

УДК 539.4

## ДЕФОРМАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, 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*

Проведены измерения характеристик деформации нанокристаллических меди, никеля и ниобия в интервале температур 4.2-300 К. Показано, что температурная зависимость предела текучести  $\sigma_s(T)$  имеет три области: две, примыкающие к границам интервала, – с небольшим изменением  $\sigma_s$  и одну – с сильной зависимостью  $\sigma_s(T)$ . Обсуждаются возможные причины особенностей деформационного поведения нанокристаллических материалов, в частности, роль квантовых эффектов в низкотемпературной деформации. Сделаны оценки тепловых эффектов при скачке деформации по переходу из сверхпроводящего в нормальное состояние образца ниобия или полоски ниобия, помещенной вблизи образца.

Экспериментальные данные о механических свойствах нанокристаллических материалов в настоящее время немногочисленны и во многом противоречивы [1]. Область низких температур ранее практически не изучалась, хотя представляет несомненный интерес как для понимания механизма деформации, так и для получения, возможно максимальных значений прочности материала. Поэтому нами были проведены исследования низкотемпературной деформации различных металлов, а именно: меди и никеля, имеющих решетку гранецентрированного куба (ГЦК), и ниобия, имеющего решетку объемноцентрированного куба (ОЦК). Как известно, ГЦК-металлы сохраняют высокую пластичность до самых низких температур. Это же относится и к чистому ниобию. Такое поведение, вообще говоря, нетипично для ОЦК-металлов, которые, как правило, при понижении температуры переходят в хрупкое состояние [2]. Другой причиной интереса к низкотемпературной деформации ниобия является его переход в сверхпроводящее состояние при температуре  $T_c = 8.7$  К [3], что сказывается на характеристиках деформации [4, 5]. Кроме того, анализ зависимости прочности от размера зерна позволяет судить о справедливости соотношения Холла-Петча, которое неоднократно обсуждалось в связи проблемой нанокристаллическости [6-8]. Сравнению особенностей низкотемпературной деформации различных нанокристаллических металлов и посвящена настоящая работа.

Ультрамелкозернистая структура была получена методом многократного (до 16 раз) равноканального углового (РУГ) прессования с поворотом бруска на  $90^\circ$  после каждого цикла [9]. Электронномикроскопические исследования показали, что размер зерен во всех материалах не превышает 200 нм. В результате рентгеноструктурного анализа было установлено, что для меди и ниобия основной вклад в уширение линий вносит малая величина областей когерентного рассеяния (около 50 нм для меди и 30 нм для ниобия), а в никеле области когерентного рассеяния крупнее ( $\sim 130$  нм). Относительное изменение параметра

решетки  $\Delta a/a$ , вызванное внутренними напряжениями, составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  для никеля и  $1.1 \cdot 10^{-3}$  для меди и ниобия.

После РУГ-прессования получались бруски длиной около 50 мм с поперечными размерами  $\sim 14 \times 14$  мм. Образцы для механических испытаний вырезали вдоль длинной стороны бруска и имели следующие размеры: высота 6, диаметр 3 или  $2.5 \times 2.5$  мм для образцов прямоугольного сечения. 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. Скорость деформации составляла  $4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Исследования диаграмм сжатия показали, что при температуре жидкого гелия пластическая деформация неустойчива - наблюдаются скачки, хорошо известные по исследованиям низкотемпературной деформации металлов с более крупным зерном (см., например, [10, 11]). Оказалось, что скачки при сжатии начинаются сразу за пределом текучести; амплитуда их сначала мала, а затем растет по мере увеличения деформации. Нанокристаллическая структура способствует, очевидно, расширению области существования скачкообразной деформации. Так, в нашем случае скачки для никеля наблюдались при температурах 4.2 - 17 К, в то время как для отожженного никеля скачки в этой температурной области не были обнаружены [12]. При деформации ниобия наблюдаются большие скачки напряжений, свидетельствующие о сильной локализации деформации. Амплитуда скачков  $\Delta \sigma$  увеличивается с ростом деформации, что отмечалось, например в [5, 13, 14], и к деформации  $\epsilon \approx 10\%$  отношение амплитуды скачка к действующим напряжениям достигает величины  $\Delta \sigma / \sigma \approx 40\%$ . Такие глубокие скачки напряжений соответствуют осевым перемещениям 0.5-0.6 мм, соответствующим гигантской локализованной деформации, обусловленной полосами макросдвига [15, 16] или трещинами [13]. Подобный характер деформации монокристаллов ниобия при 4.2 К наблюдался ранее, при этом рельеф поверхности назывался «полосами катастрофического сдвига» [15, 16]. Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что локализованная деформация (скачки на диаграмме сжатия) начинается сразу после достижения предела текучести  $\sigma_s$ , в промежутках между скачками деформация либо полностью упругая, либо с некоторой равномерной пластической деформацией. Скачки на диаграммах сжатия для нанокристаллов ниобия наблюдались также при 10 К, но не были обнаружены при 20 К. Направление локализованного сдвига для образцов с сечением в виде прямоугольника могло быть параллельным одной из боковых граней образца, либо расположено под одинаковым углом к ним и составляло угол  $\varphi \approx 45^\circ$  к оси образца.<sup>1</sup>

