

ВОЗВРАТ МОДУЛЯ ЮНГА ПРИ ОТЖИГЕ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ МЕДИ С УЛЬТРАМЕЛКИМ ЗЕРНОМ

© А.Б.Лебедев, Ю.А.Буренков, В.И.Копылов,*
В.П.Филоненко,** А.Е.Романов, В.Г.Грязнов**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Физико-технический институт Белорусской академии наук,
220730 Минск, Белоруссия

**Институт физики высоких давлений Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 24 декабря 1995 г.)

Исследовалось влияние температуры в интервале 20–800°С на модуль Юнга сверхмелкозернистой меди, полученной двумя способами: компактированием под давлением наночастиц со средним размером 80 нм и интенсивной пластической деформацией равноканальным угловым прессованием, в результате которой получается структура со средним размером зерна около 200 нм. Обсуждается ряд новых экспериментальных эффектов, наблюдаемых в процессе последовательного отжига исходных образцов: многостадийный возврат модуля при отжиге, аномалии на температурных зависимостях модуля, эффект памяти модуля прежнего структурного состояния.

В последние годы поликристаллы с ультрамелким зерном являются предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований [1,2]. Причина такого интереса заключается в существенном отличии ряда физико-механических свойств этих материалов от свойств обычных поликристаллов. В частности, наблюдается значительное (10–50 %) уменьшение модулей упругости как для компактированных нанокристаллов [3–7], так и для ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации [7–9]. Есть, однако, мнение [10], что уменьшение модулей обусловлено только наличием пористости, обычно присущей компактированным нанокристаллам. Сравнение температурных зависимостей модуля Юнга $E(T)$ в интервале $20 < T < 200^\circ\text{C}$ пористой и беспористой УМЗ-меди показало [11], что существует компонента смягчения модулей упругости, не зависящая от пористости и обусловленная сверхмелкозернистой структурой материала.

Данная работа продолжает исследования, начатые в [11]. Здесь значительно расширен температурный интервал и основное внимание уделено температурной стабильности исследуемых материалов.

1. Материалы и методика

Измерения проводились на образцах, приготовленных из меди М1 чистотой 99.98% двумя методами. Первый — компактирование под давлением 1 ГПа нанопорошка со средним размером около 80 нм. После компактирования исходный образец имел форму цилиндра диаметром 8 мм и длиной около 40 мм. Электронная микроскопия показала наличие большого количества пор [11]. Плотность ρ , оцененная по геометрическим размерам, составляла $8.0 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, т.е. образец имел пористость $\Delta\rho/\rho$ примерно 11%.

Второй тип УМЗ-меди был приготовлен методом интенсивной пластической деформации путем равноканального углового прессования [12,13]. Такой метод позволяет получить практически беспористые образцы со средним размером зерна около 200 нм [11,14]. После деформации исходный образец имел размер $14 \times 14 \times 30 \text{ mm}$. Плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, составляла $8.937 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Такая же величина плотности сохранялась даже после двухчасового отжига при 800°C .

Модуль Юнга E рассчитывался из собственной частоты продольных резонансных колебаний f , которая определялась при электростатическом возбуждении стержневых образцов [15].

$$E = 4\rho l^2 f^2 n^{-2}, \quad (1)$$

где l — длина образца, $a \cdot n$ — номер возбуждаемой гармоники (в нашем случае $n = 1$). Для акустических измерений из исходного образца компактированной меди были механически вырезаны восемь стержней размером $2 \times 2 \times 15 \text{ mm}$. Образец деформированной меди был разрезан электроискровой резкой на шестнадцать стержней размером $2.5 \times 2.5 \times 20 \text{ mm}$. Остатки исходных образцов были использованы для структурных исследований. Два стержня из шестнадцати были использованы для dilatометрических измерений, которые показали, что коэффициент теплового расширения деформированной УМЗ-меди не превосходит такового для обычной поликристаллической меди. В дальнейших расчетах модуля тепловым расширением деформированной меди пренебрегли.

Для возбуждения продольных колебаний стержни закреплялись ножевыми держателями в центре (в узле смещений стоячей ультразвуковой волны). Длина стержней выбиралась такой, чтобы частота первой гармоники была порядка 100 кГц. Измерения проходили в камере, наполненной газообразным гелием. Более детальное описание методики приведено в [16].

