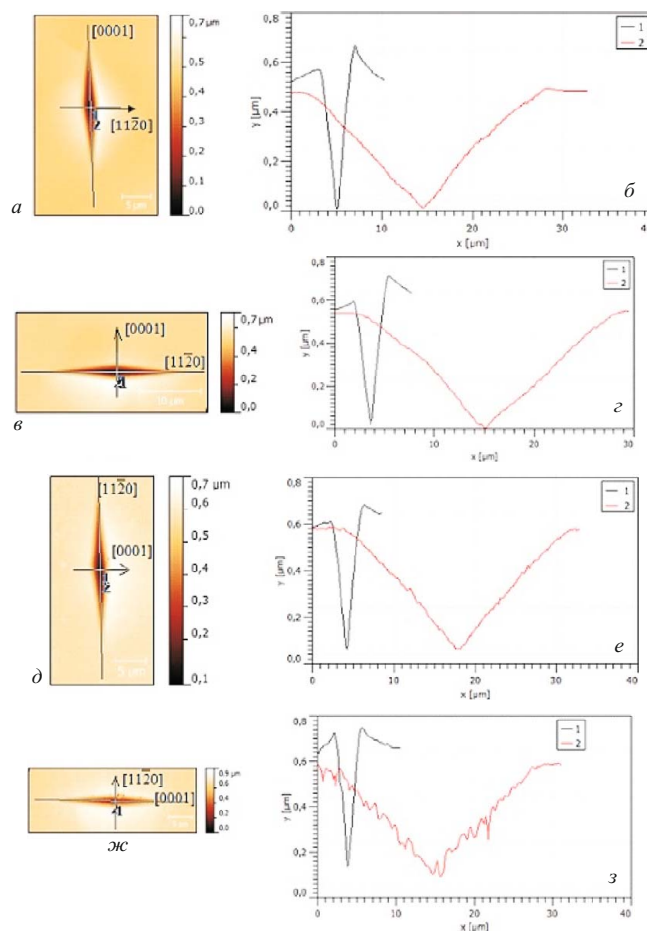


Рис. 4. Профили восстановленных при комнатной температуре отпечатков индентора Кнуппа на поверхности (0110) кристаллов ЛГС (а, в, д, ж) и КТГС (б–з), $P = 0,05$ кгс: а, в, д, ж — изображение АСМ; б, г, е, з — профили отпечатков после снятия нагрузки — в поперечном сечении по короткой диагонали (1) и в продольном сечении по длинной диагонали (2)

ла — 2,7 мкм³; объем отпечатка Кнуппа — 13,5 мкм³ (рис. 5, б).

Разные объемы выноса материала на одной поверхности кристалла ЛГС свидетельствуют о полярной анизотропии поверхности кристалла. Объем вынесенного материала больше в направлении [0001] за счет большего сопротивления материала в данном направлении при индентировании.

Площадь выноса материала в отвалы над поверхностью на монокристалле КТГС на поверхности (0110) в направлении [0001] равна 23,6 мкм²; в направлении [1120] — 49,6 мкм², что указывает на значительную деформацию материала вокруг отпечатка и объясняет полярную зависимость анизотропии микротвердости. В кристаллах семейства лангасита, характеризующихся слоистой структурой, в направлении [0001] затруднен массоперенос через слои плотнейшей упаковки по сравнению с направлением [1120] вдоль слоя. Объем выноса материала в направлении [0001] равен 5,4 мкм³, в направлении [1120] — 1,7 мкм³; объем отпечатка индентора в направлении [0001] — 16,5 мкм³ (рис. 5, в); в направлении

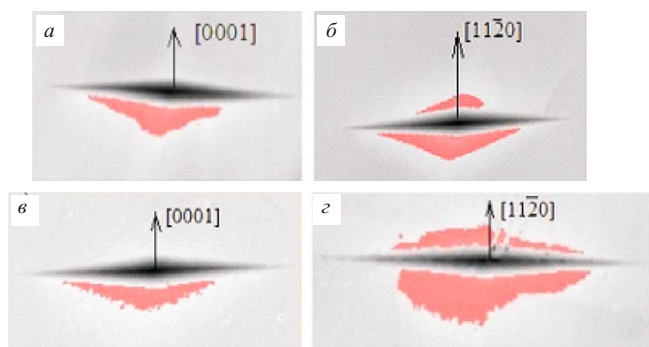


Рис. 5. Вынос материала на поверхности $(01\bar{1}0)$ монокристаллов ЛГС (а, б) и КТГС (в, г): а, в — в направлении $[0001]$; б, г — в направлении $[11\bar{2}0]$

$[11\bar{2}0]$ — $18,3 \text{ мкм}^3$ (рис. 5, г). На монокристалле КТГС также видна анизотропия выноса материала.

