

МИКРОТВЕРДОСТЬ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА

Н.П.Кобелев, Я.М.Сойфер, Р.А.Андриевский, Б.Гюнтер

Приведены результаты измерений микротвердости и упругих свойств компактированного нанокристаллического (~ 60 нм) серебра в зависимости от температуры отжига. Модули упругости оценивались из измерений скоростей звука на частоте 5 МГц. Обнаружено существенное (15-20 %) влияние температуры отжига на величину эффективных упругих модулей. Рассматриваются возможные объяснения этого явления.

В последние годы большой интерес представляют работы, связанные с исследованием физических, в том числе упругих и пластических, свойств нового класса материалов — материалов с нанокристаллической структурой. Эти материалы характеризуются большим числом межкристаллитных поверхностей с атомно-разупорядоченной структурой [1]. Нанометрические размеры зерен и достаточно большой объем атомно-разупорядоченной структуры могут приводить к изменению эффективных упругих свойств таких материалов и накладывать существенные ограничения на механизмы, определяющие в них пластическую деформацию. Можно было бы ожидать, что уменьшение размера зерна приведет к качественному изменению процесса пластического деформирования — переходу от механизма деформирования объема зерен, описываемого уравнением Петча-Холла [2,3], к механизму деформирования путем диффузионного проскальзывания зерен.

К сожалению, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные о механических свойствах нанокристаллических материалов противоречивы [4-6], что не позволяет сделать однозначный вывод о механизмах, контролирующих пластичность материалов с ультрамелкой структурой. Практически отсутствуют и экспериментальные данные об упругих свойствах таких материалов.

В настоящей работе предпринята попытка изучения механических свойств (микротвердости) нанокристаллического серебра в зависимости от изменения размера зерна в процессе изохронных отжигов. Все измерения выполнялись на одном и том же образце, что повышало относительную достоверность получаемой информации. Одновременно проводились измерения упругих свойств исследуемого образца путем измерения в нем скоростей ультразвуковых волн. Как известно [7], эффективные упругие характеристики твердого тела определяются не только энергией межатомного взаимодействия, но и обратимой пластической деформацией, осуществляемой элементарными носите-

лями пластической деформации при знакопеременных нагрузках. Поэтому следует ожидать, что упругие свойства также будут отслеживать изменения в характере элементарных актов пластической деформации, обусловленные соответствующими изменениями кристаллической структуры.

1. Материал и методика измерений

Измерения были проведены на нанокристаллическом серебре, полученном компактированием порошка при давлении 2.3 ГПа. Порошок серебра получался распылением металлического серебра в среде инертного газа. Размеры образца: диаметр ~ 12 мм, толщина ~ 0.7 мм. Плотность полученного материала $\sim 97\%$. Контроль структуры образца проводился рентгенодифрактометрическим методом на приборе «Siemens». Оценивались средний эффективный размер зерна (длина когерентности) и средний уровень внутренних напряжений в образце по методу Варрена-Авербаха [8]. Полученная таким образом величина зерна в исходном состоянии составляла ~ 60 нм. Измерения упругих свойств (скоростей звука) проводились на частоте 5 МГц импульсным методом в схеме на прохождение. Измерялись скорости продольной ($V_l = (C_l/\rho)^{1/2}$) (где ρ — плотность материала, C_l — продольный модуль) и поперечный ($V_t = (G/\rho)^{1/2}$) (где G — модуль сдвига) звуковых волн в направлении толщины образца.

Измерения микротвердости проводились методом Викерса на приборе ПМТ-3 с использованием нагрузки 0.5 N, прикладываемой в течение 30 с. Для варьирования параметров структуры образца проводились его последовательные изохронные отжиги (0.5 ч) в вакууме при температурах от 50 до 400° С с интервалом в 50° С. После каждого отжига проводились измерения микротвердости и упругих свойств при комнатной температуре.

