

УДК 539.219.3:620.186:539.376

## Диффузионная проницаемость и механические свойства объемных наноструктурных материалов, полученных воздействием интенсивной пластической деформации

Ю. Р. КОЛОБОВ, Г. П. ГРАБОВЕЦКАЯ, К. В. ИВАНОВ, М. Б. ИВАНОВ

*Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 2/1, Томск 634021 (Россия)**E-mail: kolobovspms@mail.tomsknet.ru*

### Аннотация

Исследованы термостабильность структуры, диффузионная проницаемость и особенности механических свойств наноструктурных меди, никеля и композита Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (массовая доля 0.5 %). На примере наноструктурного никеля изучено влияние состояния границ зерен на диффузионную проницаемость металлических материалов в наноструктурном состоянии. Рассмотрена роль дисперсного упрочнения в стабилизации наноструктуры и ее свойств при ползучести, в том числе в условиях воздействия зернограницных диффузионных потоков атомов примеси из внешней среды.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно разрабатываются и исследуются объемные ультрамелкозернистые материалы, в которых формирование наноструктуры (размер зерен 0.1–0.3 мкм) достигается воздействием интенсивной пластической деформации (ИПД) [1–3]. Интерес к таким материалам обусловлен их уникальными механическими и физико-химическими свойствами. Они обладают высокой прочностью при сохранении удовлетворительной пластичности и проявляют при определенных условиях низкотемпературную и/или высокоскоростную сверхпластичность [1, 4]. В наноструктурных (НС) материалах обнаружено изменение фундаментальных, обычно структурно-нечувствительных свойств – упругих модулей, температуры Кюри и Дебая, удельной теплоемкости и других [1, 5, 6]. Имеются также данные об увеличении коэффициентов зернограницной диффузии в рассматриваемых материалах [7].

Широкое применение металлических НС-материалов, полученных воздействием ИПД, сдерживается двумя важными проблемами. Во-первых, это нестабильность неравновесной

структуры таких материалов, связанная с высокой энергией, накопленной при ИПД [1]. Известно, что такая нестабильность является причиной интенсивного разупрочнения при относительно низкой температуре. Эта температура для некоторых НС-металлов, например для меди, относительно низка и близка к 373 К [8]. Во-вторых, увеличение коэффициентов диффузии в НС-состоянии по сравнению с таковыми для крупнозернистого ведет к высокой чувствительности таких материалов к воздействию внешней среды [9]. Одним из эффективных способов повышения термостабильности структуры и улучшения механических свойств металлов и сплавов является дисперсное упрочнение. В последние годы начаты исследования по разработке и созданию НС-композитов, в матрице которых наряду с упрочнением частицами высокостабильных оксидных, карбидных или других фаз наноразмеров (10–15 нм) воздействием ИПД формируют наноструктурное состояние (размер зерен 0.1–0.3 мкм). Низкая растворимость упрочняющих фаз и их высокая устойчивость к процессам коагуляции дают основание предполагать, что нанокompозиты будут иметь не только высокий уровень механических свойств,

но и высокую стабильность структуры в условиях одновременного воздействия температуры и нагрузки.

В связи с вышеизложенным в работе проведены комплексные исследования стабильности структуры, физических и механических свойств (в том числе при ползучести в условиях воздействия зернограницными диффузионными потоками атомов меди и алюминия из внешнего источника (покрытия)) наноструктур никеля, меди и композита на основе меди, полученных методами интенсивной пластической деформации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали никель (99.95 %), медь (99.90 %) и композит Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (массовая доля 0.5 %) (Glid Cop Al-25, США) в НС-состоянии. Для сравнения исследовали крупнозернистый никель ( $d \sim 20$  мкм), медь ( $d \sim 10$  мкм) и композит в исходном экструдированном состоянии ( $d \sim 0.6$  мкм). Композит Cu–0.5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изготовлен путем внутреннего окисления смеси порошков меди и алюминия [10]. Наноструктуру в исследуемых материалах получали методами кручения под давлением и равноканального углового (РКУ) прессования [1].

