

## Термическая стабильность упрочненной наночастицами $\text{HfO}_2$ субмикроструктурной меди в интервале температур 20–500 °С

© А.Б. Лебедев, С.А. Пульнев, В.В. Ветров, Ю.А. Буренков, В.И. Копылов\*, К.В. Бетехтин\*\*

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

\* Физико-технический институт Академии наук Белоруссии,  
220730 Минск, Белоруссия

\*\* Государственный технический университет,  
194029 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 29 декабря 1997 г.)

Проведены исследования температурной стабильности предела текучести и модуля Юнга в сверхмелкозернистой меди (99.98%) и композиционном материале  $\text{Cu-HfO}_2$ , полученных интенсивной пластической деформацией методом равноканального углового прессования. Показано, что в таком состоянии как чистая медь, так и упрочненный наночастицами  $\text{HfO}_2$  композит демонстрируют высокое значение предела текучести ( $\sigma_{0.2} \approx 400$  МПа). По мере увеличения температуры двухчасового отжига  $T_a$  выше 200 °С в чистой меди предел текучести падает и достигает 40 МПа при  $T_a = 400$  °С, а в композите  $\text{Cu-HfO}_2$  высокие значения предела текучести сохраняются вплоть до  $T_a = 500$  °С. Стадия возврата модуля Юнга при температуре около 200 °С имеет место как в чистой меди, так и в композите  $\text{Cu-HfO}_2$ . Сделан вывод о том, что эта стадия отражает переход границ зерен из неравновесного состояния в равновесное, а высокие прочностные свойства материалов определяются в основном размером зерен и слабо зависят от структуры их границ.

Поликристаллы с ультрамелким зерном (УМЗ) вызывают повышенный интерес исследователей благодаря ряду уникальных физико-механических свойств [1–3]. Одним из перспективных методов получения массивных беспористых образцов с УМЗ-структурой является интенсивное пластическое деформирование методом равноканального углового (РКУ) прессования [4–7], в результате которого получают поликристаллы со средним размером зерна порядка 100 нм [6]. Метод сдвига под давлением (на наковальне Бриджмена) может дать еще более дисперсную структуру [8,9], но образцы получаются в виде тонких дисков, что менее удобно для механических испытаний.

Большое количество данных, имеющихся в литературе к настоящему времени по УМЗ-материалам, полученным интенсивной пластической деформацией, относится к меди [6–14]. Поликристаллы УМЗ-меди после деформации имеют размер зерна около 200 нм [6–11], характеризуются пониженными (на 5–10% по сравнению с обычными поликристаллами) значениями модулей упругости [10,12–14], высокими значениями микротвердости [6,7] и предела текучести [7–9,11]. В то же время существенным недостатком получаемых интенсивной пластической деформацией УМЗ-материалов остается их низкая термостабильность. Отжиг УМЗ-меди при температурах 150–250 °С вызывает первичную рекристаллизацию, которая приводит к росту размера зерна (до  $\approx 1$  мкм) [6,8–10,12,14], возврату модулей упругости [10,12–14], падению микротвердости [6,7] и предела текучести [8,9,15,16]. Повысить термостабильность можно путем дисперсного упрочнения меди наночастицами окислов. В частности, композиция  $\text{Cu}:0.3$  vol.%  $\text{ZrO}_2$  демонстрирует термостабильность предела текучести  $\sigma_{0.2} \approx 400$  МПа после отжига (2 h, 500 °С) [15,16].

Цель настоящей работы — исследовать термостабильность системы  $\text{Cu}:1$  vol.%  $\text{HfO}_2$  путем измерения предела текучести и модуля Юнга в состоянии непосредственно после РКУ-прессования и после двухчасового отжига при различных температурах. Это представляет интерес, поскольку использование в качестве окислительнообразующего элемента гафния позволяет примерно в 3 раза увеличить объемную долю частиц по сравнению с композицией  $\text{Cu}:0.3$  vol.%  $\text{ZrO}_2$ .

