

УДК 548.31;541.17

©1995

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ГЕРМАНИЯ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛОВА

*А.А.Матвиенко, А.А.Сидельников, В.В.Болдырев*

Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО РАН,  
Новосибирск  
(Поступила в Редакцию 20 июля 1994 г.)

Изучено влияние примесных атомов германия на кинетику миграции межфазной границы при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в олове. Показано, что с увеличением концентрации германия скорость превращения уменьшается. Предложена модель влияния примесных атомов германия на кинетику превращения, которая удовлетворительно описывает полученные экспериментальные результаты.

Релаксация механических напряжений, возникающих вследствие объемных и структурных несоответствий конечной и исходной фаз, оказывает влияние на кинетику многих твердофазных превращений [1]. Причем в некоторых случаях именно релаксация напряжений является фактором, определяющим кинетику превращения [2]. Поэтому изучение влияния релаксации механических напряжений на кинетику твердофазных превращений является важным для понимания механизма превращения и описания его кинетики.

В [3] была предложена модель влияния релаксации механических напряжений на кинетику  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в олове. Основные положения модели [3] были следующими.

1) Большое изменение мольных объемов в результате  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn превращения ( $\Delta v_m/v_m \sim 26\%$ ) вызывает возникновение значительных напряжений и соответственно релаксационные процессы вблизи межфазной границы. Основной вклад в релаксацию механических напряжений вносит пластическая деформация  $\beta$ -Sn. Пластическая деформация осуществляется движением дислокаций.

2) Релаксация механических напряжений приводит к тому, что часть энергии система вынуждена затрачивать на проведение деформационных процессов —  $A_d$ . Общее выражение для значения  $A_d$  при превращении одного моля вещества имеет вид

$$A_d = \bar{\sigma} \varepsilon v_m, \quad (1)$$

где  $\bar{\sigma}$  — величина средних напряжений в области межфазной границы,  $\varepsilon$  — общая деформация ( $\varepsilon \sim \Delta v_m/3v_m \sim 0.1$ ),  $v_m$  — мольный объем.

3) Межфазная граница при  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn превращении является большеугловой границей общего типа. Увеличение напряжений в зоне пластической деформации перед межфазной границей приводит к уменьшению движущей силы превращения на величину  $A_d$ , что вызывает понижение скорости превращения. Выражение для скорости миграции межфазной границы определяется следующим образом:

$$V = m(\Delta F_{\alpha\beta} - A_d), \quad (2)$$

где  $m$  — подвижность межфазной границы,  $\Delta F_{\alpha\beta}$  — движущая сила превращения (разность свободных энергий Гиббса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз).

Таким образом, изменяя скорость релаксации механических напряжений, можно влиять на кинетику полиморфного превращения. Способы регулирования скорости релаксации механических напряжений хорошо известны и представлены, например, в [1]. Одним из таких способов является изменение геометрии образца. В [3] было показано, что уменьшение толщины образцов олова приводит к снижению скорости миграции межфазной границы при  $\beta \rightarrow \alpha$ -полиморфном превращении. Понижение скорости миграции связано с увеличением плотности дислокаций в зоне пластической деформации перед межфазной границей. Кроме того, известно, что примесные атомы могут значительно затруднить релаксацию механических напряжений. Целью данной работы является изучение влияния примесных атомов Ge на кинетику  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn превращения.

В работе использовались олово высокой чистоты ОСЧ-19-4 (99.9999) и германий ГЭС-30. Было приготовлено несколько сплавов с концентрацией Ge от 0.1 до 0.5 at.%. К сожалению, точное значение предельной растворимости Ge в олове при комнатной температуре неизвестно. Согласно [4], это значение лежит в интервале концентраций от 0.01 до 0.6 at.%. Поэтому для получения твердого раствора Ge в Sn и избежания распада в работе использовался следующий способ получения образцов: плавление в вакууме при  $850^\circ\text{C}$  в течение часа с последующей закалкой в воде, приготовление образцов нужной геометрии прокаткой на стальных вальцах, кратковременный отжиг при  $150^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Контроль за изменением состава проводился

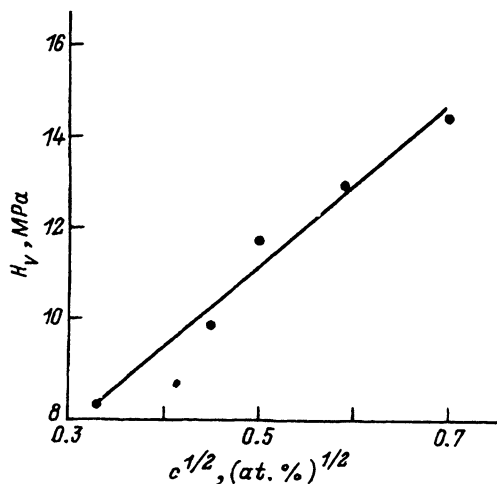


Рис. 1. Зависимость микротвердости по Виккерсу ( $H_V$ ) от концентрации примесных атомов германия.

