

# Низкотемпературная деформация нанокристаллического ниобия

© В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.И. Копылов\*

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

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

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

(Поступила в Редакцию 1 декабря 1999 г.)

Проведены измерения характеристик деформации нанокристаллического ниобия в интервале температур 4.2–300 К. Показано, что при температурах 4.2 и 10 К развивается сильная локализация деформации с выраженными полосами макросдвига. Сделаны оценки тепловых эффектов при скачке деформации по переходу из сверхпроводящего в нормальное состояние самого образца или полоски ниобия, помещенной вблизи него. Показано, что температурная зависимость предела текучести  $\sigma_s(T)$  имеет три области: две — с небольшим изменением  $\sigma_s$  ( $T < 10$  и  $> 70$  К) и одну — с сильной зависимостью  $\sigma_s(T)$ . Сравняются деформационные характеристики поликристаллов с наноразмерным и более крупным зерном, а также монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного совета МНТП "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 97-3006).

Экспериментальные данные о низкотемпературных механических свойствах нанокристаллических материалов в настоящее время весьма немногочисленны. В [1–3] обсуждались особенности деформации при температуре жидкого гелия металлов с решеткой гранцентрированного куба (ГЦК): меди, никеля, а также сплава Cu–Zr. Как известно, ГЦК-металлы сохраняют высокую пластичность до самых низких температур. Это же относится и к чистому ниобию, имеющему решетку объемноцентрированного куба (ОЦК). Такое поведение, вообще говоря, нетипично для ОЦК-металлов, которые, как правило, при понижении температуры переходят в хрупкое состояние [4]. Другой причиной интереса к низкотемпературной деформации ниобия является его переход в сверхпроводящее состояние при температуре  $T = 8.7$  К [5], что сказывается на характеристиках деформации [6,7]. Низкотемпературная деформация нанокристаллического ниобия до сих пор не исследована вовсе.

В настоящей работе сравнивается его поведение с материалом с более крупными зёрнами и монокристаллом, что позволяет также судить о справедливости соотношения Холла–Петча, которое неоднократно обсуждалось в связи с проблемой нанокристаллическости [1,8–10].

## 1. Экспериментальная методика

Опыты проводились на поликристаллическом ниобии с разным размером зерна (200 нм и 100 мкм) и на монокристаллическом ниобии. Наноразмерная структура была получена методом многократного равноканального углового (РУГ) прессования с поворотом бруска на 90° после каждого цикла [11]. Электронно-микроскопические исследования показали, что размер зерен в материале не превышает 200 нм. В результате рентгеноструктурного

анализа было установлено, что основной вклад в уширение линий вносит малая величина областей когерентного рассеяния (около 30 нм), а искажение решетки (относительное изменение параметра решетки  $\Delta a/a$ , вызванное внутренними напряжениями) составляет  $1.1 \cdot 10^{-3}$ . Полученные величины близки к измеренным ранее для нанокристаллической меди [1].

После РУГ прессования получались бруски длиной около 50 мм с поперечным размером —  $14 \times 14$  мм. Образцы для механических испытаний вырезались вдоль длинной стороны бруска и имели следующие размеры: высота 6 мм, сечение  $2.5 \times 2.5$  мм. В работе также использовались монокристаллы ниобия и поликристаллы после обработки давлением и отжига. Моно- и поликристаллические образцы имели высоту 8 и диаметр 3.5 мм. Все образцы деформировались сжатием на универсальной испытательной машине Instron 1342 в гелии при температуре 4.2 К, а также при более высоких температурах с использованием контроллера ИТС 4. Опыты при температурах ниже 77 К проводились в гелиевом криостате фирмы Oxford. Охлаждение образца до температуры 77 К осуществлялось жидким азотом. Жидкий гелий подавался в криостат с помощью двух насосов, создававших в криостате слабое разрежение. Скорость деформации составляла  $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

## 2. Результаты опытов и их обсуждение

2.1. Механические свойства ниобия при гелиевых температурах. На рис. 1 приведены кривые сжатия образцов моно- и нанокристаллического ниобия. Как видно из рис. 1, наблюдаются большие скачки напряжений, свидетельствующие о сильной локализации деформации. Амплитуда скачков  $\Delta\sigma$  увеличивается с ростом деформации, что отмечалось,