### 1. Материал и методика эксперимента

Композиция  $\text{Cu-HfO}_2$  приготавливалась из твердого раствора  $\text{Cu}:0.8$  wt.%  $\text{Hf}$ , в котором содержание гафния близко к предельной растворимости при температуре плавления  $T_m$ . Наночастицы окисла (в нашем случае  $\text{HfO}_2$ ) были сформированы методом внутреннего окисления путем выдержки твердого раствора окислительнообразующего элемента ( $\text{Hf}$ ) в кислородосодержащей атмосфере [17]. Время выдержки при температуре около 1000 °С составляло  $\approx 20$  h. Электронно-микроскопические исследования<sup>1</sup> показали, что размер частиц окисла  $\text{HfO}_2$  лежит в пределах 20–50 нм. Эти исследования также показали, что после РКУ-прессования исходная структура представляет собой набор вытянутых вдоль оси "продавливания" фрагментов (зерен), имеющих как малоугловые, так и большеугловые границы со средним размером 700 нм в длину и 100 нм в поперечнике, т.е. имеет место морфологическая текстура исходного образца.

<sup>1</sup> Электронно-микроскопические исследования были проведены Г.Д. Мотовилиной.

Интенсивная пластическая деформация проводилась методом многократного РКУ-прессования с поворотом образца на 90° после каждого цикла. Для чистой меди, исследованной ранее в [12–16], количество проходов  $n$  было равно 16, для композиции Cu–ZrO<sub>2</sub>  $n = 12$ , а для Cu–HfO<sub>2</sub>  $n = 8$ . Уменьшение количества циклов вызвано уменьшением пластичности материала, которое в свою очередь зависит от доли упрочняющей фазы. Если в случае Cu–ZrO<sub>2</sub> доля окисла составляла 0.3 vol.% [15,16], то благодаря более высокой растворимости гафния в меди для Cu–HfO<sub>2</sub> эта доля возрастает до  $\approx 1$  vol.%, т.е. более чем в 3 раза.

Исходный образец имел после РКУ-прессования длину около 50 mm и поперечные размеры 8 × 8 mm. От этого образца отрезались брусочки для механических ( $\approx 2 \times 2 \times 5$  mm) и акустических ( $\approx 2 \times 2 \times 20$  mm) испытаний.

Предел текучести выявлялся из диаграмм деформирования на сжатие в испытательной машине Instron 1341. Модуль Юнга определялся из собственной частоты продольных колебаний образца, которые возбуждались известным [18] электростатическим способом в установке, разработанной в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН [19]. Эта методика использовалась ранее для УМЗ-меди [12–14] и композита Cu–ZrO<sub>2</sub> [15,16]. Было установлено, что модуль Юнга зависит не только от температуры, но и от времени выдержки при данной температуре. Основные изменения (около 70–80%) происходят в течение первого часа, а за два часа практически наступает насыщение [14]. Чтобы проиллюстрировать влияние температуры отжига  $T_a$ , в настоящей работе приведены данные для модуля Юнга при комнатной температуре в зависимости от  $T_a$  (время отжига во всех случаях составляло 2 h).

## 2. Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 показаны зависимости от температуры отжига  $T_a$  измеренного при комнатной температуре предела текучести  $\sigma_{0.2}$  для композита Cu–HfO<sub>2</sub> и чистой меди, полученных РКУ-прессованием (данные для чистой меди взяты из [15,16]). Из этого рисунка видно, что медь с частицами HfO<sub>2</sub> сохраняет термостабильность в исследованном интервале температур (20–500°C).

В чистой меди потеря термостабильности происходит в области температур 150–250°C, что подтверждается как данными по пределу текучести [8,9], так и данными по твердости [6,7]. При этих температурах в чистой меди происходит первичная рекристаллизация, размер зерна вырастает в 5–10 раз, достигая величины 1  $\mu$ m и более (см., например, [14]).

