

Низкотемпературная пластичность монокристаллов β -олова, легированного примесью цинка

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

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47*

Статья поступила в редакцию 12 декабря 1996 г., после переработки 6 марта 1997 г.

В интервале температур 1,6–300 К получены кривые деформационного упрочнения монокристаллов сплава Sn–Zn с концентрацией цинка 0,01 и 0,53 ат.%. Обнаружено сильное влияние примеси на характер этих кривых и характеристики процесса упрочнения: коэффициент упрочнения, протяженность стадий скольжения, температурные зависимости критического скальвающего напряжения и чувствительности скорости деформации к напряжению. Проведен сравнительный анализ влияния на ползучесть олова примеси цинка и такой же концентрации примеси кадмия, роль которой изучалась ранее.

В температурному інтервалі 1,6–300 К одержано криві деформаційного зміцнення монокристалів сплавів Sn–Zn з концентрацією цинку 0,01 і 0,53 ат.%. Виявлено сильний вплив домішки на характер цих кривих і параметри процесу зміцнення: коефіцієнт зміцнення, тривалість стадій ковзання, температурні залежності критичної напруги зсуву та чутливості швидкості деформації до напруги. Виконано порівняльний аналіз впливу на повзучість олова домішки цинку і такої ж концентрації домішки кадмію, роль котрої вивчено раніше.

PACS: 62.20.Fe, 83.50.—v

В работах [1,2] показано, что кинетика низкотемпературной пластической деформации монокристаллов высокочистого β -олова (99,9995%), ориентированных для преимущественного скольжения в системе (100)<010>, определяется механизмами термически активированного или квантового движения дислокаций через барьеры решеточного потенциального рельефа (барьеры Пайерлса). Пайерлсовский механизм торможения дислокаций оказывает значительное влияние на пластичность многих чистых кристаллов, например ряда полупроводников и большинства ОЦК металлов. Но возможность экспериментального изучения данного механизма в области низких температур на таких кристаллах ограничена эффектами низкотемпературного охрупчивания и прерывистого (скачкообразного) пластического течения. Чистое β -олово обладает уникальным для пайерлсовского кристалла свойством сохранять заметный резерв

пластичности и плавный характер пластического течения при охлаждении вплоть до температур субкельвинового диапазона. Данное обстоятельство, а также экспериментальное изучение пластичности β -Sn в интервале температур 0,5–300 К позволили выполнить в работах [1,2] количественную проверку практически всех выводов и предсказаний теории теплового и квантового движения дислокаций в рельефе Пайерлса [3–6].

При изучении пайерлсовского механизма торможения дислокаций давно возникла еще одна интересная проблема — выяснение влияния примесных атомов на движение дислокаций через барьеры Пайерлса [7–10]. Примесные атомы, деформируя потенциальный рельеф матрицы, способны радикальным образом повлиять на процесс как термически активированных, так и туннельных переходов дислокаций через барьеры Пайерлса. Макроскопическим проявлением такого влияния могут быть различные аномалии

на температурных зависимостях параметров пластичности. Наибольший интерес и дискуссии вызывают две аномалии: эффект разупрочнения некоторых ОЦК металлов примесями [9] и наблюдавшееся на β -Sn смещение пороговой температуры перехода в область квантовой пластичности [2]. Детальное экспериментальное исследование данных аномалий на ОЦК металлах затруднено не только отмеченным выше явлением низкотемпературного охрупчивания, но и дополнительным охрупчиванием их при легировании. В то же время β -Sn остается весьма удобным объектом для экспериментального изучения также и примесных эффектов. Действительно, первые эксперименты на монокристаллах β -Sn, легированных кадмием, показали, что при малых концентрациях примесей сохраняется плавное пластическое течение по системе $(100)\langle 010 \rangle$ вплоть до самых низких температур, а на сильно легированных образцах скачкообразная деформация возникает только ниже 4 К [2].

