

УДК 620.178  
PACS number(s): 62.20. – x; 62.20.Qp

## ВПЛИВ СУРМИ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ ВІСМУТУ

Г. Яковлева, О. Рогачова

*Національний технічний університет "ХПИ",  
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна  
e-mail: Yakovleva@kpi.kharkov.ua*

Досліджено мікротвердість ( $H_{\mu}$ ) сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  залежно від складу ( $x=0-0,15$ ) та навантаження на індентор ( $P=0,01-0,49$  Н). Встановлено, що введення Sb приводить до значного зростання мікротвердості  $Bi$ . З'ясовано, що характер залежності  $H_{\mu}(P)$  суттєво залежить від складу твердого розчину. Одержані результати інтерпретовані у рамках дислокаційних уявлень із урахуванням можливості утворення дислокаційних ансамблів та зміни їх розміру із зростанням навантаження на індентор. Зазначено також про можливість процесів упорядкування дефектної структури, що спричинює збільшення рухливості дислокацій.

*Ключові слова:* вісмут-сурма, твердий розчин, мікротвердість, масштабний ефект, дислокаційний ансамбль, твердорозчинне зміцнення.

Тверді розчини  $Bi-Sb$  належать до найкращих термоелектричних матеріалів, які вже зараз успішно використовуються для виготовлення термохолодильників різного типу, що працюють в області низьких температур [1, 2]. Ці матеріали також дуже цікаві об'єкти з фундаментального погляду з огляду значної залежності їх фізичних властивостей від таких параметрів, як склад, температура, тиск та магнітне поле. Можливість практичного використання цих матеріалів визначає необхідність дослідження їх механічних властивостей. Важливою локальною та дуже інформативною характеристикою механічних властивостей матеріалу виявляється мікротвердість ( $H_{\mu}$ ) [3–5]. Існує значна кількість праць, що вивчають вплив Sb на гальваномагнітні та термоелектричні властивості  $Bi$ , проте кількість праць по вивченню впливу сурми на механічні властивості вісмуту дуже обмежена.

Відомо, що ізовалентні  $Bi$  та  $Sb$  утворюють безперервний ряд твердих розчинів [2]. За нормальних умов  $Bi$  та  $Sb$  кристалізуються у ромбоєдричній ґратці, яка належить до класу дитригонального скаленоедра  $D(\bar{3}m)$  [2, 6]. Для вісмута та сурми характерні ковалентно-металічні хімічні зв'язки, і гетерогенний характер зв'язків перешкоджає щільному пакуванню атомів у кристалічній ґратці. Атомні радіуси  $Bi$  і  $Sb$  становлять 1,82 та 1,61 Å, відповідно [7]. Температура плавлення  $Bi$  – 544 К, а  $Sb$  – 904 К. Кристали  $Bi$  мають шарувату структуру та добре розколюються по площині (111) [8].  $Sb$  відрізняється вищою твердістю та крихкістю, ніж  $Bi$  [9].

Мета цієї роботи – дослідити 1) залежність мікротвердості від величини навантаження на індентор при фіксованому вмісті сурми у твердому розчині Bi-Sb; 2) залежність мікротвердості твердих розчинів Bi-Sb від вмісту Sb при фіксованому навантаженні на індентор.

Зразки сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x=0-0,15$ ) готували сплавлюванням високочистих (не менш ніж 99,999% основного компонента) Bi та Sb у вакуумованих кварцових ампулах при температурі  $973\pm 10$  К упродовж 4–5 годин із застосуванням вібраційного перемішування. Зразки, що були одержані, становили крупнокристалічні злитки, про однорідність яких свідчили результати локальних вимірювань мікротвердості та коефіцієнта термо-е.р.с. уздовж та упоперек кожного злитка. Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3 в інтервалі навантажень 0,01–0,49 Н. Юстирування приладу проводили, застосовуючи кристали NaCl. Підготування поверхні для вимірювань мікротвердості (шліфування, механічне полірування, травлення) було ідентичним для усіх зразків. При фіксованому навантаженні число твердості кожного зразка одержували шляхом статистичної обробки результатів вимірювань не менш ніж 30 відбитків, при цьому відносна флуктуація не перевищувала  $\pm 2\%$ .