Температурные зависимости предела текучести показаны на рис. 1, а в таблице отдельно приведены пределы текучести  $\sigma_s$  при некоторых температурах. Предел текучести определялся либо непосредственно из кривой деформации при данной температуре, либо методом многократного определения  $\sigma_s$  на одном образце [17]. Первый вариант использовался для определения предела текучести при испытании в жидком гелии, жидком азоте и при комнатной температуре, второй вариант - при промежуточных температурах. В по-

<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.

следнем случае находили изменение напряжений течения при скачке температуры и затем, используя известные значения пределов текучести как реперные точки, пересчитывали величину упрочнения 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) фиксируются 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 [13]. Как следует из рис. 1, для нанокристаллических материалов можно выделить три области температурной зависимости предела текучести: слабая зависимость в области гелиевых и близких к ним температурам (иногда даже наблюдается атермичность), затем проявляется более сильная зависимость, которая опять делается слабой при повышенных температурах (а для ниобия уже начиная со 100 К). Следует отметить, что зависимость  $\sigma_s(T)$  для поликристаллов ниобия с более крупным зерном [5] также 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 показанных на рис. 1.

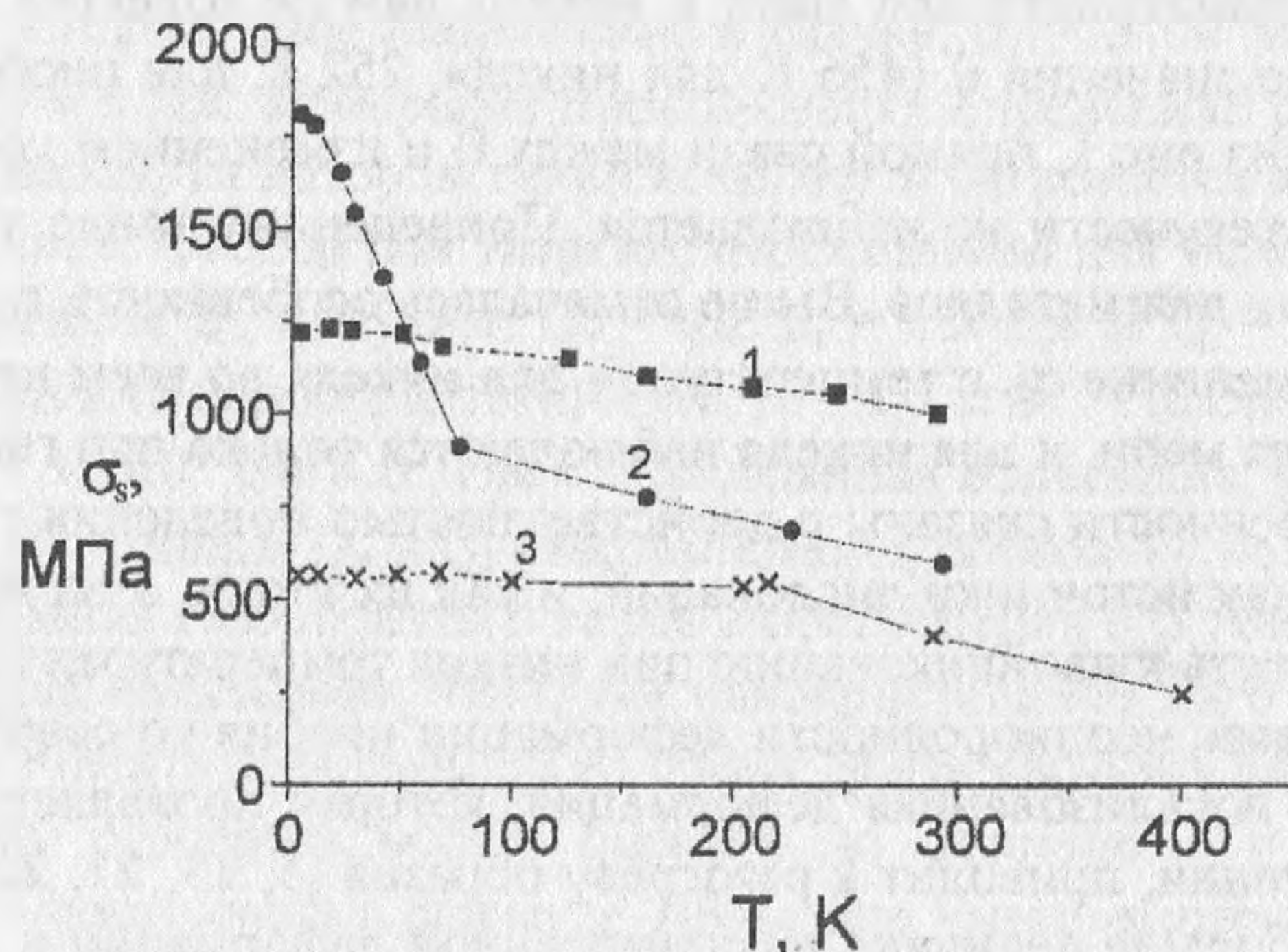


Рис. 1. Температурная зависимость предела текучести для никеля (1), ниобия (2) и меди (3).

Т а б л и ц а. Предел текучести нанокристаллов меди, ниобия и никеля при сжатии.

Материал	Медь			Ниобий		Никель	
	Температура, К	$\sigma_s$ , МПа	Температура, К	$\sigma_s$ , МПа	Температура, К	$\sigma_s$ , МПа	
Температура, К	4.2	77	290	4.2	290	4.2	290
$\sigma_s$ , МПа	578	570	403	1810	596	1450	1002