В связи с этим мы планируем провести серию экспериментальных исследований закономерностей низкотемпературной пластичности монокристаллов β -Sn, легированных различными примесями. Предполагается изучить влияние концентрации примесей и мощности примесных барьеров на кинетику движения дислокаций через барьеры Пайерлса в системе скольжения $(100)\langle 010 \rangle$ в области термически активированного скольжения ($T > 2$ К) и в области квантовой пластичности ($T \leq 1$ К). В работе [11] были получены диаграммы деформирования сплавов Sn—Cd с концентрациями кадмия 0,01; 0,21 и 0,53 ат.% в температурном интервале 4,2–100 К, а также построены температурные зависимости пределов текучести этих сплавов. В настоящей работе реализация намеченной программы продолжена на сплавах Sn—Zn. Атомная концентрация цинка в исследованных нами сплавах была равна 0,01 и 0,53 ат.%. Атомы Zn и Cd довольно сильно отличаются размерно-упругими характеристиками, поэтому, сохраняя одинаковые концентрации примесей, мы получили экспериментальные данные, позволяющие оценить влияние мощности примесных барьеров на движение дислокаций в рельефе Пайерлса.

В работе изучена пластичность монокристаллов сплавов олово—цинк в температурном интервале 1,6–300 К. Основной задачей было установление степени и характера влияния примеси цинка на диаграммы

деформирования и параметры деформационного упрочнения в сплавах Sn—Zn, ориентированных для скольжения в системе $(100)\langle 010 \rangle$. Кроме того, получены данные о чувствительности скорости деформации к малым изменениям деформирующего напряжения — дифференциальной характеристики пластичности, необходимой для проведения в последующем термоактивационного анализа этого процесса.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы сплавов олово—цинк выращивали из расплава партиями по 10 штук от одной заправки модифицированным методом Бриджмена [12]. Ориентация оси растяжения выращенных монокристаллов была такова, что максимальное сдвиговое напряжение достигалось в системе скольжения $(100)\langle 010 \rangle$. Исходные компоненты, применявшиеся для приготовления сплавов, содержали посторонние примеси, концентрация которых не превышала 10^{-5} – $5 \cdot 10^{-6}$. По данным [13], растворимость цинка в твердом олове не менее 0,7 ат.%, причем верхняя ее граница при эвтектической температуре или вблизи нее колеблется в пределах 2–3 ат.%.

Монокристаллы сплавов деформировали в режиме ползучести, используя гиревой способ нагружения. Нагрузку на образце изменяли ступенчатым образом небольшими порциями, что соответствовало приращениям напряжения сдвига в пределах 0,2–0,4 МПа. Приращения деформации, соответствовавшие каждому приросту нагрузки, автоматически записывали на электронном самописце с точностью $5 \cdot 10^{-5}$. Выбранный режим нагружения обеспечивал среднюю скорость деформации кристалла порядка $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

По приращению нагрузки и соответствующим приростам деформации строили кривые упрочнения $\tau(\epsilon)$, отвечавшие указанной средней скорости деформации. Эти кривые использовались для определения критического напряжения сдвига (КНС) τ_0 , коэффициента деформационного упрочнения k и протяженности стадий кривой упрочнения $\tau(\epsilon)$. Для уменьшения разброса значений τ_0 , обусловленного структурной неидентичностью изучаемых образцов, КНС измеряли при различных температурах на одном и том же образце. Первое измерение проводилось при наиболее высокой температуре и нагружении образца до появления признаков пластического течения; затем образец разгружался, температура его понижалась на

некоторую величину и снова проводилось нагружение до КНС, такая процедура повторялась 5–6 раз на одном образце.

Измерялась также дифференциальная характеристика пластичности — чувствительность скорости ползучести к малому изменению деформирующего напряжения $(\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \tau)_T$. Для этого в процессе записи отдельных кривых нестационарной ползучести при достижении скорости ползучести порядка 10^{-5} с^{-1} производились догрузки на малые величины $\Delta \tau = 0,1\text{--}0,2 \text{ МПа}$ и регистрировались вызванные ими приращения скорости ползучести $\Delta \dot{\epsilon}$. Интересующая нас величина $(\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \tau)_T$ оценивалась как отношение конечных приращений

$$\left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_T \approx \frac{\ln(\dot{\epsilon} + \Delta \dot{\epsilon}) - \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \tau}$$

Описанные выше опыты проводились в температурном интервале 1,6–300 К. Промежуточные температуры получали с помощью методики, описанной в [14], температуры ниже 4,2 К — с помощью откачки паров гелия. При температурах ниже температуры сверхпроводящего перехода олова ($T_c = 3,7 \text{ К}$) образцы деформировали в соленоиде, магнитное поле которого превышало критическое ($H_c = 30,5 \text{ мТл}$).

