

## Низкотемпературное разупрочнение монокристаллов $\beta$ -олова при легировании примесями замещения

В. П. Солдатов, В. Д. Нацик, А. Н. Диулин, Г. И. Кириченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,  
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47  
E-mail: natsik@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 1 июля 1999 г.

В широком интервале низких температур (1,6–150 К) измерены пределы текучести монокристаллов твердых растворов  $\beta$ -олова с примесями замещения индия, кадмия, цинка. Обнаружен низкотемпературный эффект примесного разупрочнения, проявляющийся в уменьшении пределов текучести сплавов по сравнению с пределом текучести чистого олова. Установлены температурные и концентрационные границы существования эффекта и его зависимость от комбинированного параметра размерного и модульного несоответствия атомов олова и примесей, характеризующего мощность примесных барьеров для движения дислокаций в сплаве. Анализ полученных данных указывает на качественное согласие наблюдаемых закономерностей примесного разупорядочения с поведением эффекта, вытекающим из модели Сато и Мешии, основанной на учете роли примесных атомов как очагов зарождения кинков на винтовых дислокациях и центров торможения при боковом разбегании кинков вдоль линии дислокации.

В широкому інтервалі низьких температур (1,6–150 К) виміряно границі пластичної плинності монокристалів твердих розчинів  $\beta$ -олова з домішками заміщення індію, кадмію, цинку. Виявлено низкотемпературний ефект домішкового знеміцнення, котрий проявляється у зменшенні границі плинності сплавів в порівнянні з границею плинності чистого олова. Встановлено температурні та концентраційні границі існування ефекту та його залежність від складового параметра розмірної та модульної невідповідності атомів олова і домішок, що характеризує потужність домішкових бар'єрів для руху дислокацій в сплавах. Аналіз одержаних даних вказує на якісну узгодженість виявлених закономірностей домішкового знеміцнення з поведінкою ефекту, що витікає з моделі Сато і Мешії, яка базується на врахуванні ролі домішкових атомів як осередків зародження кінків на гвинтових дислокаціях і центрів гальмування при боковому переміщенні кінків вздовж дислокаційної лінії.

PACS: 62.20.Fe, 61.70.-y

### Введение

Легирование примесями является одним из наиболее простых способов упрочнения металлических материалов. При увеличении концентрации примесных атомов в чистой металлической матрице их упрочняющее влияние отчетливо проявляется в возрастании одной из основных механических характеристик материала — предела текучести. Указанная тенденция — важнейшая особенность эффекта твердорастворного упрочнения, характерная для широкого класса металлических материалов и легирующих добавок. Тем не менее имеются убедительные экспериментальные свидетельства ее нарушения, проявляющиеся в

специфических эффектах примесного разупрочнения: для некоторых сплавов на основе металлов с ОЦК структурой с увеличением концентрации примеси вместо роста предела текучести при определенных условиях наблюдается его уменьшение. Это явление было впервые обнаружено на сплавах железо—хром [1], а позже — на нескольких других ОЦК сплавах, преимущественно на основе железа [2–21]. Полученные к настоящему времени экспериментальные данные позволяют в общих чертах охарактеризовать обсуждаемый эффект:

— примесное разупрочнение присуще твердым растворам на основе ОЦК металлов, для которых

характерны высокое значение предела текучести и высокая чувствительность последнего к температуре;

— примесное разупрочнение наблюдается в ограниченном интервале  $\Delta T$  умеренно низких температур, расположенном в области  $T < T_0$ , где  $T_0$  — температура перехода от атермической к активационной ветви предела текучести;

— эффект вызывается как примесями внедрения, так и примесями замещения при значениях концентрации  $c \leq 1-2$  ат. %.

С момента обнаружения эффекта примесного разупрочнения было предложено несколько гипотез, объясняющих природу этого явления. Мы подробно обсудим их при анализе результатов данной работы. Здесь же отметим лишь два обстоятельства, стимулировавших проведение настоящего исследования. Во-первых, несмотря на активное обсуждение проблемы примесного разупрочнения, в настоящее время не существует единого мнения о физической природе наблюдаемого эффекта. Во-вторых, физическим базисом, на котором основан ряд гипотез, объясняющих эффект, является идея о стимуляции примесями зарождения парных дислокационных кинков, контролирующей подвижность винтовых дислокаций в рельефе Пайерлса [22–26]. В соответствии с этой идеей обсуждаемый эффект является исключительной «привилегией» кристаллов, в которых подвижность дислокаций контролируется тормозящим действием рельефа Пайерлса (так называемых пайерлсовских кристаллов). Экспериментальные данные о примесном разупрочнении получены преимущественно на сплавах железа — типичных пайерлсовских кристаллах. Естественно, что для подтверждения указанной идеи необходимы наблюдение и детальное изучение эффекта примесного разупрочнения на более широком классе кристаллов пайерлсовского типа.

Ранее нами было показано, что низкотемпературная пластичность высокочистых монокристаллов β-олова (99,9995%), ориентированных для преимущественного скольжения в системе (100)⟨010⟩, контролируется движением винтовых дислокаций через барьеры Пайерлса [27,28]. Чистые, а также легированные малыми количествами примеси монокристаллы β-Sn сохраняют заметный резерв пластичности и плавный характер течения при охлаждении вплоть до гелиевых температур. Эти свойства выделяют монокристаллы β-Sn как весьма перспективные объекты для наблюдения эффектов примесного разупрочнения. В настоящей работе детально изучено влияние малых концентраций примесей In, Cd, Zn на температурную

зависимость предела текучести монокристаллов β-Sn, ориентированных для скольжения по системе (100)⟨010⟩. При выборе In, Cd и Zn в качестве легирующих добавок мы руководствовались следующими соображениями: во-первых, малые концентрации этих примесей  $c \leq 0,5$  ат. % образуют с оловом неупорядоченные твердые растворы замещения; во-вторых, они существенно отличаются друг от друга значениями параметров размерного и модульного несоответствия по отношению к олову.

При анализе полученных температурно-концентрационных зависимостей пределов текучести  $\tau_0(T, c)$  сплавов на основе β-Sn в области низких температур выявлены аномалии, характерные для эффекта примесного разупрочнения. Изучено влияние на величину этого эффекта как концентрации примесей, так и величины мощности примесных барьеров, тормозящих движение дислокаций. Обсуждено соответствие обнаруженных в экспериментах особенностей примесного разупрочнения гипотезам, предложенным для его объяснения.

## 1. Методика эксперимента

### 1.1. Приготовление и деформирование образцов

Монокристаллы сплавов олова с примесями Cd, Zn и In выращивали модифицированным методом Бриджмена партиями по 10 штук от одной затравки [29]. Исходные компоненты, применявшиеся для приготовления сплавов, содержали не более  $10^{-5}$  ат. % посторонних примесей. Растворимость Cd и Zn в твердом олове составляет приблизительно 1 ат. %, а растворимость индия, по данным разных литературных источников, колеблется в пределах 3–7 ат. % [30]. Концентрация примеси в исследованных сплавах изменялась в пределах 0,005–0,53 ат. %, причем два ее уровня (0,01 и 0,53 ат. %) были одинаковыми для всех трех типов сплавов. В соответствии с диаграммами фазового равновесия выращенные монокристаллы представляли собой твердые растворы замещения.