2. Результаты измерений

Как следует из данных рентгенодифрактометрического анализа, изохронные отжиги образца нанокристаллического серебра при последовательно повышающихся температурах приводят к увеличению размера зерен в нем и одновременно к снижению уровня внутренних напряжений (рис. 1). Зависимость размера зерна от температуры отжига имеет многостадийный характер. В диапазоне до 100° С размер зерна меняется слабо. Отжиг при 150° С приводит к резкому (примерно в 2.5 раза) возрастанию размера зерна. При дальнейших отжигах размер зерна увеличивался линейно с температурой. Что касается уровня внутренних напряжений, то его заметное уменьшение наблюдается после отжига при 150° С. При дальнейших отжигах, несмотря на происходящую перестройку структуры, уровень внутренних напряжений практически не меняется. Такое поведение может быть обусловлено чисто технологическими факторами. Было замечено, что после отжигов при температурах 250° С и выше на поверхности серебра появлялись микропузырьки, которые, по нашим предположениям, вызваны процессами внутреннего газовыделения микроколичеств инертного газа, захваченного образцом при его изготовлении. Такой процесс

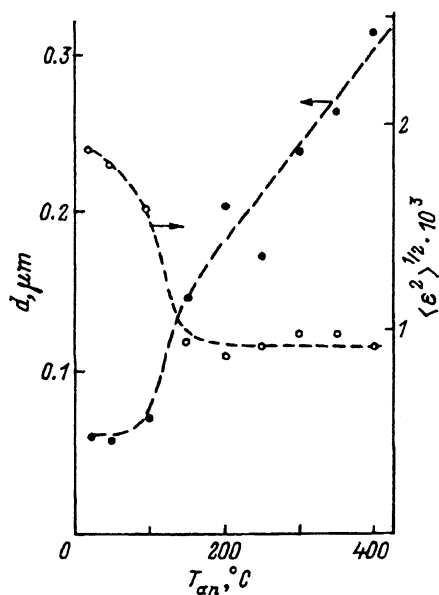


Рис. 1. Зависимости уровня внутренних напряжений и средней величины зерна от температуры отжига.

газовыделения, происходящий при повышенных температурах, может приводить к возникновению внутренних напряжений в образце, компенсируя их снижение за счет перестройки структуры.

Характер изменения микротвердости и скоростей звука с повышением температуры отжига показан на рис. 2,3. Как видно из этих

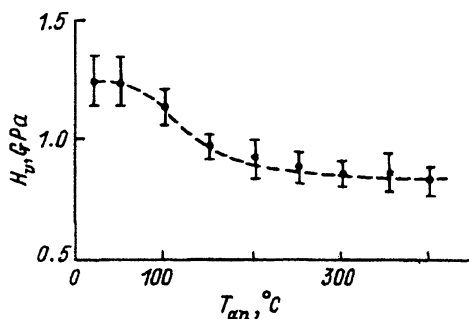


Рис. 2. Зависимости микротвердости от температуры отжига.

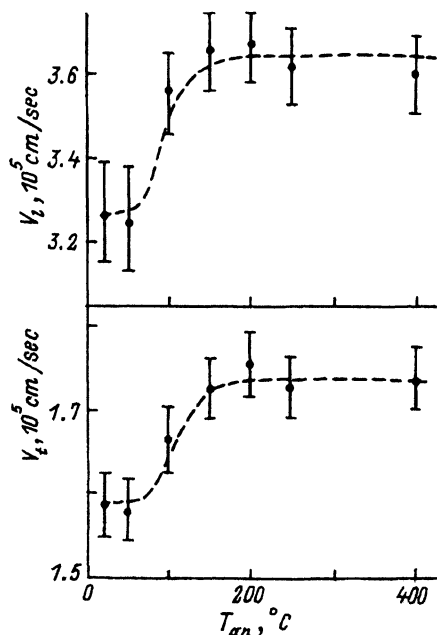


Рис. 3. Зависимости продольной V_l и поперечной V_t скоростей звука от температуры отжига.

