

# Механодинамическая диффузия атомов гелия в пористую медь

© О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман

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

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 августа 2007 г.)

Исследовано механодинамическое проникновение атомов гелия в пористую медь, деформируемую сжатием при температуре 4.2 К. Пористую медь получали путем испарения цинка из латуни в вакууме при температуре 800°C в течение 8 h. Число атомов гелия, вошедших в образец, монотонно возрастало с деформацией и достигало  $2.9 \cdot 10^{16}$  атм/см<sup>2</sup> при  $\varepsilon = 42\%$ . Это количество гелия на два и более порядков превосходит известные до сих пор данные по механодинамическому проникновению атомов внешней среды в деформируемые кристаллические и аморфные материалы. Полученные закономерности указывают на определяющую роль типов ловушек гелия в кинетике его механодинамической диффузии в твердые тела.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-08-01204).

PACS: 61.82.Rx, 62.20.-x

В [1,2] при исследовании проникновения атомов среды в процессе деформирования нанокристаллических меди и железа в жидком гелии было показано, что количество гелия в образцах существенно зависит от типа дефектов, которые возникают при деформировании и являются ловушками для атомов гелия. Так, при увеличении степени деформации образца нанокристаллического железа до  $\varepsilon \approx 50\%$  количество вошедшего в образец гелия возрастало более чем в 100 раз по сравнению с образцами, деформированными до меньших  $\varepsilon$ . Количество гелия оказывалось непропорциональным степени деформации образцов. Этот результат объяснялся в [2] образованием в процессе деформации крупных ловушек (внутренних микротрещин или пор), куда по дефектам (дислокациям, границам зерен и др.) проникают атомы гелия. Как указывалось в [3–6], механодинамическое проникновение атомов среды в кристаллические материалы осуществляется на основе их транспортировки по ядрам движущихся дислокаций к различного рода ловушкам. Деформирование наножелеза при 4.2 К происходило гигантскими локализованными сдвигами ( $\varepsilon = 6–10\%$ ). Поэтому резкое увеличение количества накопленного гелия в образце (после некоторого начального порогового значения величины деформации) можно объяснить динамической связью лавинного движения дислокаций, насыщенных гелием, с процессом образования внутренних пустот (пор) в области макросдвигов, в которые проникает гелий. Пороговое значение  $\varepsilon$  определяется изменением геометрии деформации конкретного образца, например переходом от деформации с независимо распространяющимися полосами скольжения к пересечению полос.

Иная ситуация возникает в том случае, если поры уже имеются в недеформированном материале. Если они не участвуют в процессе деформации, т.е. не являются источниками или стоками для дислокаций, то их присутствие никак не должно сказаться на количестве

проникающих в материал атомов среды. Наоборот, если поры участвуют в деформации, то уже сравнительно небольшая пористость в несколько процентов будет готова принять  $\sim 10^{16}–10^{17}$  см<sup>-3</sup> атомов среды (при нормальном давлении газа), что на несколько порядков превышает все известные результаты по механодинамическому проникновению атомов внешней среды в твердые тела [5,6].

В настоящей работе изучалось влияние пористой структуры меди на процесс ее деформации при температуре жидкого гелия и особенности механодинамического проникновения атомов гелия в испытываемые образцы.

## 1. Экспериментальная методика

Исследования проводились на пористой меди, которую получали путем испарения цинка из латуни в вакууме при температуре 800°C в течение 8 h. Исходная латунь содержала 24 wt.% Zn + 4 wt.% примесей, 72 wt.% составляла медь. Пористость рассчитывалась по формуле  $P = (\rho_0 - \rho) / \rho_0$ , где  $\rho_0$  — табличная плотность латуни,  $\rho$  — плотность сплава после испарения цинка. Расчетная величина  $P$  оказалась равной 13%, а содержание цинка в сплаве после указанной температурной обработки  $\sim 14$  wt.%. В дальнейшем будем называть этот сплав пористой медью. Средний размер пор в меди составлял 25  $\mu$ m.

