

## Особенности деформации нанокристаллических меди и никеля при низких температурах

© В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов\*

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

\* Физико-технический институт Академии наук Белоруссии,  
220730 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 29 декабря 1997 г.)

Проведены измерения характеристик деформации и разрушения нанокристаллических меди и никеля в интервале температур 4.2–300 К. Обнаружены чувствительность напряжений течения к знаку нагрузки, неустойчивость деформации при температурах, близких к температуре жидкого гелия. Получена температурная зависимость предела текучести. Показано, что при низких температурах существует область атермической деформации, которая простирается до 60 К для никеля и 200 К для меди. Обсуждаются возможные причины особенностей деформационного поведения нанокристаллических материалов, в частности, роль квантовых эффектов в низкотемпературной деформации.

Экспериментальные данные о механических свойствах нанокристаллических материалов в настоящее время немногочисленны и во многом противоречивы [1]. Как правило, авторы ограничиваются попытками связать увеличение прочности или предела текучести с уменьшением размера зерна (соотношение Холла–Петча), не интересуясь температурными зависимостями характеристик прочности и пластичности, влиянием режима нагружения и др. Ограниченность такого подхода, по нашему мнению, следует из того, что само соотношение Холла–Петча даже для материалов с привычным, более крупным размером зерна справедливо лишь для таких состояний материала, в которых размер зерна определяет и внутризеренную, и зернограничную структуры, т.е. для одинаково приготовленных образцов, отличающихся каким-либо одним параметром, например температурой отжига. Если же специально приготовить образцы с одинаковым размером зерен, но с разной внутризеренной структурой, то их прочность и особенно ее кинетические параметры будут отличаться [2,3]. Поскольку методы приготовления нанокристаллических образцов весьма специфичны, неудивительно, что их прочностные характеристики, как правило, не следуют зависимости Холла–Петча [4,5]. Теоретический анализ отклонений от формулы Холла–Петча для нанокристаллов проведен в [6–8]. Сказанное выше свидетельствует о том, что для понимания процесса деформации нанокристаллов нужна более полная информация об их поведении под нагрузкой. Поэтому в настоящей работе исследовались особенности низкотемпературной деформации металлических нанокристаллов, а именно: температурная зависимость напряжений течения, их чувствительность к знаку нагрузки, а также проявление неоднородности деформации.

### 1. Экспериментальная методика

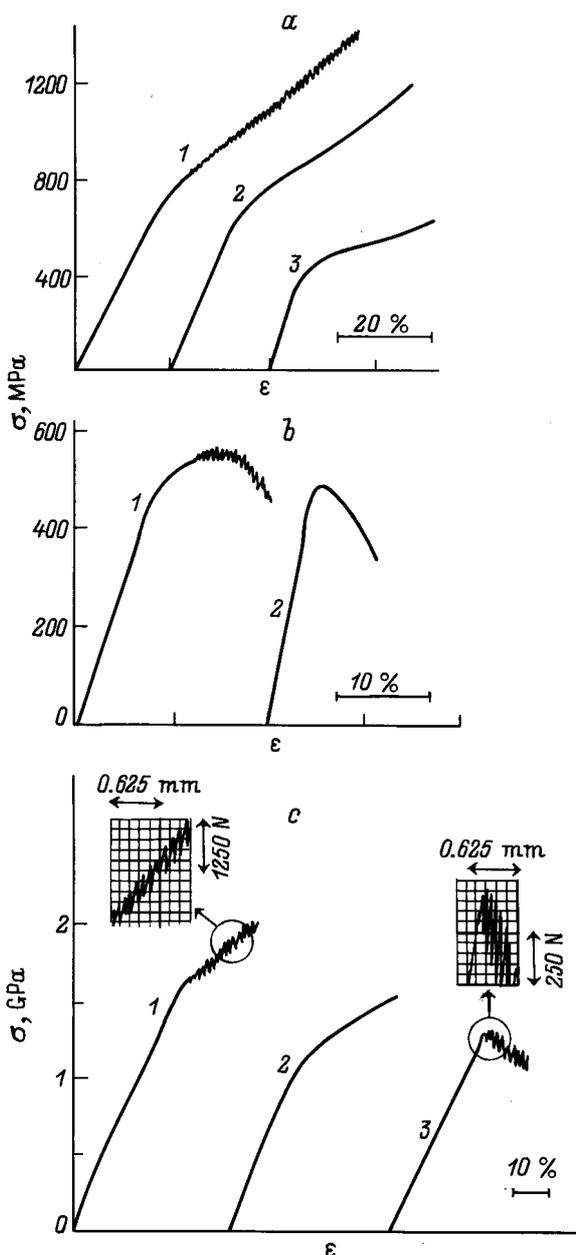
Опыты проводились на двух материалах: меди (99.98%) и никеле (99.9%). Ультрамелкозернистая структура была получена методом многократного (до