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

2.1. Кривые деформационного упрочнения

На рис. 1 приведены характерные кривые деформационного упрочнения монокристаллов олова [15] и сплавов Sn–Zn при различных температурах. Анализ совокупности таких кривых позволяет выделить следующие наиболее важные особенности:

— деформационные кривые как чистого олова, так и сплавов имеют стадийный характер, проявляющийся в наличии на кривых $\tau(\epsilon)$ двух стадий — легкого скольжения (I) и линейного упрочнения (II);

— влияние температуры на кривые $\tau(\epsilon)$ выражается в постепенном укорочении с ростом температуры стадии I вплоть до полного ее исчезновения при температуре около 60 К;

— вблизи азотной температуры на деформационных кривых наблюдается, как правило, лишь стадия линейного упрочнения, а при комнатной и близких к ней температурах доминирует параболический тип кривых $\tau(\epsilon)$;

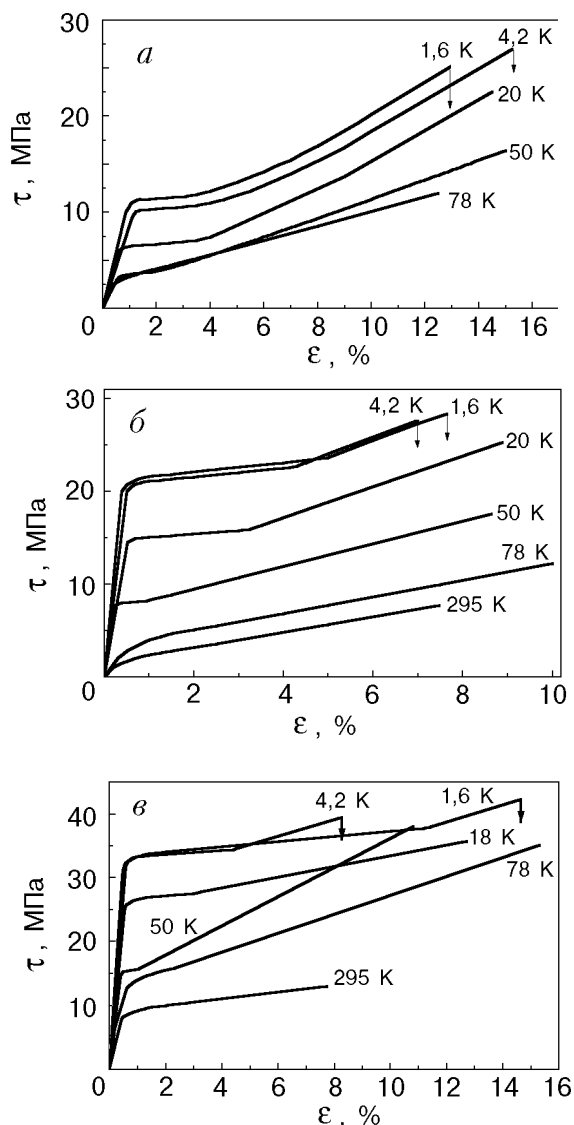


Рис. 1. Кривые упрочнения монокристаллов чистого олова [15] и сплавов Sn–Zn: Sn (99,9995%) (а); Sn + 0,01 ат.% Zn (б); Sn + 0,53 ат.% Zn (в).

— введение в олово примесей способствует более четкому проявлению стадийности деформационных кривых в области низких температур.