Призматические образцы квадратного сечения  $2.5 \times 2.5$  и высотой 6 mm испытывались на сжатие при 4.2 К на универсальной испытательной машине Instron 1342 в гелиевом криостате фирмы Oxford. Скорость перемещения подвижного захвата машины составляла 0.1 mm/min, что соответствовало средней относительной деформации образца  $3 \cdot 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. Образцы разгружались после достижения различной величины деформации в интервале 6–42%. Определение

содержания гелия в деформированных образцах проводилось высокоразрешающим масс-спектрометрическим методом с порогом чувствительности по He<sup>4</sup> ~ 10<sup>9</sup> атомов [7]. Анализировалась вся рабочая длина образцов после их пластической деформации.

С целью исследования кинетики выделения и обнаружения ловушек гелия были получены кривые его экстракции из деформированных образцов при постоянной скорости их нагрева 4.5 K/min в области T = 300–1400 K.

## 2. Результаты исследования и их обсуждение

2.1. Кривые деформации. На рис. 1 показаны кривые напряжение  $\sigma$ –деформация  $\varepsilon$  для сжатия пористой меди при 4.2, 77 и 295 K. При 4.2 K все испытанные образцы деформировались скачками, но с очень малой амплитудой ( $\Delta\sigma \leq 9$  МПа). Они составляют не более 1% от действующих напряжений и в масштабе рис. 1 практически незаметны. Для микро- и особенно нано-

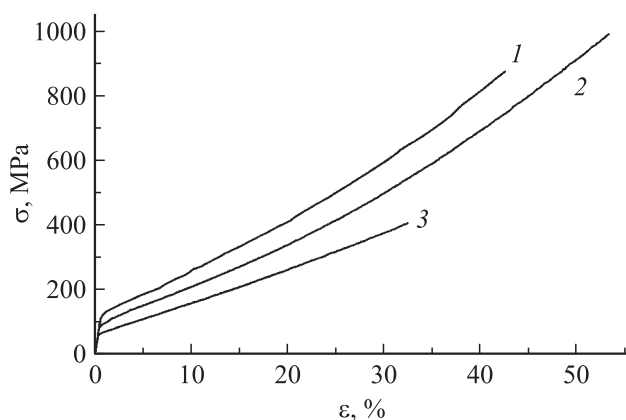


Рис. 1. Кривые сжатия пористой меди при 4.2 (1) 77 (2) и 295 K (3).

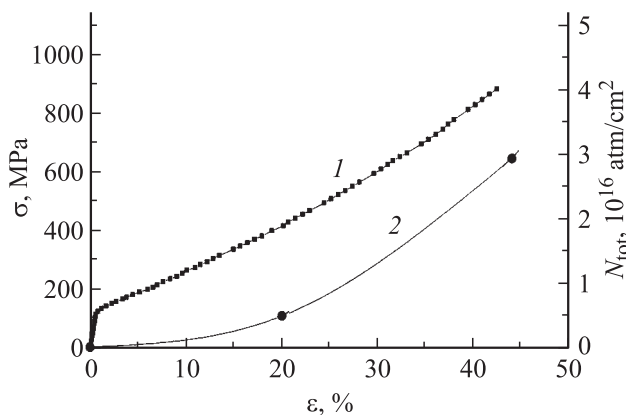


Рис. 2. Кривая сжатия пористой меди при 4.2 (1) и зависимость количества гелия в образцах  $N_{tot}$  от степени пластической деформации (2).

Таблица 1. Предел текучести (в МПа) меди в разных структурных состояниях

| T, K | Медь                    |                      |          |
|------|-------------------------|----------------------|----------|
|      | нанокристаллическая [8] | микроструктурная [9] | пористая |
| 4.2  | 578                     | 161                  | 137      |
| 77   | 570                     | 160                  | 90       |
| 293  | 403                     | 126                  | 62       |

Таблица 2. Количество гелия, вошедшего в образец пористой меди, в зависимости от величины деформации при 4.2 K

| № n/n | Деформация $\varepsilon$ , %; среда | Количество МДП-гелия в образцах |                                 |
|-------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|       |                                     | $N_{tot}$ , atm                 | $N_{tot}$ , atm/cm <sup>2</sup> |
| 1     | 0; жидкий He                        | $1.5 \cdot 10^{11}$             | $4 \cdot 10^{11}$               |
| 2     | 19; жидкий He                       | $2.8 \cdot 10^{15}$             | $4.9 \cdot 10^{15}$             |
| 3     | 42; жидкий He                       | $1.5 \cdot 10^{16}$             | $2.9 \cdot 10^{16}$             |
| 4     | 35; газообразный He                 | $4.8 \cdot 10^{13}$             | $1.1 \cdot 10^{14}$             |

