

# Влияние твердорастворного упрочнения иридием на зарождение дислокаций в монокристалле молибдена при наноиндентировании

© С.Н. Дуб<sup>1</sup>, И.К. Засимчук<sup>2</sup>, Л.Ф. Матвиенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: LZ@ism.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 8 ноября 2010 г.)

В окончательной редакции 23 декабря 2010 г.)

Зарождение дислокаций в монокристаллах Mo и твердого раствора Mo–1.5 at.% Ir исследовано методом наноиндентирования. На кривой внедрения индентора Берковича в монокристаллы на глубине 20–40 nm наблюдался резкий упругопластический переход, обусловленный образованием и размножением дислокаций в предварительно свободной от дислокаций области под контактом. Легирование молибдена иридием привело к повышению в 2 раза сдвиговых напряжений, при которых происходило зарождение дислокаций в контакте. Таким образом, твердорастворная примесь иридия в молибдене приводит к повышению не только сопротивления пластической деформации (увеличению твердости), но и упругих сдвиговых напряжений, при которых образуются дислокации в контакте (гомогенно или гетерогенно). Последний эффект не может быть объяснен только повышением упругих модулей ввиду его малости, но в значительной мере обусловлен более высоким структурным совершенством монокристалла твердого раствора по сравнению с нелегированным молибденом.

## 1. Введение

Легирование специально выбранными добавками в пределах их растворимости в твердом состоянии широко используется для повышения прочностных характеристик монокристаллов металлов. В частности, ранее было исследовано влияние примеси иридия (1.2–2.3 at.% Ir) на микротвердость монокристалла молибдена [1]. В этой работе было показано, что путем варьирования условий выращивания (изменения скорости перемещения расплавленной зоны на порядок величины) при одинаковой степени легирования можно получить монокристаллы, существенно различающиеся распределением Ir в микрообъемах и дислокационной структурой. Было установлено, что микротвердость определяется концентрацией иридия (возрастает линейно с концентрацией) и практически не зависит от наличия или отсутствия микросегрегационной (ячеисто-волокнутой) субструктуры. Такой результат свидетельствует о твердорастворном упрочнении молибдена примесью иридия. Недостатком метода микротвердости, с одной стороны, является его малая для изучения тонких структурных эффектов локальность, а с другой — только опосредствованное отношение его результатов к прочностным свойствам кристалла [2].

В настоящей работе для исследования механических свойств монокристалла твердого раствора Mo–Ir применяли метод наноиндентирования. В последние годы этот метод получил значительное развитие и широко применяется для механических испытаний твердых тел

в нано- и микрообъемах, в частности для исследования механизмов пластической деформации, испытания тонких пленок и нанокристаллических материалов [3–5]. Известно немало работ по исследованию механических свойств монокристаллов чистых металлов методом наноиндентирования [6–10]. Одним из важнейших результатов этих работ является обнаружение скачкообразного упругопластического перехода на кривой внедрения индентора при глубинах около 20–50 nm (далее „скачка деформации“) (см., например, [6,7]), который обычно связывают с гомогенным зарождением дислокаций в предварительно свободной от дислокаций области под отпечатком. Однако известно только несколько работ, посвященных исследованию упругопластического перехода при наноиндентировании в монокристаллах твердых растворов замещения. Было показано, что легирование монокристалла CdTe цинком уменьшает плотность дислокаций в образце. В результате этого сдвиговые напряжения, необходимые для зарождения дислокаций, возрастают с 0.76 GPa для CdTe до 1.29 GPa для CdZnTe [11]. В то же время подобные исследования на поликристаллическом образце Cu–Ni не выявили влияния твердого раствора на зарождение дислокаций в ГЦК-металлах [12]. Но поликристаллический образец в данном случае не является оптимальным. Границы зерен в поликристалле являются источниками готовых дислокаций и могут существенно повлиять на нагрузку, вызывающую зарождение дислокаций в отпечатке. Поэтому исследование влияния примеси на зарождение дислокаций в металлах было проведено нами на

монокристалле твердого раствора Mo–1.5 at.% Ir. Для сравнения был также испытан монокристалл чистого молибдена.

## 2. Методика, аппаратура и образцы

Монокристаллы молибдена, чистые и с добавкой иридия ( $\approx 1.5$  at.% Ir), выращивали методом электронно-лучевой бестигельной зонной плавки в кристаллографическом направлении  $\langle 100 \rangle$  при скорости перемещения расплавленной зоны, равной 2.5 mm/min. Скорость перемещения была выбрана на основании соответствующего расчета [13] такой, чтобы в монокристалле твердого раствора Mo–Ir сформировалась ячеисто-волоконистая сегрегационная структура. Исходные металлосплавные заготовки нужного состава получали по специально разработанной технологии, включающей перемешивание порошков Mo (марки хч, 99.97 wt.% Mo, содержание углерода — 0.005 wt.%) и Ir в соответствующей пропорции, прессование и спекание при высоком вакууме [1]. Из полученных монокристаллов электроискровой резкой были приготовлены плоскопараллельные образцы, основания которых совпадали с плоскостями  $\{001\}$ . Основания образцов имели площадь около 1 см<sup>2</sup>. Затем образцы подвергали электролитической полировке для удаления поврежденного поверхностного слоя и придания поверхности зеркальной гладкости. На подготовленных таким образом образцах проводили исследование субструктуры монокристаллов (методом рентгеновской топографии) и распределения Ir (методом микрозондового рентгеновского спектрального анализа).