Образцы имели форму двойных лопаток с рабочей частью  $25 \times 5 \times 1,5$  мм. Их деформацию осуществляли путем одноосного растяжения в режиме ползучести с использованием гиревого способа нагружения. Продольная ось образцов совпадала с направлением ⟨110⟩, что обеспечивало действие максимальных сдвиговых напряжений в системе скольжения (100)⟨010⟩. Схема нагружения образцов показана на рис. 1 (вставка): нагрузку на образце меняли ступенчатым образом, что соот-

ветствовало приращениям напряжения  $\delta\tau$  порядка 0,2–0,4 МПа. Приращения деформации, отвечавшие каждому приросту нагрузки, измеряли с помощью прецизионного индуктивного датчика и автоматически записывали на электронном самописце с точностью  $5 \cdot 10^{-5}$ . Такой режим нагружения обеспечивал среднюю скорость деформации образцов порядка  $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . По приращениям напряжения  $\delta\tau$  и соответствующим приростам деформации  $\delta\varepsilon$  строили кривые упрочнения, отвечавшие указанной средней скорости деформирования. По этим кривым определяли интересующую нас характеристику — предел текучести (критическое сдвиговое напряжение).

### 1.2. Определение предела текучести

За величину предела текучести  $\tau_0$  принималось напряжение, при котором начальный участок деформационных кривых  $\tau(\varepsilon)$  отклоняется от линейного хода (рис. 1). Эта величина близка к напряжению начала необратимой ползучести, которое определяется по изменению характера кривых  $\delta\varepsilon(t)$  (рис. 1, вставка): при  $\tau < \tau_0$  кривые прироста деформации имеют Г-образную форму, а при  $\tau > \tau_0$  (момент времени  $t_0$ ) на этих кривых появляется хорошо выраженная неустановившаяся стадия, отвечающая развитому пластическому течению. Указанные способы дополняют друг друга и позволяют корректировать полученные зна-

чения  $\tau_0$ , определяя их с наименьшей погрешностью.

Другим важным обстоятельством при регистрации предела текучести является учет разброса значений  $\tau_0$  за счет структурной неоднородности и небольших случайных отклонений ориентации оси растяжения исследуемых образцов. Используемый метод выращивания кристаллов позволял получать от одной затравки более 10 идентичных кристаллов заданной формы и кристаллографической ориентации, которые без дополнительной механической обработки (резки, шлифовки, полировки) могли быть использованы как рабочие образцы. Этот метод получения образцов сводит к минимуму влияние случайных факторов на величину предела текучести. С целью дальнейшего уменьшения роли этих факторов мы измеряли  $\tau_0$  при различных температурах на одном и том же образце. Первое измерение проводили при самой высокой температуре интересующего нас интервала, затем образец разгружали, температуру его понижали на относительно малую величину и снова нагружали до  $\tau_0$ . Этот способ позволял на нескольких образцах одной партии получать зависимость  $\tau_0(T)$  в области ниже 4,2 К с шагом 1 К, а выше 4,2 К — с шагом 5–10 К. Таким образом были получены температурные зависимости предела текучести  $\tau_0(T)$  в интервале 1,6–150 К.

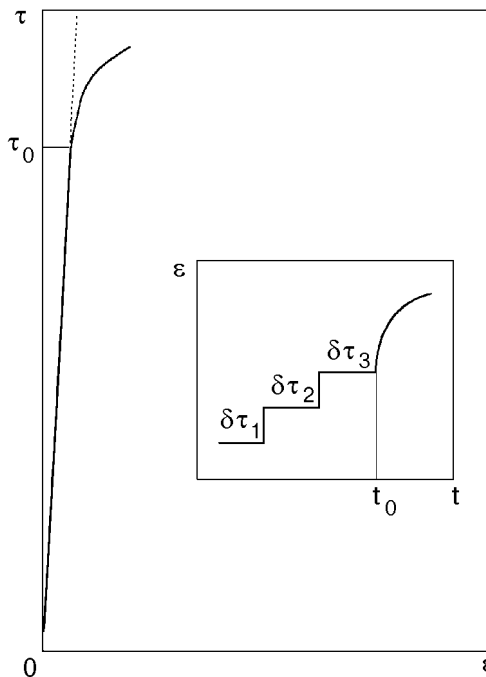


Рис. 1. Схематическое изображение участка деформационной кривой  $\tau(\varepsilon)$  ( $\tau_0$  — предел текучести). На вставке — диаграмма деформирования образца при ступенчатом нагружении кристалла приращениями напряжения  $\delta\tau$  ( $t_0$  — момент времени, соответствующий достижению предела текучести).

## 2. Результаты экспериментов и их обсуждение

### 2.1. Температурно-концентрационная зависимость пределов текучести сплавов и эффект разупрочнения

Предел текучести кристаллических материалов принято представлять в виде суммы термической (активационной)  $\tau_a$  и атермической  $\tau_i$  компонент, каждая из которых также зависит от концентрации примесей  $c$ :

$$\tau_0(T, c) = \tau_a(T, c) + \tau_i(c). \quad (1)$$

Такое разделение отражает существование в деформируемом кристалле двух типов барьеров, препятствующих скольжению дислокаций: близкодействующих, преодолеваемых дислокациями с помощью тепловых флуктуаций, и дальнедействующих, формирующих атермический (с точностью до температурной зависимости модулей упругости) фон внутренних напряжений [31]. Согласно надежно установленным экспериментальным фактам, примесное разупрочнение является особенностью только активационной компоненты

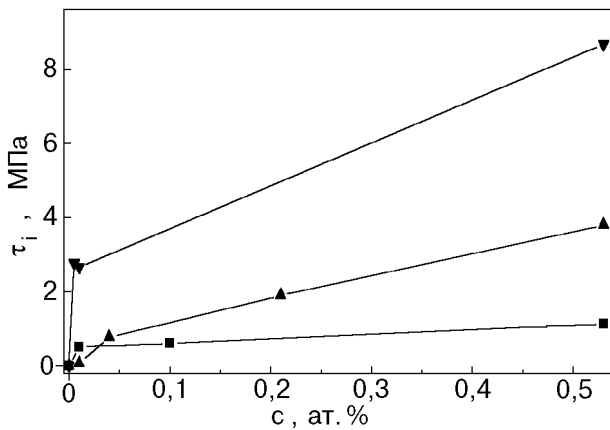


Рис. 2. Концентрационная зависимость атермической компоненты предела текучести  $\tau_i(c)$  при  $T > 100$  К для сплавов на основе  $\beta$ -Sn: Sn-In (■); Sn-Zn (▼); Sn-Cd (▲).

$\tau_a$  [11,19], а величина внутренних напряжений  $\tau_i$ , как правило, монотонно возрастает с ростом концентрации легирующих примесей.