Влияние примесей на характер кривых упрочнения проявляется тем сильнее, чем ниже температура. С ростом концентрации примеси увеличивается напряжение, отвечающее началу пластической деформации, более четко выраженной становится стадийность кривых упрочнения, изменяется, особенно ниже 4,2 К, кинетика приращения деформации на пределе текучести и сразу же за ним. Так, в сплаве с концентрацией цинка 0,53 ат.% переход через предел текучести при температуре 1,6 К сопровождается катастрофически быстрым

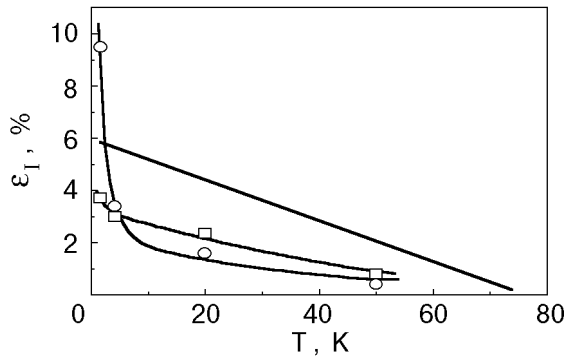


Рис. 2. Температурная зависимость протяженности стадии легкого скольжения чистого олова [15] (—) и сплавов Sn + 0,01 ат.% Zn (□), Sn + 0,53 ат.% Zn (○).

приростом деформации образца (со скоростью несколько процентов за доли секунды) даже при незначительном приращении нагрузки. Если в начальный момент удастся понизить уровень напряжения на образце (путем снятия части нагрузки), то нарастание деформации, как правило, продолжается, но с меньшей скоростью. Такое поведение указывает на наличие «зуба текучести» в сплаве Sn + 0,53 ат.% Zn, который специфическим образом проявляется при деформировании образцов в режиме ползучести. В случае сплава Sn + 0,01 ат.% Zn при той же температуре данная особенность отсутствует.

Из рис. 2, на котором представлена температурная зависимость протяженности стадии легкого скольжения ϵ_1 в сплавах олово—цинк, выявляется еще одна особенность, отличающая их от сплавов олово—кадмий. В последних (независимо от температуры) с ростом концентрации примеси наблюдается сокращение стадии легкого скольжения [11]. Аналогичный эффект имеет место и в сплавах Sn—Zn, но

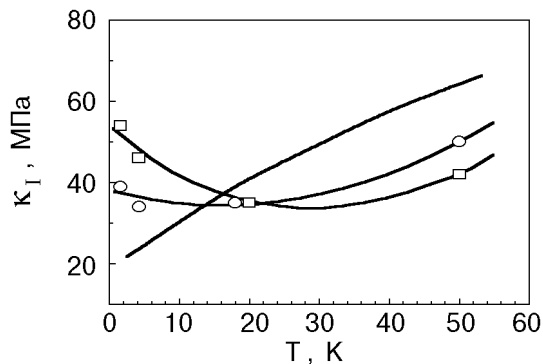


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента упрочнения на легкой стадии скольжения чистого олова [1] (—) и сплавов Sn + 0,01 ат.% Zn (□), Sn + 0,53 ат.% Zn (○).

только при температурах выше 4 К. Увеличение концентрации цинка, например до 0,53 ат.%, в области температур ниже 4 К вызывает резкое возрастание величины ϵ_1 . Причина такой инверсии пока неясна.

При переходе от меньшей к большей концентрации примеси цинка подобного рода инверсия вблизи 20 К наблюдается и на температурной зависимости коэффициента упрочнения κ_1 , характеризующего стадию легкого скольжения (см. рис. 3). Наблюдаемое ниже 20 К уменьшение κ_1 в сплаве с большим количеством примеси цинка можно рассматривать как проявление своеобразного эффекта примесного разупрочнения. Подобный эффект наблюдался также в сплавах Sn—Cd [11], а еще ранее в сплавах Fe—C [9], Fe—N и Fe—Si [16], но в области более высоких температур.

