

© 1992

## УПРУГИЕ СВОЙСТВА МЕДИ С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Н. А. Ахмадеев, Р. З. Валиев, Н. П. Кобелев,  
Р. Р. Мулюков, Я. М. Сойфер

Исследовались эволюция структуры и упругие свойства субмикроструктурной меди. Образцы меди (чистотой 99.997 и 99.98%) с размером зерен от 0.2 мкм и выше получены интенсивной деформацией с последующим отжигом при температурах от 100 до 500 °С. Структура образцов изучалась методом электронной просвечивающей микроскопии. Упругие модули определялись из измерений продольных и поперечных скоростей звука импульсным методом на частоте 5 МГц. Обнаружено резкое увеличение упругих модулей (порядка 10%) после отжигов при температуре 125 °С для меди чистотой 99.997% и 175 °С для меди чистотой 99.98%. Структурные исследования показывают, что при этих температурах происходит переход границ зерен из неравновесного в равновесное состояние. Обсуждаются возможные механизмы такого изменения упругих свойств.

Большой интерес в настоящее время вызывают материалы с субмикроструктурной структурой (СМК), получаемые после больших пластических деформаций. Они обладают рядом необычных механических свойств (уникальное сочетание высокой прочности и пластичности [1], относительно низкотемпературная сверхпластичность [2, 3], уменьшение константы в зависимости Холла—Петча при величине зерна менее 0.5 мкм [4]). В то же время физические механизмы такого поведения этих материалов пока не ясны. Для выяснения природы этого явления представляет интерес изучение упругих свойств СМК материалов, поскольку упругие свойства материала, как известно, характеризуют, с одной стороны, межатомные взаимодействия, а с другой — являются весьма структурно-чувствительными и могут дать дополнительную информацию о структуре материала.

В данной работе проведено исследование влияния микроструктуры на упругие свойства СМК меди.

### 1. Материал и методика

В качестве исследуемого материала использовались образцы меди чистотой 99.997 и 99.98%, которые для получения СМК подвергали деформации простым сдвигом по методу равноканального углового прессования [5]. Обработку проводили при комнатной температуре до истинных логарифмических степеней деформации  $\epsilon = 3$ . После деформации образцы имели размеры  $100 \times 14 \times 14$  мм. Из них на электроискровом станке вырезали образцы для структурных исследований (размером  $6 \times 6 \times 0.4$  мм) и для исследования упругих свойств (размером  $14 \times 14 \times 14$  мм). Структурные исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000 EX при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фольги готовили стандартным методом на приборе для струйной электрополировки. Средний размер зерна определялся методом секущих с точностью 5%. Упругие модули Юнга  $E$  и сдвига  $G$  вычислялись из измерений скоростей продольных  $v_l$  и поперечных  $v_t$  ультразвуковых волн по известным соотношениям

$$E = \frac{\rho v_l^2 (3v_l^2 - 4v_t^2)}{v_l^2 - v_t^2}, \quad (1)$$

$$G = \rho v_t^2, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность меди (8.94 г/см<sup>3</sup>). Скорости ультразвука измерялись при комнатной температуре эхо-импульсным методом [6] на частоте 5 МГц. Чтобы оценить возможную анизотропию упругих свойств из-за текстуры, возникающей при деформации, измерения скоростей продольных волн проводились в трех пространственных направлениях. Кроме того, для поперечных волн измерения выполнялись при двух различных поляризациях в плоскости колебаний. Погрешность измерений скорости звука составляла 0.1%, погрешность определения модулей упругости не превышала 0.3%.

Для получения различных структурных состояний проводили термическую обработку образцов в интервале температур отжига от 100 до 500 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 1 ч в печи типа «СНОЛ» в воздушной среде. Измерения скоростей звука проводились при комнатной температуре.

## 2. Результаты измерений

На рис. 1, а, б представлены зависимости скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн от температуры отжига для образцов СМК меди чистотой 99.997%. Можно видеть, что по мере увеличения температуры отжига наблюдается повышение скоростей для всех направлений распространения ультразвука с резким увеличением их значений при температуре 125 °С.