рисунков, наибольшие изменения микротвердости и упругих свойств происходят при отжиге при температуре, близкой к 150°C , которую, по-видимому, можно определить как характерную температуру первичной рекристаллизации образца.

3. Обсуждение

Рассмотрим изменение микротвердости серебра с ростом температуры отжига. Наибольшая микротвердость ($H_v \sim 1.25 \text{ ГПа}$) наблюдается в исходном состоянии. По мере повышения температуры отжига, ведущей к увеличению размера зерна, микротвердость уменьшается. Такое поведение характерно для поликристаллических материалов, в которых деформирование происходит путем внутризеренной деформации, т.е. описывается уравнением Петча-Холла

$$H_v = H_0 + kd^{-1/2}, \quad (1)$$

где d — средний размер зерна, H_0 и k — константы.

Построим зависимость H_v от $d^{-1/2}$ для наших данных (рис. 4). В пределах точности эксперимента, как мы видим, эти данные могут быть описаны линейной зависимостью с $H_0 \sim 0.55 \text{ ГПа}$ и $k \simeq 1.7 \text{ МПа см}^{1/2}$. Однако сравнение с данными по микротвердости в обычном поликристаллическом серебре ($H_v \sim 0.25 \div 0.3 \text{ ГПа}$) [9] говорит о том, что зависимость Петча-Холла не выполняется полностью во всем диапазоне изменений d . Это может быть связано с тем, что при описании процесса пластической деформации материалов с величиной зерна менее 100 нм необходимо учитывать и механизм межзеренного проскальзывания, однако оценить реальный вклад того или иного механизма в процесс деформации на данном этапе исследований не представляется возможным. Кроме того, пока неучтенным оказывается и влияние уровня внутренних напряжений на реализацию того или иного механизма пластического деформирования.

Рассмотрим теперь, как меняются упругие свойства нанокристаллического серебра при отжиге. Обращает прежде всего на себя внимание тот факт, что в исходном состоянии величины эффективных упругих модулей (скоростей звука) оказываются существенно ниже, чем это должно бы следовать для изотропного поликристаллического серебра, исходя из известных величин упругих модулей для монокристалла [10].

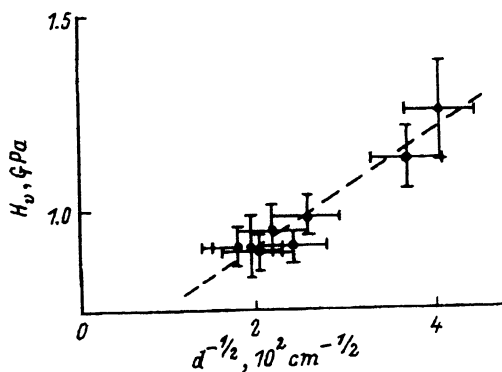


Рис. 4. Зависимость микротвердости от величины зерна.

Отжиг образца при или выше температуры первичной рекристаллизации приводит к увеличению эффективных упругих модулей, причем в этом случае величины скоростей звука (или упругих модулей) становятся (в пределах ошибки измерений) такими же, как для обычного поликристаллического серебра. Величина наблюдаемого изменения скоростей звука (между исходным состоянием и рекристаллизованным) составляет около 10%. Нужно отметить, что уменьшение эффективных упругих модулей в нанокристаллических материалах наблюдалось ранее в работах [1,11]. Похожий эффект (снижение упругих модулей, которое устранялось при первичной рекристаллизации материала) наблюдался нами в субмикрокристаллической меди [12].

Имеется несколько возможных объяснений этого эффекта, которые мы и рассмотрим.