16 раз) равноканального углового (РУГ) прессования с поворотом бруска на  $90^\circ$  после каждого цикла [9]. Электронно-микроскопические исследования показали, что размер зерен в обоих материалах не превышает 200 нм. В результате рентгеноструктурного анализа было установлено, что для меди основной вклад в уширение линий вносит малая величина областей когерентного рассеяния (около 50 нм), а в никеле эти области крупнее ( $\sim 130$  нм), а искажение решетки (относительное изменение параметра решетки  $\Delta a/a$ , вызванное внутренними напряжениями) составляет  $5 \cdot 10^{-3}$ .

После РУГ-прессования получались бруски длиной около 50 мм с поперечными размерами  $\sim 14 \times 14$  мм. Образцы для механических испытаний вырезались вдоль длинной стороны бруска и имели следующие размеры: высота 6, диаметр 3 мм для сжатия и длина рабочей части 15, диаметр 3 мм для растяжения. Они деформировались на универсальной испытательной машине Instron 1342 в области температур 4.2–300 К. Опыты при низких температурах проводились в гелиевом криостате фирмы Oxford. Охлаждение образца до температур 77 К и выше, а также предварительное охлаждение при испытаниях в области 4.2–77 К осуществлялись жидким азотом. Жидкий гелий подавался в криостат с помощью двух насосов, создававших в криостате слабое разрежение. Скорость деформации составляла  $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

### 2. Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены примеры диаграмм растяжения и сжатия исследованных материалов при различных температурах, а в табл. 1, 2 приведены характеристики деформации: предел текучести  $\sigma_s$  при разных температурах для растяжения и сжатия, максимальное напряжение при растяжении  $\sigma_b$  и полное удлинение в момент разрыва  $\delta$ . Видно, что при температуре жидкого гелия пластическая деформация неустойчива: наблюдаются скачки, хорошо известные по исследованиям низкотемпературной деформации металлов с более крупным зерном (см., напри-



**Рис. 1.** Кривые деформации нанокристаллов (напряжение  $\sigma$  – деформация  $\epsilon$ ), *a* – медь, сжатие,  $T = 4.2$  (1), 77 (2), 290 К (3); *b* – медь, растяжение,  $T = 4.2$  (1), 290 К (2); *c* – никель, сжатие (1, 2), растяжение (3),  $T = 4.2$  (1, 3), 290 К (2). На вставках дополнительно показаны участки скачкообразной деформации.

мер, [10,11]). Обратим также внимание на некоторую анизотропию к знаку нагрузки: при сжатии  $\sigma_s$  больше, и вся кривая нагружения идет выше, чем при растяжении (даже в том случае, если их сравнивать, перестроив в координатах: истинные напряжения–деформации). Указанное различие возрастает с понижением температуры. Объяснение такого поведения можно было бы связать с завуалированным эффектом Баушингера, проявление которого обусловлено способом получения исследован-