Электронно-микроскопические исследования тонкой фольги исследуемых материалов проводили в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К. Изучение распределения частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в объеме матрицы композита и по размерам проводили методом экстракционных реплик на электронном микроскопе ЭМ-125К при ускоряющем напряжении 100 кВ. Металлографические исследования осуществляли на оптическом микроскопе Neophot 21.

Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 г. Удельное электросопротивление определяли потенциометрическим четырехточечным методом на образцах размерами  $12 \times 0.09 \times 0.016$  см при температуре 77 К. Погрешность измерения составляла 7 %.

Испытания на активное растяжение при 293–673 К и ползучесть в интервале температур 398–673 К в вакууме  $10^{-2}$  Па проводили на модифицированной испытательной ма-

шине ПВ-3012М. Растворимость оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в медной матрице в используемом интервале температур, по данным [11], не превышает  $10^{-18}$  атомных долей. Образцы для испытаний в форме двойной лопатки вырезали электроискровым способом. Перед испытанием с поверхности образцов удаляли слой толщиной около 50 мкм механической шлифовкой и последующей электролитической полировкой.

Коэффициенты зернограницной диффузии меди в никеле определяли по кривым зависимости концентрации меди от глубины проникновения в объем образцов за время диффузионного отжига. Диффузионный отжиг никеля, покрытого пленкой меди, проводили в вакууме  $10^{-2}$  Па при 423, 573, 773, 823 и 873 К в течение 3 и 5 ч. Образцы НС-никеля отжигали также на воздухе при 373 К в течение 95 ч. Концентрацию меди в никеле измеряли методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на приборе МС-7201. Общая ошибка определения концентрации меди в слое не превышала 20 %.

Исследование влияния диффузионных потоков атомов примеси из внешней среды на ползучесть НС-материалов проводили на примере ползучести никеля с медным покрытием (система Ni(Cu), здесь и далее в скобках указана примесь-диффузант) и меди и композита с алюминиевым покрытием (системы Cu(Al), Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Al)). Слой меди толщиной 12–15 мкм наносили на поверхность образцов электролитически. Слой алюминия толщиной 10 мкм наносили методом ионно-плазменного напыления.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования тонкой фольги показали, что микроструктура никеля и меди после интенсивной пластической деформации имеет сложный дифракционный контраст, который не позволяет различить детали дислокационной структуры (рис. 1). В объеме зерен часто наблюдаются контуры экстинкции, что свидетельствует о наличии внутренних напряжений. Последние могут быть связаны с наличием упругих напряжений на границах зерен [12]. Средний