измерением микротвердости по Виккерсу ( $H_V$ ). График зависимости  $H_V$  от  $c^{1/2}$  представлен на рис. 1. Зависимость является прямой в соответствии с теорией Флейшера-Фриделя. Это является достаточно веским аргументом в пользу того, что в полученных образцах имеется твердый раствор атомов Ge в Sn. К уменьшению микротвердости и соответственно изменению состава приводит только длительный отжиг при повышенной температуре. Так, отжиг образца, содержащего 0.25 at.% Se, при 150°C в течение часа приводит к уменьшению  $H_V$  на 1.5 МПа, а более длительный отжиг при той же температуре в течение месяца вызывает падение  $H_V$  на 4 МПа. Такое падение микротвердости связано, согласно рис. 1, с понижением концентрации Ge в твердом растворе соответственно на 0.05 и 0.15 at.%. Следует отметить, что хранение образцов при комнатной температуре в течение года не привело к изменению микротвердости.

Кинетические измерения проводились на образцах, содержащих Ge в концентрациях 0.1, 0.2 и 0.3 at.%. Образцы для кинетических измерений представляли собой поликристаллические пластинки размером 30×5×1 mm. Выбор толщины образцов (1 mm) обеспечивал, согласно [3], минимальное влияние размерного эффекта на кинетику превращения. В работе использовался порядок проведения кинетических измерений, описанных в [3]. Для определения влияния размера зерна на кинетику превращения были приготовлены несколько монокристаллических образцов с различной концентрацией Ge. Оказалось, что скорость миграции межфазной границы как в поликристаллических, так и в монокристаллических образцах имеет равные значения. Следовательно, для использованных в работе поликристаллических образцов с размером зерна от 50 до 100 μm влияние границ зерен на кинетику превращения незначительно.

На рис. 2 представлены экспериментальные температурные зависимости скорости миграции межфазной границы в образцах с различным содержанием Ge и в исходном, ОСЧ Sn. С увеличением концентрации Ge в твердом растворе скорость миграции уменьшается во всем

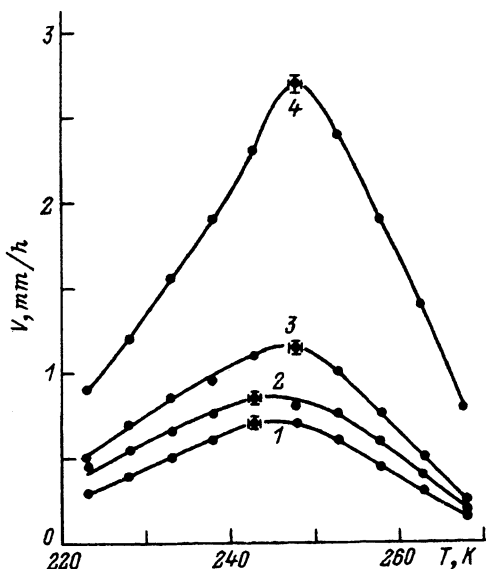


Рис. 2. Экспериментальные температурные зависимости скорости миграции межфазной границы в образцах с различным содержанием примесных атомов германия.

$c_{Ge}$  (at.%): 1 — 0.3, 2 — 0.2, 3 — 0.1, 4 — исходное ОСЧ олова.

исследованном температурном интервале. Характер изменения температурной зависимости скорости миграции межфазной границы с увеличением концентрации Ge качественно подобен показанному в [3] при уменьшении толщины образца, что, по-видимому, говорит о единой физической природе факторов, определяющих кинетику превращения.

Таким образом, кинетические измерения показали, что скорость миграции межфазной границы является однозначной функцией температуры ( $T$ ) и концентрации примесных атомов Ge ( $c_{Ge}$ ).