структурной меди скачки напряжений на кривой деформирования несколько больше по величине, хотя также невелики. Так, для наноструктурной меди  $\Delta\sigma \approx 16$  МПа, что составляет ~ 1.5% от действующих напряжений [8]. В табл. 1 приведены значения пределов текучести при T = 4.2, 77 и 293 K для меди в трех структурных состояниях: нанокристаллическом, микроструктурном без пор и с порами. Как известно [9,10], для ГЦК-металлов характерна слабая зависимость предела текучести от температуры. Полученные результаты подтверждают этот факт для микро- и наноструктурной меди. Однако для меди с 13% пор наблюдается более чем двукратное увеличение предела текучести при 4.2 K по сравнению с комнатной температурой. Это обстоятельство связано с тем, что на усиление температурной зависимости предела текучести оказывают влияние не только поры, но и оставшийся в металле цинк [10].

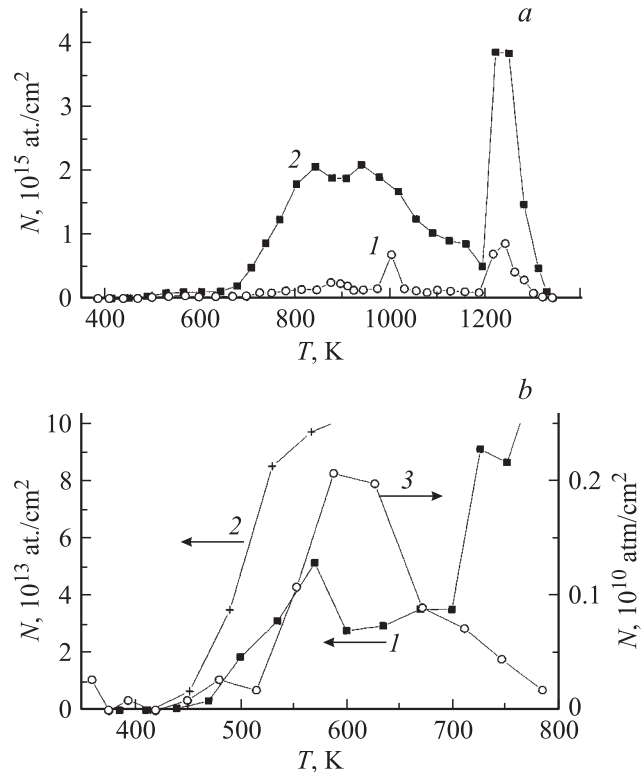
2.2. Выделение гелия из деформированных образцов. Образцы пористой меди, деформированной на различные степени деформации, были подвергнуты динамическому отжигу с постоянной скоростью их нагрева в области температур T = 293–1400 K с целью получения информации о количестве проникшего в них гелия и обнаружения его ловушек в исследованной области температур. Полученные данные приведены на рис. 2 и 3, a, b и в табл. 2. Сравнение с приведенными в [1] данными для моно- и нанокристаллической меди показывает, что в пористую медь проникает значительно больше гелия, чем в более плотную. Даже при выдержке образца в жидком гелии в отсутствие деформации в пористую медь проникает  $4 \cdot 10^{11}$ , а в на-

нокристаллическую —  $3 \cdot 10^{10}$  ат./см<sup>2</sup>. При деформации эта разница становится еще более значительной: для нанокристаллической меди число атомов гелия, вошедших в образец, достигает  $10^{11}$ , а для пористых образцов —  $2.9 \cdot 10^{16}$  ат./см<sup>2</sup> (табл. 2). Это почти на два порядка превышает аналогичную величину для нанокристаллического железа [2], деформация которого в отличие от меди осуществляется гигантскими локализованными сдвигами, резко усиливающими проникновение атомов среды в образец. Следовательно, в пористых материалах наличие большого свободного пространства не ограничивает, а существенно облегчает проникновение атомов среды внутрь образца. Скорость процесса определяется транспортными возможностями дислокаций и других типов дефектов структуры, участвующих в деформации.