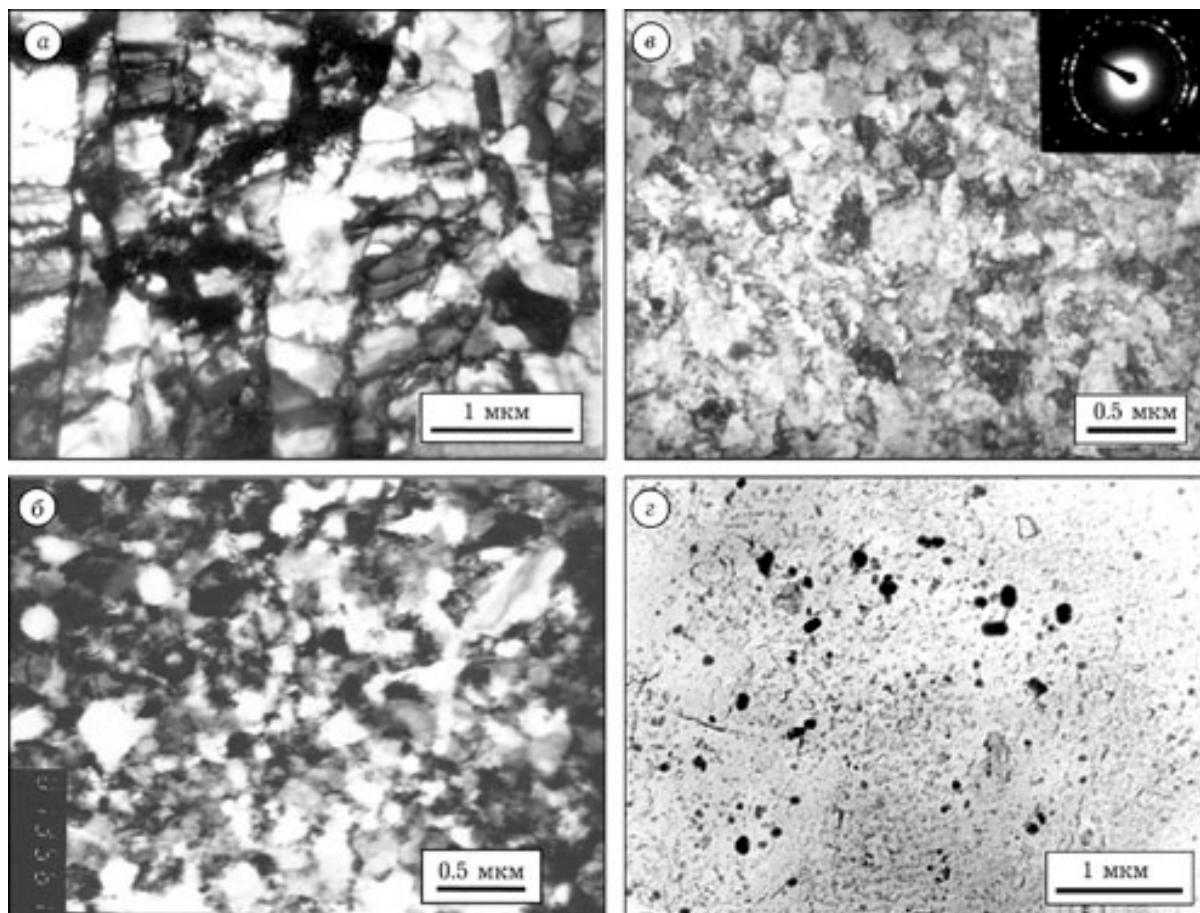


Рис. 1. Микроструктура наноструктурных образцов никеля (а), меди (б) и композита Cu-0.5 %  $Al_2O_3$ : в – тонкая фольга [9], г – реплика с экстракцией частиц.

размер зерен, определяемый по темнопольному изображению, для НС-никеля составляет  $(0.26 \pm 0.08)$  мкм, для меди –  $(0.30 \pm 0.06)$  мкм. На электронограммах, снятых с площади  $1 \text{ мкм}^2$ , наблюдается большое количество рефлексов, расположенных по окружности, при этом некоторые из них имеют азимутальное размытие. Такой вид электронограмм свидетельствует о наличии большеугловых разориентировок между элементами наноструктуры и присутствии упругих напряжений в отдельных зернах.

Отжиг НС-никеля в интервале температур 398–548 К не приводит к заметному изменению структуры, в том числе размера зерен, определяемого электронно-микроскопически. Однако после отжига при 523 и 548 К имеет место увеличение (до 10–20 %) числа границ зерен с полосчатым контрастом и исчезновение контуров экстинкции внутри зерен, окруженных такими границами. Анало-

гичные изменения в структуре НС-меди наблюдаются в интервале температур 373–448 К. Это свидетельствует о развитии процессов релаксации напряжений на указанных границах зерен при неизменном размере зерен. Рекристаллизация НС-никеля происходит при температуре 573 К, НС-меди – при 473 К.

Наноструктурный композит Cu-0.5 %  $Al_2O_3$  имеет ультрамелкозернистую структуру с размером зерен 0.2 мкм. Методом экстракционных реплик установлено, что дисперсные частицы  $Al_2O_3$  размером менее 20 нм равномерно распределены в объеме материала. В образцах имеются также отдельные области, содержащие более крупные частицы  $Al_2O_3$  (50–100 нм).

