

Низкотемпературные акустические свойства наноструктурного циркония, полученного методом интенсивной пластической деформации

Е.Н. Ватажук, П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: palval@ilt.kharkov.ua*

М.А. Тихоновский, А.Н. Великодный, П.А. Хаймович

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

Статья поступила в редакцию 17 мая 2010 г.

В области температур 2,5–340 К изучены температурные зависимости логарифмического декремента колебаний и динамического модуля Юнга в поликристаллическом крупнозернистом и наноструктурном Zr. Наноструктурное состояние образцов с размером зерна порядка 100 нм достигалось путем интенсивной пластической деформации (ИПД). Измерения проводились методом двойного составного вибратора на частотах 73–350 кГц. В крупнозернистом отожженном Zr выявлен релаксационный пик внутреннего трения вблизи 250 К, который сохраняется и после ИПД, но его высота увеличивается примерно в 10 раз, а температура локализации сдвигается в область низких температур. Кроме того, после ИПД зарегистрирован новый пик внутреннего трения в области умеренно низких температур вблизи 80 К. Получены оценки активационных параметров наблюдаемых пиков и показано, что они обусловлены различными термоактивированными дислокационными процессами: взаимодействием дислокаций с примесями и образованием пар кинков на дислокациях. Установлено, что интенсивная пластическая деформация сопровождается значительным (на 7–8 %) уменьшением модуля Юнга, обусловленным квазистатическими и динамическими дислокационными эффектами. При $T < 20$ К на температурной зависимости модуля Юнга наноструктурного циркония зарегистрирована аномалия стекольного типа, которая может определяться туннельной и термоактивированной релаксацией квазилокальных возбуждений.

В області температур 2,5–340 К вивчено температурні залежності логарифмічного декременту коливань і динамічного модуля Юнга в полікристалічному крупнозернистому та наноструктурному Zr. Наноструктурний стан зразків з розміром зерна порядку 100 нм досягався шляхом інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Вимірювання здійснювались методом подвійного складеного вібратора на частотах 73–350 кГц. В крупнозернистому відпаленому Zr виявлено релаксацийний пік внутрішнього тертя поблизу 250 К, який зберігається і після ИПД, але його висота збільшується приблизно в 10 разів, а температура локалізації зміщується в бік низьких температур. Крім того, після ИПД був зареєстрований новий пік внутрішнього тертя в зоні помірно низьких температур поблизу 80 К. Отримано оцінки активацийних параметрів спостережуваних піків і показано, що вони обумовлені різними термоактивованими дислокаційними процесами: взаємодією дислокацій з домішками та утворенням пар кинків на дислокаціях. Встановлено, що інтенсивна пластична деформація супроводжується значним (на 7–8 %) зменшенням модуля Юнга, що обумовлено квазістатичними та динамічними дислокаційними ефектами. При $T < 20$ К на температурній залежності модуля Юнга наноструктурного цирконію зареєстровано аномалію стекольного типу, котра може визначитися тунельною та термоактивованою релаксацією квазілокальних збуджень.

PACS: 75.50.Tt Мелкодисперсные системы; нанокристаллические материалы;

62.40.+1 Неупругость, внутреннее трение, релаксация напряжений и механические резонансы.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, наноструктурные образцы, динамический модуль Юнга, внутреннее трение, низкие температуры.

1. Введение

Значительный интерес исследователей в последнее время привлекает изучение физико-механических свойств поликристаллов с сильно фрагментированной структурой — ультрамелкозернистых и нанокристаллических материалов с размером зерен (или других структурных фрагментов) порядка и менее 100 нм. Они интересны как с точки зрения фундаментальной физики, так и в прикладном отношении. С одной стороны, значительное уменьшение размеров зерен приводит к заметным изменениям большинства физических свойств поликристаллов, в частности в области низких температур. Переход в наноструктурное состояние изменяет такие важные физические характеристики материалов, как модули упругости, пластичность и прочность, температура Дебая, температура Кюри, намагниченность насыщения и т.д. С другой стороны, эти материалы имеют лучшие технологические и эксплуатационные характеристики по сравнению с обычными поликристаллическими материалами и потому являются перспективными для практического использования их в качестве конструкционных материалов.

К настоящему времени разработано несколько способов получения сильно фрагментированных материалов. Одним из них является использование интенсивной пластической деформация (ИПД), в результате которой в материале формируется наноструктурное состояние (размер фрагментов структуры порядка и менее 100 нм). Для достижения больших деформаций применяются равноканальное угловое прессование (РКУП), прокатка, волочение, гидроэкструзия, ковка [1,2]. Методы ИПД позволяют получить практически беспористые объемные образцы, чего не обеспечивают другие методы, например метод компактирования высокодисперсных порошков. В то же время пригото-

вленные с помощью ИПД образцы содержат значительное количество деформационных дефектов и, прежде всего, имеют высокую плотность дислокаций. Данное обстоятельство рассматривается как одна из главных причин значительного изменения физико-механических свойств поликристаллов при образовании наноструктурного состояния.

Источником ценной информации о дислокационной структуре кристаллов является экспериментальное изучение их динамических упругих и неупругих свойств методами акустической спектроскопии. В настоящей работе в интервале температур 2,5–340 К изучены акустические свойства интенсивно деформированного циркония. Выявлены и проанализированы особенности этих свойств, обусловленные дислокациями и квазилокальными возбуждениями. Одной из мотиваций при выборе объекта исследования является широкое использование циркония в ядерной энергетике: он обладает такими важными свойствами, как стойкость к радиационным повреждениям, малое сечение поглощения тепловых нейтронов, высокая коррозионная стойкость, оптимальное для практических применений сочетание пластичности и прочности.

2. Методика измерений

2.1. Приготовление образцов

В качестве материала для приготовления образцов использован поликристаллический йодидный цирконий, который подвергался двойной электронно-лучевой переплавке. Размер зерен в исходных слитках составлял ~1 мм, а интегральная чистота материала характеризовалась величиной относительного остаточного электросопротивления $\rho_{293}/\rho_{4,2} \approx 40$.