Из данных, приведенных с табл. 2, следует, что, как и для других материалов [1,2], для пористой меди плотность среды оказывает существенное влияние на механодинамическое проникновение атомов среды в образец. При испытании в сопоставимых условиях в среде газообразного гелия ( $T = 4.2$  К) число вошедших в образец атомов оказалось в сотни раз меньше, чем при сжатии в жидком гелии.

На рис. 2 для сравнения приведены кривая деформации пористой меди в жидком гелии и количество гелия в образце ( $N$ ) в зависимости от величины деформации. Как видно, количество гелия возрастает с ростом деформации. Кривая  $N(\epsilon)$  для пористой меди подобна аналогичной зависимости для монокристаллов меди [1] и значительно отличается от результатов, полученных для нанокристаллической меди и ОЦК-металлов (железа и ниобия) [1,2]. Она не содержит немоного участка, который наблюдался для нанокристаллической меди, для которой был обнаружен последовательный переход в процессе деформации от дислокационного механизма скольжения к двойникованию и далее к межзеренному скольжению [1]. В этом случае проникновение гелия в деформируемые образцы прекращается, когда идет процесс двойникования, и далее резко возрастает при переходе к межзеренному механизму скольжения. От зависимости  $N(\epsilon)$  для железа пористую медь отличает отсутствие резкого ускорения проникновения гелия при образовании пустот в деформируемых образцах, возникающих в результате пересечения макрополос больших локализованных сдвигов. Поскольку пустоты (поры) уже имеются в меди до начала ее деформирования, интенсивное проникновение гелия в образец начинается уже на начальной стадии его деформации. Поэтому количество вошедшего в пористую медь гелия превышает все измеренные ранее величины для других материалов, не имеющих пористой структуры.

На рис. 3, *a* приведены зависимости скорости экстракции гелия от температуры для двух образцов пористой меди, деформированной до 19 и 42%. На обеих кривых отчетливо выявляются три максимума: один при предплавиной температуре ( $T = 1240$  К) и два в интервалах 800–900 и 950–1000 К. С увеличением степени



**Рис. 3.** *a*) Кривые экстракции гелия при нагревании образцов пористой меди после их деформации в жидком гелии до различных степеней деформации.  $\epsilon$ , %: 1 — 19, 2 — 42. *b*) Начальные участки кривых, показанных на части *a*, в более крупном масштабе. 3 — экстракция гелия при нагревании образцов нанокристаллической меди после деформации в жидком гелии до  $\epsilon = 19\%$  [1].

деформации последние два максимума смещаются в сторону более низких температур, их амплитуда растет и они частично перекрываются. Низкотемпературное выделение гелия (до  $\approx 700$  К) мало, оно примерно на два порядка меньше высокотемпературного.

На рис. 3, *b* сравниваются процессы низкотемпературного выделения гелия из пористой и наноструктурной меди при  $T < 800$  К. Здесь также можно выделить общий для них максимум при  $T \approx 600$  К, однако амплитуда его у пористой меди на несколько порядков больше.<sup>1</sup> Очевидно, ловушки гелия, которые освобождаются при этой температуре, одни и те же для пористой и наноструктурной меди, но их количество при этом существенно разное. Ими могут являться дислокации, вакансии, их комплексы и вакансионные поры. Как отмечалось в [1], высокотемпературный пик выделения гелия в наноструктурной меди выражен слабо — ему соответствует в 30 раз меньшее количество гелия, чем низкотемпературному пику. В пористой меди, наоборот, при высоких температурах выходит из образца в сотни раз больше гелия, чем при низких (см. далее). При этом

<sup>1</sup> Для  $\epsilon = 42\%$  правое крыло максимума перекрывается значительно большим по амплитуде максимумом при  $T = 850$  К.