В монокристаллах ЛГС и КТГС при комнатной температуре массоперенос вещества при индентировании происходит за счет участия точечных дефектов как носителей пластической деформации кристаллов при действии сосредоточенной нагрузки. Перенос, возможно, может осуществляться и в других конфигурациях межузельных атомов. Как правило, межузельный перенос масс не заметен на фоне вакансионного при $T = 25^\circ\text{C}$, поскольку концентрация межузельных атомов благодаря высокой энергии их образования незначительна по сравнению с концентрацией вакансий.

Обнаружена анизотропия площади и объема выноса в отвалы (выдавленного из-под индентора материала) на плоскости $(01\bar{1}0)$ в направлениях $[0001]$ и $[11\bar{2}0]$ как в монокристалле КТГС, так и ЛГС, что указывает на полярную анизотропию пластической деформации и движение межузельных атомов при деформации. Также можно предположить, что движение межузельных ионов от места внедрения индентора происходило в краудиионной конфигурации. Важнейшим признаком движения краудиионов является кристаллографическая направленность выноса межузельных точечных дефектов из-под индентора. Они могут перемещаться в строго определенных кристаллографических направлениях — расположения цепочек одноименных ионов в кристаллах.

Высокотемпературный отжиг на воздухе при 600°C монокристалла ЛГС приводит к дальнейшему восстановлению отпечатка индентора и уменьшению глубины отпечатка (рис. 6, а). Профиль отпечатка по глубине неоднороден и несимметричен, что связано с неоднородным восстановлением отпечатка в процессе отжига и указывает на релаксацию высоких локальных механических напряжений, деформации и дефектам структуры кристалла. Объем выноса материала равен $4,4 \text{ мкм}^3$ при объеме отпечатка $19,2 \text{ мкм}^3$. Высокотемпературный отжиг на воздухе усиливает влияние дефектов структуры на изменение подвижности атомов в кристалле ЛГС.

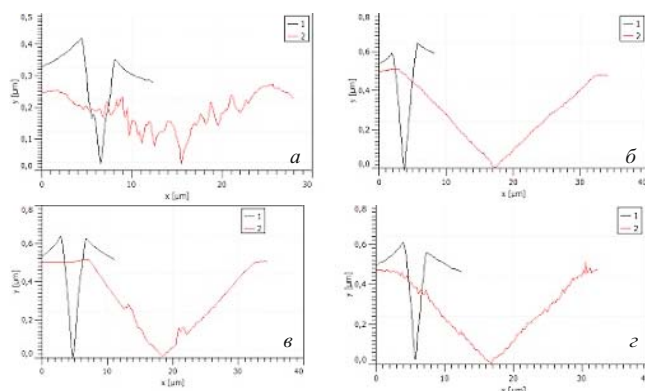


Рис. 6. Профиль отпечатка индентора Кнуппа в поперечном (1) и продольном (2) сечениях на кристаллах ЛГС (а, б) и КТГС (в, г) с поверхностью $(01\bar{1}0)$ после высокотемпературного отжига на воздухе (а, в — при 600°C ; б, г — при 800°C)

Глубина отпечатка после высокотемпературного отжига на воздухе при 800°C монокристалла ЛГС составила $0,5 \text{ мкм}$ (рис. 6, б). Площадь выноса материала — $2,4 \text{ мкм}^2$ при объеме отпечатка $18,3 \text{ мкм}^3$. Профиль отпечатка достаточно ровный, что связано с его однородным восстановлением при более высокой температуре.

В монокристаллах КТГС восстановление отпечатка с увеличением температуры происходит более интенсивно. Высокотемпературный отжиг на воздухе при 600°C также неоднородно восстанавливает отпечаток индентора. Глубина отпечатка равна $0,5 - 0,6 \text{ мкм}$ (рис. 6, в). Площадь выноса материала — $28,3 \text{ мкм}^2$ при объеме отпечатка $16,9 \text{ мкм}^3$.

В монокристаллах КТГС глубина отпечатка после высокотемпературного отжига на воздухе при 800°C не изменилась (рис. 6, г). Объем вынесенного материала над поверхностью после отжига уменьшился в два раза.