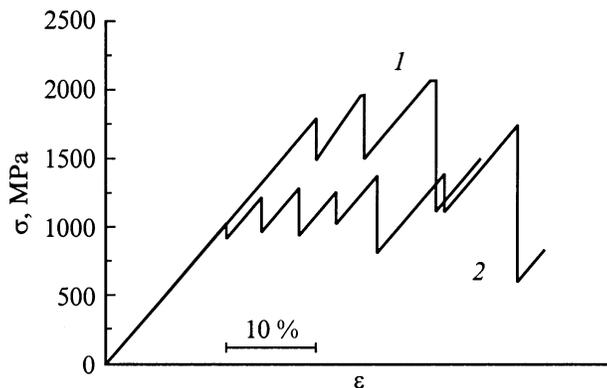


Рис. 1. Кривые напряжение ( $\sigma$ )–деформация ( $\varepsilon$ ) при сжатии нанокристаллического (1) и монокристаллического (2) ниобия при 4.2 К. Скорость деформации  $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

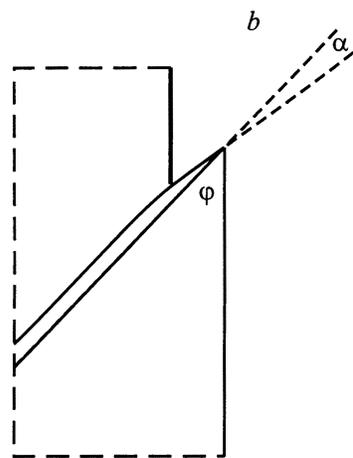
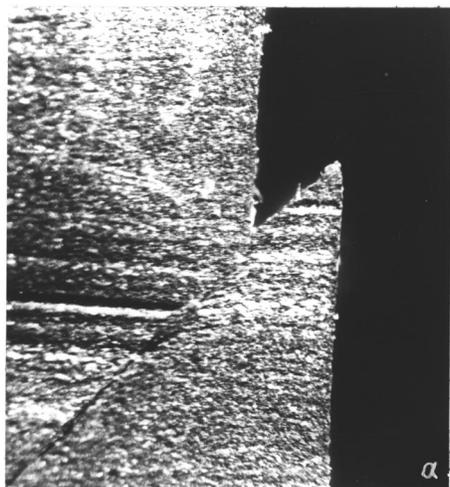


Рис. 2. Полоса локализованного сдвига при деформации нанокристаллического ниобия.  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $\times 20$  (a) и схематическое ее изображение для оценки величины сдвига (b).

например, в [2,7,12], и к деформации  $\varepsilon \approx 10\%$  (для нанокристаллов) и  $20\%$  (для монокристаллов) отношение амплитуды к действующим напряжениям достигает величины  $\Delta\sigma/\sigma \approx 40$  и  $60\%$  соответственно. Та-

кие глубокие скачки напряжений соответствуют осевым перемещениям  $0.5\text{--}0.7 \text{ mm}$ , что связано с гигантской локализованной деформацией, обусловленной полосами макросдвига (рис. 2) или трещинами [2]. Подобный характер деформации монокристаллов ниобия при 4.2 К наблюдался ранее [13,14], при этом рельеф поверхности назывался "полосами катастрофического сдвига". (По нашему мнению, термин не является удачным, поскольку никакой катастрофы в таком локализованном сдвиге нет). Приведенные на рис. 1 данные свидетельствуют о том, что локализованная деформация (скачки на диаграмме сжатия) начинается сразу после достижения предела текучести  $\sigma_s$ , в промежутках между скачками деформация почти полностью упругая для монокристалла и с небольшой, но заметной областью равномерной пластической деформации для нанокристаллов. Скачки на диаграммах сжатия для нанокристаллов наблюдались также при 10 К, но не были обнаружены при 20 К. Поликристаллы с более крупным зерном имели диаграммы сжатия, подобные показанным на рис. 1, и с уровнем напряжений, промежуточным по сравнению с моно- и нанокристаллами. Направление локализованного сдвига для образцов с сечением в виде прямоугольника могло быть параллельным одной из боковых граней образца (рис. 2), либо расположено под одним углом к ним и составляло угол  $\varphi \approx 45^\circ$  к оси образца.<sup>1</sup>

Предел текучести при сжатии ниобия с различной исходной структурой ( $T = 4.2 \text{ K}$ )

