

# Восстановление модуля Юнга при отжиге наноструктурного ниобия, полученного в условиях интенсивной пластической деформации

© Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров, Б.И. Смирнов, 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

E-mail: smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 апреля 2003 г.)

Исследовано влияние температуры в интервале 20–500°C на модуль Юнга наноструктурного ниобия с содержанием примесей Ta < 0.5 wt.% и O<sub>2</sub> < 0.1 wt.% и средним размером зерна  $\cong$  200 nm. Перевод поликристаллического ниобия в наноструктурное состояние осуществлялся с помощью интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования. Обнаружены две стадии увеличения модуля Юнга при постепенном повышении температуры изотермического отжига. Механизмы восстановления модуля упругости при отжиге образцов наноструктурного ниобия обсуждаются в рамках современных представлений о дефектной структуре деформированных металлов.

Работа выполнена при поддержке МПНТ РФ в рамках программы по твердотельным наноструктурам.

Наноструктурные материалы вызывают повышенный интерес как с научной, так и с практической точки зрения благодаря ряду уникальных физико-механических свойств и особенностям микроструктуры [1–4]. Они достаточно интенсивно исследуются в последнее десятилетие. К настоящему времени разработан ряд способов приготовления наноструктурных материалов [4]. Для получения массивных беспористых образцов со сверхмелкозернистой структурой широко используется способ интенсивного пластического деформирования простым сдвигом в процессе равноканального углового (РКУ) прессования [5]. В результате такой обработки можно измельчить структуру поликристаллов до наноразмеров. Известно [6], что пластическая деформация приводит к заметному уменьшению модулей упругости материалов вследствие ослабления межатомных связей в кристаллической решетке за счет искажений структуры и увеличения удельного объема материала. Этот эффект снижения модулей упругости проявляется в максимальной степени в чистых металлах (Al, Cu) и низколегированных сплавах [7,8].

В настоящей работе исследовано влияние температуры и изотермического отжига на изменение модуля Юнга наноструктурного ниобия (NS-Nb). На основании полученных результатов рассмотрены вероятные механизмы восстановления модуля Юнга  $E$  при отжиге NS-Nb до величин, характерных для крупнозернистого Nb.

## 1. Образцы и экспериментальная методика

Исходный брусок NS-Nb размером 22 × 22 × 160 mm был получен методом РКУ-прессования поликристаллического крупнозернистого Nb с содержанием примесей Ta < 0.5 wt.% и O<sub>2</sub> < 0.1 wt.%, подвергнуто-

го электронно-лучевому переплаву. Сущность метода РКУ-прессования заключается в многократном продавлиании массивной заготовки через два ортогонально пересекающихся канала одинакового поперечного сечения, на плоскости пересечения которых сосредоточена однородная деформация простого сдвига высокой интенсивности [5]. Этот метод обеспечивает равномерную деформацию всего объема заготовки и позволяет получить практически беспористые образцы. Большие внутренние напряжения, возникающие при большой пластической деформации Nb, релаксируют за счет образования и перемещения точечных дефектов и избыточных дислокаций, что приводит к перестройке структуры с образованием сверхмелкозернистого состояния. При таком характере пластической деформации, когда происходит сильное диспергирование структуры, наблюдаются уменьшение величины фрагментов и блоков и увеличение их разориентации друг относительно друга с образованием между ними границ с сильно искаженной кристаллической решеткой. Электронно-микроскопические исследования показали, что после РКУ-прессования в Nb формируется однородная по всему сечению наноструктура со средним размером зерна  $d \cong$  200 nm.

Образцы в виде прямоугольных стержней размером 3 × 3 × 15 mm были получены из исходного бруска с помощью электроискровой резки. Для оценки возможной анизотропии модуля упругости из-за кристаллографической текстуры, возникающей при большой пластической деформации, измерения модуля Юнга проводились на образцах, вырезанных вдоль трех взаимно перпендикулярных пространственных направлений: вдоль направления первого канала (I), вдоль оси поворота между каналами (II), вдоль направления второго канала (III).

