

## Особенности проникновения гелия в моно- и нанокристаллическую медь при ее деформации в среде жидкого гелия

© О.В. Клявин, В.И. Николаев, 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: Klyavin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2003 г.)

Излагаются экспериментальные данные по проникновению атомов гелия в моно- и нанокристаллическую медь, деформированную при  $T = 4.2$  К соответственно растяжением и сжатием. Получены зависимости количества гелия ( $N$ ) в деформированных на различные степени ( $\epsilon$ ) образцах, а также кривые экстракции гелия из них в области  $T = 300\text{--}1000$  К при разных  $\epsilon$ . При сравнении кривых  $N(\epsilon)$  и  $\sigma(\epsilon)$  обнаружена их качественная корреляция для монокристаллов и ее отсутствие для нанокристаллической меди. Указанный факт связан с отличием дислокационного характера деформации монокристаллов от скачкообразного (двойникового и поворотного) механизма деформации в нанокристаллической меди, происходящего при наличии значительного локального разогрева в зонах пластических сдвигов. Кривые экстракции гелия для обоих типов образцов существенно отличаются друг от друга по указанным выше причинам. Для монокристаллов обнаружены два пика выделения гелия в отличие от пяти пиков для нанокристаллической меди, два из которых не совпадают с пиками для монокристаллов. Полученные данные обсуждаются на основе явления дислокационно-динамического и зернограничного механизмов проникновения частиц внешней среды в медь по различным типам движущихся дефектов под действием деформирующих напряжений и градиента химпотенциала на границе металл–внешняя среда.

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

Фундаментальные закономерности механохимического проникновения частиц внешней среды в кристаллические материалы изучаются на основе явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД) уже длительное время [1–6]. Это явление обусловлено проникновением частиц внешней среды в поверхностный слой деформируемых материалов по зарождающимся и движущимся дислокациям благодаря динамическому понижению потенциальных барьеров в их ядрах под действием приложенных напряжений и градиента химпотенциала на границе твердое тело–среда. Общность явления ДДД была доказана экспериментально на моно- и поликристаллических материалах с различным типом решетки на примере модельной среды гелия при  $T = 300\text{--}0.6$  К, а также газообразного азота, воздуха различной влажности и тяжелой воды при  $T = 300$  К. Проникновение гелия было обнаружено и в аморфные материалы (эвтектические аморфные пленки), деформированные в жидком гелии [5]. В их исходной дефектной структуре процесс скольжения осуществляется по межкластерным границам (прослойкам). В них формируются локализованные пластические сдвиги, например, путем гомогенного зарождения квазидислокаций с квазипериодическим потенциалом (дислокации Сомилианы) [7]. Они обеспечивают наличие вязкого пластического течения аморфных пленок с очень малым коэффициентом упрочнения, наблюдаемого в них вплоть до температур жидкого гелия [5].

Кривые экстракции гелия из деформированных при  $T = 4.2$  К аморфных пленок показывают наличие нескольких пиков, расположенных вблизи, при и выше

температуры их плавления. Этот факт может быть объяснен появлением химической связи атомов гелия с дефектной структурой аморфных пленок за счет проникновения возбужденных химических связей в их межкластерной структуре при ее динамической перестройке в процессе пластической деформации. Такое наличие химической связи атомов гелия с кристаллической решеткой экспериментально было показано на примере ионного кристалла фтористого лития методом гелиевой дефектоскопии [8]. Таким образом, физический механизм явления ДДД, характерный для кристаллических тел, в аморфных материалах трансформируется в явление механохимического проникновения (МХП) частиц внешней среды по другим дефектам, отличным от дислокаций. В общем случае носителями, обеспечивающими перенос частиц внешней среды в различные типы твердых тел (кристаллические, аморфные, полимерные) являются движущиеся химически возбужденные наноразмерные дефекты — локализованные состояния групп атомов или молекул — находящиеся в процессе динамической перестройки их электронной структуры за счет пластической деформации или других динамических процессов изменения энергетических параметров коррелированно-го взаимодействия частиц внешней среды с твердыми телами при воздействии на них внешних сил различной физической природы.

Задача настоящей работы — выяснение влияния исходного типа дефектов в деформируемом металле на закономерности проникновения в него атомов гелия на примере нанокристаллической меди в сравнении с монокристаллами из этого же металла.