2.2. Температурная зависимость критического напряжения сдвига

На рис. 4 приведены температурные зависимости критического напряжения сдвига $\tau_0(T)$ для исследованных сплавов олово—цинк и монокристаллов чистого олова [1], а на вставке для сравнения показаны температурные зависимости КНС в сплавах олово—кадмий той же концентрации, что и в сплавах Sn—Zn (пунктирные кривые) [11]. На рисунке видно наличие двух характерных ветвей: сильной (ниже 100 К) и слабой (выше 100 К) зависимости критического напряжения сдвига от температуры, присущее чистому олову и его сплавам с кадмием. Особенностью зависимости $\tau_0(T)$ для чистого олова является наличие довольно резкого перегиба в области 70 К и низкотемпературного плато в интервале 40–60 К. Введение примесей в олово приводит к исчезновению данной особенности, при этом влияние Zn оказывается более сильным, чем Cd: в случае сплавов Sn—Zn перегиб и плато на зависимости $\tau_0(T)$ исчезают уже при концентрации 0,01 ат.% Zn, тогда как для сплава Sn—Cd — только при концентрации 0,21 ат.% Cd.

При температурах выше 100 К КНС как чистого олова, так и сплавов становится практически не зависящим от температуры. Выход τ_0 на постоянное значение в этой температурной области соответствует, по-видимому, достижению уровня внутренних напряжений τ_i , величина которых заметно возрастает с ростом концентрации примеси в сплаве (таблица).

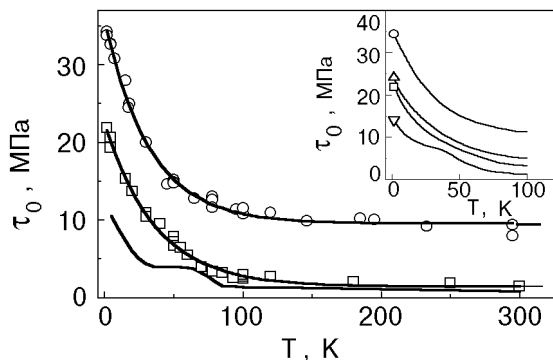


Рис. 4. Температурная зависимость критического напряжения сдвига монокристаллов чистого олова [1] (—) и сплавов Sn + 0,01 ат.% Zn (□), Sn + 0,53 ат.% Zn (○). На вставке: Sn + 0,01 ат.% Cd (▽), Sn + 0,53 ат.% Cd (Δ) [11], Sn + 0,01 ат.% Zn (□), Sn + 0,53 ат.% Zn (○).

Таблица

Влияние примесей на критическое напряжение сдвига τ_0

Наименование сплава	$\tau_0(0, 0)$, МПа	$\frac{\tau_0(0, C)}{\tau_0(0, 0)}$	τ_i , МПа
Sn (99,9995%)	12,5	1	1
Sn+0,01 ат.% Cd	14,7	1,2	1,5
Sn+0,53 ат.% Cd	24	1,92	5
Sn+0,01 ат.% Zn	23,5	1,9	1,5
Sn+0,53 ат.% Zn	35	2,8	9,5

На рис. 4 также видно, что примеси цинка значительно увеличивают КНС по сравнению с чистым оловом и эквивалентным содержанием примеси кадмия в олове. Наглядное представление о таком росте дает таблица, в которой приведены экстраполированные к нулевой температуре значения критического напряжения сдвига в чистом олове $\tau_0(0, 0)$ и его сплавах с кадмием и цинком $\tau_0(0, C)$, а также отношение $\tau_0(0, C)/\tau_0(0, 0)$, характеризующее относительный рост КНС в сплавах с разным типом примесей.

Одним из важных результатов работы [11] является наблюдение эффекта примесного разупрочнения на зависимости $\tau_0(T)$: примеси кадмия при концентрациях 0,01 и 0,21 ат.% заметно понижали значения предела текучести олова в интервале 60–80 К. В случае примесей Zn этот эффект отсутствует, так как уже при концентрации 0,01 ат.% Zn значения $\tau_0(T)$ легированных образцов выше значений этой величины для чистого олова во всем изученном интервале температур.

Сильная зависимость τ_0 от типа примеси при равной их концентрации в сплаве скорее всего обусловлена различной мощностью создаваемых ими барьеров для движения дислокаций. Последняя, согласно [17–19], определяется комбинацией параметров размерного и модульного несоответствия атомов примеси и матрицы. По данным [20], различие в атомных радиусах олова и кадмия составляет 2–6%, олова и цинка — 21%, а упругие свойства этих элементов, например характерное для гелиевых температур значение упругой константы C_{44} ($C_{44} = G$, где G — модуль сдвига), отличаются еще более значительно — соответственно на 13 и 64%. Если ограничиться качественной оценкой параметров размерного и модульного несоответствия, становится очевидной неадекватность примесных атомов цинка и кадмия как центров торможения дислокаций.