Полученные в наших экспериментах температурные зависимости предела текучести чистого  $\beta$ -олова и трех сплавов на его основе с различными концентрациями легирующих элементов находятся в соответствии с изложенными выше пред-

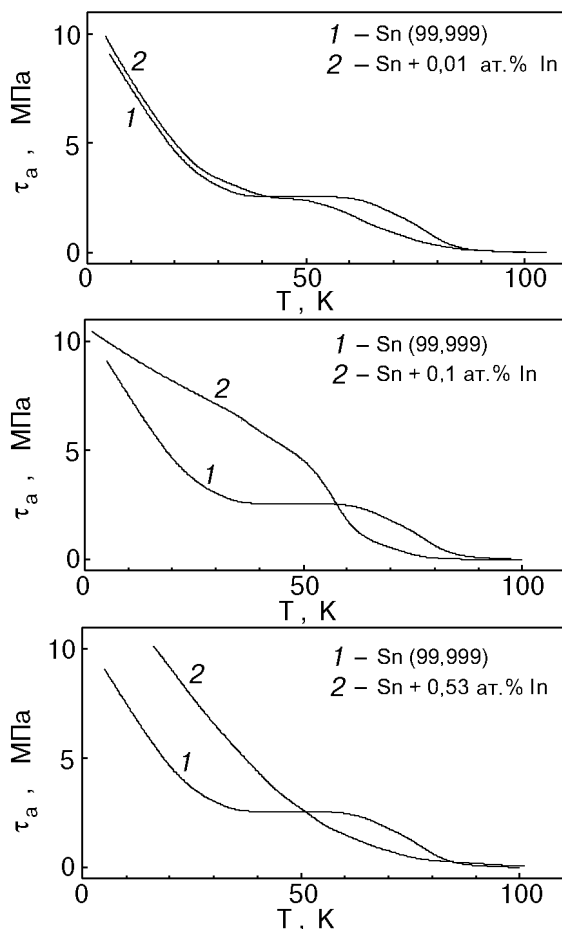


Рис. 3. Температурная зависимость активационной компоненты предела текучести для чистого  $\beta$ -олова (1) и сплавов  $\beta$ -олова с примесью индия (2).

ставлениями. Абсолютные значения  $\tau_0(T, c)$  в температурном интервале 4,2–150 К для этих сплавов приведены в опубликованной ранее работе [32], где показано, что выше 80–90 К предел текучести  $\tau_0$  как для чистого олова, так и для всех изученных сплавов имеет достаточно широкий интервал атермического поведения. Результаты данного исследования подтвердили это наблюдение. Если отождествить значения пределов текучести при  $T > 100$  К с величиной внутренних напряжений  $\tau_i(c)$ , то для концентрационной зависимости этой величины получены графики, показанные на рис. 2.

На фоне возрастающей вследствие легирования атермической компоненты предела текучести  $\tau_i(c)$  эффекты примесного разупрочнения про-

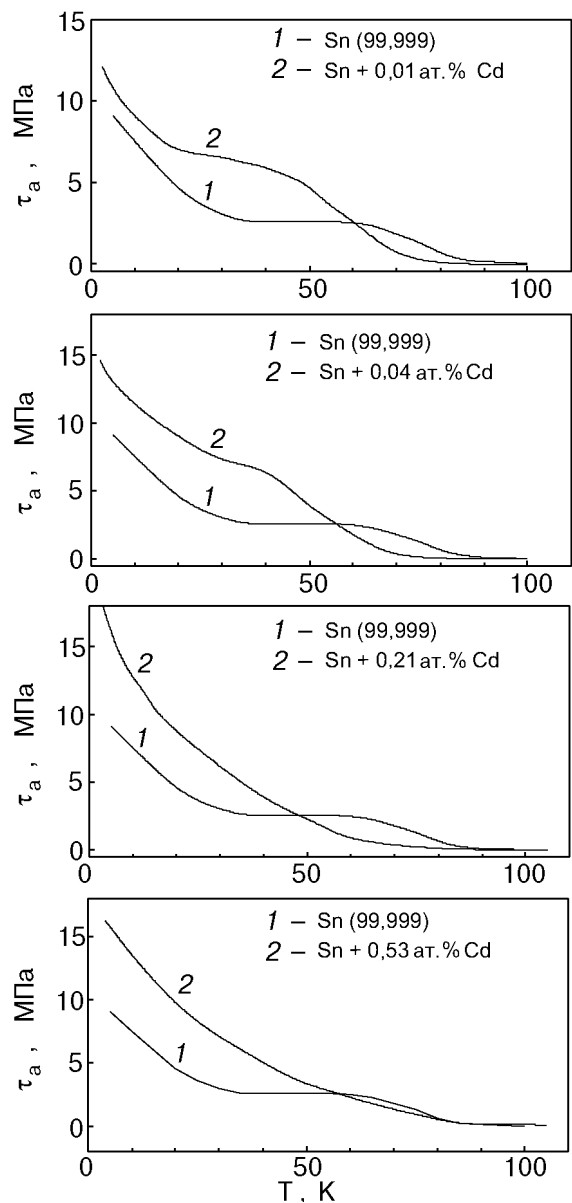


Рис. 4. Температурная зависимость активационной компоненты предела текучести для чистого  $\beta$ -олова (1) и сплавов  $\beta$ -олова с примесью кадмия (2).

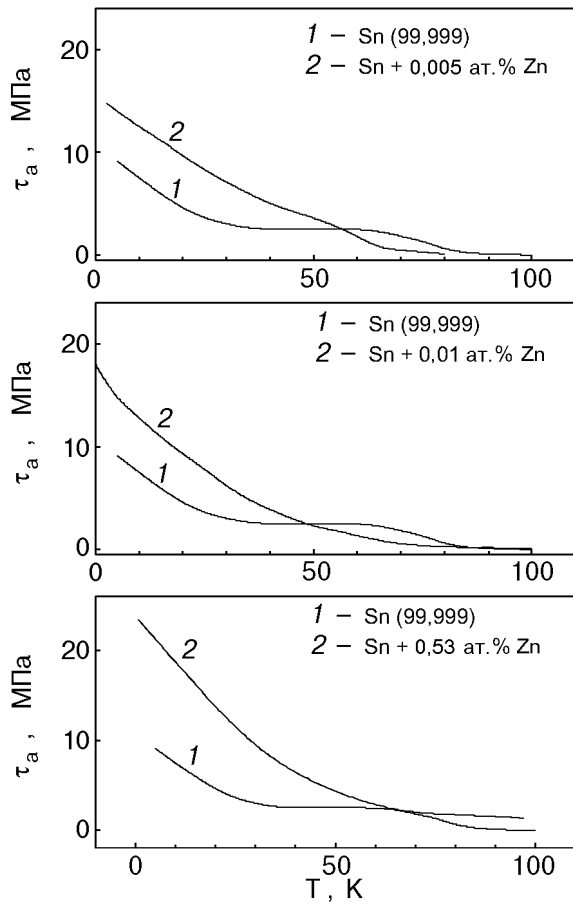


Рис. 5. Температурная зависимость активационной компоненты предела текучести для чистого β-олова (1) и сплавов β-олова с примесью цинка (2).