Модуль Юнга определялся резонансным методом при электростатическом возбуждении продольных упругих колебаний в образце как  $E = 4\rho l^2 f^2 n^{-2} / (1 + \Delta l/l)$ , где  $\rho$  — плотность материала,  $l$  — длина образца,  $f$  —

резонансная частота продольных колебаний образца,  $n$  — номер возбуждаемой гармоники (в нашем случае  $n = 1$ ),  $\Delta l$  — удлинение образца вследствие теплового расширения [9]. Плотность образцов определялась при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания. Прямые измерения показали, что плотность NS-образцов такая же, как плотность крупнозернистого недеформированного Nb, и равна  $8.57 \text{ g/cm}^3$ . Резонансные частоты продольных колебаний образцов находились в пределах 117–129 kHz.

Эксперименты проводились в интервале температур  $T = 20\text{--}500^\circ\text{C}$ . Для улучшения теплообмена образец с печью помещался в камеру, наполненную газообразным гелием. При температурах выше  $300^\circ\text{C}$  измерения проводились в вакууме. Скорости нагрева и охлаждения образцов составляли около  $2 \text{ K/min}$ . Каждая экспериментальная точка на зависимостях  $E(T)$  регистрировалась после выдержки для стабилизации температуры в камере. Данные о тепловом расширении Nb взяты из [10]. Размер зерна образцов после отжига при различных температурах  $T_a$  измерялся методом секущих по снимкам структур, полученных с помощью электронного ( $T_a < 250^\circ\text{C}$ ) и оптического ( $T_a > 250^\circ\text{C}$ ) микроскопов.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

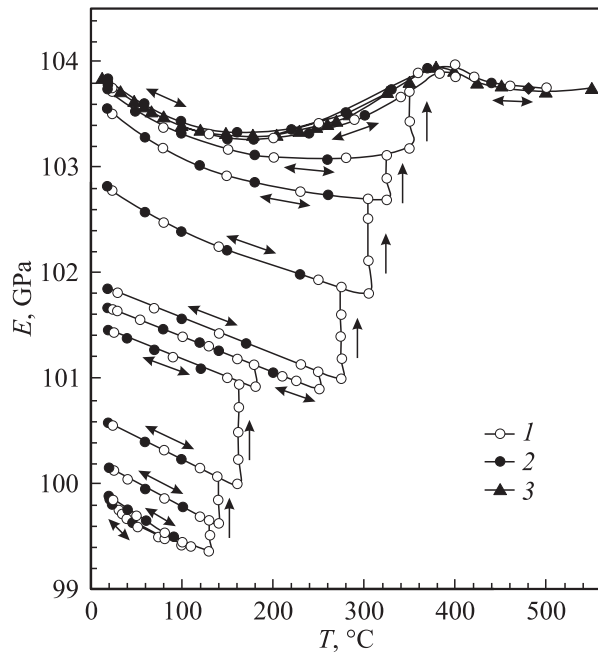
В результате измерений при комнатной температуре установлено, что модуль Юнга образцов NS-Nb зависит от направления их вырезки из деформированного бруска, а именно:  $E_I = 98.6 \pm 0.3$ ,  $E_{II} = 99.8 \pm 0.1$ ,  $E_{III} = 101.4 \pm 0.3 \text{ GPa}$ . Небольшие различия в абсолютных значениях  $E$  вдоль разных направлений распространения ультразвука связаны, по-видимому, с текстурой деформации. Модуль Юнга  $E$  вырезанных вдоль направления II образцов недеформированного крупнозернистого Nb, измеренный при  $T = 20^\circ\text{C}$ , равен  $103.8 \pm 0.1 \text{ GPa}$ . Следовательно, вклад дефектной структуры деформированного Nb в величину модуля Юнга составляет около 4%.

Указанное изменение модуля Юнга связано с тем, что в процессе интенсивной пластической деформации формируется специфическая атомно-разупорядоченная структура, основной особенностью которой является существование несовершенных неравновесных границ зерен [11]. Структура и свойства границ в неравновесных условиях существенно отличаются от характерных для обычных границ с низкоэнергетической структурой. Согласно структурной модели наноматериалов [4], неравновесные границы в отличие от обычных равновесных большеугловых границ обладают дальнедействующими упругими полями внутренних напряжений и повышенной энергией из-за наличия в них большой плотности различных дефектов (вакансий, атомов внедрения, хаотически распределенных ансамблей дислокаций и дисклинаций), внесенных при формировании наноструктуры. Экспериментально наблюдаемое