Механические испытания проводили на нанотвердометре Nano Indenter-II (Nano Instruments Innovation Center, Oak Ridge, TN) с использованием трехгранного индентора Берковича с радиусом закругления в вершине  $\approx 410$  nm. Перемещение индентора  $h$  и нагрузка  $P$  измерялись с точностью  $\pm 0.1$  nm и  $\pm 75$  nN соответственно. Интервал между за мерами перемещения равен 0.17 s. Максимальная нагрузка на индентор составляла 3 mN ( $\approx 0.3$  g) при исследовании на наноуровне (глубина вдавливания индентора  $\approx 150$  nm) и 20 mN ( $\approx 2$  g) на микроуровне (глубина до 0.6  $\mu$ m). Скорость роста нагрузки составляла 0.1 и 1 mN/s для наноуровня и микроуровня соответственно.

Анализ кривой разгрузки индентора проводили по методу Оливера и Фара [14]. В результате находили твердость и модуль упругости при максимальной нагрузке на индентор. Среднее контактное давление на участке роста нагрузки на индентор рассчитывалось по методике, предложенной в [15]. Для измерений на наноуровне проводили анализ начального упругого участка кривой внедрения индентора, используя решение Герца в приближении сферической формы вершины индентора [16]. В результате находили сдвиговые напряжения и среднее контактное давление в момент перехода от упругой к упругопластической деформации в контакте.

## 3. Результаты структурных исследований монокристаллов Mo и Mo–Ir

На рис. 1 и 2 приведены рентгеновские топограммы продольных сечений монокристаллов чистого молибдена и молибдена, легированного иридием, выращенных со скоростью 2.5 mm/min. Топограммы характеризуют их субструктуру на микро- и макроуровнях. В нелеги-

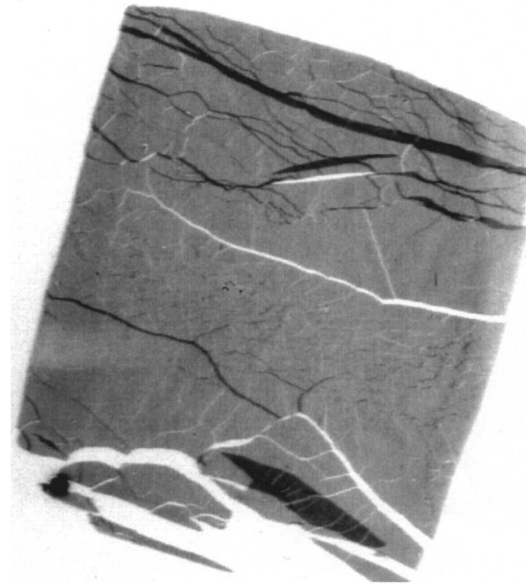


Рис. 1. Субструктура монокристалла нелегированного Mo. Рентгеновская топограмма продольного сечения. Площадь образца равна  $\approx 1$  см<sup>2</sup>.

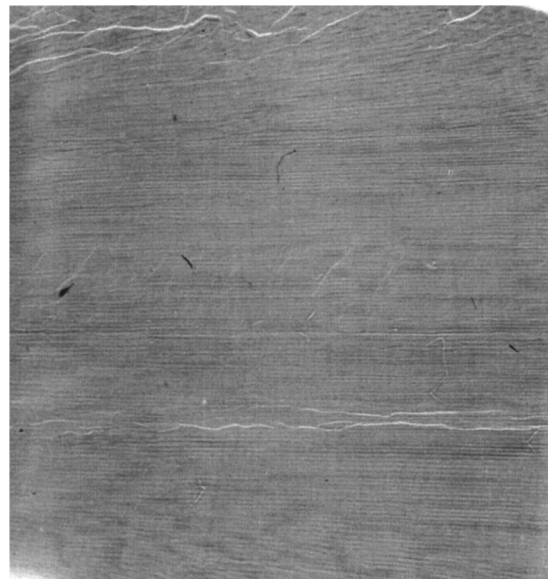


Рис. 2. Субструктура монокристалла твердого раствора Mo–1.5 at.% Ir. Рентгеновская топограмма продольного сечения. Площадь образца равна  $\approx 1$  см<sup>2</sup>.