1) Влияние атомно-разупорядоченной структуры межзеренного пространства. Такая идея была высказана впервые в работах [1,11]. Она состоит в том, что, поскольку атомно-разупорядоченная область (межзеренное пространство) в нанокристаллических материалах составляет существенную часть объема материала (до 20–50% в материалах с зерном 5 – 10 нм), эффективные упругие модули такого (по существу композитного) материала будут определяться комбинацией упругих модулей матрицы и аморфизированной межзеренной прослойки, упругие характеристики которой могут быть заметно ниже. Такое предположение выглядит вполне убедительно для нанокристаллов с размерами зерен ~ 10 нм, однако уже в нашем случае, когда размер зерна составлял ~ 60 нм, соответствующие оценки вызывают сомнения в столь простом объяснении. Проведем грубую оценку величин упругих модулей межкристаллитной прослойки, необходимых, чтобы обеспечить уменьшение упругих модулей на 10–20%. В рамках модели Ройса [13] упругий модуль композитного материала может быть записан в виде

$$C_c^{-1} = C_0(1 - \alpha) + C_{gr}\alpha, \quad (2)$$

где $\alpha = 3(\Delta d/d)$, C_c — эффективный модуль композита, C_0 — упругий модуль матрицы, C_{gr} — модуль межзеренной прослойки, Δd — ширина границы, d — размер зерна. Принимая $\Delta d \sim 1$ нм, $d \sim 60$ нм, получаем, что для изменения модуля на 10–20% необходимо, чтобы C_{gr} было меньше C_0 в 3–5 раз. Однако даже в полностью аморфных материалах упругие модули обычно ниже, чем в кристаллических, лишь на 20–30%. Это вызывает сомнения в таком простом объяснении, тем более что похожий эффект наблюдался нами и в материале с еще большим размером зерна [14].

2) Межзеренное проскальзывание. Эффекты (межзеренного проскальзывания, обратимого скольжения одного зерна относительно другого под действием механических напряжений, в том числе и создаваемых звуковой волной, могут приводить к дополнительной деформации и, таким образом, к уменьшению эффективных упругих модулей. Однако обычно межзеренное проскальзывание — это процесс диффузионного типа. Соответствующие оценки показывают, что при комнатных температурах характерные времена релаксации,

связанные с таким процессом, порядка $10-10^2$ с. В то же время в данном эксперименте изменение упругих модулей наблюдается на частоте 5 МГц, т.е. при характерных временах $\sim 10^{-7}$ с. Отсюда видно, что механизм такого типа не в состоянии объяснить наблюдаемый результат.

3) Внутренние напряжения. Внутренние напряжения из-за нелинейности упругих свойств материала могут изменять эффективные величины упругих модулей. В нанокристаллах они весьма велики [15] (связанные с ними величины деформаций составляют $10^{-3} - 10^{-2}$, как следует и из данных настоящей работы). Однако оценки показывают, что даже таких величин внутренних напряжений недостаточно для изменения упругих модулей на 10-20%. Изменение упругих модулей ΔC за счет внутренних напряжений (связанных с ними величин деформаций ϵ) можно записать в виде

$$\Delta C = A/C_0\langle\epsilon\rangle + B/C_0\langle\epsilon^2\rangle, \quad (3)$$

где C_0 — упругие модули материала без напряжений, A и B — эффективные упругие модули 3-го и 4-го порядков соответственно. Обычно по порядку величины $A/C_0 \sim 10$, однако величина средней деформации $\langle\epsilon\rangle$, связанной с внутренними напряжениями, близка к нулю (что подтверждается и рентгеновскими данными), а для того, чтобы обеспечить изменение упругих модулей на 10% за счет второго члена в (3), необходимо при $B/C_0 \sim 10^2$, чтобы $\langle\epsilon^2\rangle^{1/2}$ было больше $3 \cdot 10^{-2}$, т.е. по крайней мере на порядок больше того, что наблюдается экспериментально.