являются в чистом виде при анализе температурно-концентрационной зависимости разности  $\tau_a(T, c) = \tau_0(T, c) - \tau_i(c)$ . Для изученных сплавов эти зависимости показаны на рис. 3–5. Кривые на этих рисунках были получены путем вычитания из предела текучести его атермической составляющей при  $T > 100$  К. На каждом рисунке кроме зависимостей  $\tau_a(T, c)$  приведена зависимость активационной компоненты предела текучести для чистого β-олова  $\tau_a(T, 0)$ . Чтобы не затемнять тонкие детали кривых, мы не помещаем на графиках экспериментальные точки, через которые эти кривые проведены; разброс экспериментальных точек примерно такой же, как и в работе [32]. На рис. 3–5 отчетливо видны температурные интервалы  $\Delta T_s$ , внутри которых  $\tau_a(T, c) < \tau_a(T, 0)$ . Величина эффекта разупрочнения  $\Delta\tau_s = \tau_a(T, 0) - \tau_a(T, c) > 0$ , а также ширина и положение на температурной оси интервала  $\Delta T_s$  существенно зависят от типа и концентрации примесей (рис. 6).

Описанное выше понижение активационной компоненты предела текучести в результате легирования можно назвать эффектом относительного

разупрочнения. Вместе с тем существует и эффект абсолютного разупрочнения: при достаточно низких значениях концентрации примесей можно указать температурные интервалы, на которых полная величина предела текучести сплава ниже предела текучести чистого олова, т.е.  $\tau_0(T, c) < \tau_0(T, 0)$ . Представление о величине абсолютного разупрочнения дает рис. 7, на котором приведены концентрационные зависимости атермических компонент  $\tau_i(c)$  и максимальных на интервалах  $\Delta T_s$  значений величины относительного разупрочнения  $\eta_s(c) = \max_T(\Delta\tau_s(T, c))$  (см. рис. 6): абсолютное разупрочнение соответствует неравенству  $\eta_s(c) > \tau_i(c) - \tau_i(0)$ . На рис. 7 видно, что в случае сплавов Sn–In и Sn–Cd существуют значительные интервалы концентраций примесей, в которых примесное разупрочнение активационной компоненты с избытком компенсирует упрочнение атермической компоненты.

Таким образом, температурно-концентрационная зависимость пределов текучести сплавов на основе β-олова в области низких температур качественно повторяет основные особенности, наблюдавшиеся при изучении ОЦК сплавов, в том числе и наиболее интересную из них — эффект примесного разупрочнения.

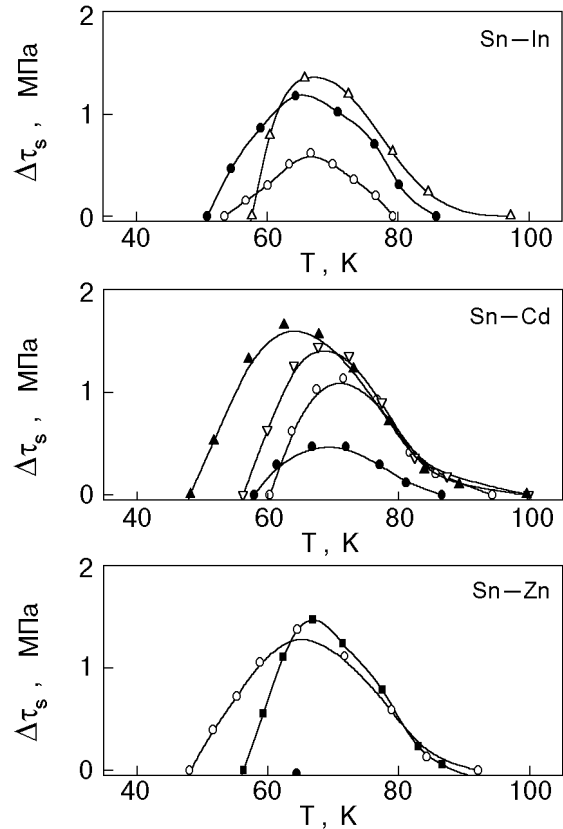


Рис. 6. Температурная зависимость параметра  $\Delta\tau_s$  в сплавах β-олова с примесями индия, кадмия и цинка, ат.‰: 0,005 (■); 0,01 (○); 0,04 (▽); 0,1 (Δ); 0,21 (▲); 0,53 (●).

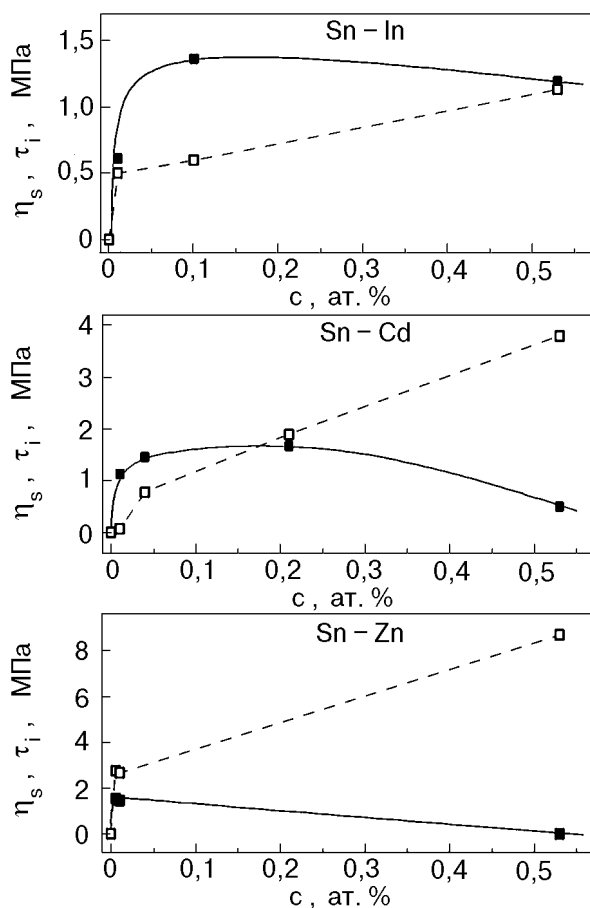


Рис. 7. Концентрационная зависимость максимальной величины разупрочнения  $\eta_s$  (■) в сопоставлении с поведением атермической компоненты предела текучести  $\tau_i$  (□).

В дальнейшем при обсуждении физических механизмов эффекта примесного разупрочнения нам понадобятся экспериментальные данные о температурно-концентрационных зависимостях еще одной важной характеристики пластичности — скоростной чувствительности деформирующего напряжения вблизи предела текучести  $d\tau/d\ln \dot{\epsilon}$ . В наших экспериментах эта величина была детально изучена на сплаве Sn–Cd (рис. 8).