Отжиг в интервале температур 423–1073 К не изменяет размеров упрочняющих частиц  $Al_2O_3$  и их распределения по объему образца, однако приводит к изменению структуры медной матрицы. Эти результаты согла-

суются с данными авторов [11], которые установили, что оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не меняет свои размеры и конфигурацию в медной матрице при отжиге вплоть до 1273 К. В процессе отжига при температурах ниже 673 К размер зерен медной матрицы не изменяется. При этом в медной матрице НС-композиата интенсивно развиваются процессы возврата. Снижение внутренних напряжений может быть обусловлено перераспределением и аннигиляцией зернограничных и решеточных дислокаций в границах зерен и в приграничных областях [13]. Первые рекристаллизованные участки появляются в образцах композиата  $\text{Cu}-0.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$  после отжига при температуре 673 К в течение 1 ч. Процесс рекристаллизации в исследуемом композиате развивается медленно и повышение температуры отжига от 673 до 873 К не приводит к полной рекристаллизации материала. Полная рекристаллизация медной матрицы композиата происходит в результате отжига при 1073 К в течение 1 ч. При этом средний размер матрицы составляет 2.5 мкм. Для сравнения, температура рекристаллизации чистой НС-меди составляет 448 К.

Измерение микротвердости ( $H_m$ ) наноструктурных никеля и меди показали, что формирование наноструктуры методами ИПД значительно увеличивает значение  $H_m$  по сравнению с обычным крупнозернистым состоянием. Изменение указанной величины с температурой отжига немонотонно (рис. 2).

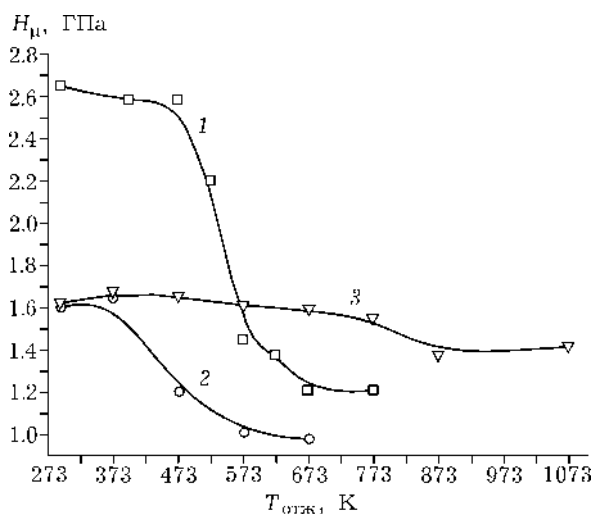


Рис. 2. Зависимость микротвердости наноструктурных образцов никеля (1), меди (2) и композиата  $\text{Cu}-0.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$  (3) от температуры предварительного отжига.

После отжига при температурах, близких к температурам рекристаллизации, значение  $H_m$  наноструктурных никеля и меди резко уменьшается. При дальнейшем увеличении температуры отжига  $H_m$  постепенно снижается до значений, соответствующих крупнозернистому состоянию.

Важной особенностью исследованного НС-композиата является высокая термостабильность  $H_m$  по сравнению с чистой крупнозернистой и наноструктурной медью (см. рис. 2). Например, в исходном состоянии и после отжига в интервале температур 673–873 К микротвердость композиата равна 1.60–1.67 ГПа. После отжига при более высоких температурах (923–1073 К) значение  $H_m$  уменьшается до 1.40 ГПа, но остается в 3 раза выше, чем у рекристаллизованной меди (0.5 ГПа).

Немонотонно с температурой отжига изменяются и другие физические и механические свойства наноструктурных никеля и меди. На рис. 3 представлены кривые зависимости удельного электросопротивления от температуры предварительного отжига. Видно, что резкое изменение значений удельного электросопротивления наноструктурных никеля и меди и их приближение к соответствующим значениям для крупнозернистых находятся в температурном интервале, где рост зерен не наблюдается, а имеют место, как отмечалось выше, только процессы возврата в структуре границ зерен. Существенное изменение