Характер изменения скоростей на рис. 1 можно разбить на три участка. На первом (до 100 °С) заметных изменений скоростей продольных волн не происходит, скорости поперечных волн в двух направлениях по одной из поляризаций несколько увеличиваются (%). При этом наблюдаются небольшие различия в абсолютных величинах скоростей вдоль разных направлений распространения, связанные, видимо, с текстурой деформации. Отжиг при температурах около 125 °С приводит к резкому увеличению скоростей по всем направлениям. Для продольных волн этот рост составляет до 3%, для поперечных — 8%. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 150 °С и выше (вплоть до 500 °С) скорости меняются незначительно. Характер изменения скоростей звука с температурой отжига в меди чистотой 99.98% аналогичен изменениям в более чистой меди (на рис. 1 приведены зависимости от температуры отжига скоростей звука в меди чистотой 99.98% вдоль одного из направлений), хотя уменьшение чистоты материала приводит к повышению характерной температуры, при которой наблюдается резкое увеличение скоростей звука, до 175 °С.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после деформации в обоих типах образцов формируется однородная СМК структура со средним размером зерна 0.2 мкм (рис. 2, а). Ее особенностью является то, что на границах зерен отсутствует характерный полосчатый контраст, указывающая на неравновесность их структуры [7]. Хотя в образцах и присутствуют зерна, имеющие контраст, характерный для равновесных границ, однако их доля не более нескольких процентов от общего объема. Наличие контуров экстинкции внутри большинства зерен свидетельствует о больших внутренних напряжениях. Большинство зерен не содержит решеточных дислокаций, лишь внутри некоторых видны отдельные дислокации. На электронограммах, снятых с участка диаметром 0.75 мкм, наблюдается множество равномерно распределенных по окружности

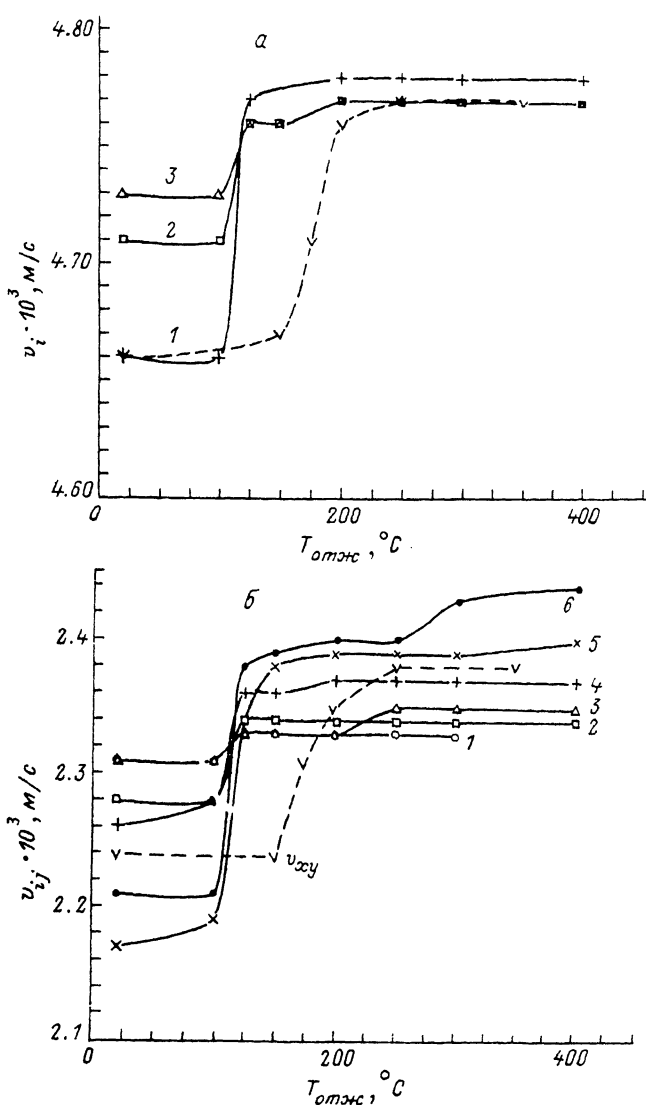


Рис. 1. Скорости продольных (а) и поперечных (б) ультразвуковых волн в трех взаимно перпендикулярных направлениях (ось  $x$  направлена вдоль оси деформации) в зависимости от температуры отжига для образцов меди чистотой 99.997%.

Штрихом обозначены аналогичные зависимости для меди чистотой 99.998%. а: 1 -  $v_x$ , 2 -  $v_y$ , 3 -  $v_z$ ; б: 1 -  $v_{yx}$ , 2 -  $v_{yz}$ , 3 -  $v_{zx}$ , 4 -  $v_{2y}$ , 5 -  $v_{x2}$ , 6 -  $v_{xy}$ .

точечных рефлексов, что указывает на большеугловые разориентировки соседних зерен.

Исследование структуры меди чистотой 99.997% после различных термообработок показывает, что к существенным изменениям приводит отжиг при 125 °С, когда формируется однородная структура со средним размером зерна 0.6 мкм (рис. 2, б). В этом случае большинство зерен имеет границы с типичным полосчатым контрастом, т. е. границы становятся равновесными. Контуры экстинкции внутри зерен практически полностью исчезают, что свидетельствует о снятии внутренних напряжений, а зерна остаются свободными от дислокаций.