Материал	Монокристалл	Поликристалл после деформации и отжига	Нанокристалл
$\sigma_s, \text{MPa}$	1047	1338	1810

Значения предела текучести  $\sigma_s$  при сжатии ниобия с различной исходной структурой приведены в таблице. Следует обратить внимание на высокие (максимальные из известных для ниобия) значения  $\sigma_s$  для нанокристаллов, чему, очевидно, способствовали два фактора: малый размер зерна и низкая температура испытания. Однако если попытаться по полученным в настоящей работе данным построить зависимость  $\sigma_s(d)$ , где  $d$  — размер зерна, типа выражения Холла–Петча:  $\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ , где  $\sigma_0$  и  $k$  — постоянные, то окажется (рис. 3), что наклон прямой  $\sigma_s(d^{-1/2})$  для поликристаллов примерно соответствует приведенным в [4], а точка для монокристалла лежит ниже этой прямой (за значение размера зерна монокристалла мы условно принимали поперечный размер образца). Таким образом, можно полагать, что, во-первых, в отличие от результатов для меди и никеля [1–3] область действия выражения Холла–Петча для ниобия простирается по крайней мере до размера

<sup>1</sup> Заметим, что использование коротких образцов при сжатии (более длинные теряли устойчивость при деформации) приводило к выходу одного края полосы на торец образца, что не позволяло определить угол сдвига более точно и связать его с формой тензора деформаций.

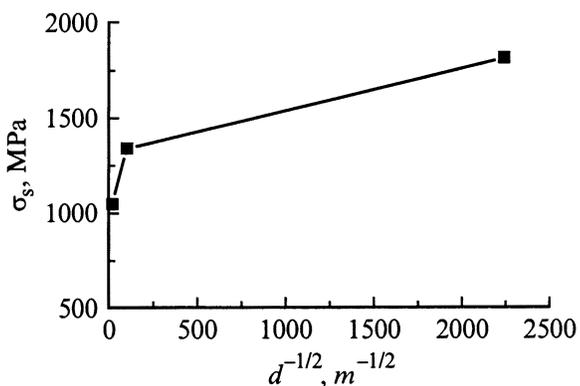


Рис. 3. Зависимость предела текучести ниобия от размера зерна.  $T = 4.2 \text{ K}$ .

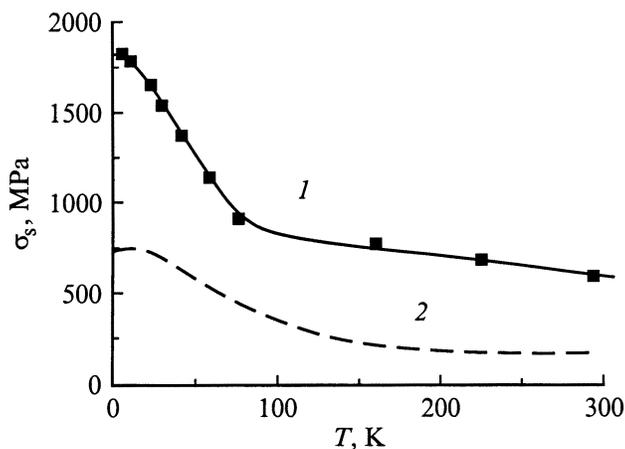


Рис. 4. Температурная зависимость предела текучести нанокристаллического ниобия (1) и обычных поликристаллов (2, [16]).

зерна 200 nm и, во-вторых, в монокристалле нет достаточно мощных препятствий для движения дислокаций типа границ субзерен и пр.

На рис. 4 приведена температурная зависимость предела текучести нанокристаллического ниобия. Предел текучести определялся либо непосредственно из кривой деформации при данной температуре, либо методом многократного нагружения одного образца при разных температурах [15]. Первый вариант использовался для определения предела текучести при испытании в жидком гелии, жидком азоте и при комнатной температуре, второй вариант — при промежуточных температурах. В последнем случае находили изменение напряжений течения при скачке температуры и затем, используя известные значения пределов текучести как реперные точки, пересчитывали величину упрочнения  $\Delta\sigma$  для заданной деформации в изменение предела текучести  $\Delta\sigma_s$  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 возможные слабые отклонения от основного закона изменения  $\sigma_s(T)$  не являются ошибкой эксперимента, а должны рассматриваться как особенность деформации, что отмечалось в [1]. Как видно из рис. 4, в температурном интервале 4.2–300 K зависимость  $\sigma_s(T)$  имеет три области: до 10 и выше 70 K зависимость слабая, в диапазоне от 10 до 70 K предел текучести падает почти вдвое. На рис. 4 для сравнения приведена также зависимость  $\sigma_s(T)$  для поликристаллов ниобия с более крупным зерном [16], которая имеет аналогичные три области, однако критические температуры изменения характера зависимости  $\sigma_s(T)$  смещены в сторону более высоких температур, а уровень напряжений более чем в 2 раза ниже полученного в настоящей работе для нанокристаллов.