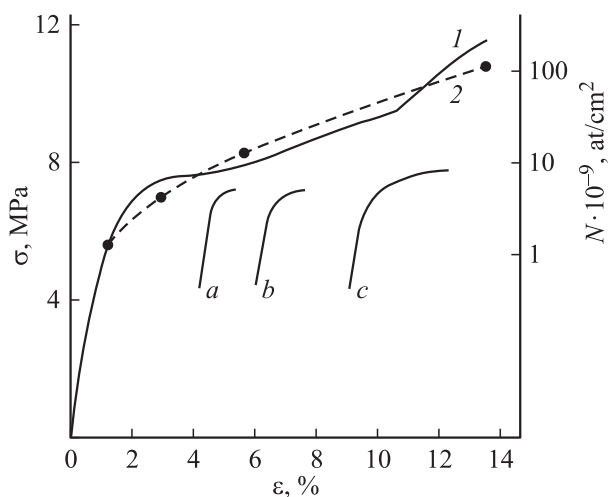
## 1. Методы исследования

Использовались монокристаллы меди чистоты 99.998% с ориентацией оси вблизи [110], выращенные методом Бриджмена в графитовых формах в вакууме. Образцы размером  $4 \times 1 \times 30$  мм с лопатками деформировались растяжением на машине Instron 1342 в жидком гелии при  $T = 4.2$  К на различные степени со скоростью  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Нанокристаллическая медь чистоты 99.996% была получена методом равнонального углового прессования со средним размером зерен 100 нм. Из большого куска фрезой вырезались образцы размером  $4 \times 6 \times 14$  мм. Они деформировались сжатием со скоростью  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  на различные степени. Определение содержания гелия в деформированных образцах проводилось высокоразрешающим масс-спектрометрическим методом с порогом чувствительности по  $\text{He}^4 \sim 10^9$  атомов [9]. Деформированные образцы разрезались на части электроискровым методом. Анализировались как рабочая длина образцов, так и переходные зоны к лопаткам и области торцов в случае их сжатия.

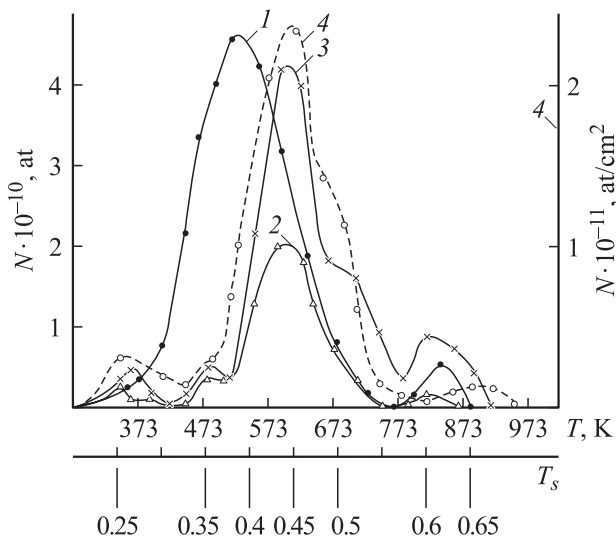
С целью обнаружения ловушек гелия в деформированных на различные степени образцах меди были получены кривые экстракции из них гелия при постоянной скорости нагрева ( $7 \text{ K/min}$ ) в области  $T = 300\text{--}1000$  К.

## 2. Результаты исследований

2.1. Монокристаллы меди. Образцы деформировались растяжением на разные степени до  $\varepsilon = 13\%$ . Диаграмма  $\sigma(\varepsilon)$ , где  $\sigma$  — приложенное напряжение, показана на рис. 1 (кривая 1), а начальные участки кривых для разных образцов при малых  $\varepsilon$  приведены отдельно (*a, b, c*). На них четко видна площадка текучести



**Рис. 1.** Диаграмма растяжения монокристалла меди при  $T = 4.2$  К (1) и зависимость  $N(\varepsilon)$  количества гелия в образцах от степени их пластической деформации (2); *a, b, c* — начальные части кривых  $\sigma(\varepsilon)$  при малых  $\varepsilon = 0.5\text{--}2.5\%$ .



**Рис. 2.** Кривые  $N(T)$  экстракции гелия из монокристалла (1) и из нанокристаллической меди (2–4).  $\varepsilon, \%$ : 1 — 13; 2 — 14; 3 — 19, 4 — 7, торцы. Скорость нагрева  $7 \text{ K/min}$ .