рованном монокристалле молибдена хорошо выражена дислокационная структура типа малоугловых границ, разделяющих субзерна различных размеров и формы (рис. 1). Малоугловые границы проявляются как светлые или темные полосы на сером фоне топограммы. Такой контраст обусловлен разрывом или частичным перекрытием рефлексов соседних субзерен в зависимости от знака вектора разориентировки. Ширина граничных полос определяется величиной угла разориентировки, которая может быть вычислена по соответствующим формулам, учитывающим геометрические параметры съемки. Из рис. 1 следует наличие в монокристалле молибдена субструктур двух порядков: полосчатой структуры (субструктуры первого порядка), вытянутой вдоль направления роста, с поперечным размером субзерен  $\sim 1$  см и углами разориентировки от  $10'$  до  $30'$  и субструктуры второго порядка — приблизительно равноосных субзерен с размером  $\sim 0.2$  мм и углами взаимной разориентировки  $\sim 2'$ . Плотность дислокаций в объеме кристалла, обусловленная наличием субструктур первого и второго порядков, составляет  $\sim 5 \cdot 10^5$  см/см<sup>3</sup>. Внутри субзерен второго порядка также присутствуют дислокации в виде дислокационных сеток и скоплений, а также небольшого числа малоугловых границ с углами разориентировки  $< 1'$ . На приведенных топограммах эта более тонкая структура не обнаруживается. Ее наличие выявлено с помощью контрольных исследований методами ямок травления и просвечивающей рентгеновской топографии по Лангу, а также с помощью отдельных электронно-микроскопических снимков. По нашей оценке плотность дислокаций, образующих тонкую структуру, равна  $\sim 5 \cdot 10^5$  см/см<sup>3</sup>. Однако мы не можем исключить присутствия в кристалле дополнительного количества дефектов, не выявленных примененными методами исследования. В частности, это могут быть микроскопических размеров дислокационные призматические петли, образующиеся на примесных комплексах атомов углерода при конденсации термически неравновесных вакансий в процессе охлаждения кристалла.

Монокристалл молибдена, легированный иридием, по своей структуре (рис. 2) коренным образом отличается от предыдущего образца. В нем присутствует всего лишь несколько продольных малоугловых границ с угловой разориентировкой  $< 5'$ . Плотность дислокаций в кристалле, обусловленная малоугловыми границами, не превышает  $\sim 10^4$  см/см<sup>3</sup>. Вместо системы малоугловых границ в этом монокристалле присутствует регулярная микросегрегационная ячеисто-волокнистая структура. Она проявляется на топограмме (рис. 2) в правильном чередовании тонких темных границ волокон, вытянутых вдоль оси кристалла, а на поперечном сечении образца — как равноосные ячейки [1,13] с диаметром около  $80 \mu\text{м}$ . Дифракционный контраст в этом случае обусловлен более высокой интегральной интенсивностью рентгеновских лучей, отражающихся от границ ячеек-волокон. Повышение интенсивности

является результатом наличия концентрационных напряжений, обусловленных в свою очередь большими концентрационными перепадами (повышенная концентрация Ir на границах волокон). Предполагается, и это подтверждено в ряде случаев экспериментально, что концентрационные напряжения в значительной степени релаксируют путем образования соответствующих дислокационных построений. К сожалению, в нашем случае эта дислокационная структура исследована недостаточно из-за методических трудностей. Экспериментально выявленная плотность дислокаций не превышает  $10^5$  см/см<sup>3</sup>. Таким образом, структурное совершенство монокристаллов легированного иридием молибдена значительно выше, чем исходного, благодаря подавлению грубой полосчатой субструктуры [13].

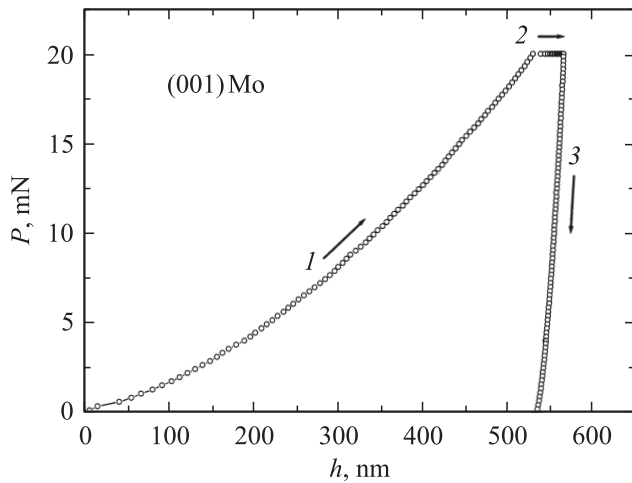
#### 4. Влияние легирования иридием на твердость и модуль упругости молибдена

Типичная диаграмма внедрения индентора для монокристалла молибдена, полученная при нагрузке 20 мН, показана на рис. 3. Наблюдается монотонный рост глубины отпечатка с нагрузкой, что характерно для монокристаллов металлов при испытаниях на микроуровне. Следует также отметить необычно высокую ползучесть во время выдержки индентора под максимальной нагрузкой в чистом монокристалле молибдена (участок 2 на рис. 3). Результаты испытаний монокристаллов Мо и Мо—Ir при нагрузке 20 мН приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, твердость монокристалла твердого раствора повышается почти в 2 раза по сравнению с нелегированным молибденом. Если твердость монокристалла молибдена практически одинакова по всей поверхности кристалла, то у монокристалла твердого раствора она периодически изменяется в направлении, перпендикулярном ячеистым волокнам (рис. 4). Период изменения твердости равен  $84 \pm 9 \mu\text{м}$  и совпадает с поперечным размером волокон. Следовательно, можно предположить, что периодическое изменение твердости вызвано колебаниями концентрации иридия в образце твердого раствора.