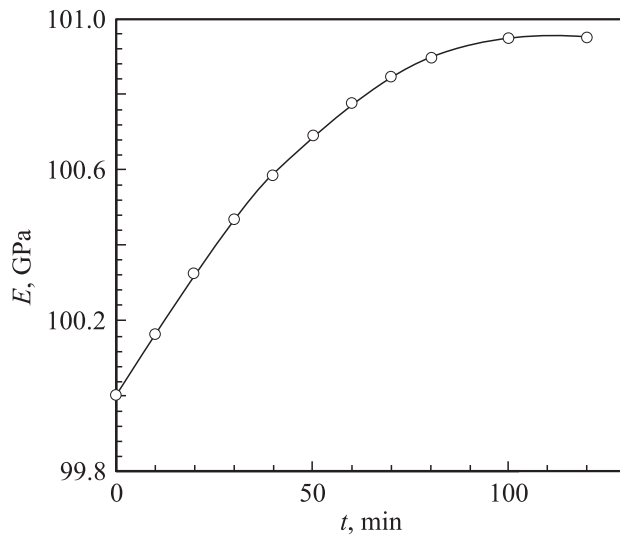
уменьшение модуля упругости NS-Nb по сравнению с обычным крупнозернистым Nb является следствием двух факторов. Один из них заключается в наличии избыточной плотности вакансий, закрепленных атомами примесей. Последнее возможно, когда металл содержит хотя бы незначительное количество (до 0.1 wt.%) атомов примесей, которые могут „захватывать“ вакансии, уменьшая их подвижность [12]. Действие второго фактора связано с процессом перераспределения и размножения дислокаций в границах зерен. Плотность дислокаций в границах при большой пластической деформации может достигать  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , хотя внутри зерен наблюдается относительно низкая плотность дислокаций порядка  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  (как у обычных хорошо отожженных крупнозернистых поликристаллов) или даже практически полное их отсутствие [5,13,14]. Последнее обусловлено переползанием дислокаций из объема зерен в границы, т.е. их стоком в межзеренные области. Основной вклад в понижение модуля Юнга NS-Nb при комнатной температуре вносит второй фактор, т.е. движение зернограничных дислокаций в поле механических напряжений, вызываемых звуковой волной. Динамика зернограничных дефектов, приводящих к уменьшению модулей упругости сильно деформированных металлов, рассмотрена в [15].

Неравновесные границы зерен оказывают также существенное влияние на поведение материалов в условиях отжига, в частности на процессы восстановления модулей упругости [4]. В настоящей работе зависимости  $E(T)$  образцов NS-Nb измерены в процессе ряда последовательных опытов, включающих в себя постепенный нагрев до определенной температуры, отжиг в течение 2 h при этой температуре и равномерное охлаждение до комнатной температуры. Результаты, полученные при такой термообработке образца ориентации II в интервале  $20\text{--}500^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 1. Видно, что в области температур от 20 до  $100^\circ\text{C}$  имеет место плавное уменьшение модуля. Совпадение кривых  $E(T)$ , измеренных при нагреве и охлаждении, свидетельствует о том, что в этом интервале температур мы имеем стабильную систему. При  $T > 100^\circ\text{C}$  для некоторых температур отжига  $T_a$  происходит увеличение  $E$ , зависящее от времени выдержки  $t$ . На рис. 2 в качестве примера показана зависимость  $E(t)$  при  $T_a = 162^\circ\text{C}$ . Видно, что в процессе отжига вначале наблюдается быстрый рост  $E$ , обусловленный процессом структурной релаксации, который сменяется более медленным насыщением. Основные изменения (около 80%) происходят в течение 1 h, а затем наступает насыщение.

После отжига при различных  $T_a$  в области  $100\text{--}350^\circ\text{C}$  наблюдаются разнообразные формы температурного гистерезиса модуля, проявляющегося в несовпадении кривых  $E(T)$  при нагреве и охлаждении. Зависимости  $E(T)$ , измеренные при охлаждении после отжига, проходят выше кривых нагрева и становятся стабильными. В то же время отжиг при  $T_a \geq 350^\circ\text{C}$  приводит к тому, что при охлаждении вид  $E(T)$  оказывается аналогичным



**Рис. 1.** Температурные зависимости модуля Юнга, измеренные в процессе последовательных термоциклов нагрев–отжиг в течение 2 h при каждой  $T_a$  — охлаждение для образца NS-Nb, вырезанного вдоль направления II. 1 — нагрев, 2 — охлаждение, 3 —  $E(T)$  для крупнозернистого Nb по данным [16].