с малым коэффициентом упрочнения. Затем наклон кривой дважды повышается благодаря последовательному вступлению в действие при больших деформациях полного набора плоскостей скольжения системы (110) [110] для этих монокристаллов. В отличие от нанокристаллической меди (см. разд. 2.2) скачки на кривой деформирования монокристаллов меди отсутствуют.

Зависимость количества гелия  $N(\text{at/cm}^2)$  от степени деформации образцов также приведена на рис. 1 (кривая 2). Обе кривые  $N(\varepsilon)$  и  $\sigma(\varepsilon)$  носят согласованный характер, кроме начального участка, где зависимость  $N(\varepsilon)$  более резкая по сравнению с  $\sigma(\varepsilon)$ . Это связано с механизмом зарождения пластических сдвигов вблизи и на уровне предела текучести монокристаллов меди из источников типа Франка–Рида в виде скоплений дислокаций одного знака, движущихся с высокими скоростями, что увеличивает интенсивность проникновения атомов гелия в дислокации. На площадке текучести и за нею размножение дислокаций происходит за счет расширения пластических сдвигов механизмом их поперечного скольжения, а следовательно, понижения скоростей дислокаций и уменьшения вследствие этого интенсивности проникновения в них гелия. Этот факт приводит к некоторому ослаблению зависимости  $N(\varepsilon)$ , которая в дальнейшем имеет постоянный наклон.

На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость экстракции гелия от температуры для средней части образца, деформированного на  $\varepsilon = 13\%$ . Основной широкий максимум выделения гелия располагается в области  $T = 373\text{--}773$  К с пиком при  $T = 523$  К ( $T \sim 0.4T_s$ , где  $T_s = 1356$  К — температура плавления меди). Кроме него, выявляется также небольшой максимум с пиком при  $T = 823$  К ( $T \sim 0.6T_s$ ). Появление этих двух максимумов указывает на наличие в деформированном

образце двух типов ловушек гелия — низко- и высокотемпературных. Основное количество гелия содержится в низкотемпературном максимуме. Оно составляет  $25 \cdot 10^{10}$  at/cm<sup>2</sup> против  $0.8 \cdot 10^{10}$  at/cm<sup>2</sup> для малого пика. Их соотношение примерно 1 : 30. Дефектами, образующими ловушки для атомов гелия в деформированных монокристаллах меди, являются дислокации, а также деформационные вакансии, возникающие в большом количестве при размножении дислокаций механизмом их двойного поперечного скольжения. Вакансии при отогреве деформированных образцов до 300 К частично выходят на их внешнюю поверхность, аннигилируют с атомами внедрения в дислокационных диполях, а также образуют вакансионные поры, в которые проникают атомы гелия в процессе отогрева образцов и их выдержки при 300 К. Основное количество гелия содержится в низкоэнергетических ловушках в основном максимуме, где гелий находится в дислокациях и выходит из них механизмом трубочной диффузии, миграцией по бивакансиям и междоузлиям, а также путем аннигиляции коротких дислокационных петель, выносящих гелий на поверхность образцов за счет сил изображения. Высокотемпературный максимум обусловлен, вероятно, выходом атомов гелия из вакансионных пор с более высокой энергией активации по сравнению с низкотемпературным максимумом.

2.2. Нанокристаллическая медь. Диаграмма сжатия образца до максимальной степени его деформации приведена на рис. 3 (кривая 2). Из нее видно, что пластическая деформация нанокристаллической меди при  $T = 4.2$  К происходит неравномерно и с высоким и постоянным коэффициентом упрочнения. При малых  $\epsilon < 5\%$  (кривая 1 на рис. 4) пластическое течение осуществляется за счет внутризеренного скольжения дислокаций, возникающих в нанозернах с наиболее благоприятной кристаллографической ориентацией. Далее