### 2.2. Температурно-концентрационная зависимость эффекта разупрочнения

На рис. 6 показаны температурные зависимости параметра  $\Delta T_s$  для изученных сплавов. На этих рисунках видно, что качественный характер эффекта разупрочнения одинаков для всех сплавов: разупрочнение достигает максимальной величины в районе температур 65–70 К и плавно спадает до нуля по обе стороны от максимума, т.е. существует в ограниченном температурном интервале  $\Delta T_s$ . Положение максимумов  $\Delta T_s$  на температурной оси почти не чувствительно к типу примеси, но при изменении ее концентрации колеблется в пределах нескольких градусов. Более существенным

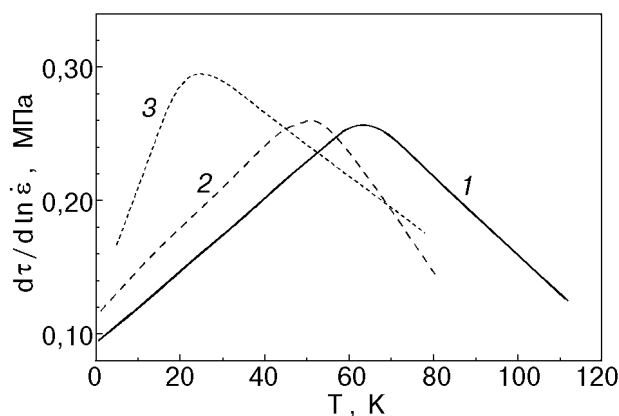


Рис. 8. Температурная зависимость скоростной чувствительности напряжения течения для сплава Sn–Cd с концентрацией кадмия 0,01 (1), 0,21 (2), 0,53 (3) ат.%.

является влияние типа и концентрации примеси на ширину температурного интервала  $\Delta T_s$ , в котором проявляется эффект, и на высоту максимумов  $\eta_s$ , что видно из табл. 1.

Таблица 1

Влияние типа и концентрации примеси на параметры эффекта разупрочнения

Сплав	$\Delta T_s$ , К	$\eta_s$ , МПа	Сплав	$\Delta T_s$ , К	$\eta_s$ , МПа
Sn+0,01 ат.% In	50	0,6	Sn+0,53 ат.% In	35	1,1
Sn+0,01 ат.% Cd	33	1,1	Sn+0,53 ат.% Cd	28	0,44
Sn+0,01 ат.% Zn	30	1,3	Sn+0,53 ат.% Zn	0	0

Ширина интервала  $\Delta T_s$  уменьшается при переходе от In к Zn, причем тем значительней, чем выше их концентрация в сплаве. Добавки кадмия по своему воздействию занимают промежуточное положение между индием и цинком.

Представленные на рис. 7 кривые  $\eta_s(c) = \max_T(\Delta\tau_s(T, c))$  свидетельствуют о немоноотонной зависимости величины эффекта разупрочнения от концентрации примеси для всех сплавов. Но более тонкие детали зависимости  $\eta_s(c)$  чувствительны к типу легирующего элемента, например положение максимума на кривых  $\eta_s(c)$ . Несмотря на качественные различия в деталях, концентрационные зависимости величины эффекта для всех трех сплавов имеют общую характерную черту — наличие максимума, достигаемого при разных концентрациях примеси, с последующим спадом эффекта с разной (в зависимости от типа примеси) скоростью. Можно предположить существование для каждого типа примеси крити-

ческой концентрации  $c_{cr}$ , выше которой эффект разупрочнения исчезает. Так, для сплава Sn–Zn исчезновение эффекта наблюдается при  $c_{cr} \approx 0,53$  ат. % Zn, несколько большее значение  $c_{cr}$  можно ожидать для сплавов Sn–Cd, а в сплаве Sn–In оно может оказаться около 1 ат. %.

Интересно сравнить величины эффекта примесного разупрочнения при одинаковой концентрации легирующего элемента в каждом сплаве. Из табл. 1 видно, что при низкой концентрации максимальное разупрочняющее влияние оказывают примеси Zn, а при больших — примеси In.

### 3. Обсуждение результатов

С момента обнаружения эффекта примесного разупрочнения наметились два основных подхода к объяснению физической природы этого явления. Согласно первому из них, указанный эффект может возникать из-за взаимодействия между растворенными атомами и остаточными примесями, которые трудно удалить из материала любыми способами его очистки. В этом механизме растворенным атомам отводится роль своеобразных адсорбентов, очищающих окрестные области кристалла от «вредных» (упрочняющих матрицу исходного вещества) примесей. Очистка достигается либо за счет химической активности инородных атомов, вступающих во взаимодействие с остаточными примесями, вследствие чего происходит коагуляция последних в более крупные частицы, либо за счет перегруппировки их полями упругих напряжений, локализованными вокруг растворенных атомов [1–2,9,12,15]. В ряде работ эффект примесного разупрочнения связывался с влиянием примесей внедрения на плотность подвижных дислокаций [8,9] или активацией ими поперечного скольжения [11].

В основу второго механизма положена идея об эффекте разупрочнения как о внутренне присутствующем пайерлсовском свойстве, обусловленном спецификой влияния примесных атомов на движение винтовых дислокаций через барьеры потенциального рельефа Пайерлса [5,7,18,19,23–26,33–35]. Наиболее важной особенностью такого влияния является предсказанное впервые в работах [22,23] уменьшение энергии активации зарождения парных кинков на винтовой дислокации в присутствии дефекта несоответствия. Кубен и др. [25,35], основываясь на данных электронной микроскопии *in situ* и обычных экспериментов по растяжению, проанализировали эффект разупрочнения в системе Fe–C и установили, что присутствие атомов углерода в железе приводит к прерывистому характеру дви-

жения винтовых дислокаций, снижая энергию активации на  $1/3$  от ее значения в чистом железе. В предложенной ими модели подвижность винтовых дислокаций в разбавленных ОЦК сплавах контролируется конкуренцией двух параллельно протекающих процессов — зарождения нормальных (в чистом металле) и «разупрочненных» (при наличии вблизи дислокации атомов примеси) парных кинков на скользящих винтовых дислокациях. Первый процесс доминирует при малых значениях концентрации примесей, а второй — при достаточно больших. Согласно этой модели, величина эффекта разупрочнения описывается в соответствующих концентрационных областях соотношениями

$$\Delta\tau_s = \alpha c \frac{kT}{v} \quad \text{при } c < c_0, \quad (2)$$

$$\Delta\tau_s = \frac{3}{2} \frac{kT}{v} [\ln(c) + \beta] \quad \text{при } c > c_0,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы,  $c_0 \sim 10^{-4}$ .

Из выражений (2) следует, что температурная зависимость эффекта разупрочнения  $\Delta\tau_s(T)$  определяется зависимостью от температуры скоростной чувствительности напряжения течения, определяемой множителем  $kT/v = d\tau/d\ln \dot{\epsilon}$ , а характер концентрационных кривых  $\Delta\tau_s(c)$  меняется от линейной зависимости при малых концентрациях до слабой логарифмической при больших концентрациях.