ных материалов. Действительно, при равноканальном угловом прессовании материал испытывает сжатие в направлении действия силы. Это же направление совпадало с осью образца в наших опытах (как при растяжении, так и при сжатии). Неудивительно поэтому, что при дальнейшем нагружении сопротивление деформации того же знака может оказаться большим, чем при смене знака нагрузки. Мы попытались проверить это предположение, испытав при комнатной температуре на сжатие образец, изготовленный из рабочей части образца, предварительно испытанного при растяжении. Однако разница в  $\sigma_s$  для этого и исходного материала была незначительной (соответственно 397 и 403 МПа). Возможно, опыт не дал ожидаемого результата из-за того, что равномерная деформация при растяжении (рис. 1) значительно меньше, чем при получении нанокристаллов. Не исключено также, что причиной чувствительности  $\sigma_s$  к знаку нагрузки является возможность релаксации локальных напряжений при растяжении путем раскрытия микротрещин в границах зерен, чему способствуют низкая температура и положительный знак шаровой компоненты тензора напряжений [12], а также высокие значения действующих напряжений, что является особенностью деформации нанокристаллов.

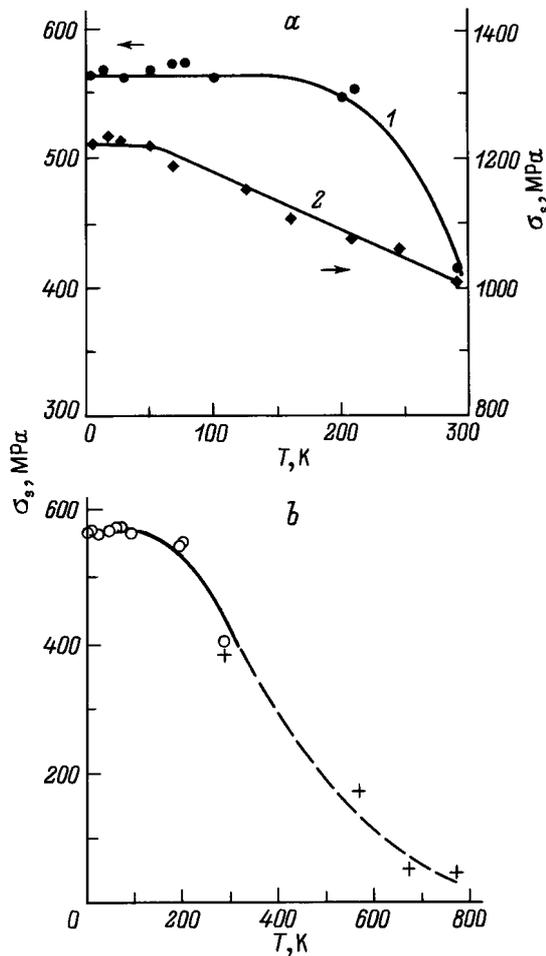
Рассмотрим теперь более подробно структуру упомянутых выше скачков нагрузки при температуре жидкого гелия. В эксперименте мы имели возможность обрабатывать данные с помощью стандартной программы для компьютера HP300, дающей усредненную кривую и не разрешающей детали скачка (так построены кривые на рис. 1), а также анализировать аналоговый сигнал (см. врезки на рис. 1, *c*). В результате было установлено следующее: скачки при сжатии начинаются сразу за пределом текучести; амплитуда их сначала мала, а затем растет по мере увеличения деформации; при растяжении скачки возникают вблизи точки максимума диаграм-

**Таблица 1.** Характеристики деформации нанокристаллов Cu и Ni при сжатии

Материал	$T, K$	$\sigma_s, MPa$
Медь	4.2	578
	77	570
	290	403
Никель	4.2	1450
	290	1002

**Таблица 2.** Механические свойства нанокристаллов Cu и Ni при растяжении

Материал	$T, K$	$\sigma_s, MPa$	$\sigma_b, MPa$	$\delta, \%$
Медь	4.2	448	550	15
	290	382	435	10
Никель	4.2	1220	1292	12



**Рис. 2.** а) Зависимости предела текучести нанокристаллов меди (1) и никеля (2) от температуры испытания. б) Та же зависимость для меди (светлые точки), совмещенная с зависимостью предела текучести, измеренного при комнатной температуре, от температуры отжига (крестики) [15].