2. Результаты

На рис. 1 и 2 показаны серии температурных зависимостей модуля Юнга $E(T)$ для образцов компактированной и деформированной меди соответственно. Точнее, для компактированной меди показаны зависимости квадрата резонансной частоты f^2 , поскольку плотность этого

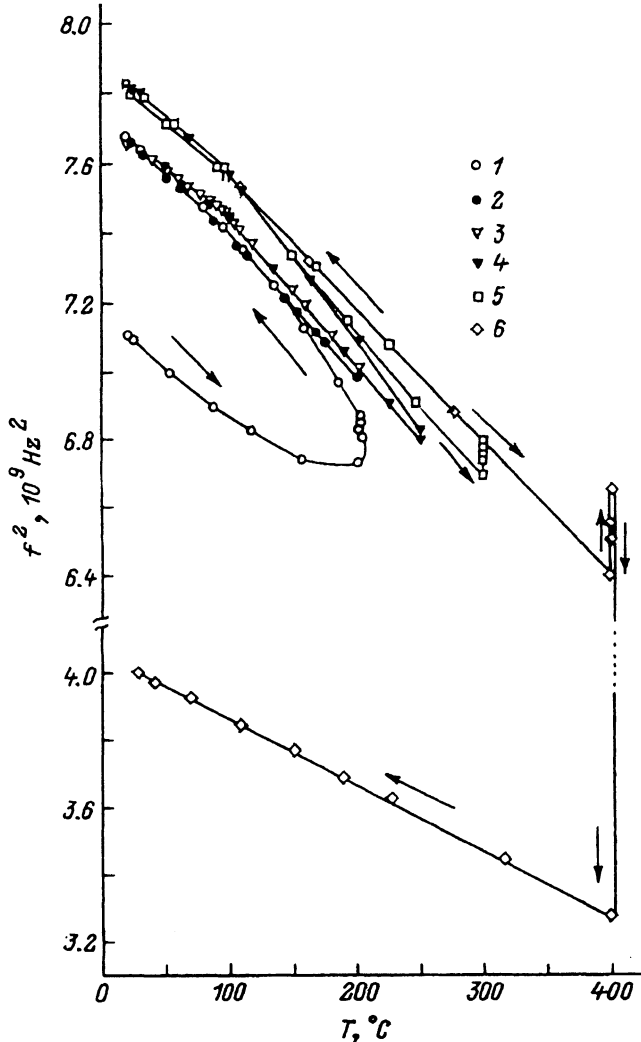


Рис. 1. Температурные зависимости квадрата резонансной частоты для одного из образцов компактированной меди. Разными символами, пронумерованными цифрами 1-6, обозначены разные термоциклы «нагрев-двухчасовая выдержка-охлаждение».

материала необратимо и довольно значительно меняется с температурой. Измерения плотности проводились только при комнатной температуре. Соответствующие значения модуля Юнга, рассчитанные по формуле (1), приведены в таблице.

Температурные зависимости измерялись как при нагреве, так и при охлаждении. Каждая экспериментальная точка регистрировалась после выдержки 20 min для стабилизации температуры в камере. При $T > 97^\circ\text{C}$ наблюдались зависимости модуля от времени при постоянной температуре. На рис. 3 показан пример такой зависимости для одного из образцов деформированной меди при $T = 230^\circ\text{C}$. Видно, что за 2 h кривая практически выходит на насыщение. Такое же время

Номер образца	Исходное состояние		После отжига			
	$\rho \cdot 10^{-3}$, kg/m ³	E , GPa	T_a , °C	t_a , min	$\rho \cdot 10^{-3}$, kg/m ³	E , GPa
1	8.02	84.88	200	60	8.15	91.26
2	8.02	84.94	200	30	8.14	90.16
3	8.02	83.93	200	120	8.16	90.91
4	7.91	84.30	200	120	8.07	91.52
4	—	—	250	120	8.09	93.45
4	—	—	300	120	8.09	93.45
4	—	—	400	120	5.40	41.40

Примечание. E — модуль Юнга, ρ — плотность, T_a — температура отжига, t_a — время отжига.