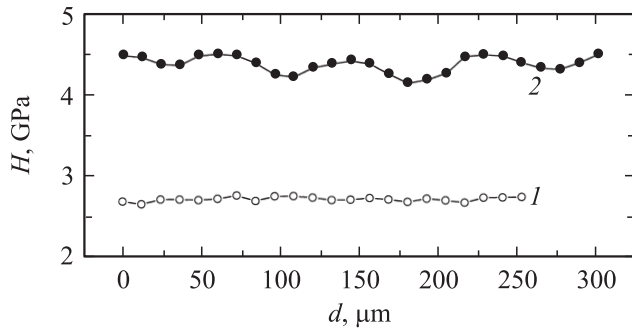
Модуль упругости для монокристалла твердого раствора также повысился, но не так сильно, как твердость

**Таблица 1.** Результаты испытаний при нагрузке 20 мН и оценочные значения теоретической прочности на сдвиг монокристаллов Мо и Мо—Ir

Образец	Глубина отпечатка $h$ , nm	Твердость $H$ , GPa	Модуль Юнга $E$ , GPa	Модуль сдвига $G$ , GPa	$G/2\mu$ , GPa
Мо	$547 \pm 3$	$2.72 \pm 0.03$	$348 \pm 8$	129	20.5
Мо—Ir	$419 \pm 6$	$4.4 \pm 0.1$	$371 \pm 7$	137	21.8



**Рис. 3.** Диаграмма нагружения–разгрузки индентора Берковича, полученная при нагрузке 20 мН для монокристалла Мо. 1 — нагружение, 2 — выдержка при максимальной нагрузке, 3 — разгрузка индентора. Произошедший при нагрузке 0.5 мН скачок деформации в масштабе построения диаграммы практически не заметен.



**Рис. 4.** Твердость монокристаллов Мо (1) и Мо–Ir (2), измеренная в направлении, перпендикулярном направлению роста. Нагрузка 20 мН.

(на 7%). Теоретическая прочность монокристаллов на сдвиг часто оценивается как  $G/2\pi$ , что дает максимальное ее значение. Из сопоставления с экспериментальными результатами для нитевидных монокристаллов металлов можно считать реальными значения теоретической прочности на сдвиг, равные  $\approx G/(10-15)$  [17,18]. Соответствующие оценки представлены в табл. 1. Таким образом, растворенная примесь иридия в молибдене сильно повышает твердость (на 63%) и незначительно влияет на упругие модули, а следовательно, и теоретическую прочность на сдвиг (повышает на 7%).

### 5. Влияние твердорастворного упрочнения на зарождение дислокаций в молибдене

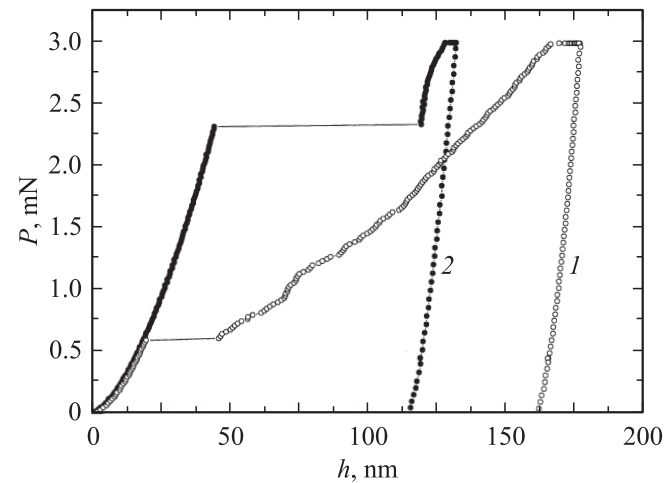
Типичные диаграммы нагружения индентора Берковича для монокристаллов чистого Мо и сплава

**Таблица 2.** Результаты испытаний при нагрузке 3 мН (приведены средние и максимальные значения критической нагрузки  $P_c$ , критического сдвигового напряжения  $\tau_c$  и твердости монокристаллов  $H_c$  Мо и Мо–Ir в момент упругопластического перехода)

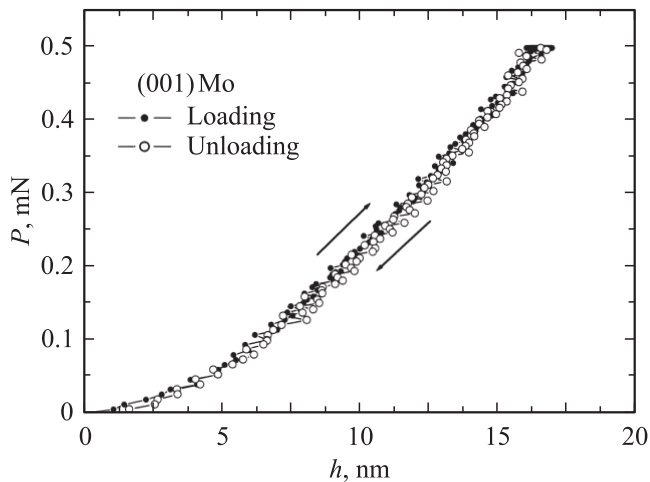
Обра- зец	$P_c^{\text{mean}}$ , mN	$P_c^{\text{max}}$ , mN	$\tau_c^{\text{mean}}$ , GPa	$\tau_c^{\text{max}}$ , GPa	$H_c^{\text{mean}}$ , GPa	$H_c^{\text{max}}$ , GPa
Мо	$0.57 \pm 0.36$	1.84	$10.8 \pm 2.8$	16.7	$24.0 \pm 6.3$	37.1
Мо–Ir	$2.40 \pm 0.35$	2.90	$18.7 \pm 1.2$	20.0	$41.7 \pm 2.7$	44.5