мы и имеют сразу достаточно большую амплитуду.<sup>1</sup> Разрушение наступало в момент очередного скачка, а плоскость разрыва была наклонена к оси растяжения под характерным для разрушения в случае неустойчивой деформации углом — примерно  $55^\circ$  [11,13]. Причина различного проявления неустойчивости деформации при растяжении и сжатии, с нашей точки зрения, связана с различием в геометрии деформации и в форме образцов [13]. Нанокристаллическая структура способствует, очевидно, расширению области существования скачкообразной деформации. Так, в нашем случае скачки для никеля наблюдались при температурах 4.2–17 К, а для отожженного никеля скачки в этой температурной области не были обнаружены [14].

<sup>1</sup> Заметим, что в отличие от отожженных образцов с достаточно большой равномерной деформацией при растяжении в нанокристаллических материалах эта деформация невелика, и точка максимума диаграммы близка к пределу текучести, что в большей степени справедливо для никеля.

Температурные зависимости предела текучести для меди и никеля в интервале температур 4.2–300 К показаны на рис. 2, а. Предел текучести определялся либо непосредственно из кривой деформации при данной температуре, либо методом многократного определения  $\sigma_s$  на одном образце [16]. В последнем случае находили изменение напряжений течения при скачке температуры и затем, используя известные значения пределов текучести как реперные точки, рассчитывали величину упрочнения  $\Delta\sigma$  для заданной деформации и находили  $\sigma_s$ . Этот метод не является прямым, но тем не менее имеет ряд преимуществ. Во-первых, в нем нет ошибки, связанной с испытанием разных образцов. Во-вторых, изменение напряжений течения (его знак и величина) фиксируется точно, поэтому слабая немонотонность  $\sigma_s(T)$  (рис. 2, а) не является следствием ошибки эксперимента, а должна рассматриваться как характерная черта низкотемпературной деформации нанокристаллов.

На рис. 2, б зависимость  $\sigma_s(T)$  продлена в высокотемпературную область с использованием данных [15] о величине  $\sigma_s$  при 290 К после отжига при разных температурах. Хотя, безусловно, это разные зависимости, но представляется, что отжиг вносит основной вклад в изменение  $\sigma_s$ , и приведенная кривая, следовательно, отражает характер температурной зависимости  $\sigma_s$ . Как следует из рис. 2, б, зависимость  $\sigma_s(T)$  имеет три участка: низкотемпературный, где предел текучести практически не изменяется с температурой, далее область резкого падения  $\sigma_s$  и высокотемпературная область с низким пределом текучести.

Особый интерес для обсуждения возможных механизмов деформации нанокристаллов представляют атермическая область и низкотемпературное упрочнение, т.е. реализация, вероятно, предельных для массивных образцов из данного материала значений предела текучести и напряжений течения. Скорее всего, атермичность является кажущейся, т.е. на самом деле одновременно действуют по крайней мере два термоактивационных процесса, приводящих к слабой и поэтому в небольших пределах немонотонной температурной зависимости предела текучести и напряжений течения. В пользу этого предположения свидетельствует, например, наличие скоростной зависимости  $\sigma_s$  для никеля при гелиевых температурах, причем достаточно сложного вида [17]. Постоянство деформирующих напряжений при низких температурах объяснялось также ранее влиянием квантовых эффектов [17,18]. При этом в обычной формуле для скорости деформации как термоактивационного процесса  $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-U/kT)$ , где  $\dot{\epsilon}_0 = \text{const}$ ,  $U$  — энергия активации деформации,  $k$  — постоянная Больцмана, температура  $T$  — заменялась на  $T_c = f(\Theta/T)$ , где  $\Theta$  — температура Дебая. В простейшем случае  $f(\Theta/T) \cong T(1 + \Theta/T)$ . Если  $\Theta/T \gg 1$ , то преобладает вклад второго слагаемого, и температурная зависимость пропадает. Оценить значение критической температуры перехода к квазиатермической деформации для исследованных металлов с ультрамелким зерном в