Таблица 1. Изменение параметров зеренной структуры в процессе приготовления образцов

Образец	Zr (рекристал.)	Zr-0	Zr-01	Zr-02RT	Zr-02CE
Этап 1	теплая экструзия при 770–820 К, $e = 4,1$, $\bar{D} = 380$ нм			теплая экструзия при 770–820 К, $e = 1,1$	
Этап 2	отжиг, 3 часа при 853 К, $\bar{D} = 5-15$ мкм		–	циклич. деформация при 300 К, $e = 4$	
Этап 3	–	волочение при 300 К, $e = 2.4$			волочение при 300 К, $e = 1,4$
		$\bar{D} = 392$ нм, $k_v = 0,66$	$\bar{D} = 117$ нм, $k_v = 0,35$	$\bar{D} = 113$ нм, $k_v = 0,32$	
Этап 4	–	–	–	–	криоэкструзия при 77 К, $e = 1$, $\bar{D} = 100$ нм, $k_v = 0,28$

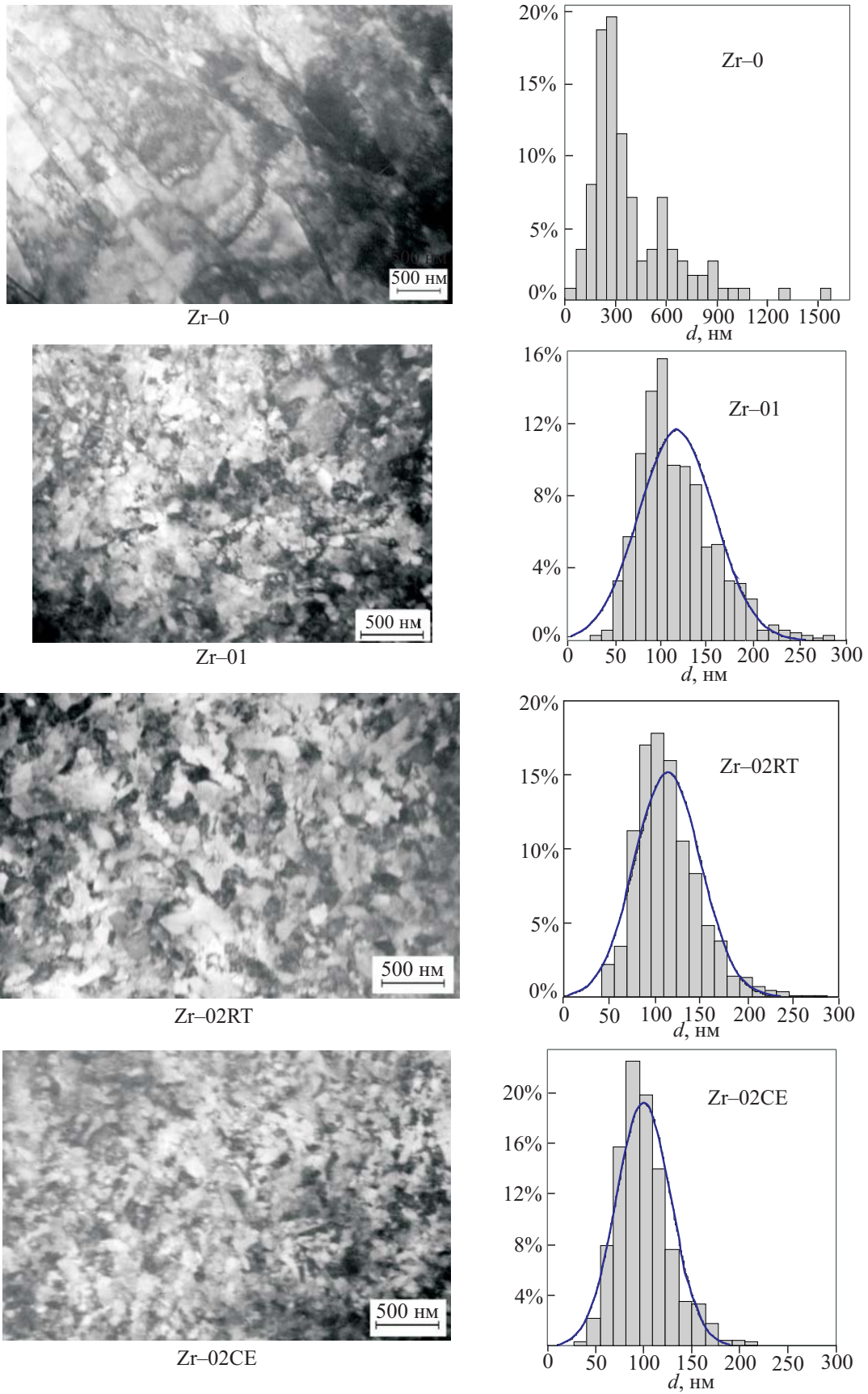


Рис. 1. Структуры интенсивно деформированных образцов и соответствующие им гистограммы распределения размеров зерен.

В дальнейшем слитки подвергались интенсивной пластической деформации в соответствии с четырьмя различными технологическими схемами. Величина ИПД при экструзии, волочении, осадке и обжати характеризовалась значением «истинной» пластической деформации $e = \ln(S_{\text{in}}/S_{\text{fin}})$, где S_{in} и S_{fin} — начальная и конечная площади поперечного сечения образцов. Применение описанных ниже технологических приемов имело целью уменьшение среднего размера зерен \bar{D} , а также достижение более однородного распределения зерен по размерам и более высокой степени равноосности. Однородность распределения характеризовалась коэффициентом вариации $k_v = \sigma/\bar{D}$, где σ — среднее квадратичное отклонение от \bar{D} . Средний размер зерен и другие характеристики структуры определялись с помощью гистограмм, построенных на основании анализа соответствующих электронномикроскопических картин (см. рис. 1). В табл. 1 приведены краткие сведения о методах и режимах, примененных при приготовлении образцов.