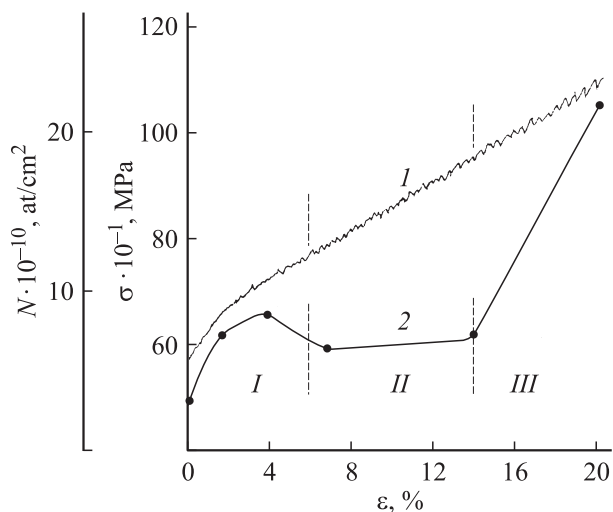


Рис. 3. Диаграмма сжатия образца нанокристаллической меди (1) при  $T = 4.2$  К и зависимость количества ( $N$ ) гелия в образцах от степени их пластической деформации.

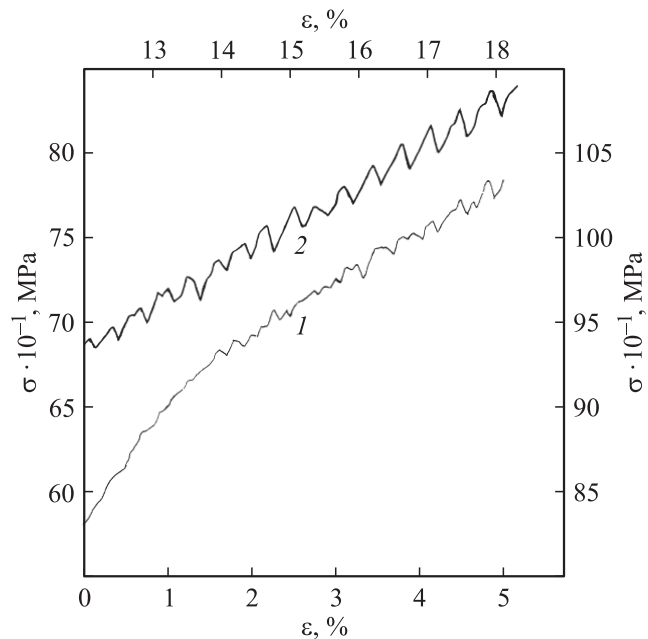


Рис. 4. Начальная (1) и конечная (2) части диаграммы растяжения нанокристаллической меди из рис. 3 при большом разрыве.

в области  $\epsilon = 5-14\%$  (кривая 2) на диаграмме постепенно и хаотически возникают скачки с нерегулярной и различной по форме амплитудой. Их появление можно связать с процессом механического двойникования, который захватывает объем в несколько нанозерен близкой ориентации. Скачкообразная пластическая деформация, обусловленная механическим двойникованием, является типичной для поликристаллической меди в области гелиевых температур [9]. Поэтому можно считать, что в нанокристаллической меди оно также имеет место в указанной области деформаций. В конце диаграммы ( $\epsilon > 14\%$ ) после исчерпания согласованных переориентаций решетки в нанозернах за счет ее механического двойникования инициируется поворотный (дисклинационный) межзеренный механизм деформации, наблюдаемый в виде мезоскопических пластических сдвигов, дающих макроскопические скачки с большой амплитудой, достигающей нескольких десятых процента от общей деформации образца. Этот факт указывает на наличие кинетики структурной релаксации нанокристаллической меди, связанной с временной эволюцией, самоорганизацией и корреляцией структурно-кинетических элементов пластической деформации, происходящей в виде скачков. Указанный механизм, как динамический процесс структурной релаксации деформируемых образцов, носит коллективный и согласованный (синергетический) характер. Таким образом, всю кривую  $\sigma(\epsilon)$  можно разделить на три области (кривая 2 на рис. 3): I — внутризеренное скольжение дислокаций, II — механическое двойникование, III — межзеренный (поворотный) механизм.