насыщения характерно и для компактированной меди [11]. После двухчасового отжига при $T = T_a$ кривые $E(T)$, измеренные при $T < T_a$, переставали зависеть от времени выдержки и становились стабильными. При превышении температуры предыдущего отжига вновь требовалось 2 h для стабилизации нового значения модуля. Каждый цикл «нагрев–охлаждение» на рис. 1, 2 измерялся так, что при максимальной температуре данного цикла T_a образец выдерживался 2 h. При следующем цикле температура T_a повышалась и т. д. Кривая цикла 2 на рис. 2 не показана, так как в этом цикле максимальная температура была 197°С (как и в цикле 3), а экспериментальные точки при нагреве и охлаждении практически совпали с кривой нагрева для цикла 4.

После первого цикла (если $T_a \cong 150\text{--}200^\circ\text{C}$) на кривой $E(T)$ наблюдался отчетливый излом при температуре $T = 97^\circ\text{C}$ как на компактированных нанокристаллах, так и на деформированном УМЗ-материале. При $T_a \cong 300^\circ\text{C}$ эта аномалия практически пропадает в деформированной (рис. 2) и становится меньше в компактированной меди (рис. 1). При этом в компактированной меди до температуры $T_a = 300^\circ\text{C}$ рост модуля сопровождается ростом плотности. Такая особенность температурных зависимостей модуля Юнга наблюдалась во всех исследованных в соответствующих условиях образцах. Достаточно подробное обсуждение приведено в [11]. В настоящей работе внимание было обращено на другие экспериментальные особенности.

Повышение температуры отжига компактированной меди до 400°С показало, что рост модуля наблюдался только первые 60 min, а затем наступал катастрофический спад, очевидно вызванный резким разуплотнением материала (рис. 1). Плотность при комнатной температуре уменьшилась в 1.5 раза (см. таблицу).

Новый эффект наблюдался и при отжиге деформированной меди. В нескольких образцах (а именно в четырех из тринадцати исследованных) после отжига на амплитудно-частотных характеристиках (АЧХ) образцов регистрировались дополнительные максимумы. Это формально означает, что образец, согласно (1), имеет несколько модулей Юнга. В частности, многозначность модуля наблюдалась при

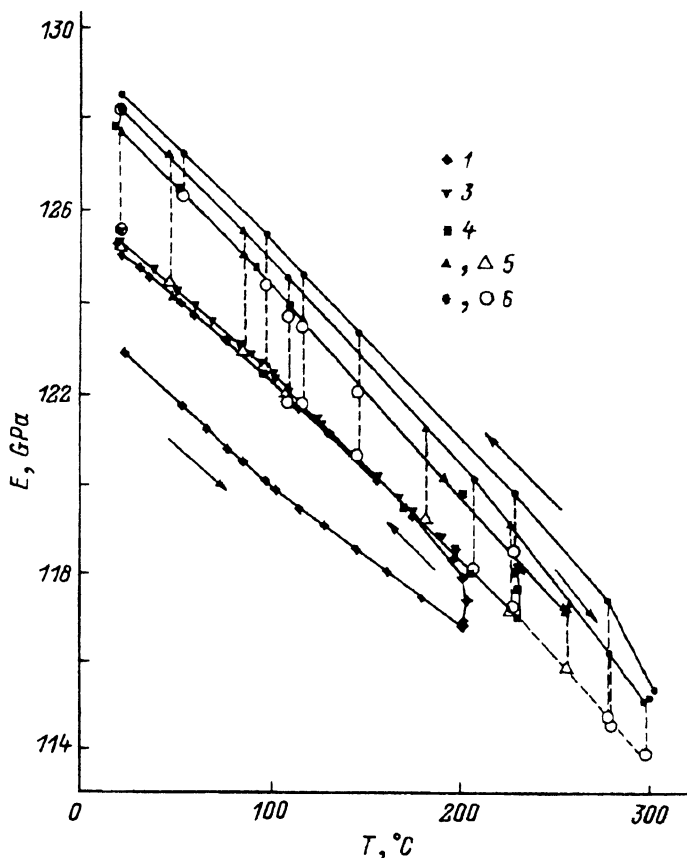


Рис. 2. Температурные зависимости модуля Юнга, измеренные в процессе последовательных (1-6) термоциклов «нагрев-двухчасовая выдержка-охлаждение» (кривая 2 не показана) для образца № 11 деформированной меди.

Темные значки относятся к модулю, рассчитанному из основного максимума амплитудно-частотной характеристики, светлые значки соответствуют дополнительным максимумам.