настоящее время не представляется возможным, так как их температура Дебая отличается от определенной для крупнозернистых материалов [1] и для нанокристаллов меди и никеля нам неизвестна. Если же ориентироваться на табличные значения  $\Theta$  (456 К для никеля и 339 К для меди [19]), то, как видно из рис. 2, *a*, прямой связи между  $\Theta$  и изменением хода температурной зависимости предела текучести не наблюдается. Приведенные выше зависимости  $\sigma_s(T)$  являются нетипичными для ГЦК-металлов. Так, в [17] получено слабое изменение  $\sigma_s$  с температурой для никеля во всем интервале температур 4.2–300 К, а в [14] аномалии и для меди, и для никеля наблюдаются только при гелиевых температурах. Можно полагать, что протяженные области квазиатермической деформации являются отличительной чертой нанокристаллического состояния ГЦК-металлов. Возможно, эти особенности связаны с двойственностью поведения границ зерен, которые могут выступать и как источники дислокаций, и как их стоки [6], а на поведении меди может сказаться ее склонность к двойникованию при низких температурах [20].

Таким образом, в настоящей работе изучена низкотемпературная деформация двух ГЦК-металлов: нанокристаллических меди и никеля. Показано, что их прочность и напряжения течения достигают достаточно высоких для этих материалов значений: выше 500 МПа для меди и 1300–1450 МПа для никеля. Однако эти величины значительно уступают тем, которые следуют из экстраполяции зависимости Холла–Петча для области более крупных зерен. Полученные результаты (чувствительность предела текучести и напряжений течения к знаку нагрузки, неустойчивость деформации при гелиевых температурах, аномалии температурной зависимости предела текучести при низких температурах и др.) не противоречат традиционным дислокационным представлениям о механизме деформации, но для нанокристаллов модели деформации нуждаются в дальнейшем уточнении.

Авторы выражают благодарность И.Н. Зимкину и Г.Д. Мотовилиной за проведение рентгеновских и электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного совета по МНТП России "Физика твердотельных наноструктур" (проект 97-3006).

## Список литературы

- [1] Н.И. Носкова. В кн.: Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. ИФМ УО РАН, Екатеринбург (1997). С. 5.
- [2] С.Н. Журков, В.И. Бетехтин, А.И. Петров. ФММ **23**, 1101 (1967).
- [3] В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Прочность и релаксационные процессы в твердых телах. Наука, Л. (1984). 246 с.
- [4] А.Н. Chokski, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter. Scr. Metall. Mater. **23**, 10, 1679 (1989).
- [5] A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust. Scr. Metall. Mater. **27**, 9, 1185 (1992).
- [6] Г.А. Малыгин. ФТТ **37**, 8, 2281 (1995).
- [7] J.E. Carsley, J. Ning, W.W. Milligan, S.A. Hackney, E.S. Aifantis. Nanostruct. Mater. **5**, 4, 441 (1995).
- [8] М.Ю. Гуткин. Модели дефектов и механизмы пластической деформации в неоднородных средах с мезо- и наноструктурой. Автореф. докт. дис. ИПМаш РАН, СПб, (1997). 34 с.
- [9] В.М. Сегаль, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов. Изв. АН СССР. Металлы, **1**, 115 (1981).
- [10] Г.А. Малыгин. ФММ **81**, 3, 5 (1996).
- [11] В.И. Николаев, В.В. Шпейзман. ФТТ **39**, 4, 647 (1997).
- [12] W.A. Stepanov, V.V. Shpeizman. Mater. Sci. Eng. **49**, 3, 195 (1981).
- [13] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев. ФТТ **40**, 2, 260 (1998).
- [14] О.В. Клявин. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. Наука, Л. (1975). 255 с.
- [15] A.B. Lebedev, S.A. Pulnev, V.I. Kopylov, Yu.A. Burenkov, V.V. Vetrov, O.V. Vylegzhanin. Scripta Mater. **35**, 9, 1077 (1996).
- [16] R. Kamada, I. Joshizawa. J. Phys. Soc. Jap., **4**, 1056 (1971).
- [17] В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. Металлургия, М. (1975). 328 с.
- [18] Р.Л. Салганик, А.И. Слуцкер, Х. Айдаров. ДАН СССР **274**, 6, 1362 (1984).
- [19] C. Kittel. Elementary Solid State Physics. J. Willey & Sons, Inc, N.Y.–London (1962). 366 p.
- [20] D.A. Wigley. Mechanical Properties of Materials at Low Temperatures. Plenum Press, N.Y.–London (1971). 373 p.