Заметим, что полученные в настоящей работе величины предела текучести и напряжений течения, несмотря на то, что они не достигают значений, предсказываемых формулой Холла–Петча, все же в 1.5 - 2 раза превышают известные данные для холодотянутого материала и свидетельствуют о том, что нанокристаллическое состояние, возможно, явля-

ется структурой с наиболее высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению.

Особый интерес для обсуждения возможных механизмов деформации нанокристаллов представляют атермическая область и низкотемпературное упрочнение. 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 [5]. Постоянство деформирующих напряжений при низких температурах объясняли ранее также влиянием квантовых эффектов [5, 18]. При этом в обычной формуле для скорости деформации как термоактивационного процесса:  $\dot{\epsilon} = \epsilon_0 \exp(-U/kT)$ , где  $\epsilon_0 = \text{const}$ ;  $U$  – энергия активации деформации;  $k$  – постоянная Больцмана; температура  $T$  заменялась на  $T_{ef} = f(\theta/T)$ , где  $\theta$  – температура Дебая. В простейшем случае  $f(\theta/T) \equiv T(1 + \theta/T)$ . 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 не известна. Если же ориентироваться на табличные значения  $\theta$  (456 К для никеля, 252 К для ниобия и 339 К для меди [19]), то, как видно из рис. 1, прямой связи между  $\theta$  и изменением хода температурной зависимости предела текучести не наблюдается. Приведенные выше зависимости  $\sigma_s(T)$  являются нетипичными для металлов. Выше отмечалась особенность  $\sigma_s(T)$  для ниобия. В [5] получено слабое изменение  $\sigma_s$  с температурой для никеля во всем интервале 4.2 - 300 К, а в [14] аномалии и для меди, и для никеля наблюдаются только при гелиевых температурах. Возможно, эти особенности связаны с двойственностью поведения границ зерен, которые могут выступать и как источники дислокаций, и как их стоки, а на поведении меди может сказаться ее склонность к двойникованию при низких температурах [20].