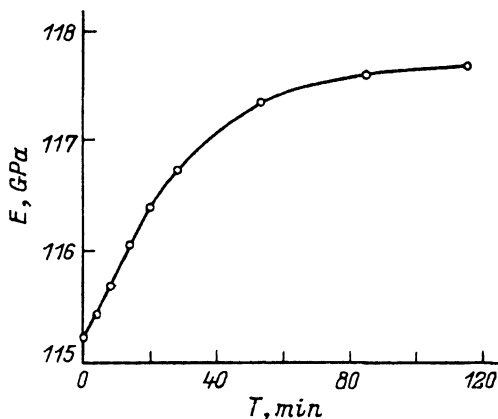


Рис. 3. Типичная зависимость модуля Юнга от времени выдержки при постоянной температуре.

Образец № 5 деформированной меди при $T = 230^{\circ}\text{C}$.

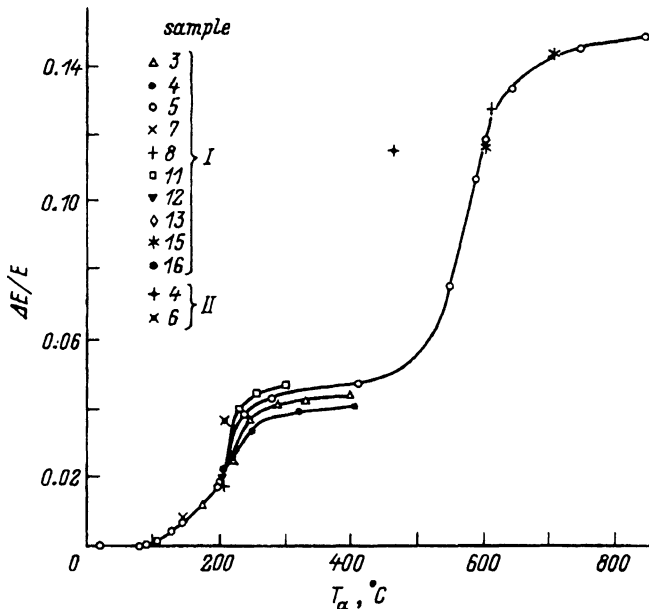


Рис. 4. Относительные изменения модуля Юнга, измеренного при комнатной температуре, в зависимости от температуры двухчасового отжига для ряда образцов деформированной меди.

Нумерация значков соответствует нумерации образцов. I — отжиг в атмосфере гелия, II — на воздухе.

измерении термоциклов 5 и 6 на образце № 11. Основные значения модуля Юнга показаны на рис. 2 темными значками. Значения дополнительных модулей изображены светлыми значками, соединенными с соответствующими основными значениями вертикальными штриховыми линиями. Видно, что температурные зависимости дополнительных модулей ложатся на кривые $E(T)$, измеренные в предыдущих термоциклах. Следует отметить, однако, что дополнительные максимумы АЧХ весьма нестабильны. Несколько дней выдержки при комнатной температуре приводят к их исчезновению. Нам не удалось пока экспериментально определить условия воспроизводимости этих максимумов и их возможную связь со стадиями возврата модуля Юнга в зависимости от температуры отжига.

На рис. 4 показано изменение модуля E , измеренного при комнатной температуре, в зависимости от температуры двухчасового отжига T_a . Нанесены данные большого числа измерений на одиннадцать образцах. Наиболее подробно измерен образец № 5. Можно отметить, что на зависимости $E(T_a)$ отчетливо наблюдаются две стадии возврата модуля Юнга. Первая начинается при $T_a = 97^\circ\text{C}$ и заканчивается около 250°C , а вторая имеет место при температурах $450\text{--}600^\circ\text{C}$. Кривые $E(T_a)$, полученные на разных образцах, показывают хорошее качественное, а в областях $T < 200^\circ\text{C}$ и $T \cong 600^\circ\text{C}$ и количественное согласие. Исключение составляют два измерения, проведенные после отжига на воздухе образцов № 4 и 6, что, возможно, объясняется влиянием кислорода на процессы рекристаллизации. Однако подробно этот эффект не исследовался.