Мо–1.5 at.% Ir при максимальной нагрузке 3 мН приведены на рис. 5. Видно, что на глубине около 20 нм в Мо и 40 нм в сплаве Мо–Ir произошло резкое увеличение глубины погружения индентора (скачок деформации) на  $\sim 20$  и  $\sim 60$  нм соответственно за время, меньшее, чем 0.17 с. После разгрузки индентора до нуля наблюдались остаточные отпечатки, указывающие на то, что при нагрузке 3 мН произошла пластическая деформация в контакте. Критическая нагрузка  $P_c$ , при которой образует скачок деформации для молибдена, изменяется от 0.19 до 1.84 мН. Среднее значение нагрузки  $P_c$  равно  $0.6 \pm 0.4$  мН (среднее  $\pm$  стандартное отклонение) для монокристалла молибдена, а для монокристалла твердого раствора иридия в молибдене —  $2.4 \pm 0.4$  мН (табл. 2). Таким образом, в результате добавки в молибден 1.5 at.% иридия среднее значение нагрузки  $P_c$  увеличилось в 4 раза, а разброс резко снизился (коэффициент вариации равен 60 и 15% соответственно). Максимальные значения нагрузки  $P_c$  отличаются не так сильно — 1.84 и 2.90 мН для чистого Мо и сплава Мо–Ir соответственно.

Для выяснения механизма образования скачка деформации были проведены испытания на монокристалле Мо при нагружении только до 0.5 мН, т.е. ниже  $P_c$ . Как



**Рис. 5.** Диаграммы нагружения–разгрузки индентора Берковича, полученные при нагрузке 3 мН для монокристаллов Мо (1) и Мо–Ir (2).



**Рис. 6.** Диаграммы нагружения–разгрузки индентора Берковича, полученные при нагрузке 0.5 мН для монокристалла Мо. Видно, что при такой нагрузке в контакте имела место только упругая деформация.

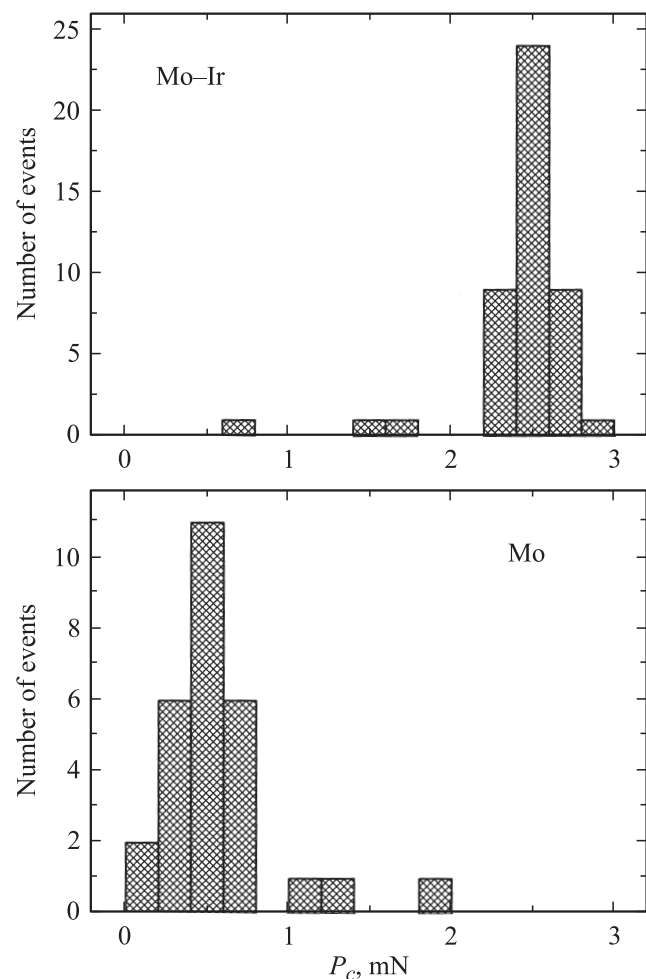
видно из рис. 6, в этом случае цикл нагружения является полностью обратимым при разгрузке, указывая на то, что деформация в контакте в этом случае была чисто упругой. Отсюда следует, что скачок деформации на кривой внедрения индентора соответствует началу пластического течения в наноконтакте, а кривая внедрения индентора до ступеньки — это четко выраженный участок упругой деформации в контакте.

Ранее нами был исследован упругопластический переход при наноиндентировании для широкого круга монокристаллов [9,10,19,20] — молекулярных (фуллерит  $C_{60}$ ), ионных (KCl, LiF, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgO), металлов (Al, Cu, Nb, W, Fe, Zn), полупроводников (InP, GaN), тугоплавких соединений (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, ZrC, LaB<sub>6</sub>, HfB<sub>2</sub>, В<sub>4</sub>C, cBN). На основании проведенных испытаний можно сделать вывод, что большой разброс  $P_c$ , наблюдаемый для монокристалла молибдена, является типичным результатом в случае монокристаллов чистых материалов. Для чистых монокристаллов характерно изменение нагрузки  $P_c$  в разы; не редкость отпечатки без скачка деформации на кривой внедрения индентора. Для твердого раствора Мо–Ir наблюдается anomalously низкий разброс значений нагрузки  $P_c$ . Скачок деформации наблюдался для всех отпечатков в сплаве Мо–Ir, причем для 36 отпечатков из 46 нагрузка  $P_c$  находится в узком диапазоне от 2.3 до 2.7 мН (рис. 7).