Зависимость объема выноса материала над поверхностью монокристаллов КТГС и ЛГС с поверхностью $(01\bar{1}0)$ от температуры отжига представлена на рис. 7. Подобие кривых указывает на одинаковые процессы релаксации возмущений вокруг отпечатка индентора при разной микротвердости кристаллов ЛГС и КТГС.

Массоперенос при индентировании существенно зависит от одновременного действия нескольких процессов различной физической природы, включающих изменение структурного состояния кристалла, образование различных дефектов кристаллической решетки, возникновение напряжений и другие эффекты. В кристаллах ЛГС и КТГС после высокотемпературного отжига при 800°C в два раза уменьшается объем выноса материала над поверхностью, что связано с протеканием диффузионных процессов миграции точечных дефектов, приводящих к залечиванию отпечатка.

Микротвердость HK монокристаллов ЛГС на поверхности $(01\bar{1}0)$ равна $(790 \pm 5) \text{ кгс/мм}^2$; HK монокристаллов КТГС — $(760 \pm 5) \text{ кгс/мм}^2$; диагональ от-

печатка для монокристаллов КТГС и ЛГС — 30 мкм. Результаты влияния высокотемпературного отжига на восстановление отпечатка индентора Кнуппа на плоскости (01 $\bar{1}$ 0) и релаксацию возмущений в области отпечатка индентора представлены в табл. 3.

Нестационарная деформация, локализуемая вблизи отпечатка, является необходимым условием для проявления обобщенной термодинамической движущей силы, обеспечивающей ускоренный массоперенос при отжиге кристаллов. Аномальный массоперенос происходит одновременно с диффузией и, как правило, с процессами недиффузионной природы типа «механической диффузии», вызванной внедрением в кристалл индентора, либо направленного движения потоков атомов, обусловленного, например, движением дислокаций. Однако их вклад в общий поток является различным.

Диффузионный поток дефектов при нагружении вызывает массоперенос вакансий в область более высоких напряжений, а межузельных атомов — навстречу, в область низких напряжений. Диффузионная подвижность точечных дефектов пропорциональна коэффициенту диффузии D , а скорость дрейфа дефекта является скоростью термоактивационного процесса. Трехмерная диффузия в среде с градиентом концентрации c [$c(x, y, z; t)$] описывается как $\mathbf{J} = -D \text{grad } c$, где $\mathbf{J}$ — вектор плотности диффузионного потока; $\text{grad } c$ — градиент поля концентрации. С повышением температуры T (при постоянном объеме) D возрастает пропорционально $T^{1/2}$, так как $u \sim \sqrt{T}$.

Отпечаток индентора Кнуппа представляет собой пирамиду с основанием в виде ромба, глубина которого при исследовании микротвердости кристаллов семейства лангасита составляет примерно 1 мкм при приложении нагрузки 0,05 кгс. Образование отпечатка сопровождается отвалом материала над поверхностью с высотой до 100 нм и объемом 4 – 5 мкм³. Исследования процесса массопереноса при индентировании по профилю отпечатка индентора на атомно-силовом микроскопе показали, что уже при комнатной температуре при снятии нагрузки происходит восстано-

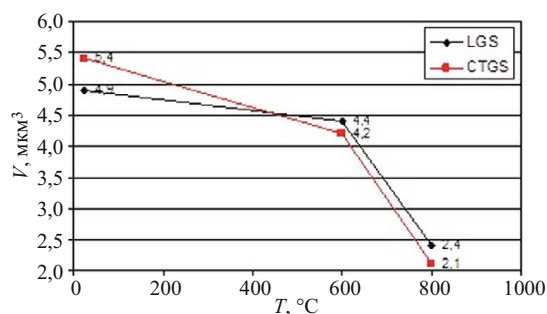


Рис. 7. Температурная зависимость объема выноса материала над поверхностью для монокристаллов ЛГС и КТГС с поверхностью (01 $\bar{1}$ 0)

вление отпечатка с уменьшением его глубины до 50 %. С повышением температуры нагрева образцов с отпечатками индентора происходит дальнейшее восстановление формы и глубины отпечатка. Отжиги при температурах до 600 °C приводят к ступенчатому восстановлению глубины отпечатка, что указывает на неоднородную релаксацию высоких локальных механических напряжений, соответственно, деформации и дефектам структуры кристалла. Повышение температуры отжига до 800 °C позволяет получать более однородное восстановление исходного отпечатка при его зарастании до 60 % по глубине, связанное с высокотемпературными диффузионными процессами восстановления нарушенной индентированием структуры кристалла в соответствии с анизотропией массопереноса в кристалле. При высокотемпературном отжиге также уменьшается в два раза объем отвалов — выноса материала над поверхностью образца. Восстановление формы и глубины отпечатка, а также уменьшение объема выноса материала происходит за счет возникшего градиента концентрации точечных дефектов: вакансий галлия и кислорода на поверхности кристалла и движения межузельных атомов в глубь кристалла. Градиент напряжений в цепочках перемещаемых дефектов дает весомый вклад в энергию активации процесса массопереноса и способствует ускоренному перемещению ансамблей точечных дефектов.