Далее было измерено количество гелия ( $N$ ) в средних частях образцов в зависимости от степени их деформации (кривая 2 на рис. 1). До  $\varepsilon \sim 4\%$  (область I) величина  $N$  возрастает примерно в 3 раза по сравнению с недеформированным образцом. Это связано с внутризеренным скольжением дислокаций, обеспечивающих эффективное проникновение атомов гелия в нанозеренную структуру меди при малых  $\varepsilon$ . Далее в области II ( $\varepsilon \sim 5-14\%$ ) значение  $N$  практически не меняется. В этом случае можно предположить, что проникновение атомов гелия в деформируемые образцы практически не происходит благодаря развитию в них процесса механического двойникования, которое реализуется на кривой  $\sigma(\varepsilon)$  в виде нерегулярных и различных по форме скачков. Двойнивающие дислокации не имеют ярко выраженного ядра, так как они обеспечивают только процесс переориентации кристаллической решетки в отличие от решеточных дислокаций, переносящих материал за счет процесса скольжения. Поэтому смещения атомов в двойнивающих дислокациях малы по сравнению с радикальными перемещениями атомов в ядрах движущихся краевых и винтовых дислокаций, где происходит разрыв и восстановление связей между атомами решетки, а следовательно, резкое изменение потенциальных барьеров между атомами. Поэтому можно ожидать, что проникновение атомов гелия в движущиеся двойнивающие дислокации практически не имеет места, что и приводит к появлению площадки на кривой  $N(\varepsilon)$ . Некоторое понижение количества гелия в деформированных образцах при переходе от максимума на кривой  $N(\varepsilon)$  к  $N = \text{const}$  может быть связано с переходом от внутризеренного скольжения к механическому двойникованию (кривая 2 на рис. 3). В этом случае часть гелия может выходить из деформируемого образца за счет взаимодействия движущихся двойнивающих дислокаций с неподвижными внутризеренными дислокациями, насыщенными атомами гелия. К тому же, как отмечалось выше, наличие процесса механического двойникования приводит к прекращению проникновения гелия в образцы наномеди. По этой причине количество гелия, проникшего в наномедь, оказалось более чем на порядок ниже, чем в монокристаллический образец при  $\varepsilon = 13\%$  (соответственно  $7 \cdot 10^{10}$  и  $17 \cdot 10^{11}$  at/cm<sup>2</sup>).

При  $\varepsilon > 14\%$  (область III) величина  $N$  резко повышается (в 7 раз) и достигает значения  $220 \cdot 10^9$  at/cm<sup>2</sup> по сравнению с  $30 \cdot 10^9$  at/cm<sup>2</sup> для недеформированного образца. Значительный рост величин  $N$  в этом случае может быть обусловлен следующими причинами. При больших  $\varepsilon$  скачки на кривой  $\sigma(\varepsilon)$  в сравнении с ее начальной волнистой частью приобретают циклический характер, а их амплитуда резко возрастает (ср. кривые 1, 2 на рис. 4). Такая трансформация скачкообразной деформации может быть обусловлена появлением поворотного механизма деформации нанозерен после исчерпания их механического двойникования [10]. В этом случае величина локальной деформации в пластических

сдвигах ( $\gamma$ ) при скачкообразной деформации также значительно повышается. Кроме того, как известно [11], скачкообразная пластическая деформация в кристаллических материалах при очень низких температурах сопровождается значительным локальным нагревом зон пластических сдвигов с амплитудой ( $\Delta T$ ), достигающей десятков градусов [12,13]. В нанокристаллической меди рост величины  $\gamma$  в пластических сдвигах при поворотном механизме ее деформации приводит к росту в них величины  $\Delta T$ , который в свою очередь повышает величину  $\gamma$  в пластических сдвигах. Таким образом, влияние этих двух факторов существенно возрастает при поворотном механизме деформации и, как следствие, резко увеличивает интенсивность проникновения гелия в нанокристаллическую медь при больших  $\varepsilon$ .

Отсутствие корреляции кривых  $N(\varepsilon)$  и  $\sigma(\varepsilon)$  для нанокристаллической меди может быть обусловлено, как описано выше, последовательным переходом пластической деформации от дислокационного (внутризеренного) к механическому двойникованию и далее к поворотному (межзеренному) механизму деформации с ростом  $\varepsilon$ .