В настоящее время распространена точка зрения, согласно которой скачок деформации на кривой внедрения индентора вызван гомогенным образованием дислокаций в наноконтакте [7]. При глубинах меньше 100 нм размер контакта становится намного меньше среднего расстояния между дислокациями в чистых монокристаллах. Поэтому велика вероятность того, что дислокации в области контакта отсутствуют. В результате в контакте растут напряжения, а пластическая деформация

не начинается. И только при сдвиговых напряжениях, близких к теоретической прочности кристалла на сдвиг, происходит гомогенное зарождение первой дислокационной петли и ее лавинообразное размножение. В тех случаях, когда поверхность металлического образца подготавливается путем механической полировки, скачок деформации на кривых внедрения индентора отсутствует [6,9]. В этом случае упругопластический переход происходит плавно, что обусловлено присутствием в поверхностном слое образца достаточного количества дислокаций.

По данным атомно-силовой микроскопии форма вершины пирамидального индентора Берковича для нашего прибора на глубинах меньше 30 нм близка к сферической, с эффективным радиусом, равным  $407 \pm 39$  нм [21]. Поэтому для анализа начального упругого участка кривой внедрения индентора до ступеньки нами применялось решение задачи об упругом контакте сферы с полупространством (задача Герца). Для сферического индентора максимальное контактное давление  $p_{max}$  и среднее контактное давление  $p_{mean}$  (твердость по Мейе-



**Рис. 7.** Распределение критических нагрузок упругопластического перехода  $P_c$  в монокристаллах Мо и Мо–Ir.



ру) равны соответственно [16]:

$$P_{\max} = \left( \frac{6PE_r^2}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3}, \quad P_{\text{mean}} = \frac{2}{3} P_{\max}, \quad (1)$$

где  $E_r$  — приведенный модуль упругости,  $R$  — радиус сферического затупления в вершине индентора Берковича. Максимальные сдвиговые напряжения в контакте равны

$$\tau_{\max} = \frac{1}{2} |\sigma_1 - \sigma_3|, \quad (2)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_3$  — главные напряжения. Величина  $\tau_{\max}$  достигает наибольшего значения ( $\tau_c$ ) прямо под центром контакта на расстоянии, равном примерно половине радиуса контакта под поверхностью образца [16]:

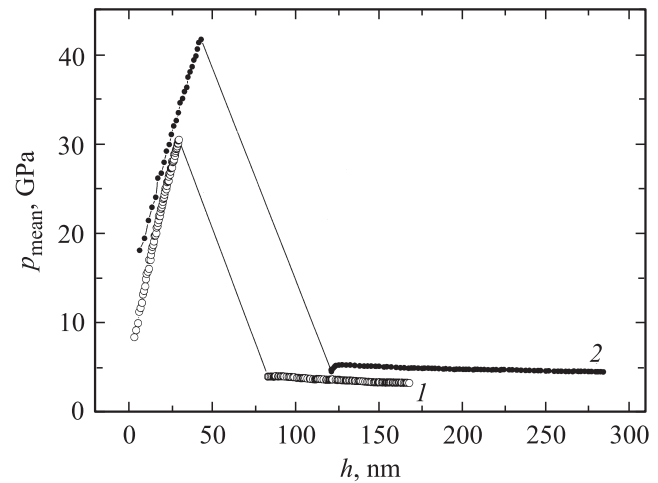
$$\begin{aligned} \tau_c &= [0.61 - 0.23(1 + \nu)] P_{\max} \\ &\approx 0.31 P_{\max} \approx 0.47 P_{\text{mean}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из уравнений (1) и (3), полагая  $P = P_c$ , находим, что в момент упругопластического перехода для монокристалла молибдена максимальные сдвиговые напряжения  $\tau_c$  в среднем равны  $10.8 \pm 2.8$  GPa (табл. 2), что равно приблизительно  $G/12$ . Верхняя граница для  $\tau_c$  в молибдене равна 16.7 GPa ( $P_c = 1.84$  mN). Для чистого молибдена теоретическая прочность на сдвиг равна 20.5 GPa (табл. 1). Таким образом, только для одного отпечатка в молибдене максимальные сдвиговые напряжения в контакте в момент упругопластического перехода близки к теоретической прочности на сдвиг.

Для монокристалла твердого раствора Mo–Ir среднее значение  $\tau_c$  равно 18.7 GPa ( $G/7$ ), что очень близко к теоретической прочности на сдвиг согласно максимальной оценке (21.8 GPa, табл. 1). Поэтому можно утверждать, что при наноиндентировании твердого раствора Mo–Ir упругопластический переход в контакте происходит в результате гомогенного зарождения дислокаций.