Таблица 3. Результаты влияния высокотемпературного отжига на восстановление отпечатка индентора Кнуппа на плоскости (01 $\bar{1}$ 0)

Определяемые характеристики	Направления	Температура, °C					
		ЛГС			КТГС		
		25	600	800	25	600	800
Объем отпечатка, мкм ³	[11 $\bar{2}$ 0]	13,5	19,2	18,3	18,3	16,6	15,9
	[0001]	12,9			16,5		
Объем выноса материала, мкм ³	[11 $\bar{2}$ 0]	2,7	4,4	2,4	1,7	4,2	2,1
	[0001]	4,9			5,4		
Площадь выноса материала, мкм ²	[11 $\bar{2}$ 0]	31,6	30,1	20,3	49,6	28,4	10,6
	[0001]	23,9			36,5		
Глубина профиля, мкм	[11 $\bar{2}$ 0]	0,5 – 0,6	0,4 – 0,5	0,4 – 0,5	0,5 – 0,7	0,5 – 0,6	0,5 – 0,6
	[0001]	0,5 – 0,7			0,5 – 0,6		
Максимальная высота «отвала» над поверхностью, мкм	[11 $\bar{2}$ 0]	0,12	0,14	0,15	0,18	0,14	0,15
	[0001]	0,16			0,12		

Результаты исследований согласуются с наблюдаемым массопереносом при индентировании хрупких и многокомпонентных кристаллов в работах М. Ш. Акчурина, В. Л. Инденбома и др. [14, 15].

Таким образом, обнаружено влияние атмосферы высокотемпературного отжига на микротвердость кристаллов ЛГТ и на уменьшение анизотропии микротвердости, что связано с преобразованием дефектов в приповерхностном слое образца. Микротвердость кристаллов после отжига на воздухе ниже, чем на аналогичных плоскостях кристаллов после отжига в вакууме.

Установлена ретикулярная анизотропия микротвердости (II рода) хрупких многокомпонентных монокристаллов семейства лангасита на базисной и призматических плоскостях монокристаллов ЛГТ, достигающая 20 %.

Исследования на атомно-силовом микроскопе процесса восстановления отпечатка после снятия нагрузки индентора показали, что при комнатной температуре происходит восстановление отпечатка путем упругой деформации с уменьшением его глубины до 50 %. С повышением температуры объем «отвала» вокруг отпечатка уменьшается в два раза и связан с движением точечных дефектов.

Процессы релаксации возмущений вокруг отпечатка индентора имеют одинаковую природу для хрупких кристаллов семейства лангасита при разной исходной микротвердости кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринев Б. В., Дубовик М. Ф., Толмачев А. В. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. — Харьков: Институт монокристаллов, 2002. — 251 с.
2. Mill B. V., Pisarevsky Yu. V. Langasite-type materials: from discovery to present state / Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. 2000. P. 133 – 144.
3. Милль Б. В., Буташиин А. В., Ходжабагян Г. Г. и др. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Доклады Академии Наук СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385 – 1389.
4. Кугаенко О. М., Уварова С. С., Бузанов О. А. и др. Основные теплофизические параметры монокристаллов лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), лангатата ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) и катангасита ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) в интервале температур от комнатной до 1000 °C / Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. С. 1406 – 1411.
5. Андреев И. А. Монокристаллы семейства лангасита — необычное сочетание свойств для применения в акустоэлектронике / Журнал технической физики. 2006. Т. 76. № 76. С. 80 – 86.
6. Аронова А. М., Бережкова Г. В., Буташиин А. В. и др. Прочность и пластичность монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Кристаллография. 1990. С. 93.
7. Кугаенко О. М., Уварова С. С., Бузанов О. А. и др. Пластическая деформация пьезоэлектрических кристаллов лантан-галлиевого танталата при циклических механических воздействиях / Деформация и разрушение материалов. 2012. № 2. С. 16 – 21.
8. Колесников Ю. В., Морозов Е. М. Механика контактного разрушения. — М.: Наука, 1989. — 224 с.