Рассмотрим связь неоднородности деформации ниобия со сверхпроводящим переходом. Известно, что локализованная деформация, которая проявляет себя на диаграмме в виде скачка напряжений, приводит к разогреву образца [5, 13, 21, 22]. Чем глубже скачок на диаграмме, тем больше величина локализованной деформации и тем, соответственно, больше разогрев образца. Расчетные оценки теплового эффекта в предположении, что процесс деформации является адиабатическим, дают разные величины температур разогрева в зависимости от степени локализации деформации – от единиц до 100-200 К [13]. Попытки измерить температуру разогрева относятся, конечно, уже не ко времени прохождения локализованного сдвига, которое по различным оценкам составляет  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  с [4-6, 15, 16, 21, 22], а к значительно большему времени, когда нагретым окажется либо весь образец (или его часть), либо окружающая среда, в которой проводятся испытания. Чаще всего такие измерения производят с помощью термпары, 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 [21]. Ниобий дает еще одну возможность измерения тепловых эффектов, вызванных локальной деформацией. Поскольку ниобий имеет температуру сверхпроводящего перехода  $T_c = 8.7$  К, то деформируя его, например, при температуре жидкого гелия и измеряя электросопротивление (или момент его появления) самого деформируемого образца или об-

образца-эмиссара, 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 К 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 локализованную деформацию и, соответственно, на большой объем вскипевшего He, а предельное расстояние между деформируемым образцом и образцом-эмиссаром, при котором появляется сопротивление в последнем 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 форме уступа на поверхности образца, образованного локализованным сдвигом. Так,  $\tau = \sigma_j \sin \phi \cos \phi$ , где  $\sigma_j$  – нормальное напряжение в скачке;  $\sigma_j = 2100$  МПа;  $\phi \approx 45^\circ$ ;  $\gamma \approx 8$ ;  $V \approx 6 \cdot 10^{-10}$  м<sup>3</sup>, откуда  $Q \approx 5$  Дж. Измерение проводимости определило расстояние  $\sim 1.5$  см от деформируемого образца, на котором гелий вскипает и нагревается выше точки перехода в нормальное состояние. Отсюда для энергии, необходимой для перевода гелия в газ  $Q_v$  и последующего нагревания  $Q_t$ , получим:  $Q_v = q \rho V_{He} = 1.3$  Дж и  $Q_t = c_v \rho V_{He} \Delta T = 0.9$  Дж ( $q = 20.9 \cdot 10^3$  Дж/кг – теплота парообразования He;  $\rho = 4.6$  кг/м<sup>3</sup> – плотность газообразного гелия [21];  $c_v = 3k/2m = 3.1 \cdot 10^3$  Дж/Ккг, где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $m$  – масса молекулы He;  $\Delta T = (T_c - 4.2)$  К). Оценки  $Q_v$  и  $Q_t$  явно занижены, поскольку не учитывают вероятного повышенного давления газообразного гелия 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  $T \approx (4Q/C\rho_{Nb}V)^{1/4}$ , где  $C = 1.55 \cdot 10^3$  Дж/кгК<sup>4</sup> – постоянная в формуле Дебая для низкотемпературной теплоемкости ниобия [13];  $\rho_{Nb} = 8.4$  г/см<sup>3</sup> – плотность ниобия. Подставив в качестве  $V$  объем зоны локализованного сдвига, получим  $T = 225$  К, если же распределить  $Q$  на весь объем образца, то его температура окажется 70 К. Предел текучести при этой температуре  $\sigma_s \approx 1$  ГПа, что близко к нижним точкам скачков на диаграмме сжатия ниобия. Таким образом, даже такие весьма приближенные оценки, которые не учитывают многие факторы (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.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Научного совета по МНТП “Физика твердотельных наноструктур” (проект 97-3006) и РФФИ (проект 00-01-00482).*