**Рис. 2.** Типичная зависимость модуля Юнга от времени изотермического отжига. Образец NS-Nb с ориентацией II.  $T_a = 162^\circ\text{C}$ .

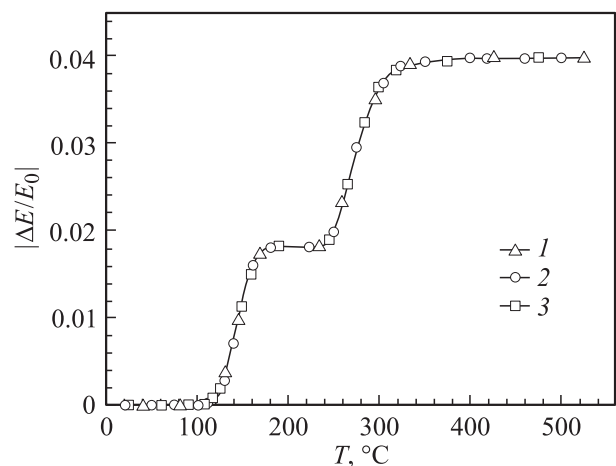
наблюдаемому для крупнозернистого Nb [16], причем характер зависимостей  $E(T)$  сохраняется при неоднократном термоциклировании нагрев–отжиг–охлаждение (прямой и обратный ход совпадают). Обращает на себя внимание слабая и необычная зависимость  $E$  от  $T$  в исследованном интервале температур после проведенных отжигов. Для крупнозернистого Nb очень малое

изменение  $E$  и необычное поведение  $E(T)$  наблюдались вплоть до  $1000^\circ\text{C}$  [16].

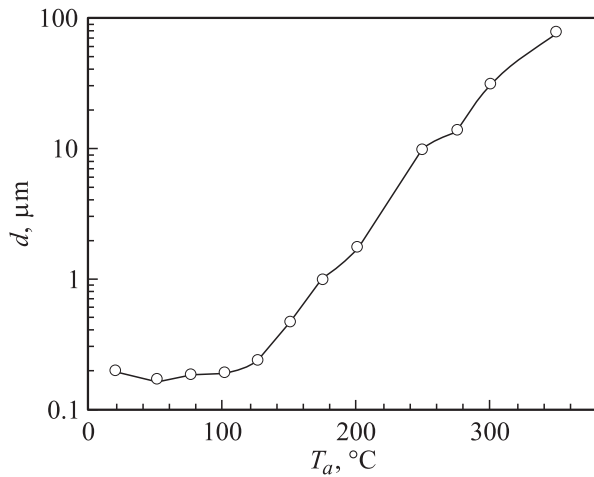
На рис. 3 показано относительное изменение модуля Юнга NS-Nb, измеренного при комнатной температуре после каждого отжига, в зависимости от  $T_a$ . Приведены данные большого числа измерений на образцах, вырезанных вдоль направлений I, II и III. Наиболее подробно изучен образец с ориентацией II. Согласно результатам исследований, на зависимости  $\Delta E/E_0$  от  $T_a$  можно выделить пять стадий: 1)  $T_a = 20\text{--}100^\circ\text{C}$  — модуль  $E$  остается постоянным; 2)  $T_a = 100\text{--}175^\circ\text{C}$  — рост  $E$ ; 3)  $T_a = 175\text{--}240^\circ\text{C}$  —  $E$  почти не зависит от  $T_a$ ; 4)  $T_a = 240\text{--}320^\circ\text{C}$  — резкое увеличение  $E$ ; 5)  $T_a = 320\text{--}500^\circ\text{C}$  — слабая зависимость  $E$  от  $T_a$ . При этом зависимости  $\Delta E/E_0$  от  $T_a$ , полученные для разных образцов, показывают хорошее согласие. Видно, что восстановление модуля  $E$  при отжиге NS-Nb происходит по стадийно для всех направлений распространения ультразвука.