Отметим, что в этой модели не рассматривалось влияние примесных атомов на боковое (вдоль линии дислокации) перемещение зародившихся кинков. Предполагалось, что боковое движение кинков является полностью свободным и по этой причине не вносит дополнительных особенностей в подвижность дислокации в целом. Однако такое допущение, бесспорное для чистого материала, не является очевидным в случае сплавов. Исследование этого вопроса, проведенное в работе Сато и Мешии [24], показало, что центры дилатации, способствующие зарождению кинков, одновременно затрудняют их разбегание вдоль дислокации. Поэтому при анализе подвижности дислокаций в сплавах пайерлсовского типа необходимо, вообще говоря, учесть обеих мод динамики кинков. Учет бокового движения кинков становится особенно важным, когда высота преодолеваемых ими барьеров становится сопоставимой с энергией зарождения парных кинков. В дальнейшем в серии работ Петухова и др. [36–38] была предпринята попытка единообразного описания

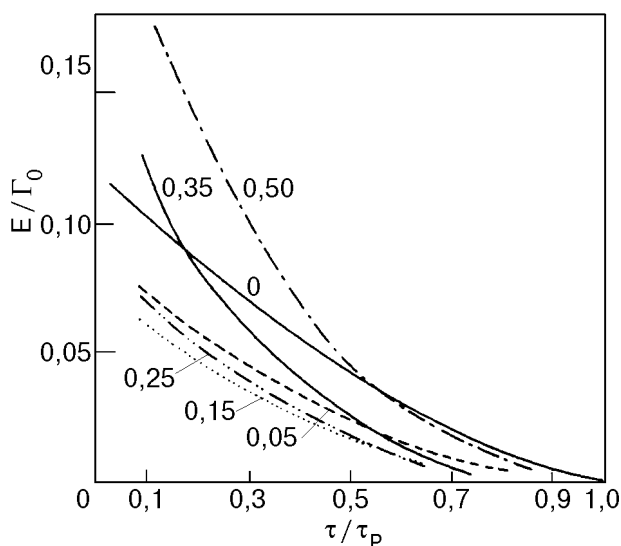


Рис. 9. Зависимость энергии активации движения винтовой дислокации в комбинированном поле потенциала Пайерлса и дефектов несоответствия от напряжения.  $G_0$  — линейная энергия дислокации,  $\tau_p$  — напряжение Пайерлса. Цифрами указаны величины максимальной деформации вокруг центра несоответствия, характеризующие его мощность [24].

влияния примесных атомов как на зарождение, так и на расширение парных кинков.

Один из важных выводов работы [24] — существование некоторой критической величины (мощности) примесных барьеров. Иллюстрацией этого вывода является рис. 9 [24], на котором показаны полученные расчетным путем зависимости от напряжения энергии активации, необходимой для движения винтовой дислокации через комбинированное поле пайерлсовского потенциала и центра несоответствия для различных значений его мощности. Расчет был проведен для центров сферической формы, а в качестве параметра мощности использовалось значение максимальной деформации несоответствия вокруг центра. Видно, что энергия активации (а вместе с ней и макроскопический предел текучести) понижается в присутствии центра несоответствия, причем эффект понижения чувствителен к значению мощности. При некотором (критическом) значении мощности энергия активации снова начинает возрастать, что адекватно уменьшению эффекта разупрочнения. Изменение концентрации центров несоответствия может привести к перераспределению роли процессов зарождения и разбегаания перегибов и существенно повлиять на поведение эффекта.

Таким образом, помимо температуры и концентрации примеси, поведение эффекта разупрочнения должно регулироваться и таким фактором, как мощность примесных барьеров.

Сравним теперь результаты наших экспериментов с выводами, полученными при анализе описанных выше моделей. В рамках этих моделей обсуждалось только влияние примесей на активационную компоненту деформирующего напряжения, поэтому в данном разделе будут обсуждаться только параметры относительного эффекта разупрочнения.

### 3.1. Температурная зависимость эффекта

Как видно из рис. 6 и табл. 1, эффект разупрочнения наблюдается в ограниченном интервале умеренно низких температур, вне которого активационная компонента предела текучести сплава выше, чем у чистого олова. Такое поведение эффекта предсказывается как в модели Сато и Мешии, так и в модели Кубена и др. Одним из следствий модели Кубена, поддающихся экспериментальной проверке, является предсказание совпадения температурных зависимостей эффекта разупрочнения и скоростной чувствительности напряжения течения. Мы проверили выполнимость этого следствия на примере сплава Sn–Cd. Из сравнения рис. 6 с рис. 8 видно, что положения максимумов указанных параметров на температурной оси сильно отличаются, причем это отличие увеличивается по мере увеличения концентрации примеси, достигая, например, 40 К для сплава Sn+0,53 ат.% Cd.

Возможно, что одной из причин несоответствия экспериментальных данных и формул (2) является пренебрежение в модели Кубена ролью примесных атомов как центров торможения кинков при их боковом перемещении вдоль линии дислокации.

### 3.2. Концентрационная зависимость эффекта

На рис. 10 показаны типы концентрационных кривых, полученных расчетным путем в моделях Сато и Мешии [24] и Кубена и др. [25]. Для определенности отметим, что кривая на рис. 10,б отражает поведение относительной величины эффекта примесного разупрочнения  $\eta_s/\tau_p$ , полученной по данным рис. 11 в работе [24]. Кривые  $\tau_0(T, c)$  на этом рисунке были рассчитаны в работе [24] для некоторого гипотетического сплава с фиксированным значением мощности примесного барьера. Значения величины  $\eta_s/\tau_p$  находились в точках пересечения кривых  $\tau_0(T)$  с прямой  $T = \text{const} \approx 70$  К.

Сравним кривые на рис. 10 и рис. 7. Минимальная концентрация примеси в наших сплавах соответствовала нижней границе концентрационной области в модели Кубена ( $c_0 \sim 10^{-4}$ ), начиная



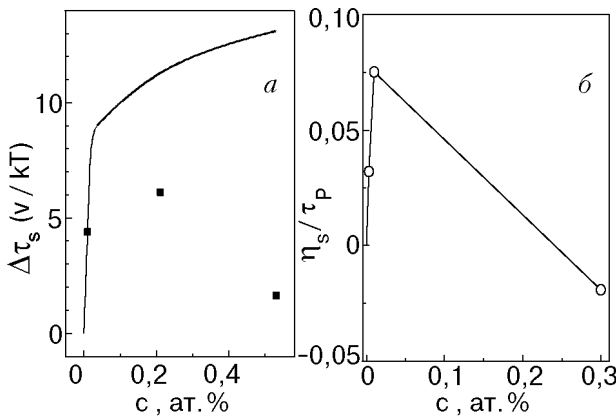


Рис. 10. Зависимость параметра  $\Delta\tau_s(v/kT)$  от концентрации примеси в сплаве: — — в модели Кубена и др. [25]; ■ — экспериментальные данные, полученные для сплава Sn–Cd (а). Концентрационная зависимость максимальной величины разупрочнения, нормированного на напряжение Пайерлса в модели Сато и Мешии, построенная по данным рис. 11,а в [24] (б).