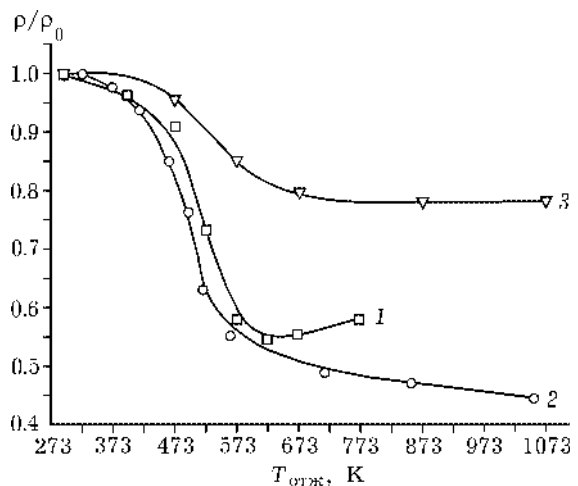


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления наноструктурных образцов никеля (1), меди (2) и композиата  $\text{Cu}-0.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$  (3) от температуры предварительного отжига:  $\rho_0$  — удельное электросопротивление неотожженных образцов.

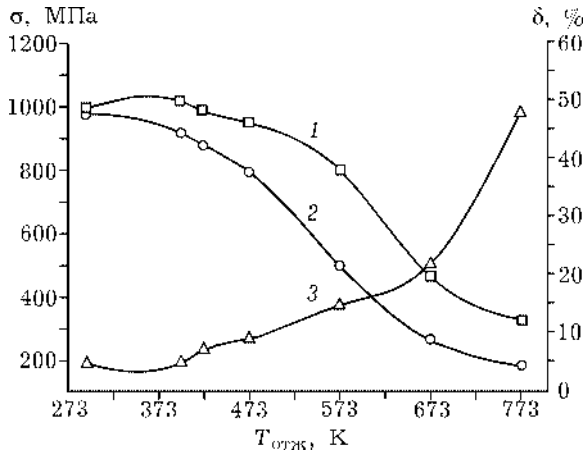


Рис. 4. Зависимость пределов прочности (1), текучести (2), деформации до разрушения (3) наноструктурного никеля от температуры предварительного отжига ( $T_{\text{исп}} = 293$  К).

электросопротивления НС-композита (на 20 %) наблюдается в том же температурном интервале, что и у НС-меди (см. рис. 3).

Зависимости предела прочности  $s_B$ , предела текучести  $s_{0,2}$  и деформации до разрушения  $d$  НС-никеля от температуры отжига, представленные на рис. 4, показывают, что существенное уменьшение  $s_{0,2}$  происходит в интервале температур, где отсутствует рост зерен, тогда как  $s_B$  и  $d$  изменяются в основном после начала роста зерен.

Сравнительные испытания на растяжение композита в наноструктурном и исходном экструдированном состоянии показали, что формирование в композите  $\text{Cu}-0.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$  наноструктуры приводит к увеличению его пределов прочности и текучести при комнатной температуре на 20 и 35 % соответственно. Деформация до разрушения при этом уменьшается в 4 раза. Отжиг НС-композита при температурах 673 и 873 К в течение 1 ч приводит к уменьшению  $s_B$  и  $s_{0,2}$  и увеличению  $d$ .

ТАБЛИЦА 1

Зависимость механических свойств НС-меди и композита  $\text{Cu}-0.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры отжига

Материал	Состояние	$s_B \pm 10$ , МПа	$s_{0,2} \pm 10$ , МПа	$d \pm 0.5$ , %
Медь	НС	369	352	7.2
	НС+отжиг (353 К, 1 ч)	358	309	8.3
	Крупнозернистое	225	180	5.0
$\text{Cu}-0.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$	НС	510	475	6.2
	НС+отжиг (673 К, 1 ч)	474	429	11.8
	НС+отжиг (873 К, 1 ч)	423	355	21.6