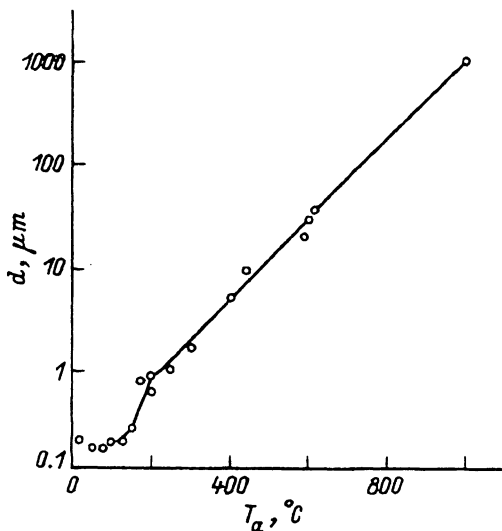


Рис. 5. Зависимость среднего размера зерна деформированной меди от температуры двухчасового отжига.

Рис. 5 показывает зависимость размера зерна от температуры двухчасового отжига. Измерения проводились стандартным методом секущих по снимкам структур, полученным с помощью электронного (при $T_a < 250^\circ\text{C}$) или оптического микроскопа.

3. Обсуждение

Катастрофическое падение модуля и плотности во время отжига компактированной меди при 400°C связано с увеличением размеров зерен. Отжиг при температурах $200\text{--}250^\circ\text{C}$ приводил к росту как модуля, так и плотности при одновременном росте зерна [11]. Пока зерна были не очень большие, их рост происходил за счет имеющихся в образце пор. Если механизмы деформационной аккомодации зерен при их росте затруднены, то неизбежно должен наступить момент, когда увеличение размера зерна будет приводить к увеличению пористости. Увеличению пористости может способствовать и дополнительная генерация вакансий, имеющая место при рекристаллизации нанокристаллов [2].

В беспористых УМЗ-образцах модуль Юнга нарастает при увеличении T_a без заметного увеличения плотности. Различные причины такого поведения обсуждались в [11]. Был сделан вывод о том, что первая стадия возврата модуля может быть непротиворечиво объяснена закреплением зернограницных дислокаций точечными дефектами, которые становятся подвижными при достижении критической температуры $T_c = 97^\circ\text{C}$. Такая интерпретация позволяет понять и излом на температурных зависимостях $E(T)$ при $T = 97^\circ\text{C}$. Действительно, аномалия в виде излома наблюдается только после отжига при относительно небольших температурах ($T \cong 150\text{--}250^\circ\text{C}$). Дальнейшее повышение T_a приводит к существенному росту зерен; размер зерна нарастает экспоненциально (рис. 5). Это приводит к уменьшению зернограницной фазы, и аномалия исчезает.

Другой причиной исчезновения аномалии может быть изменение подвижности зернограницных дислокаций вследствие изменения структуры границ. Изменение структуры границ наблюдалось экспериментально при отжиге УМЗ-материалов [8,9,14]. Если дислокационная подвижность становится меньше с повышением T_a , то размер зерна может и не иметь значения. Просто закрепление дислокации точечными дефектами оказывается менее эффективным, чем уменьшение их подвижности за счет структурной перестройки.

В исследованном материале вторая стадия возврата модуля может быть связана как со вторичной рекристаллизацией, так и с преимущественным ростом зерен одной ориентации. Наличие текстуры проверялось как в исходном материале, так и после отжигов при $T < 300^\circ\text{C}$. Измерялась скорость звука в трех взаимно перпендикулярных направлениях на частоте около 5 МГц в образце, имеющем форму куба с ребром 14 мм. Результаты качественно согласуются с ранее опубликованными в [8]: во всех направлениях наблюдается стадия возврата при $T \cong 150-250^\circ\text{C}$. При температурах, соответствующих второй стадии возврата, таких измерений пока не проводилось.

Один из наиболее интересных эффектов, наблюдаемых при отжиге УМЗ-меди, — многозначность модуля Юнга (рис. 2). Расщепление АЧХ является классической реакцией резонатора, имеющего несколько степеней свободы [17]. Экспериментально такое расщепление наблюдалось в окрестности фазовых переходов [18,19]. Многозначность модуля также наблюдалась в ВТСП-керамике и объяснялась наличием внутренних степеней свободы, которые возникают из-за периодической солитонной структуры материала [20]. В кремнистой бронзе расщепление АЧХ регистрировалось в процессе квазистатического деформирования и связывалось с наличием выделений второй фазы [21].

В настоящей работе многозначность модуля обнаружена в однофазном и даже одноатомном материале. Единственной особенностью этого материала является то, что он был подвергнут интенсивной деформации. При отжиге такого материала происходит структурная релаксация, проявлениями которой являются увеличение размера зерна и уменьшение внутренних напряжений [8,14]. Таким образом, после каждого отжига при новой T_a материал меняет свое структурное состояние.