с которой эффект практически перестает зависеть от концентрации примеси. Такая тенденция, как видно из сопоставления рис. 10,а и рис. 7, не наблюдается. Все зависимости  $\eta_s(c)$  для наших сплавов проходят через максимум, за которым следует более или менее крутой спад. В то же время имеется удовлетворительное качественное сходство установленных нами экспериментальных зависимостей с зависимостью, рассчитанной по модели Сато и Мешии (см. рис. 10,б).

### 3.3. Влияние мощности примесных барьеров

Экспериментальные данные по влиянию этого параметра на эффект разупрочнения крайне малочисленны и неоднозначны. В одних работах отрицается связь величины эффекта с различием геометрических и упругих параметров атомов матрицы и примеси, что адекватно отсутствию его связи с параметром мощности [4,6], в других отмечается нечувствительность эффекта к размерному несоответствию, но подчеркивается его зависимость от модульного несоответствия [14]. Для выяснения влияния обсуждаемого параметра на эффект разупрочнения в исследованных нами сплавах в качестве количественной характеристики мощности примесных барьеров была принята величина  $q$ , введенная Флейшером [39]:

$$q = |\delta_G - \alpha\delta_R|, \quad (3)$$

$$\delta_G = \frac{2(G_{Sn} - G_i)}{2G_{Sn} + |G_{Sn} - G_i|}; \quad \delta_R = \frac{R_{Sn} - R_i}{R_{Sn}}$$

Символ  $q$  обозначает комбинированный параметр несоответствия (мощность барьера), учитывающий вклад в силу взаимодействия дислокации с примесными атомами как размерных, так и модульных несоответствий;  $G_{Sn}$  и  $G_i$  — модули сдвига олова и материала, играющего роль легирующего элемента;  $R_{Sn}$  и  $R_i$  — атомные радиусы олова и атома легирующего элемента; коэффициент  $\alpha = 16$  для винтовых и  $\alpha = 3$  для краевых дислокаций.

При анализе низкотемпературного пластического течения чистого  $\beta$ -Sn по системе скольжения (100)(010) мы установили, что оно осуществляется движением винтовых дислокаций через барьеры Пайерлса [27,28]. Этот вывод остается в силе и в отношении низкотемпературной пластичности разбавленных сплавов олова с индием, кадмием, цинком [32]. Основываясь на этих результатах, можно вычислить значения мощности примесных барьеров, тормозящих движение дислокаций (см. табл. 2).

Таблица 2

Значения мощности примесных барьеров и параметров, используемых для их вычисления

Элемент	$R, \text{ \AA}$ [40,41]	$\delta_R$	$G = G_{44}, \text{ ГПа}$	$\delta_G$	$q$
Sn (матрица)	1,62	0	28,2 [41,42]	0	0
In	1,66	0,024	8 [41]	0,53	0,146
Cd	1,57	0,031	24,5 [41,43]	0,122	0,38
Zn	1,37	0,154	46 [41]	-0,48	2,94

В этой таблице также приведены сведения об атомных радиусах и модулях сдвига компонентов сплавов. Видно, что введенные в олово примеси индия, кадмия и цинка создают для дислокаций барьеры разной мощности: наиболее мощными являются барьеры, образованные атомами цинка, а наиболее слабыми — атомами индия.

На рис. 11 показаны зависимости максимальной величины  $\eta_s(c)$  примесного разупрочнения в интервале  $\Delta T_s$  от параметра  $q$  при двух фиксированных концентрациях примеси в сплавах:  $c = 0,01$  и  $0,53$  ат.%. Эти зависимости четко указывают на наличие связи между величиной эффекта и мощностью примесных барьеров, обнаруживая при этом сильное влияние концентрации примеси на характер этой связи. Действительно, при низкой концентрации примесных атомов эффект возрастает с увеличением параметра мощности, тогда как при высокой их концентрации уменьшается с ростом  $q$ . Простой анализ пока-

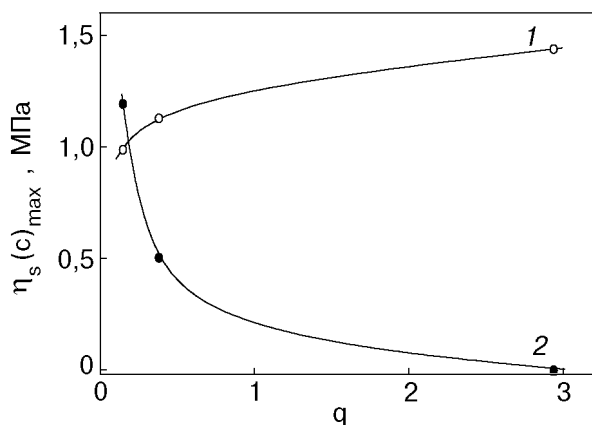


Рис. 11. Зависимость максимальной величины примесного разупрочнения  $\eta_s$  от комбинированного параметра несоответствия  $q$  (мощности примесного барьера) в сплавах с концентрацией примеси  $c$ , ат. %: 0,01 (1) и 0,53 (2).

зывает, что количественная взаимосвязь между параметром эффекта  $\eta_s$  и параметром мощности  $q$  хорошо аппроксимируется степенным законом

$$\eta_s(c, q) = A(c) q^n, \quad (4)$$

в котором параметры  $A$  и  $n$  имеют разные значения при малых и больших концентрациях примеси в сплавах. Например,  $A = 1,3$ ,  $n = 0,12$  для  $c = 0,01$  ат. % и  $A = 0,2$  и  $n = -1$  для  $c = 0,53$  ат. %

Таким образом, в зависимости от концентрации одна и та же примесь может как разупрочнять, так и упрочнять кристаллическую матрицу. В исследованном нами наборе примесей такая роль наиболее характерна для атомов цинка. Остается отметить, что обнаруженная особенность поведения эффекта прогнозируется в модели Сато и Мешии на основе последовательного учета двойной роли атомов примеси в потенциальном рельефе пайерлсовского кристалла — как очагов зарождения парных перегибов на винтовых дислокациях и как центров торможения их при разбегании вдоль линии дислокации. Из этой модели, в частности, следует, что примесные атомы в больших концентрациях могут приводить к эффекту разупрочнения только при условии, что мощность создаваемых ими барьеров достаточно мала.

Таким образом, из проведенного обсуждения видно, что полученные нами экспериментальные результаты качественно согласуются с моделью, развитой в работе Сато и Мешии [24].

## Заключение

1. На монокристаллических образцах сплавов  $\beta$ -олова с примесями индия, кадмия и цинка обнаружен эффект низкотемпературного примесного разупрочнения, проявляющийся в уменьшении предела текучести в сплавах по отношению к чистому олову. Указанный эффект наблюдается в ограниченных интервалах умеренно низких температур и концентраций.