Образцы Zr-0 и рекристаллизованные образцы. Слиток исходного материала выдавливали в пруток диаметром 10 мм при средней температуре в интервале $770 \text{ K} < T < 820 \text{ K}$. При этом достигалась величина истинной «теплой» пластической деформации $e \approx 4,1$, а средний размер зерен в прутке составлял 380 нм. После экструзии пруток отжигали при температуре 853 К в течение 3 часов, что приводило к рекристаллизации и образованию зерен размером $\sim 5\text{--}15$ мкм. Из рекристаллизованного прутка вырезались образцы, на которых проводился полный цикл измерений. Полученные при этом данные использовались в качестве фоновых при анализе поведения акустических свойств в интенсивно деформированном цирконии. В дальнейшем ИПД проводилась путем волочения рекристаллизованного прутка при комнатной температуре до достижения диаметра 3 мм (истинная холодная деформация волочением, $e \approx 2,4$). Полученные образцы характеризовались неоднородной субзеренной микроструктурой. Субзерна были неравноосными, их средний размер составлял около 390 нм, однако в образце встречались субзерна размером в несколько микрон. В продольном сечении образцы имели выраженную полосчатую структуру, т.е. зерна были вытянуты в направлении волочения (вдоль оси прутка).

Образцы Zr-01. Схема приготовления была аналогична первой, однако между экструзией и волочением материал не подвергался рекристаллизационному отжигу. Суммарная истинная пластическая деформация составила $e \approx 6,5$. В этих образцах субзерна имели значительно меньший размер (около 120 нм), более однородное распределение и большую разориентацию границ.

Образцы Zr-02RT. После «теплой» экструзии до $e \approx 1,1$ образец подвергался асимметричной циклической

деформации осадкой–выдавливанием ($e \approx 4$) при комнатной температуре. Полученный в результате пруток диаметром 10 мм деформировался при комнатной температуре волочением до диаметра 3 мм ($e \approx 2,4$). Суммарная истинная пластическая деформация составила $e \approx 7,5$. В этих образцах достигалась еще большая однородность, причем структура в продольном и поперечном сечениях была схожей, т.е. практически полностью исчезала полосчатая структура. Разориентация границ была настолько высокой, что уже можно было говорить о переходе субзеренной структуры в зеренную. Было установлено, что тело зерен имело сравнительно низкую плотность дислокаций.

Образцы Zr-02CE. Суммарная пластическая деформация образцов Zr-02RT и Zr-02CE была одинаковой, и до процесса волочения схемы их получения были аналогичными. Однако волочение образцов Zr-02CE при комнатной температуре производилось до диаметра 5 мм ($e \approx 1,4$), а затем при температуре $T \approx 77 \text{ K}$ образец подвергался квазигидроэкструзии до диаметра 3 мм ($e \approx 1$). В образцах, полученных по этой схеме, достигался наименьший размер зерна при наибольшей однородности распределения размера зерен (см. рис. 1 и табл. 1).

2.2. Акустические измерения

Акустические измерения были проведены методом составного вибратора с пьезоэлектрическим возбуждением [3]. В образцах возбуждались продольные стоячие волны на основной частоте $f \sim 73 \text{ кГц}$, а также на 3-й и 5-й гармониках кварцевого преобразователя. Исследуемые образцы отрезались от полученных прутков с помощью электроискровой резки. Торцы образцов притирались с помощью абразивных материалов до достижения требуемых плоскостности, параллельности и длины ($\sim 30 \text{ мм}$).

Измерения проводились в интервале температур 2,5–340 К. Шаг изменения температуры был различным в разных температурных интервалах. В области температур $T < 20 \text{ K}$ он составлял 0,3–0,5 К, вблизи акустических аномалий изменение температуры составляло 1–2 К, а в остальном температурном интервале — 5 К. Скорость изменения температуры была около 1 К/мин. Измерялись логарифмический декремент колебаний $\delta(T)$ и резонансная частота вибратора $f(T)$, по которой определялся динамический модуль Юнга $E(T)$ образца. Измерения проводились в амплитудно независимой области при амплитуде ультразвуковой деформации $\epsilon_0 \sim 1,2 \cdot 10^{-7}$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Низкотемпературные пики внутреннего трения

На рис. 2 показаны зависимости $\delta(T)$ для рекристаллизованного образца и для образцов, подвергнутых полным циклам ИПД (зависимости измерены на частоте

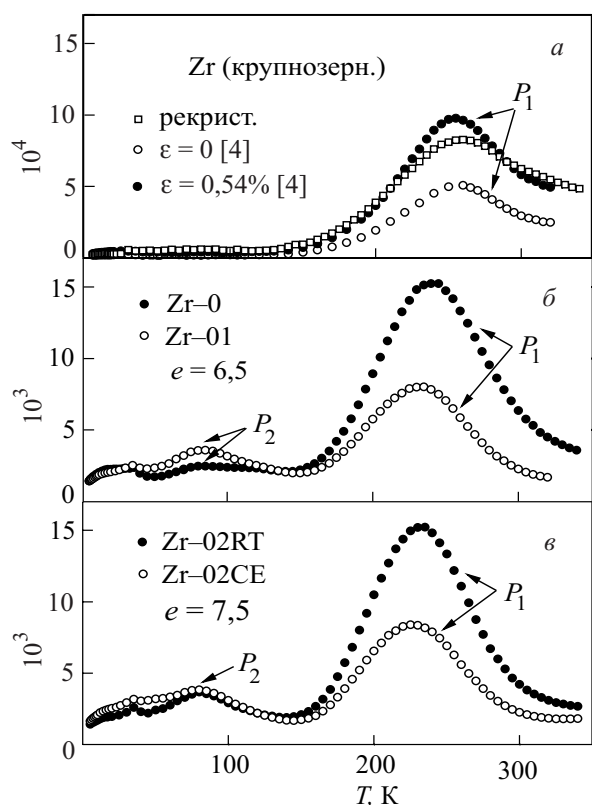


Рис. 2. Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний для крупнозернистых (а) и наноструктурных (б, в) образцов Zr.

~ 73 кГц). Для сравнения приведены также зависимости $\delta(T)$, полученные нами на частоте ~ 91 кГц для рекристаллизованного циркония, и данные работ [4,5] для отожженного и слабдеформированного ($\epsilon = 0,54\%$) поликристаллического циркония. Такое сравнение позволяет выделить особенности внутреннего трения, обусловленные ИПД. В отожженных и слабдеформированном образцах на температурных зависимостях логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ наблюдался хорошо выраженный пик P_1 вблизи 250 К (рис. 2,а). В отличие от этого, в сильнодеформированных образцах наблюдались два пика внутреннего трения: пик P_1 вблизи 235 К и дополнительный пик P_2 вблизи 80 К (рис. 2,б,в). Высота пиков P_1 в наноструктурном Zr оказалась в 10–20 раз больше, чем в рекристаллизованном крупнозернистом цирконии.