2.2. Неоднородность деформации ниобия и сверхпроводящий переход. Известно, что локализованная деформация, которая проявляется на диаграмме в виде скачка напряжений, приводит к разогреву образца [7,13,17,18]. Чем глубже скачок на диаграмме, тем больше величина локализованной деформации и тем соответственно больше разогрев образца. Расчетные оценки теплового эффекта в предположении о том, что процесс деформации является адиабатическим, дают разные величины температур разогрев в зависимости от степени локализации деформации — от единиц до 100–200 K [13]. Попытки измерить температуру разогрева относятся, конечно, уже не ко времени прохождения локализованного сдвига, которое по различным оценкам составляет  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  s [6–8,13,14,17,18], а к значительному большому времени, когда нагретым окажется либо весь образец (или его часть), либо окружающая среда, в которой проводятся испытания. Чаще всего такие измерения производят с помощью термопары, прижатой к образцу или помещенной в специально сделанное в образце углубление. Оригинальный метод наблюдения тепловых эффектов при деформации образца в жидком гелии — по вскипанию гелия и образованию пузырьков в местах выхода полос скольжения на поверхность — использован в [17]. Ниобий дает еще одну возможность измерения тепловых эффектов, вызванных локальной деформацией. Поскольку ниобий имеет температуру сверхпроводящего перехода  $T_c = 8.7 \text{ K}$ , то деформируя его, например, при температуре жидкого гелия и измеряя электросопротивление (или момент его появления) самого деформируемого образца или образца-эмиттера, помещенного в He на некотором расстоянии от него, можно судить о количестве энергии деформации, перешедшей в тепло. При испытании малых образцов предпочтительным является второй вариант, так как из-за низкой теплоемкости на нагревание образца от 4.2 до 8.7 K требуется малое количество энергии, а основным тепловым эффектом будет вскипание He в некотором объеме вокруг образца и нагревание газообразного He. Таким образом, этот метод условно можно считать экстраполяцией метода "пузырьков" на гигантскую лока-

лизованную деформацию и соответственно на большой объем вскипевшего He, а предельное расстояние между деформируемым образцом и образцом-эмиттером, при котором появляется сопротивление в образце-эмиттере в момент скачка напряжений на диаграмме, рассматривать как радиус нагретого до 8.7 К гелия.