На рис. 2 показаны зависимости модуля Юнга  $E$  от температуры отжига  $T_a$  для двух образцов Cu–HfO<sub>2</sub>, а также взятая из [14–16] зависимость  $E(T_a)$  для чистой меди. Три образца Cu–HfO<sub>2</sub> и более десяти образцов

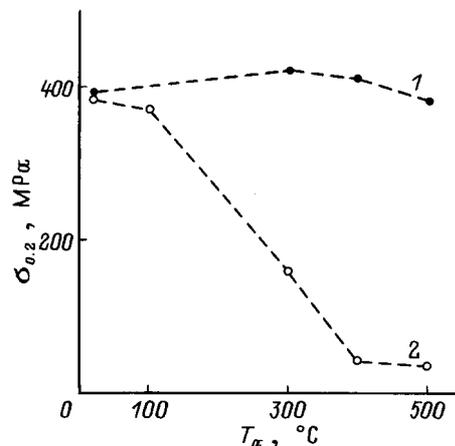


Рис. 1. Зависимости предела текучести  $\sigma_{0.2}$  от температуры двухчасового отжига  $T_a$  для композиции Cu–1 vol.% HfO<sub>2</sub> (1) и 99.98% Cu (2).

чистой меди (99.98% Cu) были исследованы как в исходном состоянии (после РКУ-прессования), так и после различных отжигов. Каждая точка на кривых  $E(T_a)$  регистрировалась после выдержки образца при  $T = T_a$  в течение 2 h. Из кривых  $E(T_a)$ , измеренных для трех образцов Cu–HfO<sub>2</sub>, на рис. 2 показаны только две, третья кривая качественно похожа на эти две и на кривые  $E(T_a)$ , приведенные в [15,16] для Cu–ZrO<sub>2</sub>: наблюдается стадия возврата около 4–5% в температурном интервале 100–250°C и минимум при  $T_a$  около 500°C.

Термостабильность предела текучести в дисперсно-упрочненном композите Cu–ZrO<sub>2</sub> свидетельствует о том, что рост зерна практически отсутствует. Это подтверждается электронно-микроскопическими наблюдениями [15,16]. Аналогичная термостабильность в системе Cu–HfO<sub>2</sub> позволяет уверенно предположить, что

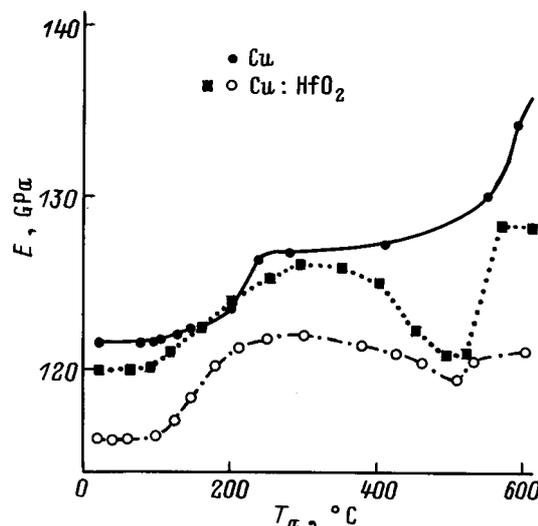


Рис. 2. Зависимости модуля Юнга  $E$  от температуры двухчасового отжига  $T_a$  для меди и двух разных образцов Cu–1 vol.% HfO<sub>2</sub>.

данное явление (подавление первичной рекристаллизации в сверхмелкозернистой меди, полученной интенсивной пластической деформацией) характерно для большинства систем, упрочненных окислами редкоземельных металлов.

Необходимо отметить, что термостабильность предела текучести не коррелирует с поведением модуля Юнга. Кривые  $E(T_a)$  для композитов Cu–ZrO<sub>2</sub> и Cu–HfO<sub>2</sub> демонстрируют стадию возврата около  $T_a = 200^\circ\text{C}$ , аналогичную таковой для чистой меди. Физическая природа этой стадии в чистой сверхмелкозернистой меди неоднократно обсуждалась [3,10,12–14,20]. В частности, подчеркивалась роль неравновесных границ зерен [3,10] и зернограничных дислокаций [10,12,14,20].