На рис. 1, а наведено графіки залежності  $H_u(P)$  сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x=0; 0,01; 0,03; 0,07; 1$ ). Із рисунка видно, що для твердих розчинів усіх складів простежується масштабний ефект (залежність мікротвердості від величини навантаження) і характер залежностей  $H_u(P)$  значно залежить від складу твердого розчину. Зокрема, у кристалах Bi та у сплавах із вмістом Sb до  $x=0,03$  зростання навантаження на індентор до  $P\sim 0,2$  Н веде до зниження  $H_u$ , після чого мікротвердість перестає змінюватися. При подальшому зростанні вмісту Sb у твердому розчині та для чистої сурми характер залежності  $H_u(P)$  якісно змінюється: зростання  $P$  приводить до збільшення  $H_u$ , поки залежність не виходить на насичення. Зазначимо цікаву особливість: на кривих  $H_u(P)$  для сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  з  $x=0,03$  та  $0,07$  ясно виявляється ефект знеміцнення у певному інтервалі навантажень ( $P\approx 0,08-0,15$  Н). Мікротвердість в цій області знижується на  $\sim 20\%$ .

Аналізуючи одержані результати, можна висловити деякі припущення стосовно поведінки залежностей  $H_u(P)$ .

Масштабний ефект при мікроіндентуванні – явище, що добре відоме, проте до цього часу нема єдиного підходу до розуміння його фізичної природи [3–5]. Як головні чинники, які спричинюють масштабний ефект, можна виділити: зміну механізму пластичної деформації поверхневого шару порівняно з обсягом матеріалу, структурний чинник, пружне відновлення відбитку після зняття навантаження, а також особливий стан поверхні після її підготовки для мікроіндентування [3–5]. Ці чинники мають приводити до збільшення  $H_u$  із зменшенням розміру відбитку, що ми і спостерігаємо для Bi та для сплаву  $x=0,01$ .

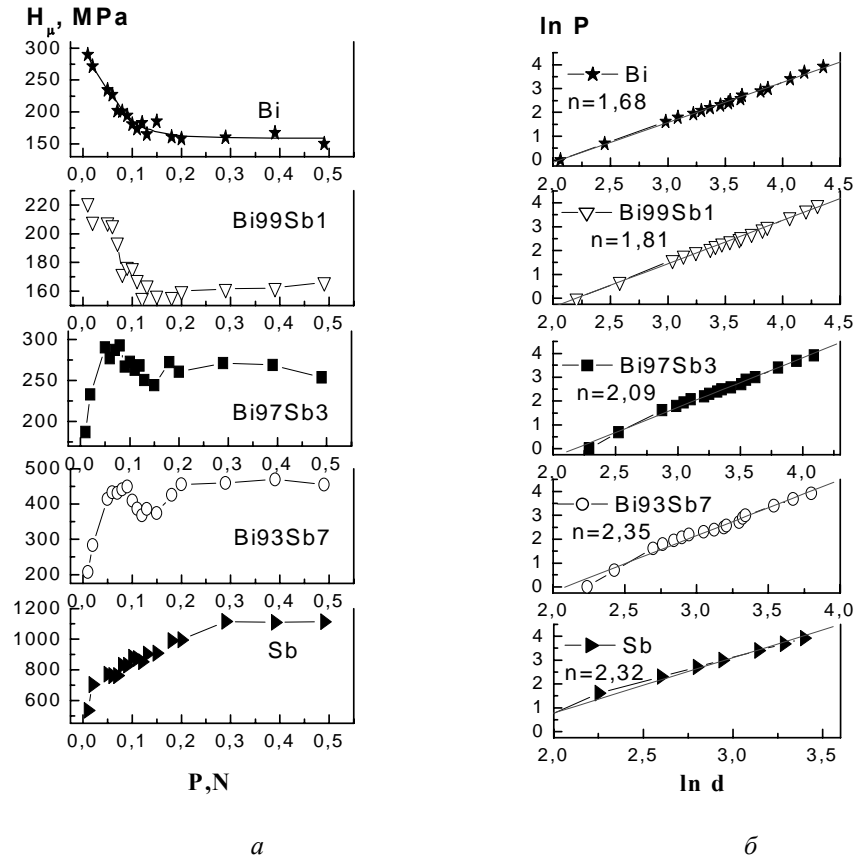


Рис. 1. Залежність мікротвердості  $H_{\mu}$  твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  від навантаження  $P$  на індентор (а) і залежність навантаження на індентор  $P$  від розміру відбитка  $d$  для твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  у логарифмічному масштабі (б)