2.3. Чувствительность скорости ползучести к деформирующему напряжению

Температурные зависимости дифференциальной характеристики ползучести $(\partial \ln \dot{\epsilon}/\partial \tau)_T$, отвечающей деформации $\epsilon = 5\%$ для чистого олова и сплавов Sn–Zn, показаны на рис. 5. Для чистого олова эта зависимость имеет резко выраженный минимум при температуре 70 К, соответствующий перегибу на зависимости $\tau_0(T)$. Видно, что примеси Zn приводят к исчезновению этой особенности, что коррелирует с исчезновением перегиба и плато на зависимости $\tau_0(T)$ (рис. 4).

В литературе обсуждались две гипотезы, на основе которых можно объяснить наличие на температурных зависимостях τ_0 и $(\partial \ln \dot{\epsilon}/\partial \tau)_T$ вышеуказанных особенностей для кристаллов с пайерлсовским механизмом торможения

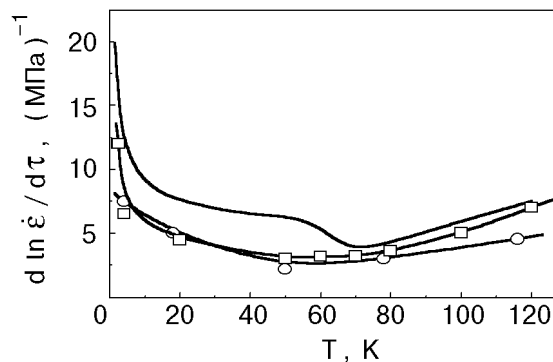


Рис. 5. Температурная зависимость чувствительности скорости деформации к напряжению для $\epsilon = 5\%$: Sn (99,9995%) (—) [1], Sn + 0,01 ат.% Zn (□), Sn + 0,53 ат.% Zn (○).

дислокаций: двугорбый характер барьеров Пайерлса [21–24] и немонотонная температурная зависимость внутренних напряжений на стадии I [4]. Отдать предпочтение одной из этих гипотез можно только на основании детального термоактивационного анализа экспериментальных данных, который предполагается выполнить в дальнейшем. Здесь мы только отметим весьма существенное изменение под действием примесей температурной зависимости коэффициента деформационного упрочнения κ_I на стадии I (рис. 3). Не исключено, что вместе с κ_I столь же существенно изменяется под действием примесей и температурная зависимость внутренних напряжений, что в принципе может объяснить исчезновение в изученных сплавах аномалий на температурных зависимостях τ_0 и $(\partial \ln \dot{\epsilon}/\partial \tau)_T$ в области 50–80 К, наблюдаемых для чистого олова.

При сравнении приведенных на рис. 5 трех кривых обращает на себя внимание еще один факт: переход от чистого олова к слабо легированному (0,01 ат.% Zn) примерно в два раза уменьшает характерные значения величины $(\partial \ln \dot{\epsilon}/\partial \tau)_T$, однако дальнейшее легирование с увеличением концентрации Zn в 50 раз очень слабо влияет на ее значение и не изменяет ее температурного хода. Этот факт кажется удивительным и заслуживает внимания при проведении дальнейших исследований.

3. Заключение

Полученные в настоящей работе результаты являются важным шагом на пути накопления экспериментальных данных о влиянии примесных атомов на кинетику движения дислокаций через барьеры Пайерлса в монокристаллах β -Sn. Мы ограничились описанием фактов влияния примеси Zn на низкотемпературное пластическое течение олова в условиях ползучести по системе скольжения $(100)\langle 010 \rangle$ и сопоставили их с данными работы [11] по влиянию на этот же процесс примесей Cd такой же концентрации. Оказалось, что оба типа примесей довольно сильно влияют на параметры кривой упрочнения олова и приводят к качественным изменениям характера температурных зависимостей предела текучести $\tau_0(T)$ и чувствительности скорости ползучести к изменению деформирующего напряжения $(\partial \ln \dot{\epsilon}/\partial \tau)_T$. Вместе с тем имеет место и существенно различное влияние на пластичность олова примесей Cd и Zn: в частности,

наблюдаемое при легировании кадмием примесное разупрочнение в интервале температур 60–80 К в случае примесей цинка отсутствует.