Произведем некоторые численные оценки. Интегральный тепловой эффект локализованного сдвига  $Q = \eta\tau\gamma V$ , где  $\gamma$  — величина сдвига,  $\tau$  — касательные напряжения в плоскости сдвига,  $\eta$  — доля энергии деформации, перешедшая в тепло,  $V$  — объем зоны сдвига. По своему смыслу  $0 < \eta < 1$  и в различных оценках принимают как малые, так и близкие к 1 значения  $\eta$ . Представляется, что для нанокристаллов, полученных путем сильной пластической деформации, дополнительная латентная энергия деформации не может быть большой, и, следовательно, можно принять  $\eta \approx 1$ . Величины  $\tau$ ,  $\gamma$  и  $V$  можно подсчитать по данным рис. 1 и 2. Так,  $\tau = \sigma_j \sin \varphi \cos \varphi$ , где  $\sigma_j$  — нормальное напряжение в скачке,  $\sigma_j = 2100$  МПа,  $\varphi \approx 45^\circ$ ,  $\gamma = \text{ctg } \alpha - \text{ctg } \varphi \approx 8$  (рис. 2, b),  $V \approx 6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3$ , откуда  $Q \approx 5 \text{ Дж}$ . Измерение проводимости определило расстояние  $\sim 1.5 \text{ см}$  от деформируемого образца, на котором He вскипает и нагревается выше точки перехода в нормальное состояние. Отсюда для энергии, необходимой для перевода He в газ  $Q_v$  и последующего нагревания  $Q_t$ , получим:  $Q_v = q\rho V_{\text{He}} = 1.3 \text{ Дж}$  и  $Q_t = c_v \rho V_{\text{He}} \Delta T = 0.9 \text{ Дж}$  ( $q = 20.9 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$  — теплота парообразования He,  $\rho = 4.6 \text{ кг/м}^3$  — плотность газообразного He [17],  $c_v = 3k/2m = 3.1 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг К}$ , где  $k$  — постоянная Больцмана, а  $m$  — масса молекулы He,  $\Delta T = (T_c - 4.2) \text{ К}$ ). Оценки  $Q_v$  и  $Q_t$  явно занижены, поскольку не учитывают вероятного повышенного давления газообразного He и превышения его температуры значения  $T_c$ , но и эта грубая оценка показывает, что  $\eta$  для нанокристаллического ниобия по крайней мере больше 0.5. Если считать деформацию во время срыва нагрузки адиабатическим процессом, то температуру разогрева можно оценить по формуле  $T \approx (4Q/C\rho_{\text{Nb}}V)^{1/4}$ , где  $C = 1.55 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/кг К}^4$  — постоянная в формуле Дебая для низкотемпературной теплоемкости ниобия [13],  $\rho_{\text{Nb}} = 8.4 \text{ г/см}^3$  — плотность ниобия. Подставив в качестве  $V$  объем зоны локализованного сдвига, получим  $T = 225 \text{ К}$ ; если же распределить  $Q$  на весь объем образца, то его температура окажется 70 К. Предел текучести при этой температуре  $\sigma_s \approx 1 \text{ ГПа}$ , что соответствует нижней точке последнего скачка на диаграмме сжатия (рис. 1). Таким образом, даже такие весьма приближенные оценки, которые не учитывают многих факторов (например, реальную скорость локализованной деформации, возникновение изгибающих моментов при сдвиге и др.), показывают связь тепловых эффектов и формы кривой деформации при гелиевых температурах.

Авторы выражают благодарность И.Н. Зимкину за проведение рентгеновских исследований и Г.А. Малыгину за обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов. ФТТ **40**, 7, 1264 (1998).
- [2] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов. ФТТ **40**, 9, 1639 (1998).
- [3] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, А.К. Марков, В.И. Копылов. Труды II Междунар. семинара "Актуальные проблемы прочности" (Старая Русса, 5–8 окт. 1998). Новгородский гос. ун-т (1998) Т. 2. С. 149.
- [4] В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Наукова думка, Киев (1975). 315 с.
- [5] Физика низких температур / Пер. с англ. под ред. А.И. Шальникова. ИЛ, М. (1959). 938 с.
- [6] G. Kostorz. Acta Met. **35**, 6, 813 (1973).
- [7] В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. Металлургия, М. (1975). 328 с.
- [8] Г.А. Малыгин. ФТТ **37**, 8, 2281 (1995).
- [9] J.E. Carsley, J. Ning, W.W. Milligan, S.A. Hackney, E.S. Aifantis. Nanostruct. Mater. **5**, 4, 441 (1995).
- [10] М.Ю. Гуткин. Автореф. дисс. д. ф.-м. н. ИПМаш РАН, СПб (1997). 34 с.
- [11] В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов. Изв. АН СССР. Металлы **1**, 115 (1981).
- [12] О.В. Клявин, А.В. Степанов. ФТТ **1**, 6, 955 (1959).
- [13] А.Р. Бараз, Б.В. Молотилов. ФНТ **3**, 4, 514 (1977).
- [14] A.M. Dolgin, V.Z. Benguz. Phys. Stat. Sol. (a) **94**, 2, 529 (1986).
- [15] R. Kamada, I. Joshizawa. J. Phys. Soc. Japan **4**, 1056 (1971).
- [16] И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов. Физика металлов и металловедение **15**, 5, 736 (1963).
- [17] О.В. Клявин, А.В. Никифоров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **27**, 11, 2411 (1973).
- [18] T. Ogata, K. Ishikawa, K. Nagai, O. Umezawa, T. Yuri. In: Advances in Cryogenic Engineering Materials. **36B**, 1249 (1990).