от гелия освобождаются большие поры и крупномасштабные комплексы вакансий, междоузельных атомов, примесей. Узкий взрывной пик выделения гелия вблизи температуры плавления меди (рис. 3, а, кривая 2) указывает на то, что гелий содержится в основном в глубоких ловушках одного сорта и накапливается в исходных и вакансионных порах (пузырьках) достаточно больших размеров. Вблизи поверхности образца они „всплывают“, раскрываются, и гелий выходит из них в большом количестве. Этому процессу способствует высокая концентрация вакансий, как имеющихся в пористой меди, так и возникающих в процессе ее пластической деформации.

Взрывное выделение гелия (бурст-эффект) имеет место вблизи температуры плавления материалов после их облучения большими дозами  $\alpha$ -частиц, которое приводит к скачкообразному характеру выхода из них гелия и появлению трехточечных пиков его выделения [11]. В пористой меди обнаружено три высокотемпературных пика выхода гелия различной формы и протяженности; это означает наличие трех разных механизмов выхода гелия из пор. Возможно, такими механизмами являются трубочная диффузия атомов гелия по движущимся дислокациям, зернограничная диффузия и для предплавленных температур — диффузия по междоузлиям и вакансиям.

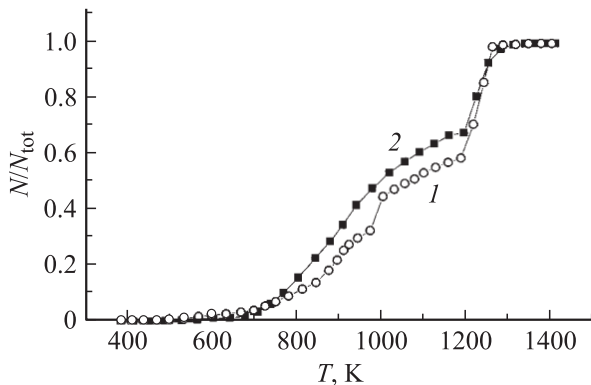
### 3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе установлено, что в пористую медь при ее деформации в жидком гелии проникает значительно большее количество атомов гелия, чем в медь, не содержащую пор. Основное количество гелия в процессе его экстракции выходит из образцов при высоких температурах ( $0.6-0.9T_s$ , где  $T_s$  — температура плавления; рис. 4). Так, в интервале  $290-600$  К в зависимости от предварительной деформации освобождается всего  $2-3\%$  запасенного гелия, при нагревании до  $800$  К —  $15-20\%$ , до  $1000$  К — около половины, до  $1200$  К —  $60-70\%$ . Как видно из

рис. 4, характер кривых не меняется с ростом степени деформации образцов (ср. кривые 1 и 2 на рис. 4). Этот факт указывает на сохранение одних и тех же ловушек гелия, возникающих в процессе деформации образцов. Полученные данные позволяют надеяться на возможное практическое использование пористых материалов в качестве накопителей частиц газообразной среды путем введения в них примесей в процессе пластической деформации.

### Список литературы

- [1] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **45**, 2187 (2003).
- [2] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **49**, 1590 (2007).
- [3] О.В. Клявин. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. Наука, М. (1987). 255 с.
- [4] O.V. Klyavin, N.P. Likhodedov, A.N. Orlov. Progr. Surf. Sci. **33**, 259 (1990).
- [5] О.В. Клявин. ФТТ **35**, 513 (1993).
- [6] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. ФТТ **47**, 837 (2005).
- [7] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. ФТТ **18**, 1281 (1976).
- [8] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов. ФТТ **40**, 1264 (1998).
- [9] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Н.Н. Песчанская, А.Е. Романов, Б.И. Смирнов, И.А. Александров, Н.А. Еникеев, В.У. Казыханов, А.А. Назаров. ФТТ **49**, 644 (2007).
- [10] Д.А. Вигли. Механические свойства материалов при низких температурах. Мир, М. (1979). 374 с. [D.A. Wigley. Mechanical properties of materials at low temperatures. Plenum Press, N.Y.—London (1971).].
- [11] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. ФТТ **31**, 165 (1989).



**Рис. 4.** Количество выделившегося гелия в зависимости от температуры, до которой нагревались образцы после деформации  $\epsilon = 19$  (1) и  $42\%$  (2) при  $T = 4.2$  К.