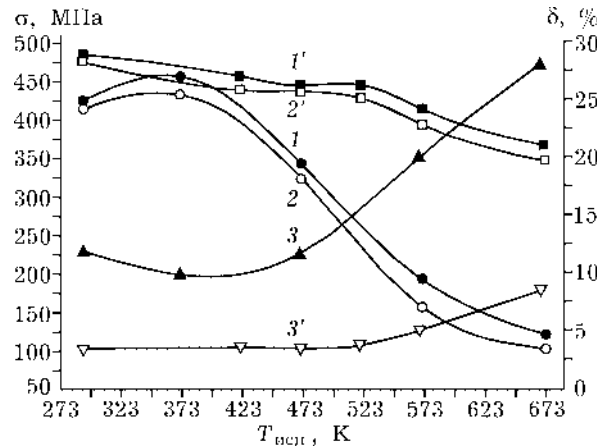


Рис. 5. Зависимость предела прочности (1, 1'), предела текучести (2, 2') и пластичности (3, 3') от температуры испытаний для наноструктурной меди (1-3) и композита  $\text{Cu}-0.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$  (1'-3').

Однако даже после отжига при 873 К прочностные свойства композита в указанном состоянии выше таковых для НС-меди.

На рис. 5 представлена температурная зависимость  $s_B$ ,  $s_{0,2}$  и  $d$  для НС-меди и композита  $\text{Cu}-0.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ . Видно, что при комнатной температуре значения  $s_B$  и  $s_{0,2}$  НС-меди близки к таковым для композита и превышают соответствующие крупнозернистой меди в 1.6 и 2 раза соответственно (табл. 1). С увеличением температуры испытаний значения  $s_B$  и  $s_{0,2}$  монотонно уменьшаются, а  $d$  – растут. Следует отметить, что в случае композита зависимость механических характеристик от температуры испытаний гораздо меньше, чем в случае чистой НС-меди. По-видимому, это связано с присутствием в структуре исследуемого композита дисперсных частиц упрочняющей фазы, блокирующих такие дефекты структуры, как дислокации, границы зерен, препятствуя таким образом рекристаллизации, ведущей к разупрочнению.

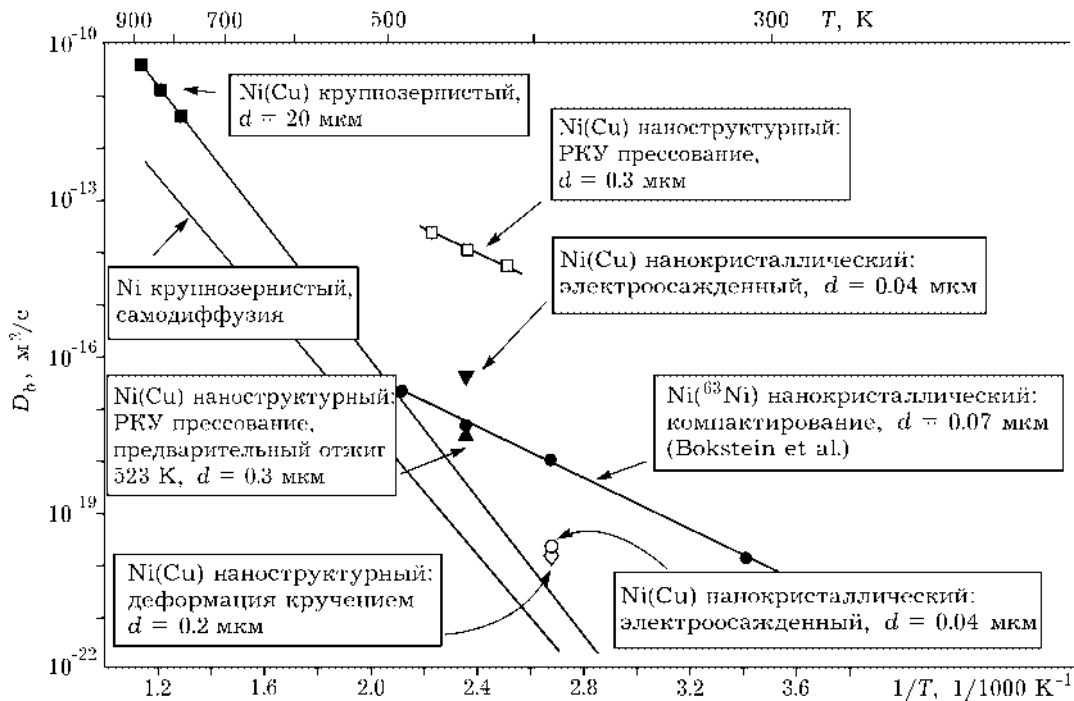


Рис. 6. Аррениусовская зависимость коэффициентов зернограничной диффузии меди в никеле с различной структурой.