Зависимость среднего контактного давления (СКД) от перемещения вершины индентора для монокристалла молибдена приведена на рис. 8. Из рисунка видно, что СКД растет от нуля до 30 GPa перед скачком деформации, после чего резко падает. СКД в момент этого скачка дает нам экспериментальное значение максимально возможной твердости молибдена (теоретическая или предельная твердость). Такой бы она была, если бы не дефекты кристаллической решетки (в первую очередь дислокации), которые облегчают начало пластического течения в кристаллах. После образования скачка деформации в области контакта появляются дислокации. При этом твердость снижается до  $\approx 3$  GPa. Это твердость молибдена, когда в контакте уже есть дислокации (реальная твердость). Твердорастворная примесь иридия повысила СКД перед скачком деформации в молибдене до 45 GPa (рис. 8).

Таким образом, из проведенных оценок с большой степенью надежности можно утверждать, что наблюда-



**Рис. 8.** Зависимость среднего контактного давления (твердости по Мейеру) от перемещения вершины индентора Берковича для монокристаллов Mo (1) и Mo–Ir (2). Перед скачком деформации среднее контактное давление достигает максимально возможного для бездислокационного образца значения. Это предельная (идеальная, теоретическая) твердость плоскости (001) монокристаллов Mo и твердого раствора Mo–Ir.

емый в работе скачок деформации при максимальных значениях нагрузки  $P_c$  соответствует гомогенному зарождению дислокации под областью контакта и ее последующему лавинообразному размножению. Возможность проявления этого эффекта представляется вполне естественной. Это следует из сопоставления деформируемого в процессе наноиндентирования объема и среднего расстояния между дислокациями в кристалле. Даже при плотности  $10^6$  см<sup>3</sup>, что можно рассматривать в качестве максимально возможного значения для исследованных кристаллов, среднее расстояние между дислокационными линиями составляет  $\sim 15$   $\mu$ m, а характерные размеры объема под индентором, испытывающего критические сдвиговые напряжения, существенно меньше одного микрона. Сопоставляя распределения  $P_c$  для Mo и Mo–Ir (рис. 7), а также данные, приведенные в табл. 2, приходим к заключению, что в первом материале в отличие от второго большинство скачков деформации не соответствуют условию гомогенного зарождения дислокаций. В то время как максимальные значения  $P_c$  и  $\tau_c$  в монокристаллах Mo и Mo–Ir различаются не сильно, в пропорции, соответствующей изменению упругих модулей, и близки к теоретической прочности этих кристаллов, средние и наиболее вероятные значения этих величин в Mo в несколько раз уступают теоретическим для идеального кристалла. Можно предположить два варианта механического поведения этих кристаллов, связанные с их структурным различием. Во-первых, действительная плотность дислокаций в чистом Mo может оказаться намного выше, чем в сплаве. Весьма вероятно присутствие в чистом Mo, кроме выявленной

экспериментально плотности дислокаций (см. раздел 3) еще и призматических дислокационных петель вакансионного происхождения размером до  $10\ \mu\text{m}$ , не выявляемых рентгеновской топографией, которые в процессе нагружения служат источниками типа Франка–Рида. Легирующая добавка подавляет образование таких петель в процессе роста и охлаждения монокристалла твердого раствора [22]. Атомы углерода, которые могут образовывать центры для конденсирования термически неравновесных вакансий, сегрегируются в границах ячеек волокон. В результате образование призматических дислокационных петель в объеме кристалла подавляется. Меньшая плотность дислокаций в кристалле твердого раствора Mo–Ir может быть обусловлена и более слабой релаксацией действующих в процессе роста термоупругих и концентрационных напряжений вследствие значительного упрочнения кристаллической матрицы [23,24]. Во-вторых, даже при одинаковой плотности дислокаций, распределенных внутри субзерен, наблюдаемый эффект может быть обусловлен большей их подвижностью под действием напряжений в нелегированном Mo, т.е. иметь ту же природу, что и более низкая твердость чистого Mo и его сопротивление ползучести по сравнению с легированным. Можно допустить, что для величин  $P_c$  и  $\tau_c$ , уступающих значениям, соответствующим теоретической прочности, зарождение пластической деформации происходит на некотором удалении от зоны максимума сдвиговых напряжений, там, где имеется подходящая для действия источника Франка–Рида дислокационная конфигурация. В этом случае упругопластический переход может произойти под действием сдвигового напряжения, на один-два порядка более низкого, чем номинальное зафиксированное диаграммой нагружения. Для легированного кристалла при такой же плотности и конфигурации дислокаций не происходит запуск соответствующего источника размножения дислокаций вследствие твердорастворного упрочнения кристалла. Таким образом, эффект может быть связан с более высоким сопротивлением движению дислокаций в легированном кристалле.

Следует отметить, что аномально низкий разброс значений критической нагрузки  $P_c$  наблюдали и для монокристаллов твердого раствора Mo–Nb [25]. Однако связь этого эффекта со структурой образца в работе [25] не обсуждается.

Таким образом, проведение испытаний монокристаллов металлов методом наноиндентирования при глубинах отпечатка меньше  $100\ \text{nm}$  позволяет исключать влияние дислокаций в обычных массивных монокристаллах и определять физико-механические характеристики металлов, соответствующие квазисовершенной кристаллической решетке. До сих пор подобные фундаментальные результаты удавалось получать только на нитевидных кристаллах некоторых металлов, выращивание и исследование которых представляет собой весьма сложную проблему.