Таким образом, уровень внутренних напряжений в нанокристаллическом серебре, согласно полученным нами данным, недостаточно высок, чтобы столь существенным образом повлиять на энергию связи между атомами, т.е. на упругие модули. Однако реализуемый уровень внутренних напряжений может оказаться вполне достаточным, чтобы оказать воздействие на процессы обратимой пластической (неупругой) деформации, протекающей под действием небольших по величине знакопеременных напряжений. Внутренние напряжения, например, могут существенным образом трансформировать высоты потенциальных барьеров, определяющих подвижность структурных элементов, обеспечивающих неупругую деформацию. Если процесс неупругой деформации является релаксационным процессом термоактивационного типа, то изменение модуля за счет неупругой деформации должно описываться уравнением

$$\Delta C/C \sim 1/[1 + (\omega\tau)^2], \quad (4)$$

где ω — круговая частота, $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, τ_0 — характерное время, E — энергия активации процесса. Как видно из формулы (4), при $\omega\tau < 1$ «релаксированный» модуль оказывается существенно меньше «нерелаксированного» (при $\omega\tau > 1$). Поскольку в нашем случае мы наблюдаем уменьшение упругих модулей, можно полагать, что выполняется условие $\omega\tau < 1$. Однако для того чтобы убедиться в том, что наблюдаемое изменение модуля упругости действительно описывается механизмом релаксационного типа, необходимо измерить либо частотную

зависимость при заданной температуре, либо измерить температурную зависимость модуля упругости на заданной частоте. Увеличение частоты или уменьшение температуры должно приводить к росту $\omega\tau$ и соответственно к увеличению эффективного модуля упругости, причем при выполнении соотношения $\omega\tau = 1$ должен наблюдаться пик внутреннего трения с энергией активации E . Если подобная температурная зависимость модуля отсутствует, это может означать, что для интерпретации полученных нами результатов необходимо привлечь другие представления. Так, например, можно предположить, что в поле высоких внутренних напряжений реализуется механизм межзеренного проскальзывания недиффузионного типа, обуславливающий наблюдаемую неупругость.

Список литературы

- [1] Gleiter H. // Progress in Material Science. 1989. V. 33. P. 224-302.
- [2] Hall E.H. // Proc. Phys. Soc. Lon. 1951. V. B64. P. 747-754.
- [3] Petch N.J. // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 174. P. 25-31.
- [4] Chokshi A.N., Rosen A., Karch J., Gleiter H. // Scripta Met. 1989. V. 23. P. 1679-1683.
- [5] Nieman G.W., Weertman J.R., Slegel R.W., // Scripta Met. 1989. V. 23. P. 2013-2019.
- [6] Nieman G.W., Weertman J.R., Slegel R.W., // Nanostructured Materials. 1992. V. 1. P. 185-190.
- [7] Nowick A.S., Berry B.S. Anelastic relaxation in crystalline solids, New York: Academic Press, 1972. P. 561.
- [8] Warren B.E. X-ray diffraction, MA. Addison-Wesley, Reading, 1969. P. 251.
- [9] Самсонов Г.В. Свойства элементов. М.: Металлургия, 1976. С. 87.
- [10] Anderson O. Physical. Acoustics. New York: Academic Press, 1965, V IIIB. P. 62.
- [11] Weller M., Diehl J., Schaefer H.-E. // Phil. Mag. A. 1991. V 63. P. 527-533.
- [12] Akhamedeev N.A., Kobelev N.P., Mulyukov R.R., Soifer Ya.M., Valiev R.S. // Acta Met. and Mat. 1993. V. 41. P. 1041-1046.
- [13] Reuss A. // Zs. Angew. Math. Mech. 1929. V. 9. P. 49-61.
- [14] Kobelev N.P., Soifer Ya.M. // Scripta Met. 1992. V. 27. P. 13-19.
- [15] Gryaznov V.C., Tanakov M.Yu., Trusov L.I. // J. Mat. Sci. 1992. V. 27. P. 4829-4841.

Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
10 сентября 1993 г.