Диффузионную проницаемость НС-материалов исследовали на примере системы Ni(Cu). На рис. 6 представлены температурные зависимости коэффициентов зернограничной диффузии меди в НС-никеле. Здесь же для сравнения представлены данные по самодиффузии в крупнозернистом и нанокристаллическом (полученном методом консолидации порошков) никеле [14]. Коэффициенты зернограничной диффузии ( $D_b$ ) рассчитывали по профилям концентрации меди по глубине с учетом того, что границы зерен в НС-никеле при данном диффузионном отжиге (по данным электронной микроскопии) не мигрируют, а объемную диффузию можно считать “замороженной” [15]. При расчете величины  $D_b$  для крупнозернистого никеля учитывали, что в интервале температур 773–873 К границы зерен мигрируют.

Как видно из рис. 6, значения  $D_b$  для крупнозернистого никеля и никеля в наноструктурном и нанокристаллическом состоянии могут отличаться на 1–5 порядков. При этом колебания значений  $D_b$  НС-никеля при одной и той же температуре в различных экспериментах составляют 2–3 порядка. Такой разброс значений  $D_b$  НС-никеля можно отнести

за счет разных методов получения и различной чистоты используемых в экспериментах НС-материалов. Кроме того, как видно из рис. 6, диффузионные процессы в НС-никеле существенно зависят от состояния границ зерен.

В табл. 2 представлены значения скорости установившейся ползучести наноструктурных образцов никеля, меди и композита Cu–0.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состоянии после воздействия ИПД и после дорекристаллизационного отжига при  $T = 423$  К и  $s = (0.6–0.65) s_{0.2}$  ( $s$  – напряжение). Здесь же приведены значения скорости ползучести для композита в исходном экструдированном состоянии. Видно, что после дорекристаллизационного отжига сопротивление ползучести НС-материалов уменьшается. Наличие в НС-матрице композита дисперсных наноразмерных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит не только к значительному увеличению сопротивления ползучести, но и к росту термической стабильности указанной величины.

Как уже отмечалось выше, увеличение коэффициентов диффузии в наноструктурном состоянии ведет к высокой чувствительности такой структуры к воздействию внешней среды. В этой связи представляет интерес исследе-

ТАБЛИЦА 2

Скорость установившейся ползучести наноструктур никеля, меди и композита Cu-0.5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 423 К

Материал	$\sigma$ , МПа	Состояние	$\dot{\epsilon}$ , с <sup>-1</sup>
Никель	630	НС	$2.8 \times 10^{-7}$
		НС+отжиг (398 К, 1 ч)	$1.1 \times 10^{-6}$
Медь	130	НС	$2.3 \times 10^{-7}$
		НС+отжиг (353 К, 1 ч)	$2.2 \times 10^{-6}$
Cu-0.5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	285	НС	$4.3 \times 10^{-7}$
		НС+отжиг (353 К, 1 ч)	$6.2 \times 10^{-7}$

дование влияния диффузии атомов примеси из покрытия на ползучесть НС-материалов. Изучение ползучести систем Ni(Cu) и Cu(Al) при температурах 373–523 К показало, что в узком интервале температур (398–473 К) наличие диффузионных потоков примеси с поверхности в глубь рассматриваемых НС-металлов приводит к значительному увеличению скорости их ползучести и деформации до разрушения. Ранее было показано [1], что аналогичный эффект для крупнозернистых никеля и меди наблюдается в интервалах температур 773–923 и 573–673 К соответственно. Таким образом, эффект активации ползучести диффузионными потоками атомов примеси замещения из внешнего источника для НС-металлов имеет место при существенно более низких температурах, чем для крупнозернистых. Последнее может быть обусловлено большими значениями коэффициентов зернограничной диффузии в НС-материалах по сравнению с крупнозернистыми.