## Список литературы

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // УФН 1998. Т.168. Вып.1. С.55-83.
2. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова Думка, 1975. 315 с.
3. Физика низких температур, пер. с англ. под ред. А.И.Шальникова. М.: ИЛ, 1959. 938с.
4. Kubin L.P., Jouffrey V. On low temperature plastic instability in pure Nb single crystals // Phil. Mag. 1971. Vol.24. N188. P.437-449.
5. Старцев В.И., Ильичев В.Я., Пустовалов В.В.. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. М.: Металлургия. 1975. 328 с.
6. Малыгин Г.А. Нарушение закона Холла-Петча в микро- и нанокристаллических материалах // ФТТ 1995. Т.37. Вып.8. С.2281-2292.
7. Konstantinidis D.A., Aifantis E.C. On the "anomalous" hardness of nanocrystalline materials // Nanostruct. Mater. 1998. Vol.10. N7. P.1111-1118.
8. Гуткин М.Ю.. Модели дефектов и механизмы пластической деформации в неоднородных средах с мезо- и наноструктурой. Автореф. дисс.... д.ф.-м.н., СПб.: ИПМаш РАН, 1997. 34 с.
9. Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И. Пластическая обработка металлов простым сдвигом // Изв. Академии наук СССР. Металлы. 1981. Вып.1. С.115-123.
10. Малыгин Г.А. Анализ параметров скачкообразной деформации металлов // ФММ. 1996. Т. 81. Вып.3. С. 5-16.
11. Николаев В.И., Шпейзман В.В. Нестабильность деформации и разрушение при температуре жидкого гелия // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып.4. С. 647-651.
12. Клявин О.В. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. Л.:Наука, 1975. 255с.
13. Шпейзман В.В., Николаев В.И., Смирнов Б.И., Лебедев А.Б., Ветров В.В., Пульнев С.А., Копылов В.И. Влияние примеси на деформацию нанокристаллов меди при низких температурах. //ФТТ 1998. Т.40. Вып. 9. С.1639-1641.
14. Клявин О.В., Степанов А.В.Изучение механических свойств твердых тел, особенно металлов, при температуре 4,2 К абсолютных и ниже // ФТТ. 1959. Т.1. Вып.6. С.955-959.
15. Бараз А.Р., Молотиллов Б.В. Локализация скольжения при скачкообразной деформации монокристаллического ниобия при 4.2 К.// ФНТ 1977. Т.3. Вып.4. С.514-523.
16. Dolgin M., Benguz V.Z. Kinetics of high-velocity processes of low temperature jump-like deformation of niobium // Phys. Stat. Sol. (a) 1968. Vol.94. N2. P.529-535.
17. Шпейзман В.В., Николаев В.И., Смирнов Б.И., Ветров В.В., Пульнев С.А., Копылов В.И. Особенности деформации нанокристаллов меди и никеля при низких температурах.// ФТТ 1998. Т.40. Вып. 7. С.1264-1267.
18. Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х. Квантовые особенности разрушения твердых тел // ДАН СССР. 1984. Т.274. Вып.6. С.1362-1366.
19. Kittel C. Elementary Solid Stste Physics. N.Y.-London: J.Willey & Sons. 1962. 366 p.
20. Wigley D.A.. Mechanical Properties of Materials at Low Temperatures. N.Y.-London: Plenum Press. 1971. 373 p.
21. Клявин О.В., Никифоров А.В. Наблюдение локального разогрева полос скольжения при деформировании кристаллов в жидком гелии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1973. Т.27. Вып.11. С.2411-2416.
22. Ogata T., Ishikava K., Nagai K., Umezava O., Yuri T. Low cycle fatigue and other mechanical properties of aged 316 LN stainless steel at liquid helium temprtature // In: Advances in Cryogenic Engineering Materials, Plenum, N.Y. 1990 Vol.36B. P.1249-1253.