2. Получены температурные и концентрационные зависимости эффекта примесного разупрочнения и проведено их сопоставление с зависимостями, прогнозируемыми в различных теоретических моделях эффекта.

3. Установлена зависимость величины эффекта от комбинированного параметра размерного и модульного несоответствия атомов матрицы и растворенного в ней вещества (мощности примесных барьеров). Показано, что взаимосвязь между этими величинами описывается степенным законом с показателем степени, зависящим от концентрации примеси в сплаве.

4. Анализ полученных данных показывает, что установленные закономерности находятся в качественном согласии с поведением эффекта, вытекающим из модели Сато и Мешии [24], основанной на учете роли примесных атомов как очагов зарождения парных кинков на винтовых дислокациях и как центров их торможения при боковом перемещении вдоль линии дислокации.

1. G. E. Lacy and M. Gensamer, *Trans. AIME* **32**, 88 (1944).
2. W. P. Ress, B. E. Hopkins, and H. R. Tilper, *J. Iron Steel Inst.* **169**, 157 (1951).
3. G. T. Horne, B. B. Roy, and H. W. Paxton, *J. Iron Steel Inst.* **201**, 161 (1963).
4. H. H. Kranzlein, M. S. Burton, and G. V. Smith, *Trans. AIME*, **233**, 64 (1965).
5. R. J. Arsenault, *Acta Metall.* **14**, 831 (1966).
6. F. Bolling and R. H. Richman, *Can. J. Phys.* **45**, 541 (1967).
7. T. E. Mitchel and P. L. Raffo, *Trans. AIME* **242**, 907 (1968).
8. B. Harris, *Phys. Status Solidi* **29**, 383 (1968).
9. B. W. Christ and G. V. Smith, *Mem. Sci. Rev. Met.* **65**, 208 (1968).
10. Y. Nakada and A. S. Khe, *Acta Metall.* **16**, 903 (1968).
11. B. W. Christ, R. P. Gamble, and G. V. Smith, *Scripta Met.* **3**, 521 (1969).
12. K. V. Ravi and R. Gibala, *Scripta Met.* **3**, 547 (1969).
13. P. L. Raffo, *J. Less-Common Metals* **17**, 133 (1969).
14. B. Ram Roy, *Scripta Met.* **3**, 531 (1969).
15. K. V. Ravi and R. Gibala, *Acta Metall.* **18**, 623 (1970).
16. T. E. Mitchell and R. L. Smialek, *Proc. 2-nd Inter. Conf. on Strength of Metals and Alloys*, Asilomar (1970), p. 73.
17. R. Gibala and T. E. Mitchell, *Scripta Met.* **7**, 1143 (1973).
18. D. J. Quesnel, A. Sato, and M. Meshii, *Mater. Sci. Eng.* **18**, 199 (1975).

19. J. P. Cottu, J. P. Peyarade, P. Chomel, and P. Groh, *Acta Metall.* **26**, 1179 (1978).
20. J. P. Peyarade, P. Groh, and J. P. Cottu, *Proc. 5-th Intern. Conf. on Strength of Metals and Alloys*, Aachen (1979), p. 959.
21. P. Chomel and J. P. Cottu, *Proc. 5-th Intern. Conf. on Strength of Metals and Alloys*, Aachen (1979), p. 1013.
22. A. Urakami and M. E. Fine, *Proc. of the First Inter. Conf. on the Mechanical Behavior of Materials*, Kyoto, Japan (1971).
23. Б. В. Петухов, *ФТТ* **13**, 1445 (1971).
24. A. Sato and M. Meshii, *Acta Metall.* **21**, 753 (1973).
25. L. P. Kubin, F. Louchet, J. P. Peyrade, P. Groh, and P. Cottu, *Acta Metall.* **27**, 343 (1979).
26. H. Suzuki, in: *Dislocations in Solids*, v. 4, Dislocations in Metallurgy, Amsterdam: North Holland (1979), p. 191.
27. Г. И. Кириченко, В. Д. Нацик, В. П. Солдатов, *ФММ* **44**, 410 (1977).
28. В. Д. Нацик, Г. И. Кириченко, В. В. Пустовалов, В. П. Солдатов, С. Э. Шумилин, *ФНТ* **22**, 925 (1996).
29. Ю. Г. Казаров, в кн.: *Физика конденсированного состояния*, Харьков (1973), вып. 11, с. 100.
30. М. Хансен, К. Андерко, *Структура двойных сплавов*, Мир, Москва (1962).
31. A. Seeger, *The Mechanism of Glide and Work-Hardening in Face-Centered Cubic and Hexagonal Close-Packed Metals*, in: *Dislocation and Mechanical Properties of Crystals*, New-York (1957), p. 275.
32. А. Н. Диулин, Г. И. Кириченко, В. Д. Нацик, В. П. Солдатов, *ФНТ* **24**, 595 (1998).
33. R. J. Arsenault and Cadman, in: *Defects and Defect Clusters in BCC Metals and their Alloys*, Nuclear Metallurgy, **1**, p. 41 (1973).
34. J. Diehl, M. Schreiner, S. Staiger, and S. Zwiesele, *Scripta Met.* **10**, 949 (1976).
35. L. P. Kubin and F. Louchet, *Acta Metall.* **27**, 337 (1979).
36. Б. В. Петухов, *ФММ* **56**, 1177 (1983).
37. Б. В. Петухов, Ю. И. Поляков, *Кристаллография* **38**, № 6, 4 (1993).
38. Б. В. Петухов, *Кристаллография* **41**, № 2, 197 (1996).
39. R. L. Fleisher, *Acta Metall.* **9**, 996 (1961).
40. У. Пирсон, *Кристаллография и физика металлов и сплавов (часть 1)*, Мир, Москва (1977).
41. *Свойства элементов (часть 1)*, Г. В. Самсонов (ред.), Металлургия, Москва (1976).
42. A. A. Hendrickson and E. Fine, *Trans. AIME* **221**, 103 (1970).
43. *Физическая акустика*, У. Мэзон (ред.), Мир, Москва (1972).

### Low temperature softening of $\beta$ -Sn single crystals on doping with substitutional impurities

V. P. Soldatov, V. D. Natsik, A. N. Diulin,  
and G. I. Kirichenko

The yield stress for solid solution of  $\beta$ -Sn single crystals with substitutional impurities In, Cd, Zn is measured in the wide range of low temperatures (1,6–150 K). A low temperature effect of impurity softening is observed which consists in decreasing the yield stresses of the alloys compared to that of pure tin. The temperature and concentration boundaries of the effect existence are estimated. The effect is found to depend on the combined parameter of size and modulus inconsistency of the Sn and impurity atoms that characterizes the potential of the impurity barriers to the motion of dislocations in the alloy. The observed behavior is in qualitative agreement with that stemmed from the Sato-Meshii model which involves the roles of impurity atoms as nucleation centers for kinks on screw dislocations and retardation centers for kink lateral motion along the dislocation line.