Для объяснения полученных экспериментальных данных рассмотрим процессы, происходящие в зоне пластической деформации перед межфазной границей. При заданных значениях  $T$  и  $c_{Ge}$  перед мигрирующей границей устанавливается стационарное состояние, характеризующееся постоянными значениями скорости миграции и напряжений в зоне пластической деформации. Такие условия подобны условиям при установившейся ползучести. Это дает основание предполагать, что процессы, происходящие в зоне пластической деформации перед межфазной границей при  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn превращении, подобны процессам, наблюдаемым при установившейся ползучести. Следовательно, основные положения, разработанные для определения параметров установившейся ползучести [5,6], могут быть применены для описания процессов, происходящих в зоне пластической деформации перед мигрирующей межфазной границей.

Таким образом, в зоне пластической деформации при превращении, подобно как и при установившейся ползучести, образуется устойчивая дислокационная конфигурация — дислокационная сетка с плотностью дислокаций  $\bar{\rho}$ . Средний размер сегмента дислокационной сетки связан с  $\bar{\rho}$  соотношением  $r = 1/(\bar{\rho})^{1/2}$  [5]. Под действием напряжений, вызванных изменением мольных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в ходе превращения, некоторые сегменты дислокационной сетки генерируют дислокации. Вновь образующиеся дислокации проходят скольжением расстояние  $\sim r$  до ближайшего дислокационного сегмента и останавливаются. Общая плотность дислокаций возрастает, что приводит к увеличению внутреннего напряжения или напряжения противодействия дальнейшему деформированию, которое связано с плотностью дислокаций достаточно универсальным выражением [6]

$$\bar{\sigma} = \alpha \mu b (\bar{\rho})^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — постоянная междислокационного взаимодействия,  $\mu$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса. Дальнейшее деформирование, т.е. образование и скольжение дислокаций, становится возможным только при условии уменьшения  $\bar{\rho}$ . Уменьшение общей длины дислокационных сегментов обеспечивается процессами возврата, заключающимися в переползании и аннигиляции краевых компонентов дислокаций. Процесс имеет диффузионный характер и поэтому является более медленным, чем процесс накопления дислокаций, и, следовательно, именно он определяет скорость деформации, которая непосредственно связана со скоростью превращения. Таким образом, дислокационная структура перед межфазной границей постоянно воспроизводится. Процессы генерации дислокаций компенсируются процессами возврата, которые лимитируют процесс деформирования.

Согласно [6], выражение для скорости уменьшения общей плотности дислокаций имеет вид

$$\dot{\rho}^- = V_d/r^3, \quad (4)$$

где  $V_d$  — скорость переползания дислокации,  $r$  — длина дислокационного сегмента.

В [7] величина  $V_d$  определяется следующим выражением:

$$V_d = 2bc_jDF/(kT) = M_dF, \quad (5)$$

где  $c_j$  — концентрация ступенек на дислокационной линии,  $D$  — коэффициент диффузионного процесса, обеспечивающего переползание дислокаций,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $F$  — движущая сила переползания;  $M_d$  — подвижность дислокации. Основной вклад в  $F$  вносит сила линейного натяжения дислокации  $f$ , которая равна  $f = \mu b^2/r$  [7].

В твердом растворе атомы примеси взаимодействуют с упругим полем дислокаций. Существование такого взаимодействия приводит к обогащению области вблизи ядра дислокации атомами примеси — образованию примесной атмосферы. Основной вклад в энергию взаимодействия атома примеси с дислокацией в металлах вносит «размерное» взаимодействие, т.е. взаимодействие упругого поля дислокации с упругим полем, образующимся вокруг атома примеси вследствие несоответствия атомных объемов [7].

Образование примесной атмосферы приводит к тому, что скорость движения дислокаций определяется диффузионной подвижностью примеси. Следует отметить, что малоподвижная примесь слабо влияет на скольжение дислокаций, так как вследствие высокой скорости скользящая дислокация быстро отрывается от примесной атмосферы. Но примесная атмосфера может значительно понижать скорость переползания дислокаций. Сила торможения движения дислокации, вызванная наличием примесной атмосферы, определяется выражением [6]