При увеличении частоты колебаний оба пика смещались в область более высоких температур (все имеющиеся данные показаны на рис. 3). Это означает, что они обусловлены термически активированными релаксационными процессами, которые возбуждаются в образцах акустическими колебаниями.

3.1.1. Активационные параметры релаксационных пиков. Для простого релаксационного процесса дебаев-

ского типа с единственным временем релаксации τ декремент колебаний δ_r описывается формулой

$$\delta_r = \pi \Delta_0 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

где Δ_0 — сила релаксации, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота. Температурная зависимость времени релаксации $\tau(T)$ для термоактивированного процесса с энергией активации U_0 и периодом попыток τ_0 определяется формулой

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(U_0/kT), \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана.

Из экспериментально наблюдаемого смещения T_p с изменением частоты можно определить активационные параметры процесса. Для этого следует принять во внимание, что δ_r достигает максимального значения $\delta_{r \max}$ при $\omega\tau(T_p) = 1$, и построить активационный график Аррениуса:

$$\ln \omega = -\frac{U_0}{kT_p(\omega)} - \ln \tau_0. \quad (3)$$

На рис. 3 показаны графики Аррениуса для обоих пиков. Значения параметра $\delta_{r \max}$ и определенных с помощью этих графиков активационных параметров соответствующих релаксационных процессов приведены в табл. 2.

Наблюдаемые в эксперименте релаксационные пики P_1 и P_2 оказались намного шире, чем пики, описывае-

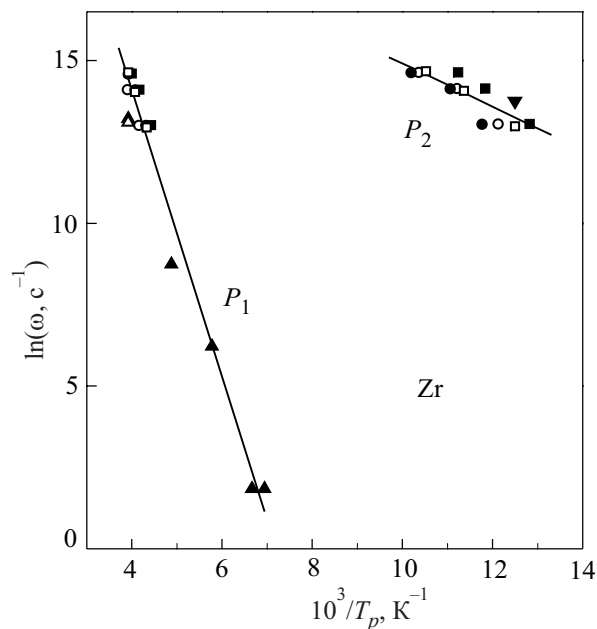


Рис. 3. Зарегистрированная в экспериментах связь между значениями температуры пиков T_p и круговой частоты колебаний $\omega = 2\pi f$, представленная в координатах Аррениуса: интенсивно деформированный (\circ — Zr-0, \bullet — Zr-01, \square — Zr-02RT, \blacksquare — Zr-02CE) и крупнозернистый (Δ — рекристаллизованный, \blacktriangle — [5], \blacktriangledown — [10]) цирконий.

Таблица 2. Параметры пиков внутреннего трения в крупнозернистых и наноструктурных образцах Zr

Образцы	пик P_1				пик P_2			
	U_0 , эВ	τ_0 , с	$\delta_{r \max}$, 10^{-3}	Δ_0 , 10^{-3}	U_0 , эВ	τ_0 , с	$\delta_{r \max}$, 10^{-3}	Δ_0
Zr (рекрист.)	0,37	$3 \cdot 10^{-14}$	0,84	1,8	–	–	–	–
Zr–0	0,37	$4 \cdot 10^{-14}$	13,3	15,6	0,078	$3 \cdot 10^{-11}$	1,54	$\sim 10^{-3}$
Zr–01	0,35	$5 \cdot 10^{-14}$	6,64	5,0	0,085	$2 \cdot 10^{-11}$	2,66	
Zr–02RT	0,36	$4 \cdot 10^{-14}$	14,2	16,0	0,075	$4 \cdot 10^{-11}$	2,52	
Zr–02CE	0,32	$1 \cdot 10^{-13}$	6,87	5,3	0,087	$5 \cdot 10^{-12}$	2,69	

мые простыми выражениями (1) и (2) для дебаевской релаксации. Уширение пиков связано с тем, что релаксация в реальном кристалле характеризуется не единственным значением τ , а некоторым спектром времен релаксации. В качестве возможной причины существования распределения для времени релаксации может служить, например, наличие в кристалле спектра внутренних напряжений. В литературе было предложено несколько способов учета распределения для времени релаксации. Наиболее последовательным представляется использование распределения Гаусса при вычислении τ (или его компонент U_0 , τ_0) [6]. Одним из следствий наличия распределения параметров элементарных релаксаторов является нарушение соотношения между $\delta_{r \max}$ и Δ_0 . Согласно (1), $\delta_{r \max} / \Delta_0 = \pi/2$ при $\omega\tau(T_p) = 1$ (Δ_0 можно независимым образом определить из дефекта модуля — см. разд. 3.2.3). В действительности это отношение оказывается много меньшим (см. табл. 2). Подробный анализ влияния дисперсии U_0 и/или τ_0 на параметры релаксационных пиков различной природы будет нами проведен в отдельной работе.

3.1.2. Возможные физические механизмы релаксационных пиков. Экспериментально полученные значения энергий активации и частот попыток являются характерными для дислокационных релаксационных процессов. Здесь мы сформулируем только предварительные заключения относительно двух возможных процессов такого типа, хорошо известных в теории дислокационного внутреннего трения [6–8].

Термоактивационные параметры пика P_1 имеют значения, характерные для процесса термически активированного отрыва дислокационного сегмента от локального дефекта кристаллической структуры — примесного атома, вакансии, межузельного атома. Ранее такое предположение было сформулировано в работе [4]. В этом случае параметр U_0 имеет смысл энергии связи дислокации с локальным дефектом (типичные значения $U_0 \sim 0,3\text{--}1$ эВ), а параметр τ_0 — периода колебаний микроскопического элемента дислокационной линии, непосредственно взаимодействующего с дефектом (типичные значения $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с). Принимая во внимание значения активационных параметров пика P_1 , его можно отнести к семейству так называемых

пиков Коивы–Хасигути [9]. Для таких пиков частотно-температурная зависимость декремента колебаний $\delta_r(\omega, T)$ описывается более сложными выражениями по сравнению с (1) и (2), поэтому приведенные выше значения параметров U_0 и τ_0 следует рассматривать как предварительные оценки, которые в дальнейшем подлежат уточнению.