Рис. 2. Микроструктура деформированной меди.

а)  $\epsilon = 3$ , б)  $\epsilon = 3$  + отжиг при  $125^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

С повышением температуры отжига до  $150^\circ\text{C}$  и выше средний размер зерна увеличивается (до  $1\text{ мкм}$  и более), однако характер границ не меняется. В меди чистой  $99.98\%$  структурные изменения имеют аналогичный характер, но смещены примерно на  $50^\circ\text{C}$  в область более высоких температур. Контроль плотности образцов показал, что изменение структурного состояния материала в результате отжига не сопровождалось сколько-нибудь заметным изменением плотности.

На рис. 3 показаны зависимости  $E$  и  $G$  от среднего размера зерна  $d$ . Можно видеть, что на зависимости упругих модулей происходит резкий скачок в районе  $d = 0.6\text{ мкм}$ , что соответствует температуре отжига  $125^\circ\text{C}$ . Увеличение модуля Юнга составляет  $13\%$ , модуля сдвига —  $12\%$ . Аналогичное изменение упругих свойств при близком размере зерна (соответствующем температуре отжига  $175^\circ\text{C}$ ) происходит и в меди чистой  $99.98\%$ .

### 3. Обсуждение

Рассмотрим, с чем может быть связано столь сильное изменение эффективных упругих модулей СМК образцов меди в результате отжига. В первую очередь рассмотрим три возможных механизма, вклад которых в изменение упругих модулей должен быть оценен. Это, во-первых, влияние высоких внутренних напряжений, которые в связи с нелинейностью упругих свойств могут приводить к изменению эффективных упругих констант. Во-вторых, влияние решеточных дислокаций, которые, как

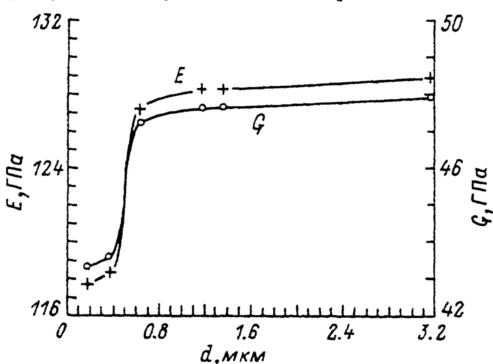


Рис. 3. Зависимости модулей упругости  $E$  и  $G$  от размера зерна в меди чистой  $99.997\%$ .

известно, могут уменьшать упругие модули. В-третьих, возможный механизм — это прямой вклад в уменьшение модулей зернограничной области, поскольку упругие модули в границах могут быть иными, чем в объеме материала.

Внутренние напряжения. Нетрудно оценить величины внутренних напряжений, которые были бы необходимы, чтобы обеспечить наблюдаемое уменьшение упругих модулей. Вклад их в изменение модулей может быть записан в виде

$$M' \approx M + A \langle \epsilon \rangle, \quad (3)$$

где  $M$  — упругие модули,  $A$  — упругий модуль третьего порядка. Поскольку по порядку величины  $A/M \approx 10$ , то для изменения эффективных модулей на 10% средняя упругая деформация по образцу должна быть  $10^{-2}$ , что выглядит очень нереально.

Решеточные дислокации. Согласно струнной модели дислокаций Гранато-Люкке [8], их вклад в изменение модуля при комнатной температуре хорошо описывается выражением

$$\Delta G/G = \frac{Gb^2}{\pi^4 C} NL^2 \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4)$$

где  $\tau = BL^2/\pi^2 C$ ,  $N$  — плотность дислокаций,  $L$  — средняя длина свободного дислокационного сегмента,  $C$  — линейное натяжение дислокаций,  $B$  — коэффициент вязкого торможения,  $b$  — вектор Бюргерса. Можно провести оценки, какова должна быть величина  $L$ , чтобы обеспечить наблюдаемые изменения. Согласно результатам структурных исследований, средняя плотность решеточных дислокаций в зернах не превышает  $10^9 \text{ см}^{-2}$ , поэтому, для того чтобы  $\Delta G/G$  составила  $\sim 10\%$ , необходимы величины  $L \sim 10^{-4}$  см, что почти на порядок больше размера зерна (0.2 мкм). Таким образом, можно заключить, что, скорее всего, нерешеточные дислокации определяют наблюдаемое изменение модулей, что совпадает с выводами работы [9], где исследовался рекристаллизационный пик внутреннего трения в меди.