## 6. Заключение

Методом бестигельной зонной плавки при одинаковой скорости роста ( $2.5\ \text{mm/min}$ ) выращены монокристаллы чистого Mo и твердого раствора Mo–1.5 at.% Ir. С помощью рентгеновской топографии исследована дислокационная и сегрегационная (в случае кристалла Mo–Ir) структура монокристаллов. Согласно проведенной оценке, плотность дислокаций внутри крупных субзерен монокристалла Mo равна  $\approx 5 \cdot 10^5\ \text{cm/cm}^3$ , а для Mo–Ir плотность дислокаций в объемах сегрегационных ячеек составляла  $\leq 10^5\ \text{cm/cm}^3$ . Образцы для испытаний с ориентацией рабочей поверхности (100) подготавливали с помощью электроискровой резки с последующей глубокой электролитической полировкой.

На кривых внедрения индентора Берковича для обоих монокристаллов наблюдался резкий упругопластический переход на глубине около  $20\text{--}40\ \text{nm}$ , вызванный зарождением дислокаций в контакте. Для монокристалла твердого раствора максимальные сдвиговые напряжения в момент такого перехода были равны  $18.7\ \text{GPa}$  ( $G/7$ ), что близко к максимальной оценке его теоретической прочности на сдвиг ( $21.8\ \text{GPa}$ ). Следовательно, можно утверждать, что имеет место гомогенное зарождение дислокаций. Для монокристалла чистого Mo максимальные сдвиговые напряжения в момент указанного выше перехода были значительно ниже, чем для монокристалла Mo–Ir ( $10.8\ \text{GPa}$ ). Очевидно, что для монокристалла Mo имеет место гетерогенное зарождение дислокаций (например, активирование источников Франка–Рида) под отпечатком.

Рост сдвиговых напряжений в момент зарождения дислокаций в отпечатке в молибдене, вызванный примесью Ir, не может быть объяснен только ростом модуля сдвига ввиду его малости. Он вызван более высоким структурным совершенством и меньшей подвижностью дислокаций для легированного кристалла молибдена.

## Список литературы

- [1] И.К. Засимчук, Л.Ф. Матвиенко, А.Н. Грипачевский. Металлофизика и новейшие технологии **27**, 1317 (2005).
- [2] Ю.В. Мильман. В сб.: Современное материаловедение XXI столетия / Под ред. И.К. Походни. Наук. думка, Киев (1998). С. 637.
- [3] A.C. Fischer-Cripps. Surf. Coat. Technol. **200**, 4153 (2006).
- [4] M.M. Chaudhri, Y.Y. Lim. Key Eng. Mater. **345–346**, 1107 (2007).
- [5] Ю.И. Головин. Наноиндентирование и его возможности. Машиностроение, М. (2009). 311 с.
- [6] D. Kramer, H. Huang, M. Kriese, J. Robach, J. Nelson, A. Wright, D. Bahr, W.W. Gerberich. Acta Mater. **47**, 333 (1998).
- [7] D. Lorenz, A. Zeckzer, U. Hilpert, P. Grau, H. Johansen, H.S. Leipner. Phys. Rev. B **67**, 172 101 (2003).
- [8] A.M. Minor, E.T. Lilleodden, E.A. Stach, J.W. Morris, Jr. J. Mater. Res. **19**, 176 (2004).

- [9] С.Н. Дуб, Р.С. Шмегера. *Сверхтвердые материалы* 1, 39 (2005).
- [10] Ю.И. Головин, С.Н. Дуб. *Докл. РАН* 393, 180 (2003).
- [11] M. Pang, D.F. Bahr, K.G. Lynn. *Appl. Phys. Lett.* 82, 1200 (2003).
- [12] D.F. Bahr, G. Vasquez. *J. Mater. Res.* 20, 1947 (2005).
- [13] И.К. Засимчук. *Металлофизика и новейшие технол.* 23, 293 (2001).
- [14] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).
- [15] S. Dub, N. Novikov, Yu. Milman. *Phil. Mag. A* 82, 2161 (2002).
- [16] К. Джонсон. *Механика контактного взаимодействия*. Мир, М. (1989). 510 с.
- [17] А. Келли. *Высокопрочные материалы*. Мир, М. (1976). 261 с.
- [18] Э.М. Надгорный, Ю.А. Осипьян, М.Д. Перкас, В.М. Розенберг. *УФН* 68, 625 (1959).
- [19] С.Н. Дуб, Р.С. Шмегера, И.К. Засимчук. *Сверхтвердые материалы* 6, 3 (2008).
- [20] S.N. Dub, Y.Y. Lim, M.M. Chaudhri. *J. Appl. Phys.* 107, 043 510 (2010).
- [21] В.И. Куш, С.Н. Дуб, П.М. Литвин. *Сверхтвердые материалы* 4, 40 (2007).
- [22] И.К. Засимчук. *Металлофизика* 3, 57 (1981).
- [23] M.G. Milvidsky, V.B. Osvensky, S.S. Shifrin. *J. Cryst. Growth* 52, 396 (1981).
- [24] S. Guruswamy, J.P. Hirth, K.T. Faber. *J. Appl. Phys.* 60, 4136 (1986).
- [25] H. Bei, Y.F. Gao, S. Shim, E.P. George, G.M. Pharr. *Phys. Rev. B* 77, 060103(R) (2008).