Значительно более низкие значения энергии активации $U_0 \sim 0,1$ эВ и высокие значения периода попыток $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с, полученные для пика P_2 , характерны для процесса движения дислокации через барьеры Пайерлса по механизму термоактивированного зарождения парных кинков. По этим признакам пик P_2 аналогичен так называемым пикам Бордони в ГЦК кристаллах [8]. Следует отметить, что ранее на частоте 150 кГц в области $T \sim 80$ К в образцах циркония, на 70 об.% состоявших из ω -фазы, наблюдался релаксационный пик, поведение которого при отжиге и увеличении степени предварительной пластической деформации было подобным дислокационным релаксационным пикам Бордони [10]. Однако активационные параметры этого пика заметно отличались от параметров пика P_2 .

Отметим также, что влияние интенсивной пластической деформации и рекристаллизационного отжига на высоты пиков P_1 и P_2 и их уширение естественно связывать с весьма значительными изменениями плотности дислокаций и внутренних напряжений в зернах и межзеренных границах поликристалла при таких воздействиях. Как уже отмечалось, более детальный анализ пиков P_1 и P_2 и обсуждение дислокационных процессов, ответственных за их появление, предполагается выполнить в отдельной публикации.

3.2. Температурная зависимость модуля Юнга

Температурные зависимости динамического модуля Юнга $E(T)$ для недеформированных (исходных) и сильнодеформированных образцов Zr показаны на рис. 4. Для сравнения на рис. 4,а приведены также температурные зависимости модуля Юнга образцов Zr, исследованных в [11]. На рис. 4 видно, что пластическая деформация приводит к уменьшению модуля Юнга во всем температурном интервале на величину $\Delta E_{\text{def}} \geq 10^{-2} E$.

Кроме того, зависимости $E(T)$ для исходных образцов не имеют каких-либо заметных отклонений от закономерностей, которые могут быть описаны на основе классических представлений о влиянии теплового движения на упругие свойства кристаллов. Это дает нам основание принять зависимости $E(T)$ в исходных образцах в качестве фоновых температурных зависимостей модуля Юнга.

3.2.1. *Исходные образцы.* Впервые теория температурной зависимости модулей упругости была предложена Борном с соавторами [12]. Согласно этой теории, такая зависимость обусловлена изменением потенциальной энергии решетки вследствие ее ангармонизма. В предельных случаях теория показывает, что решеточный (фононный) вклад должен быть пропорциональным T^4 при очень низких температурах и T при высоких температурах [12,13]. В совершенных металлах при низких температурах существенную роль играет электронный вклад, пропорциональный T^2 [14]. В дальнейшем был предпринят ряд попыток представить температурную зависимость модулей упругости с помощью эмпирических выражений. В частности, Варшни [13] предложил и теоретически обосновал два эмпирических выражения, пригодных для описания температурных зависимостей адиабатических модулей упругости в широком интервале температур для очень широкого класса кристаллических материалов с малым количеством дефектов. Для диэлектриков оптимальным является выражение

$$M(T) = M_0 - \frac{M_1}{\exp(\theta/T) - 1}, \quad (4)$$

здесь $M(T)$ — значение некоторой компоненты тензора модулей упругости, M_0 — его предельное значение при $T \rightarrow 0$ К, M_1 — постоянный множитель, величина которого зависит от исследуемого материала и моды деформации (продольная, сдвиговая или объемная), θ — характеристическая температура, также зависящая от вида материала. В непроводящих кристаллах с простыми фононными спектрами характеристическая температура θ близка к температуре Эйнштейна $\theta_E \equiv h\nu_E = 0,75\theta_D$ (h — постоянная Планка, ν_E — частота гармонического осциллятора в эйнштейновской модели твердого тела, θ_D — температура Дебая) [15].

Для металлических кристаллов более приемлемо другое выражение:

$$M(T) = M_0 - \frac{bT^2}{1 + cT}, \quad (5)$$

где b и c — параметры, характеризующие совместный вклад в модули упругости теплового возбуждения электронов проводимости и фононов.

В металлах с аномалиями в фононных спектрах (например, при наличии «мягких» фононных мод и т.д.) ситуация становится еще более сложной. Тем не менее температурные зависимости модулей упругости хорошо отождествленных образцов большого числа кристаллических материалов могут быть удовлетворительно аппроксимированы выражениями (4) или (5) [13].

Применимость выражений (4) и (5) для описания температурной зависимости адиабатического модуля Юнга $E(T)$ изучаемого нами крупнозернистого циркония показана на рис 5,а,б, а значения соответствующих параметров приведены в табл. 3. Следует отметить, что полученные значения θ для всех образцов достаточно близки к значению $\theta_E = 0,75\theta_D = 187,5$ К ($\theta_D = 250$ К [15]). Оба выражения описывают экспериментальные данные в широкой температурной области $2,5$ К $< T < 340$ К: формула (4) с точностью $\pm 0,25\%$ и формула (5) с точностью $\pm 0,15\%$. При анализе поведения динамического модуля упругости вблизи релаксационных пиков предпочтение было отдано формуле (5), которая более точно отражает электронный вклад при низких температурах.

3.2.2. *Деформированные образцы: квазистатические эффекты.* Пластическая деформация существенно изменяет температурные зависимости модуля Юнга $E(T)$. На рис. 4,б,в показаны зависимости $E(T)$ в образцах, подвергнутых ИПД. Наиболее наглядно влияние пластической деформации может быть продемонстрировано (рис. 6), если из измеренных зависимостей $E(T)$ для деформированных образцов вычесть «фоновую» температурную зависимость для исходных образцов. В качестве фоновой была использована аппроксимация зависимости $E(T)$ выражением (5) (см. рис. 5,б).