$$f_p = (A^2cV_d)/(v_aD_p kT) = B_pV_d, \quad (6)$$

где  $A$  — постоянная «размерного» взаимодействия,  $c$  — общая концентрация атомов примеси,  $v_a$  — объем атома растворителя,  $D_p$  — коэффициент диффузии примесного атома вблизи ядра дислокации. Величина  $A$  определяется простым соотношением  $A = (\mu b^4/2\pi)((a - a_p)/a)$  [5], где  $a$ ,  $a_p$  — соответственно радиусы атома растворителя и примеси. Таким образом, в твердом растворе движущая сила переползания уменьшается на величину  $f_p$  и равна  $F = \mu b^2/r - B_pV_d$ . Подставив выражение для  $F$  в (5), получаем соотношение для скорости переползания дислокации в твердом растворе

$$V_d = (M_d/(1 + M_dB_p))(\mu b^2/r). \quad (7)$$

Из соотношений (4) и (7) и условия  $r = 1/(\bar{\rho})^{1/2}$  запишем выражение для скорости уменьшения плотности дислокаций в твердом растворе

$$\dot{\rho}^- = (M_d/(1 + M_dB_p))\mu b^2(\bar{\rho})^2. \quad (8)$$

Выражение для скорости увеличения плотности дислокаций  $\dot{\rho}^+$  при прохождении межфазной границей расстояния  $\Delta L$  со скоростью  $V$  имеет вид [3]

$$\dot{\rho}^+ = (\varepsilon \Delta v / (br))(1/v)(1/t) = (\varepsilon V) / (brh), \quad (9)$$

где  $\varepsilon$  — необходимая деформация ( $\varepsilon \sim 0.1$ ),  $r$  — длина свободного пробега дислокации, равная расстоянию между дислокационными сегментами,  $\Delta v = S\Delta L$  — превратившийся объем ( $S$  — сечение образца),  $\varepsilon \Delta v / (br)$  — число дислокаций, необходимое для проведения деформации  $\varepsilon$  объема  $\Delta v$ ,  $v = Sh$  — объем, в котором происходит пластическая деформация,  $h$  — протяженность зоны пластической деформации, соизмеримая с толщиной образца,  $t = \Delta L / V$  — время.

Как уже отмечалось, дислокационная структура перед межфазной границей при постоянном значении  $V$  непрерывно воспроизводится, поддерживая значение  $\bar{\rho} = \text{const}$ . Следовательно,  $\dot{\rho}^- = \dot{\rho}^+$ . Из (8) и (9) получаем выражение для средней плотности дислокаций в зоне пластической деформации перед межфазной границей

$$\bar{\rho} = [(\varepsilon V / (\mu b^3 h))((1 + M_d B_p) / M_d)]^{2/3}. \quad (10)$$

Затем из (10), (3) и (1) получаем выражение для энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию при превращении одного моля твердого раствора:

$$A_d = K_1 (V(1 + M_d B_p) / M_d h)^{1/3}, \quad (11)$$

где  $K_1 = \alpha v_m \varepsilon^{4/3} \mu^{2/3}$  — постоянная.

Анализ (11) показывает, что примесные атомы будут значительно влиять на величину  $A_d$ , а следовательно, и на скорость превращения, только если  $M_d B_p \gg 1$ . В случае  $M_d B_p \ll 1$  выражение (11) преобразуется в выражение, полученное в [3] для объяснения размерного эффекта при превращении в чистом олове. Используя выражения (5) и (6) и значения параметров  $\mu = 2 \cdot 10^{10}$  Ра,  $b = 3 \cdot 10^{-10}$  м,  $c_j = 10^{-3}$ , можно оценить величину  $M_d B_p$ . Оценка показывает, что  $M_d B_p \sim 10^5 cD / (D_p T^2)$ . Следовательно, при условии  $D \gg D_p T^2 10^{-5} / c$  влияние примесных атомов будет значительным, и выражение (11) преобразуется к виду

$$A_d = K_2 (Vc / (TD_p))^{1/3}, \quad (12)$$

где

$$K_2 = 0.25 \alpha v_m (\varepsilon \mu)^{4/3} (hk)^{-1/3} b^{5/3} ((a - a_p) / a)^{2/3}$$

— постоянная. Величина  $D_p$  в выражении (12) является коэффициентом диффузии примесных атомов в искаженной области вблизи ядра дислокации. По-видимому,  $D_p$  имеет промежуточное значение между величинами коэффициентов диффузии примесных атомов вдоль ядра дислокации и объеме. К сожалению, для примесных атомов Ge в олове нам неизвестен ни один из этих коэффициентов диффузии, но значительное влияние атомов Ge на кинетику превращения (рис. 2) дает основание считать, что условие  $D \gg D_p T^2 10^{-5} / c_{Ge}$  в данном случае выполняется. Кроме того, это подтверждается представленными на