9. Sakharov S., Pisarevsky Y., Medvedev A. Surface and volume defects in langasite crystals / Proc. IEEE International Frequency Control Symposium. 1995. P. 642 – 646.
10. Доморошина Е. Н., Кузьмичева Г. М., Рыбаков В. Б., Дубовский А. Б., Тюнина Е. А., Степанов С. Ю. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита — $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Перспективные материалы. 2004. № 4. С. 17 – 30.
11. Бузанов О. А., Диденко И. С., Козлова Н. С., Скрылева Е. А., Козлова А. П., Симинел Н. А. Влияние изотермического отжига на оптические параметры лантан-галлиевого танталата / Известия вузов. Материалы электронной техники. 2012. № 1. С. 22 – 25.
12. Физико-химические свойства окислов. Справочник под редакцией Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978. — 472 с.
13. Кугаенко О. М., Петраков В. С., Сагалова Т. Б. и др. Рентгеноструктурные исследования температурной устойчивости структуры кристаллов семейства лангасита / Сборник материалов Третьей международной молодежной научной школы-семинара «Современные методы анализа дифракционных данных (дифракционные методы для нанотехнологии) и актуальные проблемы рентгеновской оптики». — В. Новгород, 2011. С. 68 – 69.
14. Акчурин М. Ш., Галстян В. Г., Регель В. Р., Рожанский В. Н. Микрокадотолуминесцентное исследование перемещения точечных дефектов при индентировании тугоплавких кристаллов / Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 3. С. 119 – 123.
15. Акчурин М. Ш., Галстян В. Г., Регель В. Р. О природе деформирования кристаллов сосредоточенной нагрузкой. РЭМ исследования / Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1991. Т. 5. № 8. С. 1556 – 1567.

REFERENCES

1. Grinev B. V., Dubovik M. F., Tolmachev A. V. Opticheskie monokristally slozhnykh oksidnykh soedinenii. — Khar'kiv: Izd. Institut monokristallov, 2002. — 251 p. [in Russian].
2. Mill B. V., Pisarevsky Yu. V. Langasite-type materials: from discovery to present state / Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. 2000. P. 133 – 144.
3. Mill' B. V., Butashin A. V., Khodzhabagyan G. G., et al. Modifitsirovannye redkozemel'nye gallaty so strukturoi $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Dokl. AN SSSR. 1982. V. 264. N 6. P. 1385 – 1389. [in Russian].
4. Kugaenko O. M., Uvarova S. S., Buzanov O. A., et al. Osnovnye teplofizicheskie parametry monokristallov langasita ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), langatata ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) i katangasita ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) v intervale temperatur ot komnatnoi do 1000 °C / Izv. RAN. Ser. Fiz. 2012. V. 76. P. 1406 – 1411 [in Russian].
5. Andreev I. A. Monokristally semeistva langasita — neobychnoe sochetanie svoistv dlya primeneniya v akustoi'elektronike / Zh. Tekhn. Fiz. 2006. V. 76. N 76. P. 80 – 86 [in Russian].
6. Aronova A. M., Berezhkova G. V., Butashin A. V., et al. Prochnost' i plastichnost' monokristallov $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Kristallografiya. 1990. P. 93. [in Russian].
7. Kugaenko O. M., Uvarova S. S., Buzanov O. A., et al. Plasticheskaya deformatsiya p'ezo'elektricheskikh kristallov lantan-gallievogo tantalata pri tsiklicheskikh mekhanicheskikh vozd'eystviyakh / Deform. Razrush. Mater. 2012. N 2. P. 16 – 21. [in Russian].
8. Kolesnikov Yu. V., Morozov E. M. Mekhanika kontaktnogo razrusheniya. — Moscow: Nauka, 1989. — 224 p. [in Russian].
9. Sakharov S., Pisarevsky Y., Medvedev A. Surface and volume defects in langasite crystals / Proc. IEEE International Frequency Control Symposium. 1995. P. 642 – 646 [in Russian].
10. Domoroshchina E. N., Kuz'micheva G. M., Rybakov V. B., Dubovskii A. B., Tyunina E. A., Stepanov S. Yu. Svyaz' me-