Интенсивная пластическая деформация приводит к проявлению квазистатических и динамических эффектов. Квазистатическим эффектом можно считать понижение модуля упругости в сильнодеформированных образцах на постоянную величину по сравнению с исходными образцами. Такое понижение наблюдается только в узкой области температур 120 К $< T < 180$ К,

Таблица 3. Параметры аппроксимаций температурных зависимостей модуля Юнга для исходных образцов выражениями (4), (5) и (7)

Выражение (4)			Выражение (5)			Выражение (7)		
E_0 , ГПа	M_1 , ГПа	θ , К	E_0 , ГПа	b , кПа·К ⁻²	c , 10 ⁻³ К ⁻¹	E_0 , ГПа	β_e , кПа·К ⁻²	β_{ph} , Па·К ⁻⁴
114,51	16,06	195,05	114,76	450,6	4,24	114,63	81,06	80,68

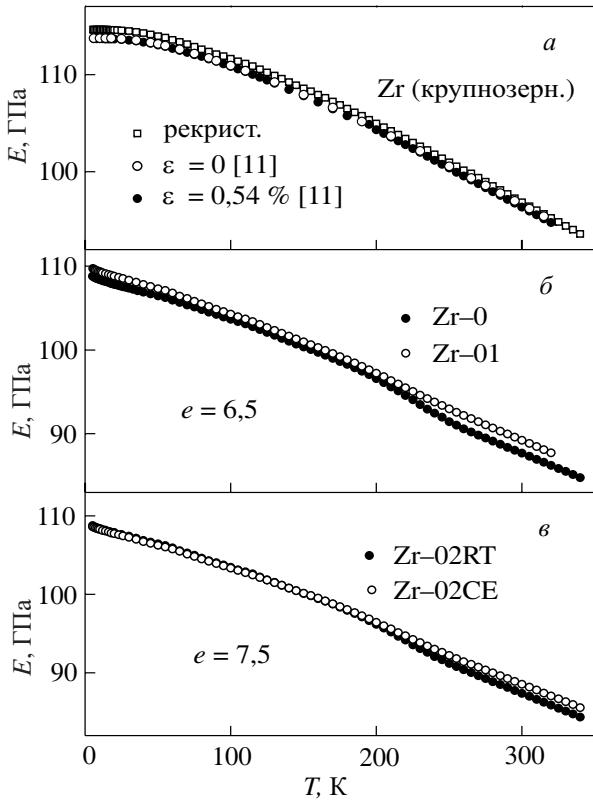


Рис. 4. Температурные зависимости модуля Юнга для крупнозернистых (а) и наноструктурных (б,в) образцов Zr.

где функциональный вид температурной зависимости модуля Юнга $E(T)$ для сильнодеформированных образцов Zr остается практически таким же, как и для недеформированных образцов. Влияние пластической деформации на зависимость $E(T)$ в этой области температур качественно подобно влиянию дефектов структуры на температурную зависимость электросопротивления $\rho(T)$: кривая $E(T)$ смещается в сторону меньших значений модуля упругости на постоянную величину $\Delta E_{\text{def}} = E_{\text{in}} - E_{\text{def}}$ подобно тому, как вся кривая $\rho(T)$ смещается на величину дополнительного остаточного электросопротивления ρ_0 при увеличении степени структурного несовершенства кристаллов (эмпирическое правило Матиссена) [16]. Наблюдаемое квазистатическое уменьшение модуля Юнга на 7–8% в результате интенсивной пластической деформации может быть обусловлено увеличением общей плотности дислокаций и/или изменением текстуры образцов.

3.2.3. *Динамический дефект модуля Юнга для сильнодеформированных образцов.* Динамические эффекты в сильнодеформированных образцах проявлялись в виде размытых «ступенек» дефекта модуля на зависимостях $E(T)$, которые всегда наблюдаются в области локализации пиков внутреннего трения. Дефект динамического модуля упругости вблизи дебаевского релаксационного пика с единственным временем релаксации описывается выражением

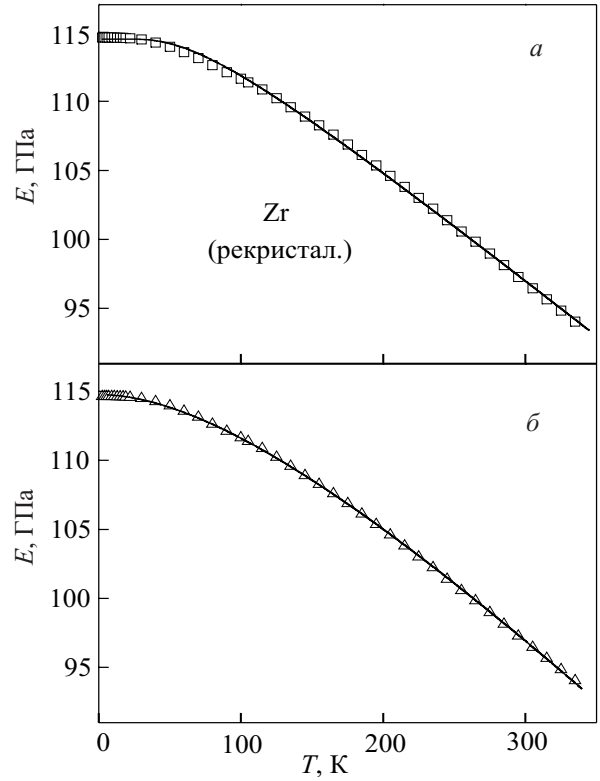


Рис. 5. Аппроксимации температурной зависимости модуля Юнга $E(T)$ для исходного образца выражением (4) (а) и выражением (5) (б).

$$(\Delta E / E)_r = \frac{E_U(T) - E(T)}{E_U(T)} = \Delta_0 \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (6)$$

где $\Delta_0 = [E_U(T) - E_R(T)] / E_U(T)$, E_U и E_R — нерелаксированное и релаксированное значения модуля Юнга. Согласно выражению (6), динамический дефект модуля при температурах выше температуры пика P_1 должен асимптотически приближаться к некоторой предельной величине Δ_0 , характеризующей силу релаксации. В эксперименте, однако, справа от пика P_1 наблюдается уменьшение разности $E_{\text{def}} - E_{\text{in}}$, т.е. уменьшение дефекта модуля (см. рис. 6). Это может быть обусловлено тем, что для деформированных образцов фоновая зависимость модуля Юнга аппроксимируется формулой (5) с параметрами, отличными от указанных в табл. 3.