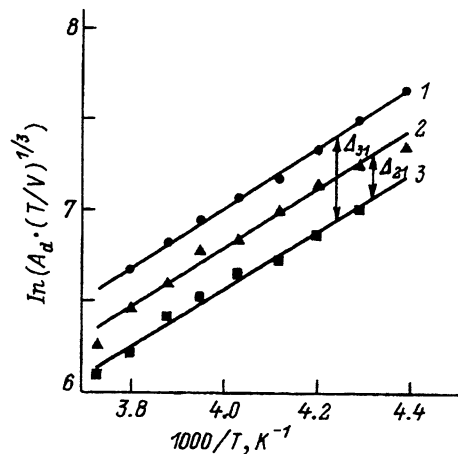


Рис. 3. Зависимость значений  $\ln(A_d(T/V)^{1/3})$  от температуры для образцов с различным содержанием германия.  
 $c_{Ge}$  (at.%): 1 — 0.3, 2 — 0.2, 3 — 0.1.

рис. 3 экспериментальными зависимостями  $\ln(A_{di}(T/V_i)^{1/3}) - 1000/T$  для образцов олова с различным содержанием Ge. Как и в [3], величина  $A_{di}$  вычислялась по формуле  $A_{di} = \Delta F_{\alpha\beta}(V_0 - V_i)/V_0$ , полученной из (2), где  $V_0$  — скорость миграции в чистом олове,  $V_i$  — скорость миграции в образцах с  $i$ -й концентрацией Ge. В соответствии с (12), экспериментальные зависимости представляют собой параллельные прямые во всем исследованном температурном интервале. Значение энергии активации диффузии атомов Ge в области вблизи ядра дислокации, найденное из наклона прямых, равно  $40 \pm 1$  кДж/моль и близко к значению энергии активации самодиффузии вдоль ядер дислокаций [8].

Из (12) следует, что расстояние между прямыми, соответствующими разным концентрациям Ge, на рис. 3 равно  $\Delta_{ij} = 1/3 \ln(c_i/c_j)$ . В таблице представлены значения  $c_i/c_1$  ( $c_1 = 0.1$  ат.%), полученные из экспериментальных данных (рис. 3) с помощью выражения  $c_i/c_1 = 3 \exp(3\Delta_{i1}) - 1$ , и отношения реальных значений — (2). Наблюдается удовлетворительное согласие полученных и реальных отношений концентраций.

Таким образом, полученные экспериментальные данные достаточно хорошо описываются в рамках предложенной модели. Малоподвижные атомы Ge образуют примесную атмосферу вокруг переползающих дислокаций. Скорость переползания дислокаций уменьшается, что приводит к увеличению плотности дислокаций в зоне пластической деформации перед межфазной границей. Внутренние напряжения возрастают, скорость миграции межфазной границы уменьшается.

Значения  $c_i/c_1$  ( $c_1 = 0.1$  ат.%), полученные из экспериментальных данных (рис. 3) с помощью выражения  $c_i/c_1 = 3 \exp(3\Delta_{i1}) - 1$ , и отношения реальных значений — (2).

$c_i/c_1$	(1)	(2)
$i = 2$	$2.1 \pm 0.2$	2
$i = 3$	$3.5 \pm 0.2$	3

Энергия активации диффузии атомов Ge вблизи ядра дислокации имеет значение  $40 \pm 1$  kJ/mol.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы.

#### Список литературы

- [1] Сидельников А.А., Чупахин А.П., Болдырев В.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук **17**, 6, 3 (1965).
- [2] Sidelnikov A.A., Chupakhin A.P., Boldyrev V.V. *React. of Solids*, **3**, 1 (1987).
- [3] Матвиенко А.А., Сидельников А.А., Болдырев В.В. *ФТТ* **36**, 11, 3194 (1994).
- [4] Hansen M., Anderko K. *Constitution of binary alloys*. N. Y. (1958), 1305 p.
- [5] Чадек Й. Ползучесть металлических материалов / Пер. с чешск. М. (1987), 304 с.
- [6] Судзуки Т., Есинага Х., Такеути С. *Динамика дислокаций и пластичность* / Пер. с япон. М. (1989), 296 с.
- [7] Фридель К. *Дислокации* / Пер. с англ. М. (1967), 643 с.
- [8] Poirer J.P. *Acta Met.* **26**, 629 (1978).