Интересно отметить, что дополнительные значения модуля Юнга на рис. 2 хорошо ложатся на кривые $E(T)$, соответствующие предыдущим структурным состояниям. Более того, дополнительные значения, измеренные в циклах 5 и 6 в области $T > 230^\circ\text{C}$ как бы продолжают кривую нагрева цикла 4, т.е. мы можем получить информацию о поведении модуля структурного состояния, которое уже разрушено предыдущими отжигами.

Данный эффект памяти модуля прежнего структурного состояния может служить подтверждением гипотезы [22-24] о том, что пластическую деформацию следует рассматривать как последовательность фазовых переходов в дефектной структуре. Результат настоящей работы показывает, что при обратном процессе (от сильно деформированного состояния к отожженному) следы предыдущих субструктур (фаз) могут быть зарегистрированы с помощью измерений модуля Юнга.

Авторы выражают благодарность С.А. Пульневу за помощь при проведении металлографических исследований на оптическом микроскопе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (grant ISF R51300). Двое из авторов (А.Б.Л. и А.Е.Р.) также благодарны NATO за Linkage Grant N 930838.

Список литературы

- [1] Gleiter H. Prog. Mater. Sci. **33**, 4, 223 (1989).
- [2] Gryznov V.G., Trusov L.I. Prog. Mater. Sci. **37**, 4, 289 (1993).
- [3] Korn D., Morsch A., Birringer R., Arnold W., Gleiter H. J. de Phys. **49**, Suppl. C5, C5-749 (1988).
- [4] Weller M., Diehl J., Schaefer H.E. Phil. Mag. **A63**, 3, 527 (1991).
- [5] Kobelev N.P., Soifer Ya.M., Andrievski R.A., Gunter B. Nanostruct. Mater. **5**, 5, 537 (1993).
- [6] Okuda S., Tang F., Tanimoto H., Iwamoto Y. J. Alloys Comp. **211-212**, 494 (1994).
- [7] Soifer Ya.M. J. Alloys Comp. **211-212**, 475 (1994).
- [8] Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Кобелев Н.Р., Мулюков Р.Р., Соифер Я.М. ФТТ **34**, 10, 3155 (1992).
- [9] Akhmadeev N.A., Kobelev N.P., Mulyukov R.R., Soifer Ya.M., Valier R.Z. Acta Met. Mat. **41**, 4, 1041 (1993).
- [10] Krstic, Erb U., Palumbo G. Scripta Met. Mat. **29**, 11, 1501 (1993).
- [11] Lebedev A.B., Burenkov Yu.A., Romanov A.E., Kopylov V.I., Filonenko V.P., Gryaznov V.G. Matet. Sci. Eng. **A203**, 1-2, 165 (1995).
- [12] Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И. Изв. АН СССР. Металлы, **1**, 115 (1981).
- [13] Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Л.А., Малышев В.Ф. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск (1994).
- [14] Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Копылов В.И., Мулюков Р.Р. Металлы, **5**, 96 (1992).
- [15] McSkimin H. J. Physical Acoustics / Ed. W.P. Mason. Academic Press. N. Y. (1964). V. 1. Pt. A. P. 271.
- [16] Буренков Ю.А., Никаноров С.П., Степанов А.В. Изв. АН СССР. Сер. физ. **35**, 3, 525 (1971).
- [17] Crawford F.S. Jr. Waves: Berkley Physics Course. McGraw Hill. N. Y. (1980).
- [18] Höchli U.T. Solid. State Commun. **8**, 18, 1487 (1970).
- [19] Перро И.Т., Фрицберг В.Л. ФТТ **21**, 10, 3176 (1979).
- [20] Мелик-Шахназаров В.А., Арабаджян Н.Л., Тавхелидзе В.М. Сверхпроводимость **3**, 9, 2054 (1990).
- [21] Саложников К.В., Кустов С.Б., Копаня П., Пилецки Ш. ФТТ **35**, 1, 83 (1993).
- [22] Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л. (1986).
- [23] Конева Н.А., Козлов Э.В. Изв. вузов. Физика, **2**, 89 (1990).
- [24] Romanov A.E., Vladimirov V.I. Dislocation in Solids / Ed. F.R.N. Nabarro. North-Holland Amsterdam (1992). V. 9, P. 191.