Рисунок 6 показывает, что дефект модуля, связанный с пиками P_2 в сильнодеформированных образцах, выявляется не столь отчетливо. Отчасти это обусловлено малой силой релаксации соответствующих динамических релаксационных процессов. Кроме того, в этой температурной области дефект модуля маскируется более сильными низкотемпературными вкладами, речь о которых будет идти в следующем разделе.

3.2.4. *Область низких температур.* Полученные нами температурные зависимости изменения модуля

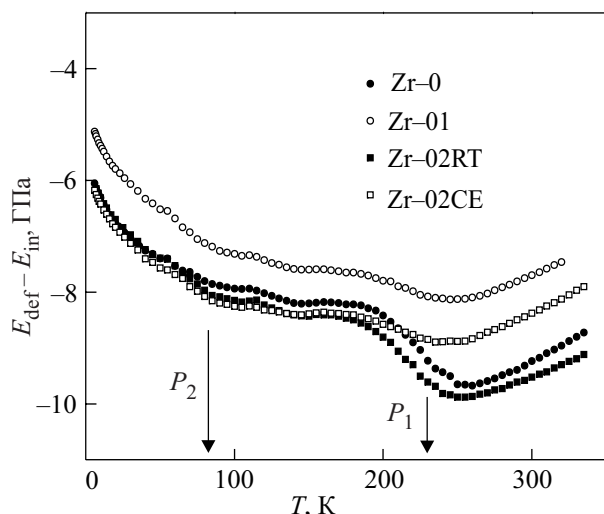


Рис. 6. Изменение модуля Юнга $E(T)$ образцов в результате интенсивной деформации.

Юнга в интервале температур 2,5–20 К для наноструктурных и крупнозернистых образцов в более крупном масштабе показаны на рис. 7. Как уже отмечалось выше, в области температур жидкого гелия зависимость $E(T)$ для совершенных металлических образцов должна описываться выражением [14]:

$$E(T) = E_0 - \beta_e T^2 - \beta_{ph} T^4, \quad (7)$$

где $\beta_e T^2$ и $\beta_{ph} T^4$ — электронный и фононный вклады, E_0 — величина модуля Юнга при $T \rightarrow 0$ К. Использование (7) вместо (4) или (5) в области $T < 20$ К обеспечивает более высокую точность аппроксимации данных, полученных нами при изучении наиболее совершенных крупнозернистых (рекристаллизованных) образцов (рис. 7,а). Соответствующие значения коэффициентов аппроксимации β_e и β_{ph} приведены в табл. 3.

На рис. 7,б показаны относительные изменения модуля Юнга наноструктурных и крупнозернистых образцов в температурном интервале 2,5–20 К. Для образцов, подвергнутых ИПД, зависимости $E(T)$ имеют гораздо большую крутизну (см. верхние и нижние кривые на рис. 7,б) и не могут быть описаны выражением (7), учитывающим только фононный и электронный вклады в модуль упругости. Наблюдаемое поведение модуля упругости может быть объяснено в терминах феноменологической модели мягких потенциалов [17]. Эта модель успешно объясняет аномальное поведение ряда физических свойств (теплоемкости, скорости звука и т.д.) сильноразупорядоченных (стеклообразных) твердых тел при низких и сверхнизких температурах. Предполагается, что в области низких температур в таких телах, кроме электронных и фононных возбуждений, имеются еще и квазилокальные возбуждения: двухуровневые системы (ДУС) и релаксационные системы (РС). В области самых низких температур доминируют ДУС, которые обусловлены

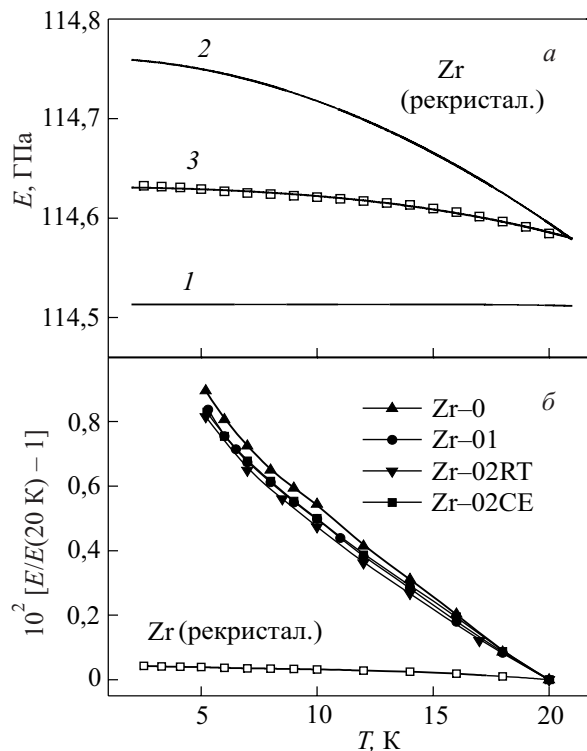


Рис. 7. Температурные зависимости модуля Юнга крупнозернистых и наноструктурных образцов в области низких температур $T < 20$ К: экспериментальные данные для отожженных крупнозернистых образцов (\square) и их аппроксимации (сплошные линии) выражениями (4) — кривая 1, (5) — кривая 2 и (7) — кривая 3 (а); влияние ИПД на относительное изменение модуля Юнга $E(T)$ (б).

квантовомеханическими туннельными переходами между потенциальными ямами, а в области температур, близких к 10 К, решающую роль играют термоактивированные процессы в РС. Компьютерное моделирование показало, что квазилокальные низкочастотные моды формируются замкнутыми или разомкнутыми цепочками атомов, имеющими эффективную массу порядка 20 атомных масс.

Можно показать, что для наноструктурных образцов циркония температурная зависимость модуля Юнга (верхние кривые на рис. 7, б) определяется туннельной и термоактивированной релаксацией квазилокальных возбуждений: двухуровневых и релаксационных систем. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что температурные зависимости модулей упругости линейризуются в координатах $\Delta E/E(T) \sim -\ln T$ (при $T < 7$ К) и $\Delta E/E(T) \sim -T^{3/4}$ ($7 \text{ К} < T < 20$ К). В качестве ДУС и РС в пластически деформированных материалах могут рассматриваться геометрические кинки на дислокациях [18]. Более подробно поведение модулей упругости в интенсивно деформированных ГЦК и ГПУ металлах в области низких температур будет обсуждено в отдельной статье вместе с детальным анализом пиков внутреннего трения.