- zhdz usloviyami vyrashchivaniya, stroeniem i opticheskimi svoistvami kristallov langasita — $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Perspekt. Mater. 2004. N 4. P. 17 – 30 [in Russian].
11. Buzanov O. A., Didenko I. S., Kozlova N. S., Skryleva E. A., Kozlova A. P., Siminel N. A. Vliyanie izotermicheskogo otzhi-ga na opticheskie parametry lantan-gallievogo tantalata / Izv. Vuzov. Mater. Élekt. Tekhn. 2012. N 1. P. 22 – 25 [in Russian].
 12. Fiziko-khimicheskie svoistva okislov / G. V. Samsonov (ed.). — Moscow: Metallurgiya, 1978. — 472 p. [in Russian].
 13. Kugaenko O. M., Petrakov V. S., Sagalova T. B., et al. Rentgenostrukturnye issledovaniya temperaturnoi ustoychivosti struktury kristallov semeistva langasita / Papers of the Third Int. Youth Sci. School-Sem. “Modern methods of analyzing the diffraction data (diffraction methods for nanotechnology) and topical issues of X-ray optics.” — Novgorod, 2011. P. 68 – 69 [in Russian].
 14. Akchurin M. Sh., Galstyan V. G., Regel' V. R., Rozhanskii V. N. Mikrokadotoluminescentnoe issledovanie peremeshcheniya tochechnykh defektov pri indentirovanii tugo-plavkikh kristallov / Poverkhn. Fiz. Khim. Mekh. 1983. N 3. P. 119 – 123 [in Russian].
 15. Akchurin M. Sh., Galstyan V. G., Regel' V. R. O prirode deformirovaniya kristallov sosredotochennoi nagruzkoi. RĖM issledovaniya / Izv. AN SSSR. Ser. Fiz. 1991. V. 5. N 8. P. 1556 – 1567 [in Russian].

УДК 53.082.6

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ

© А. И. Шевченко¹*Статья поступила 12 марта 2014 г.*

Изложен метод измерения коэффициента температуропроводности образца круглого длинного стержня металлов и сплавов в режиме импульсного нагрева. Основной целью метода является повышение точности измерения температуропроводности металлов и уменьшение времени его проведения с помощью оценки термограммы нагрева образца.

Рассмотрено параболическое уравнение теплопроводности для полуограниченного тонкого стержня с теплоизолированной боковой поверхностью. Оценены два варианта метода. Первый базируется на определении второй производной от температуры по координате, второй — на использовании первой производной по времени.

Предложенный метод может найти применение в металлургии и литейном производстве при измерении температуропроводности металлов.

Ключевые слова: измерения; металл; температуропроводность; импульсный метод нагрева.

Коэффициент температуропроводности образца круглого сечения используют в металлургии и литейном производстве, а также в тепловой энергетике, химической и машиностроительной отраслях промышленности.

Метод определения теплофизических характеристик материалов изложен в работе [1]. При данном методе на поверхность исследуемого материала воздействуют тепловым импульсом от линейного источника теплоты и регистрируют температуру в двух точках поверхности в фиксированный момент времени.

Коэффициент температуропроводности рассчитывается по формуле $a = 0,36x_1^2/\tau_1$, где x_1 — координата, которая отсчитывается от оси линейного источника; τ_1 — момент времени, когда разность $\Delta T(\tau_1)$ равняется избыточной температуре в точке контроля, которая измеряется на линии нагрева и на заданном расстоянии от этой линии. К недостаткам этого способа относится то, что измерение расстояния в двух точ-

ках образца для двух температур повышает величину погрешности контроля. Кроме этого, образец не является одномерным и теплота распространяется не только по поверхности, но и в глубину образца.

Известен метод [2, 3], при котором по термограмме нагрева и охлаждения тыльной поверхности образца определяется температуропроводность. В основе его лежит тепловое воздействие импульса лазера длительностью $\tau_u = 1 - 2$ мс на фронтальную поверхность образца и измерение температур на его тыльной поверхности. Коэффициент температуропроводности (если теплообменом можно пренебречь) в интервале $0 < Fu < 1$ (Fu — критерий Фурье) составляет $a = 1,37(1 + 0,561\tau_u/\tau_{1/2})^2/(\pi^2\tau_{1/2})$, где $\tau_{1/2}$ — время достижения температуры тыльной стороны образца, равной половине максимальной температуры образца, с; l — длина образца, м.

Недостатком указанного метода является небольшая точность измерения температуры термопреобразователем, поскольку необходимо точно зафиксиро-

¹ Главная астрономическая обсерватория Национальной академии наук Украины, Киев, Украина; e-mail: soi_51@ukr.net