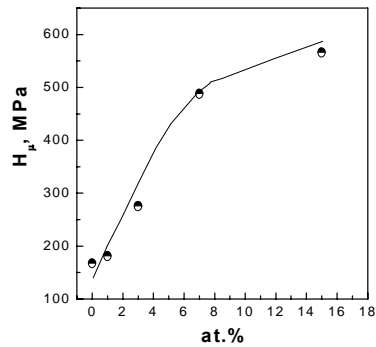


Рис. 2. Залежність мікротвердості від концентрації Sb для твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x=0-0,15$ ) при  $P=0,39$  Н

Проте, деякі автори повідомляють про залежності  $H_{\mu}(P)$  іншого типу. Так, автори [10] спостерігали збільшення  $H_{\mu}$  із зростанням навантаження для кристалів Ge, Si та GaAs і пов'язували одержані залежності із особливим видом деформаційного зміцнення, яке має місце у деформованій зоні під час проникнення індентора. Така залежність  $H_{\mu}(P)$  спостерігається і у нашому випадку для кристала Sb.

Зв'язок між навантаженням на індентор ( $P$ ) та розміром відбитка ( $d$ ) можна описати емпіричним степеневим законом Мейєра:

$$P = Ad^n, \quad (1)$$

де  $A$  та  $n$  – константи Мейєра, а показник ступеня  $n$  залежить від пластичних характеристик матеріалу [5]. При  $n=2$  мікротвердість не залежить від величини навантаження або від розміру відбитка. У випадку, якщо  $n>2$ , – простежено зменшення мікротвердості зі зменшенням відбитка та, коли  $n<2$ , – збільшення твердості зі зменшенням відбитка [11].

На рис. 1, б представлена залежність навантаження від розміру відбитка у логарифмічному масштабі, на основі якої визначено степеневий коефіцієнт  $n$  для досліджуваних зразків. Як видно, із зростанням концентрації Sb має місце поступове збільшення  $n$  (від 1,68 до 2,35), що узгоджується із характером залежностей  $H_{\mu}(P)$ .

Існування ділянки знеміцнення на залежності  $H_{\mu}(P)$  сплавів  $x=0,03$  та  $x=0,07$  можна пояснити так.

Відомо, що пластична деформація твердих тіл є результатом руху та розмноження дислокацій, а механічні властивості кристала значною мірою визначаються рухливістю дислокацій [12].

Сучасна теорія пластичної деформації є багаторівневою. Автори [13] виділяють такі рівні: 1) мікроскопічний з характерними розмірами 1–30  $a$  ( $a$  – стала ґратки); 2) мезоскопічний, або рівень дислокаційних субструктур із розмірами 0,1–3 мкм; 3) структурний рівень, збіжний у полікристалах із рівнем розміру зерна 20–200 мкм; 4) макроскопічний рівень, на якому тверде тіло можна розглядати як нескінченне середовище, яке має певні пружнопластичні властивості. У межах мезоскопічного рівня відбувається інтенсивна взаємодія дислокацій, яка приводить до утворення стійких впорядкованих структур – дислокаційних груп, які утворюють далекодіїні поля напруг та переборюють перешкоду [13]. Такі структури здатні або повністю гальмувати рух дислокацій, або, навпаки, набуваючи колективного характеру, збільшувати рухливість дислокацій і забезпечувати пластичніші деформації.

Враховуючи вищезазначене, можна пояснити одержані залежності  $H_{\mu}(P)$  для досліджуваних зразків  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x=0,03$  та  $0,07$ ). При малому навантаженні (до  $P \approx 0,05$  Н) кількість дислокацій мала, вони не взаємодіють між собою, спостерігається зростання  $H_{\mu}$  при збільшенні  $P$ , тобто має місце деформаційне зміцнення. В ділянці  $P \approx 0,1$  Н кількість дислокацій збільшується, що приводить до їхньої взаємодії з утворенням дислокаційних груп. Утворення дислокаційних груп при зростанні  $P$  веде до збільшення ступеня упорядкування дефектної структури та підвищення рухливості дислокацій. А це, своєю чергою, визначає зниження  $H_{\mu}$  (знеміцнення). Коли ступінь упорядкування досягає максимального значення (при  $P \approx 0,15$  Н), величина мікротвердості стає мінімальною. При подальшому

збільшенні навантаження утворюються структурні дефекти нового типу, та мікротвердість знову зростає.