На рис. 4 представлена зависимость среднего размера зерна  $d$  в NS-Nb от температуры двухчасового отжига. Видно, что отжиг вплоть до  $100^\circ\text{C}$  не влияет на величину  $d$ . Дальнейшее повышение  $T_a$  приводит к существенному росту зерен, размер которых с температурой возрастает практически экспоненциально. Аналогичная зависимость  $d(T_a)$  для NS-Cu наблюдалась в [7]. Таким образом, на начальном этапе отжига, т.е. на стадии 1, заметных изменений модуля Юнга и размера зерна в NS-Nb не происходит.

На стадии 2 имеет место резкое увеличение модуля Юнга и начинается рост размера зерна, что свидетельствует о существенных структурных изменениях в образцах. Такое увеличение  $E$  при отжиге может быть следствием наложения нескольких релаксационных процессов дефектной структуры образцов. В частности, происходит освобождение вакансий от атомов примесей,



**Рис. 3.** Относительное изменение модуля Юнга, измеренного при комнатной температуре, в зависимости от температуры отжига для образцов NS-Nb различной ориентации. 1 — I, 2 — II, 3 — III.  $E_0$  — величина  $E$  до отжига для образцов соответствующего направления.



**Рис. 4.** Зависимость среднего размера зерна образцов деформированного Nb, вырезанных вдоль направления II, от температуры двухчасового отжига.

особенно от атомов растворенного кислорода, всегда содержащегося в Nb. Это так называемый вакансионный отдых, или „очистка“ вакансий от примесей. В результате этого при достижении некоторой критической температуры примеси осаждаются и накапливаются на дислокациях, закрепляя их и препятствуя их движению. Известно [11], что за счет закрепления (блокировки) подвижных дислокаций в результате диссоциации вакансий от атомов примесей при концентрации вакансий  $10^{-14}$  на 1 атом в сильно деформированных металлах можно получить изменение дефекта модуля на 1%. Кинетика отжига ансамблей внесенных зернограничных дислокаций в наноструктурных материалах описана в [17]. Кроме того, отжиг приводит к трансформации зернограничной структуры, перестройке неравновесных границ зерен в более равновесное состояние и постепенному уменьшению плотности внесенных дислокаций. Это связано с развитием процессов первичной рекристаллизации, которая уменьшает уровень внутренних напряжений, изменяет размеры зерен, характер межзеренных границ и приводит к снятию большей части искажений кристаллической решетки. Доля областей с более крупным зерном увеличивается, и формируется структура со средним размером зерен  $d = 0.3\text{--}0.9\ \mu\text{m}$ . Рост зерен при относительно низких температурах наблюдался во многих наноструктурных материалах [4,7]. При рекристаллизации формируется структура с минимальным количеством дефектов, что приводит к значительному уменьшению общей плотности подвижных дислокаций и способствует возрастанию  $E$ . Общее увеличение  $E$  на стадии 2 составляет примерно 1.8%.

Отжиг образцов на стадии 3 практически не приводит к увеличению  $E$ . В то же время средний размер зерен возрастает до  $6\ \mu\text{m}$ . Такое значительное увеличение  $d$ , приводящее к уменьшению объемной доли зернограничной фазы, и является, по-видимому, основной причиной примерного постоянства  $E$  на этой стадии.

На стадии 4 увеличение  $T_a$  вновь приводит к быстрому росту  $E$  приблизительно на 2%. Известно [3,7,18], что в процессе отжига NS-металлов при  $T_a$  выше температуры первичной рекристаллизации наблюдается дальнейший быстрый рост  $d$ , объемная доля границ резко уменьшается и происходит перестройка структуры. Из рис. 4 видно, что в этом интервале температур  $d = 6\text{--}40\ \mu\text{m}$ , т.е. происходит полное исчезновение областей с мелким зерном. При этом включаются процессы вторичной рекристаллизации. На этой стадии структура границ зерен близка к равновесной. После снижения плотности дислокаций до обычного уровня, когда она практически постоянна, основным фактором, определяющим характер изменения  $E$ , становится свободный пробег решеточных дислокаций, контролируемый взаимодействием дислокаций с примесными атомами. Увеличение  $E$  может быть связано также с изменением текстуры образцов. Однако из рис. 3 видно, что значения  $\Delta E/E_0$  для образцов с разной ориентацией после их отжига одинаковы, и, следовательно, заметного изменения текстуры в образцах NS-Nb, полученного РКУ-прессованием, при отжиге не происходит.