К сожалению, имеющихся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно для детального термоактивационного анализа и получения однозначных выводов о микроскопических механизмах влияния примесей на движение дислокаций в рельефе Пайерлса. Дальнейшие исследования в данном направлении являются нашей ближайшей задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда Дж. Сороса (гранты U2P000, U2P200) и Государственного фонда фундаментальных исследований при Государственном комитете Украины по вопросам науки и технологий (проект «Бион»).

1. Г. И. Кириченко, В. Д. Нацик, В. П. Солдатов, *ФММ* **44**, 410 (1977).
2. В. Д. Нацик, Г. И. Кириченко, В. В. Пустовалов, В. П. Солдатов, С. Э. Шумилин, *ФНТ* **22**, 965 (1996).
3. Б. В. Петухов, В. Л. Покровский, *ЖЭТФ* **63**, 634 (1972).
4. A. Seeger, *Zs. Metallkunde* **B72**, No 6, 369 (1981).
5. Б. В. Петухов, *ФНТ* **11**, 1090 (1985).
6. Б. В. Петухов, *ФНТ* **12**, 749 (1986).
7. A. Sato and M. Meshii, *Acta Metall.* **21**, 753 (1973).
8. Б. В. Петухов, В. Я. Сухарев, *ФНТ* **9**, 520 (1983).
9. D. J. Quesnel, A. Sato, and M. Meshii, *Mater. Sci. Eng.* **18**, 199 (1975).
10. Б. В. Петухов, *Письма в ЖТФ* **17**, 29 (1991).
11. Г. И. Кириченко, В. Д. Нацик, В. П. Солдатов, *ФНТ* **18**, 1270 (1992).
12. Ю. Г. Казаров, в кн.: *Физика конденсированного состояния*, Харьков, вып. 11, 100 (1973).
13. М. Хансен, К. Андерко, *Структура двойных сплавов*, Металлургия, Москва (1962).
14. Г. И. Кириченко, В. П. Солдатов, *ФММ* **54**, 560 (1982).
15. В. П. Солдатов, Г. И. Шкляревская, *ФММ* **44**, 410 (1977).
16. K. Kitajima, Y. Aono, H. Abe, and E. Kuramoto, in: *Proc. 5th Int. Conf. Strength Metals and Alloys (Aachen, 1979)*, Pergamon Press, Toronto, **2**, 965 (1979).
17. P. Haasen, in: *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn (ed.), North-Holland Publ. Comp. Amsterdam, 821 (1965); *Физическое металловедение*, Металлургия, Москва (1987).
18. R. L. Fleisher, *Acta Metall.* **9**, 996 (1961).
19. R. Labusch, *Phys. Status Solidi* **41**, 659 (1970).
20. *Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства*, Г. В. Самсонов (ред.), Москва, Металлургия (1976).
21. P. Guyot and J. E. Dorn, *Canad. J. Phys.* **45**, 983 (1967).
22. E. Kuramoto, Y. Aono, and K. Kitajima, *Scr. Metal* **13**, 1039 (1979).
23. Б. В. Петухов, Ю. И. Поляков, *Кристаллография* **32**, 4324 (1987).
24. T. Suzuki, H. Koizumi, and H. O. K. Kirchner, *Acta Metall. Mater.* **43**, 2177 (1995).

Low temperature plasticity of zinc-doped β -tin crystals

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

Work-hardening curves were obtained for Sn–Zn single crystals with Zn concentration of 0.01 and 0.53 at.% in the temperature range of 1.6 to 300 K. The Zn impurity was found to affect essentially the behavior of the curves and the work-hardening parameters such as work hardening coefficient, slip stage duration, temperature dependencies of critical shear stress and strain-rate sensitivity. Comparative analysis of the effect of Zn and of Cd impurity of the same concentrations (studied earlier) on low temperature creep of Sn was carried out.