С учетом небольшой (порядка 1%) доли упрочняющей фазы, также хорошего согласия кривых  $E(T_a)$  для меди и для дисперсно-упрочненных композитов Cu–ZrO<sub>2</sub> и Cu–HfO<sub>2</sub> есть основания полагать, что природа стадии возврата модуля при  $\approx 200^\circ\text{C}$  в чистой меди и в композитах одинакова. Она заключается в том, что границы зерен из неравновесного состояния переходят в равновесное. Но если в чистой меди этот переход инициирует рост размера зерна, то в композициях Cu–ZrO<sub>2</sub> и Cu–HfO<sub>2</sub> такого не происходит из-за блокировки границ зерен частицами окисла. Отсюда и сохранение высоких значений предела текучести вплоть до  $T_a = 500^\circ\text{C}$ .

Таким образом, пластические и прочностные свойства слабо зависят от состояния границ зерен. Они определяются в основном средним размером зерна (согласно соотношению Петча–Холла).

Минимум на кривых  $E(T_a)$  наблюдается только в УМЗ-композитах. Было сделано предположение [16], что этот минимум связан с фазовым переходом в частицах окисла, но проверка этого предположения требует дополнительных исследований.

Авторы выражают благодарность Г.Д. Мотовилиной за проведение электронно-микроскопических исследований, А.Е. Романову и Б.И. Смирнову за полезные дискуссии.

Данная работа частично поддержана Научным советом по МНТП России по теме "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 97-3006).

## Список литературы

- [1] H. Gleiter. Prog. Mater. Sci. **33**, 4, 223 (1989).
- [2] V.G. Gryaznov, L.I. Trusov. Prog. Mater. Sci. **37**, 4, 289 (1993).
- [3] R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov. Mater. Sci. Eng. **A168**, 141 (1993).
- [4] В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов. Изв. АН СССР. Металлы, *1*, 115 (1981).
- [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] Н.А. Ахмадеев, Р.З. Валиев, В.И. Копылов, Р.Р. Мулюков. Металлы, *5*, 96 (1992).
- [7] S. Ferrasse, V.M. Segal, K.T. Hartwig, R.E. Goforth. Met. Mater. Trans. **A28**, 4, 1047 (1997).
- [8] V.Y. Gertsman, R. Birringer, R.Z. Valiev, H. Glieter. Scripta Met. Mater. **30**, 2, 229 (1994).
- [9] V.Y. Gertsman, R. Birringer, R.Z. Valiev. Phys. Stat. Sol. (a) **149**, 1, 243 (1995).
- [10] Н.А. Ахмадеев, Р.З. Валиев, Н.П. Кобелев, Р.Р. Мулюков, Я.М. Сойфер. ФТТ **34**, 10, 3155 (1992).
- [11] R.Z. Valiev, E.V. Kozlov, Yu.F. Ivanov, J. Lian, A.A. Nazarov, B. Baudalet. Acta Met. Mater. **42**, 7, 2467 (1994).
- [12] А.Б. Лебедев, Ю.А. Буренков, А.Е. Романов, В.И. Копылов, В.Р. Филоненко, В.Г. Грязнов. Mater. Sci. Eng. **A203**, 165 (1995).
- [13] А.Б. Лебедев, Ю.А. Буренков, В.И. Копылов, А.Е. Романов, В.Г. Грязнов. Phil. Mag. Lett. **73**, 5, 241 (1996).
- [14] А.Б. Лебедев, Ю.А. Буренков, В.И. Копылов, В.П. Филоненко, А.Е. Романов, В.Г. Грязнов. ФТТ **38**, 6, 1775 (1996).
- [15] А.Б. Лебедев, С.А. Пульнев, В.И. Копылов, Ю.А. Буренков, В.В. Ветров, О.В. Выегзханин. Scripta Mater. **35**, 9, 1077 (1996).
- [16] А.Б. Лебедев, Ю.А. Буренков, С.А. Пульнев, В.В. Ветров, В.И. Копылов. J. de Phys. IV **6**, C8-365 (1996).
- [17] I.-W. Chen, Y.-H. Chiao. Acta Met. **31**, 10, 1627 (1983).
- [18] H.J. McSkimin. Physical Acoustic / Ed. W.P. Mason. Academic Press, N.Y. (1964). V. 1. Pt. A. P. 271.
- [19] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров, А.В. Степанов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **35**, 3, 525 (1971).
- [20] Ya.M. Soifer. J. Alloys Comp. **211–212**, 475 (1994).