На стадии 5 при  $T_a > 350^\circ\text{C}$  наблюдается полное восстановление модуля Юнга до уровня, соответствующего недеформированному состоянию. Происходит исчезновение дефектов, что приводит к снятию большей части искажений кристаллической решетки. Величина суммарного дефекта модуля при отжиге NS-Nb на всех стадиях составляет около 4%. Изменение структурного состояния в результате отжига вплоть до  $T_a = 500^\circ\text{C}$  не сопровождается сколько-нибудь заметным изменением плотности образцов при комнатной температуре.

Многостадийный процесс необратимого восстановления модуля Юнга наблюдался также при отжиге NS-Cu [7], но начинался при более высоких  $T_a$ , чем в случае NS-Nb. Обнаруженные различия могут быть вызваны более чистым химическим составом Nb или более высокой запасенной энергией деформации из-за большего давления, приложенного при интенсивной пластической деформации. В [7,19] при охлаждении образцов NS-Cu после отжига при различных фиксированных температурах наблюдалась также многозначность модуля Юнга, т.е. эффект памяти модуля  $E$  прежнего структурного состояния. В случае NS-Nb эффект памяти модуля Юнга отсутствует.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что модуль Юнга ниобия уменьшается при переводе его в наноструктурное состояние и восстанавливается при нагреве и последовательных изотермических отжигах до  $350^\circ\text{C}$ . Основное восстановление модуля происходит в две стадии. Доминирующим механизмом изменения модуля Юнга при отжиге образцов NS-Nb является процесс необратимой структурной релаксации в объеме металла, который уменьшает уровень внутренних напряжений, изменяет размеры зерен, превращает неравновесные границы в равновесные и приводит к постепенному устранению дефектов кристаллической решетки.

## Список литературы

- [1] V.G. Gryaznov, L.I. Trusov. Prog. Mater. Sci. **37**, 4, 289 (1993).
- [2] H. Gleiter. Nanostruct. Mater. **6**, 1–4, 3 (1995).
- [3] K. Lu. Mater. Sci. Eng. R **16**, 4, 161 (1996).
- [4] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 272 с.
- [5] В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев. Процессы пластического структурообразования металлов. Наука и техника, Минск (1994). 232 с.
- [6] С.А. Головин, А. Пушкар, Д.М. Левин. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов. Металлургия, М. (1987). 190 с.
- [7] А.Б. Лебедев, Ю.А. Буренков, В.И. Копылов, В.П. Филоненко, А.Е. Романов, В.Г. Грязнов. ФТТ **38**, 6, 1775 (1996).
- [8] А.Б. Лебедев, Ю.А. Буренков, С.А. Пульнев, В.В. Ветров, В.И. Копылов. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 2, 381 (2000).
- [9] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров, А.В. Степанов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **35**, 3, 525 (1971).
- [10] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [11] С.А. Фирстов, Г.Ф. Саржан. Изв. вузов. Физика **34**, 3, 23 (1991).
- [12] Г. Динель. В кн.: Механизмы внутреннего трения в твердых телах. Наука, М. (1976). С. 11.
- [13] Г. Конрад. В кн.: Сверхмелкое зерно в металлах. Пер. с англ. Металлургия, М. (1973). С. 206.
- [14] S.Y. Barlow, B. Bay, N. Hansen. Phil. Mag. A **51**, 2, 253 (1985).
- [15] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev. Acta Met. Mater. **41**, 4, 1033 (1993).
- [16] Ю.А. Буренков. ЖТФ **73**, 5, 94 (2003).
- [17] А.А. Назаров. В кн.: Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. Екатеринбург (1997). С. 70–79.
- [18] L.C. Chen, F. Spaepen. Nanostruct. Mater. **1**, 1, 59 (1992).
- [19] A.B. Lebedev, Yu.A. Burenkov, V.I. Kopylov, A.E. Romanov, V.G. Gryaznov. Phil. Mag. Lett. **73**, 5, 241 (1996).