Кривые  $N(T)$  экстракции гелия из нанокристаллической меди в области  $T = 300-1000$  К приведены на рис. 2 (кривые 2-4). Они получены для средней части образцов, деформированных на 14 и 19%, а также для их торцов при  $\varepsilon = 7\%$ . На кривых обнаруживаются максимумы различной высоты и ширины при  $T = 0.25, 0.35, 0.45, 0.5, 0.6$  и  $0.65T_s$ . С ростом степени деформации амплитуды всех максимумов повышаются (рис. 2). Основной максимум при  $T = 0.45 T_s$  (620 К) располагается в области температур  $T = 470-670$  К. При  $\varepsilon = 14\%$  справа от него имеется высокотемпературный максимум при  $T = 0.6T_s$ , а также два низкотемпературных максимума при  $T = 0.25$  и  $0.35T_s$ . С ростом  $\varepsilon$  до 19% на кривой  $N(T)$  появляется дополнительный максимум при  $T = 0.5T_s$ . Возможно, его появление связано с переходом пластической деформации образцов от механизма двойникования к поворотному (зернограничному) механизму, приводящему к резкому росту величин  $N$  на кривой  $N(\varepsilon)$  и стимулирующему возникновение новых высокотемпературных ловушек атомов гелия при  $T = 0.5T_s$  (например, вакансионных пор). Этот максимум примыкает к основному максимуму (см. кривую 3) и еще более четко проявляется для торцевых областей образца, деформированного на 7% (кривая 4). Для них высокотемпературный максимум при  $T = 0.6T_s$ , характерный для средней части образцов, смещается с  $T = 0.6$  на  $0.65T_s$  (ср. кривые 2-4). Кроме того, величина основного максимума при  $T = 0.6T_s$  возрастает по сравнению со средней частью образцов более чем в 30 раз. Это связано с тем, что при сжатии образцов в их торцевых поверхностных областях возникают большие контактные неконтролируемые локальные деформации (по типу микроиндентирования), приводящие к резкому увеличению проникновения в эти области атомов гелия, а следовательно, и его выделения.

По указанным выше причинам энергетические ловушки для атомов гелия, которые обнаруживаются на кривой  $N(T)$  при разных температурах, имеют различный характер и глубину в зависимости от степени и характера деформации различных частей образцов. Таким образом, изучены особенности дислокационно-динамического и зернограничного проникновения гелия в моно- и нанокристаллическую медь, деформированную растяжением и сжатием в среде жидкого гелия при  $T = 4.2\text{К}$ . Получены зависимости количества гелия от степени деформации образцов меди с различной исходной структурой и кривые экстракции гелия из них. При сравнении кривых деформирования и количества гелия в образцах обнаружена их качественная корреляция для монокристаллов и ее отсутствие для нанокристаллической меди, что обусловлено резким отличием в характере деформации обоих типов образцов (дислокационный и скачкообразный двойнивающий и поворотный механизмы). Кривые экстракции для обоих типов образцов существенно отличаются друг от друга как по числу, так и по расположению максимумов выделения гелия из них.

Полученные данные указывают на появление различных типов ловушек гелия в меди в зависимости от типа ее исходной структуры, задающей различный механизм пластической деформации в жидком гелии и, как следствие, различный характер кривых выделения и содержания гелия в деформированных образцах.

## Список литературы

- [1] O.V. Klyavin, N.P. Likhodedov, A.N. Orlov. *Progr. Surf. Sci.* **33**, 4, 259 (1990).
- [2] О.В. Клявин. *ФТТ* **13**, 3, 513 (1993).
- [3] Г.И. Швец, О.В. Клявин, Г.А. Банщиков. *ФТТ* **27**, 9, 2618 (1985).
- [4] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **63**, 9, 1876 (1999).
- [5] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.З. Бенгус, Е.О. Табачникова, С.Э. Шумилин. *ФТТ* **42**, 7, 1256 (2000).
- [6] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. *ФТТ* **44**, 2, 291 (2002).
- [7] А.К. Емалетдинов, Р.Л. Нурулаев, Н.Д. Александров. Тез. докл. XXIX Междунар. семинара „Актуальные проблемы прочности“. Черногоровка (2002). С. 134.
- [8] А.И. Купряжкин, А.Ю. Куркин. *ФТТ* **35**, 11, 3003 (1993).
- [9] О.В. Клявин. В сб.: *Физические процессы пластической деформации при низких температурах*. Наук. думка, Киев (1974). 384 с.
- [10] Н.И. Носкова, Е.Г. Волкова. *ФММ* **91**, 6, 100 (2001).
- [11] О.В. Клявин. *Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах*. Наука, М. (1987).
- [12] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **39**, 11, 2019 (1997).
- [13] О.В. Клявин, Г.А. Малыгин, Ю.М. Чернов. *ФТТ* **38**, 1, 21 (1996).