Упругие модули границы. Если предположить, что упругие модули границ (межзеренной области) отличаются от упругих модулей идеального кристалла, то эффективные модули поликристаллического материала будут комбинацией упругих модулей матрицы и границ, и если объем, занимаемый границами, существен, то это может привести к заметному изменению в эффективных модулях. Грубую оценку сверху для упругих модулей границ зерен можно получить, используя приближение Ройса [10], т. е. считая, что эффективные упругие модули  $M$  такого композита можно записать в виде

$$M^{-1} = (1 - \alpha) M_{\text{кр}}^{-1} + \alpha M_{\text{гр}}^{-1}, \quad (5)$$

где  $M_{\text{кр}}$  — модуль кристаллической матрицы,  $M_{\text{гр}}$  — модуль границы,  $\alpha$  — относительный объем границ. Полагаем  $\alpha = 3\Delta d/d$ , где  $d$  — размер зерна,  $\Delta d$  — ширина границы. В качестве  $M_{\text{кр}}$  возьмем упругие модули меди после отжига при  $500^\circ\text{C}$ , когда вкладом границ заведомо можно пренебречь. В [11] показано, что в СМК металле эффективная физическая ширина значительно превышает кристаллографическую ширину границ зерен. Если принять, что для меди со средним размером зерен 0.36 мкм и неравновесными границами величина  $\Delta d$  составляет 4 нм, то для модулей  $M_{\text{гр}}$  получим величины, составляющие 15—17% от  $M_{\text{кр}}$ . Если учесть, что полученные величины являются оценкой сверху по

всем границам и что даже в аморфных металлах модули понижаются лишь на 20—30% по сравнению с кристаллическим состоянием, то предположение, что наблюдаемые изменения определяются только влиянием упругих модулей границ, кажется маловероятным. Однако численный расчет методом внедренного атома [12] дал величину модуля сдвига границ зерен, близкую к приведенной выше оценке.

В то же время следует отметить, что уменьшение упругих модулей после сильной пластической деформации наблюдается и в поликристаллах меди с существенно большим размером зерна [9], где о вкладе границ в этом смысле вряд ли можно говорить. Из сравнения результатов измерений упругих модулей с данными структурных исследований вытекает, что основное изменение упругих характеристик происходит при переходе структуры границы от неравновесного к равновесному состоянию. Вместе с тем видно, что изменение величины зерна, если структурное состояние границы не меняется, не приводит к заметным изменениям упругих свойств. Поэтому еще одним из возможных объяснений наблюдаемого эффекта могла бы явиться обратимая динамическая перестройка неравновесной границы в поле механических напряжений, создаваемых звуковой волной. После больших пластических деформаций формируется структура с неравновесными границами, которые образуются благодаря ротационным модам деформации [13]. В отличие от обычных большеугловых границ они обладают дальнедействующим напряжением, которое объясняется наличием большой плотности дефектов в области этих границ [7, 13]. Отжиг при температурах первичной рекристаллизации приводит к трансформации зернограницной структуры, перестройке неравновесных границ в относительно равновесные благодаря аннигиляции неравновесных дефектов, что сопровождается релаксацией напряжений вдоль границ. Возможно, что движение этих дефектов в поле напряжений звуковой волны, их упругая релаксация, приводящие к дополнительной деформации, и объясняют понижение эффективных упругих модулей. К сожалению, сейчас трудно конкретизировать, какого типа дефекты это могут быть. Необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования этого эффекта.

#### Список литературы

- [1] Abdulov R. Z., Valiev R. Z., Krasilnikov N. A. // Mater. Sci. Lett. 1990. N 9. P. 1445—1447.
- [2] Валиев Р. З., Кайбышев О. А., Кузнецов Р. И., Мусалимов Р. III., Ценев Н. К. // ДАН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 864—866.
- [3] Валиахметов О. Р., Галеев Р. М., Салишев Г. А. // ФММ. 1990. № 10. С. 204—206.
- [4] Valiev R. Z., Krasilnikov N. A., Tsenev N. K. // Mater. Sci. and Eng. 1991. V. A137. P. 35—40.
- [5] Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З., Копылов В. И., Мулюков Р. П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1992 (в печати).
- [6] Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир. 1972. 307 с.
- [7] Кайбышев О. А., Валиев Р. З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
- [8] Granato A., Lucke K. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. N 5. P. 583—593.
- [9] Kobelev N. P., Soifer Ya. M. // Scripta Met. 1992 (in press).
- [10] Reuss A. // Zs. Angew. Math. Mech. 1929. V. 9. P. 49.
- [11] Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Ovchinnikov V. V. // Phil. Mag. Lett. 1990. V. 62. N 4. P. 253—256.
- [12] Wolf D., Kluge M. D. // Scripta Met. 1990. V. 24. P. 907—912.
- [13] Рыбин В. В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.

Институт физики твердого тела РАН  
Черноголовка  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
17 мая 1992 г.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН  
Уфа