Испытания на ползучесть системы Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Al) показали отсутствие влияния диффузии алюминия с поверхности на скорость ползучести композита. Ранее было показано [9], что эффект активации ползучести поликристаллов зернограничными диффузионными потоками атомов примеси связан с активацией зернограничного проскальзывания и увеличением его вклада в общую деформацию. Можно предполагать, что отсутствие указанного эффекта при ползучести композита Cu-0.5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях диффузии атомов алюминия с поверхности вызвано известным эффектом подавления зернограничного проскальзывания дисперсными частицами, располагающимися на границах зерен [16].

## ВЫВОДЫ

1. Методы интенсивной пластической деформации позволяют сформировать в поликристаллических материалах наноструктуру с размером зерен менее 0.5 мкм. Такие наноструктурные материалы обладают более высокими механическими свойствами по сравнению с крупнозернистыми.

2. На примере зернограничной диффузии меди в никеле показано, что диффузионная проницаемость наноструктурных материалов, полученных воздействием интенсивной пластической деформации, на 1–5 порядков превышает таковую для крупнозернистого состояния.

3. Эффект активации ползучести наноструктурных никеля и меди зернограничными диффузионными потоками атомов примеси из внешней среды имеет место в интервале значительно более низких температур, чем для крупнозернистых. По-видимому, это обусловлено существенным увеличением диффузионной проницаемости металлов в наноструктурном состоянии по сравнению с крупнозернистым.

4. Введение наноразмерных частиц упрочняющей фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в наноструктурную медную матрицу приводит к повышению термостабильности структуры и механических свойств наноструктурной меди. При этом подавляется эффект активации ползучести, связанный с воздействием зернограничных диффузионных потоков атомов примеси из внешней среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (грант 99–1216) и РФФИ (00–02–17937). Авторы выражают благодарность Р. З. Валиеву за предоставленные материалы и обсуждения результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю. Р. Колобов, Р. З. Валиев, Г. П. Грабовецкая и др., *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов*, Наука, Новосибирск, 2001.
- 2 Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*, Логос, Москва, 2000.
- 3 Р. З. Валиев, Р. К. Исламгалиев, *ФММ*, 85 (1998) 161.
- 4 S. X. McFadden, R. S. Mishra, R. Z. Valiev *et al.*, *Nature*, 398 (1999) 684.
- 5 Р. З. Валиев, А.В. Корзников, Р. Р. Мулюков, *ФММ*, 85 (1992) 70.
- 6 Г. А. Салищев, Р. М. Галиев, С. П. Малышева и др., Там же, 85 (1998) 178.
- 7 Yu. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, M. B. Ivanov *et al.*, *Scripta materialia*, 44 (2001) 873.
- 8 A. Korznikov, O. Dimitrov, G. Korznikova, *Annales de Chimie. Science des Materiaux*, 21 (1996) 443.
- 9 Ю. Р. Колобов, *Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов*, Наука, Новосибирск, 1998.
- 10 W. Buchgraber, R. K. Islamgaliev, Yu. R. Kolobov *et al.*, *High Technology*, 80 (2000) 267.
- 11 Е. П. Данелия, В. М. Розенберг, *Внутренне-окисленные сплавы*, Металлургия, Москва, 1978.
- 12 J. P. Monchoux, J. L. Derep, M. Sarfati, *Annales de Chimie. Science des Materiaux*, 21 (1996) 503.
- 13 J. Languillaume, F. Chmelik, G. Kapelski *et al.*, *Acta Met. Materialia*, 41 (1993) 2953.
- 14 B. S. Bokstein, H. D. Brose, L. I. Trusov and T. P. Khvostantseva, *Nanostruct. Mater.*, 6 (1995) 873.
- 15 I. Kaur, Yu. Mishin and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interface Boundary Diffusion*, J. Wiley, Chichester, 1995.
- 16 R. Raj, M. F. Ashby, *Met. Trans.*, 3 (1972) 1937.