4. Заключение

В данной статье изложены результаты экспериментального исследования низкотемпературных акустических свойств поликристаллического крупнозернистого и наноструктурного циркония. Наноструктурное состояние с размером зерна порядка 100 нм достигалось путем интенсивной пластической деформации: экструзией при повышенных температурах с последующим волочением и квазигидроэкструзией при температуре жидкого азота. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить следующее.

1. В крупнозернистом рекристаллизованном Zr вблизи 250 К наблюдался релаксационный пик внутреннего трения P_1 , аналогичный тому, который ранее был выявлен в хорошо отожженных и слабодеформированных образцах Zr. После ИПД в наноструктурных образцах Zr этот пик также наблюдается, но его высота и ширина значительно увеличиваются, а его центр несколько смещается в область низких температур. Кроме того, в наноструктурных образцах впервые обнаружен новый пик внутреннего трения P_2 вблизи 80 К.

2. По частотному сдвигу температур локализации обоих пиков определены их активационные параметры. Полученные оценки позволяют заключить, что эти пики обусловлены термически активированными процессами двух типов: отрывом дислокаций от примесных атомов (пик P_1); образованием пар кинков на дислокационных линиях, расположенных в долинах рельефа Пайерлса (пик P_2).

3. Для недеформированных и рекристаллизованных образцов температурная зависимость динамического модуля Юнга $E(T)$ в широкой области температур соответствует классическим представлениям о влиянии на модули упругости металлических кристаллов теплового возбуждения электронов проводимости и фононов. В области температур $T > 20$ К эта зависимость с высокой степенью точности аппроксимируется известными выражениями Варшни.

4. В случае образцов, подвергнутых ИПД, наблюдалось значительное уменьшение модуля Юнга, обусловленное квазистатическими и динамическими дислокационными эффектами. Квазистатические эффекты приводили к понижению всей кривой $E(T)$ на некоторую постоянную величину. Динамические эффекты зарегистрированы в области локализации релаксационных пиков внутреннего трения P_1 и P_2 в виде размытых «ступенек» дефекта модуля, что соответствует стандартным проявлениям релаксационных акустических резонансов.

5. В области температур $T < 20$ К зависимость $E(T)$ для наноструктурных образцов имеет аномалию, характерную для стеклообразного состояния твердого тела, которая может быть обусловлена туннельной и термоак-

тивированной релаксацией квазилокальных возбуждений в сильноупорядоченном материале.

Авторы выражают признательность С.Н. Смирнову за интерес к работе и полезные обсуждения.

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, and I.V. Alexandrov, *Progr. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
2. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
3. В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, С.Н. Смирнов, *Акустический журнал* **44**, 640 (1998).
4. P.P. Pal-Val, M. Hamersky, Z. Trojanova, and P. Lukač, *Phys. Status Solidi* **A125**, K13 (1991).
5. Z. Trojanova, P. Lukač, and P.P. Pal-Val, *Materials Science Forum* **210**, 495 (1996).
6. А. Новик, Б. Берри, *Релаксационные явления в кристаллах*, Атомиздат, Москва (1975).
7. R. De Batist, *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*, North Holland, Amsterdam (1972).
8. А. Зегер, П. Шиллер, в кн.: *Физическая акустика*, У. Мэзон (ред.), т. III, ч. А, Мир, Москва (1969), с. 428.
9. M. Koiwa and R.R. Hasiguti, *Acta Metall.* **13**, 1219 (1965)..
10. J.E. Doherty and D.F. Gibbons, *J. Appl. Phys.* **42**, 4502 (1971).
11. P.P. Pal-Val, M. Hamersky, Z. Trojanova, and P. Lukač, *Phys. Status Solidi* **A125**, K17 (1991).
12. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford Univ. Press, Oxford, England (1954).
13. Y.P. Varshni, *Phys. Rev.* **B2**, 3952 (1970).
14. Дж. Алерс, в кн. *Физическая акустика*, т. IV, ч. А, Мир, Москва (1969), с. 333.
15. Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела*, Мир, Москва (1975), с. 115.
16. Р. Вейсс, *Физика твердого тела*, Атомиздат, Москва (1968), с. 269.
17. Д.А. Паршин, *ФТТ* **36**, 1809 (1994).
18. A. Hikata and C. Elbaum, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2418 (1985).

Low-temperature acoustic properties of nanostructured zirconium prepared by the intensive plastic deformation technique

E.N. Vatazhuk, P.P. Pal-Val, V.D. Natsik, L.N. Pal-Val, M.A. Tikhonovsky, A.N. Velikodny, and P.A. Khaimovich

The temperature dependences of the logarithmic decrement and dynamic Young's modulus in polycrystalline coarse-grained and nanostructured Zr have been studied in the temperature range of 2.5 to 340 K. The nanostructured state of the samples with a grain size of the order of 100 nm was attained during intensive plastic deformation (IPD). The measurements were carried out by the two-component vibrator technique at frequencies of 73–350 kHz. In the annealed coarse-

grained Zr, an internal friction relaxation peak was observed close to 250 K which persisted even after IPD but its height increased by a factor of ten and the localization temperature shifted towards low temperatures. Moreover, after IPD a new internal friction peak was registered at moderately low temperatures near 80 K. Estimations of the activation parameters of the observed peaks are made. It is shown, that the peaks are caused by different thermoactivated dislocation processes, namely, by interaction of dislocations with impurities and by formation of kink pairs in dislocations. It is established, that the intensive plastic deformation is accompanied by a considerable decrease (by 7–8%) in the Young's modulus caused by the quasistatic and dynamic dislocation effects. At $T < 20$ K, the nano-

structured zirconium exhibited a glass-like anomaly in the temperature dependences of the Young's modulus of that may be responsible for by the tunneling and thermoactivated relaxation of quasi-local excitations in disordered solids.

PACS: 75.50.Tt Fine-particle systems; nanocrystalline materials;

62.40.+i Anelasticity, internal friction, stress relaxation, and mechanical resonances.

Keywords: Intensive plastic deformation; nanostructured samples; dynamic Young's modulus; internal friction; low temperatures.