Для того, щоб при порівнянні значень мікротвердості зразків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  різного складу унеможливити вплив масштабного ефекту, потрібно вимірювати  $H_{\mu}$  при навантаженні, що більше за критичне, тобто, коли мікротвердість практично не залежить від навантаження. Критичне значення для  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  становить  $P_k \approx 0,39 \text{ Н}$ .

На рис. 2 наведено залежності мікротвердості від вмісту Sb при  $P=0,39 \text{ Н}$ . Із рисунка видно, що введення Sb приводить до значного зростання мікротвердості (при  $x=0,15$   $H_{\mu}$  зростає у 2,5 раза). Відомо [12], що головний механізм твердорозчинного зміцнення пов'язаний із пружною взаємодією полів дислокацій та розчинених домішкових атомів, які блокують рух дислокацій, внаслідок чого рухливість дислокацій знижується і зростає мікротвердість [12]. Причина значного збільшення мікротвердості при введенні Sb, імовірно, пов'язана із значною різницею кристалохімічних радіусів Sb та Bi ( $\Delta r/r_0 \sim 10\%$  [7]).

Виявлено масштабний ефект при мікроіндентуванні для твердих розчинів  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Залежності мікротвердості від навантаження  $H_{\mu}(P)$  мають різний характер для твердих розчинів різного складу. При  $x=0,03-0,07$  в інтервалі навантажень  $P \approx 0,08-0,15 \text{ Н}$  виявлено ефект зменшення. При введенні сурми простежено значне зростання мікротвердості Bi. Одержані результати інтерпретовано у межах дислокаційних уявлень.

1. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 399 с.
2. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. М.: Машиностроение, 1990. 224 с.
3. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
4. Гицу Д.В. Кристаллическая и зонная структура висмута, сурьмы и сплавов висмут-сурьма // В сб. Полуметаллы и узкозонные полупроводники. Кишинев: Штиинца, 1979. С. 3–58.
5. Гицу Д.В., Дынту М.П., Супостат С.А. Анизотропия микротвердости Bi, легированного Tl, Sn, Pb и Ag // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 8. С. 1541–1542.
6. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургиздат., 1969. 248 с.
7. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. М.: Наука, 1976. 230 с.
8. Григорович В.К. Физическая природа микротвердости // В сб.: Методы испытания на микротвердость. М.: Наука, 1965. 35 с.
9. Налетов В.Л., Грабов В.М. Термоэлектрическая эффективность сплавов Bi–Sb различной степени неоднородности // В сб. Низкотемпературные материалы. – Кишинев: РИО АН МССР, 1970. С. 26–29.
10. Судзуки Т., Есинага Х. Динамика дислокаций и пластичность. М.: Металлургия, 1984. 294 с.
11. Шаиков Д.П. О хрупкости сурьмы // Физ. мет. и металловедение. 1970. Т. 30. № 11. С. 145–149.

12. *Feltman P., Banerjee R.* Theory and application of microindentation in studies of glide and cracking in single crystals of elemental compound semiconductors // *J. Mater. Sci.* 1992. Vol. 27. P. 1626–1632.
13. *Lenoir B., Dauscher A., Yu.I. Ravich.* Bi-Sb Alloys: an Update // *Proc. 15 ICT.* 1996. P. 1–13.

## ANTIMONY INFLUENCE ON BISMUTH MICROHARDNESS

**A. Yakovleva, E. Rogacheva**

*National Technical University "Kharkov Polytechnical Institute",  
e-mail: Yakovleva@kpi.kharkov.ua*

The  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys microhardness ( $H_\mu$ ) dependences on the composition" ( $x=0-0,15$ ) and on the load on indenter ( $P=0,01-0,49$  N) have been studied. It has been established that the Sb introduction leads to considerable Bi microhardness increase. It has been obtained that the behavior of  $H_\mu(P)$  dependences essentially depends on solid solution composition. The obtained results are interpreted in the terms of dislocation theories taking into account the possibility of dislocation ensembles formation and change of their dimensions with the load increase, and also taking into account the possibility of the defect structure ordering processes, which lead to the dislocation mobility increase.

*Key words:* bismuth-antimony, solid solution, microhardness, scale effect, dislocation ensemble, solid solution strengthening.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2004  
Прийнята до друку 21.11.2005