

УДК 539.67

## ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ИТТРИЕМ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕДИ

В. М. АРЖАВИТИН, Б. В. БОРЦ, А. Ф. ВАНЖА,  
Н. Д. РЫБАЛЬЧЕНКО, В. И. СЫТИН

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий  
Национального научного центра "Харьковский физико-технический институт"  
НАН Украины*

Исследовано влияние микролегирования иттрием на релаксационные свойства меди. Обнаружены зернограничный и "примесный" зернограничный релаксационные пики внутреннего трения. По результатам исследования "примесного" зернограничного внутреннего трения определена энергия связи атомов иттрия с границами зерна меди.

**Ключевые слова:** *микролегированная иттрием медь, внутреннее трение, микроструктура, энергия связи иттрия с границами зерен меди.*

Медь широко применяют в различных областях науки и техники, в частности, для изготовления некоторых элементов термоядерных реакторов. Один из способов повышения ее эксплуатационных и технологических характеристик – микролегирование (менее 0,1%) химически активными элементами, обладающими рафинирующим и модифицирующим действием. В ННЦ ХФТИ разработаны микролегированные редкоземельными металлами сплавы на основе меди, в частности и микролегированной иттрием, который является хорошим модификатором, измельчает структуру матриц и вторых фаз. Он также способствует дополнительному рафинированию меди от газовых и других "вредных" легкоплавких примесей. Образующиеся при этом тугоплавкие соединения с примесями частично всплывают при кристаллизации на поверхность слитка и удаляются при механической обработке [1, 2].

Важным механизмом влияния малых количеств легирующих химических элементов на свойства металлов является межкристаллитная внутренняя адсорбция [3]. Поэтому исследовали воздействие такой адсорбции иттрия на релаксационные свойства меди, основываясь на результатах измерения внутреннего трения.

**Материалы и методика.** Использовали образцы вакуумплавленной и микролегированной иттрием меди. Чтобы получить исследуемые образцы, применяли поликристаллическую медь М0к такого химического состава: до 0,001 mass.% Fe, Ni, P, As, Pb, Zn, Sb и Sn, до 0,002 mass.% S и Ag, min 99,97 mass.% Cu, до 0,015 O и 0,0005 Bi. Легировали во время вакуумной индукционной плавки металлургическим иттрием марки ИтМ-1 такой концентрации: 0,01; 0,02 и 0,05 mass.%. Выдерживали при 550°C, 1 h (вакуум 10<sup>-3</sup> Pa). Для металлографических исследований структуры медно-иттриевых материалов использовали микроскоп МИМ-8М. Выявляли и определяли средний условный диаметр  $d$  зерна согласно ГОСТ 5639-82.

Для измерения температурной зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}(T)$  использовали пластинки с размерами рабочей части 20×5×1 mm. Регистрировали

внутреннее трение с помощью методики, описанной ранее [4]. Резонансные амплитуда и частота изгибной деформации образцов при комнатной температуре составляли  $5 \cdot 10^{-4}$  и 55 Hz соответственно. Суммарная относительная погрешность (случайная и систематическая) измерения – около 1,5%. Фоновые кривые  $Q_b^{-1}(T)$  строили методом наименьших квадратов по нескольким экспериментальным точкам вблизи комнатной температуры и всем точкам – выше температур 450...550°C [5]. Затем за вычетом фона определяли внутреннее трение как  $\Delta Q^{-1}(T) = Q^{-1}(T) - Q_b^{-1}(T)$ .

**Результаты и их обсуждение.** Для металлических поликристаллов характерен релаксационный зернограничный пик внутреннего трения, обусловленный вязким поведением большеугловых границ зерен. Температура максимума пика  $T_{\max}$  в меди варьируется от 227 до 735°C в зависимости от частоты нагружения, чистоты поликристалла и размеров зерен [6]. С уменьшением размера зерна зернограничный пик в меди смещается в сторону пониженных температур, а его высота увеличивается [7]. В нелегированной вакуумплавленной меди зарегистрирован пик с температурой максимума 338°C (рис. 1а).

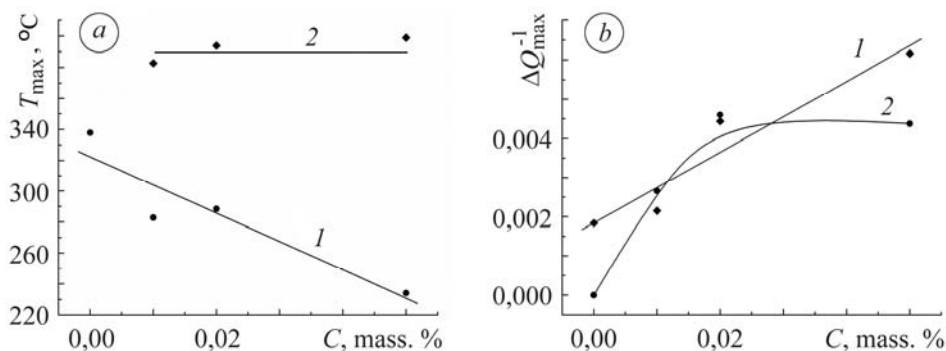


Рис. 1. Зависимость температур максимумов (а), а также высот (b) зернограничного (1) и “примесного” зернограничного (2) пиков внутреннего трения от концентрации иттрия в меди.

Fig. 1. Dependence of temperatures of maxima (a) and also heights (b) of grain-boundary (1) and “impurity” grain-boundary (2) peaks of internal friction on yttrium concentration in copper.

Обычно при введении в поликристалл другого элемента зернограничный пик исчезает, а вместо него появляется “примесный” при более высокой температуре. Он связан с межкристаллитной внутренней адсорбцией примесей и отсутствует в чистых металлах и монокристаллах [3]. В некоторых металлах с небольшим содержанием растворенного элемента присутствуют оба пика, как в микролегированной иттрием меди. Например, для меди с 0,05 mass.% иттрия зернограничный пик наблюдается при 234°C, а “примесный” – при 399°C (рис. 1). С увеличением концентрации иттрия первый смещается в сторону пониженных температур, а температурное положение “примесного” практически не изменяется (рис. 1): высота  $\Delta Q_{\max}^{-1} = Q^{-1}(T_{\max}) - Q_b^{-1}(T_{\max})$  первого линейно растет, а второго выходит на насыщение (рис. 1b). Увеличение высоты  $\Delta Q_{\max}^{-1}$  собственно зернограничного пика наряду с линейным понижением его температуры  $T_{\max}$  при повышении концентрации иттрия может быть вызвано уменьшением размеров зерен меди. Установлено, что структура микролегированной иттрием меди после

термообработки при 550°C, 1 h (вакуум  $10^{-3}$  Pa) более мелкая и однородная по сравнению с нелегированной (рис. 2). Средний условный диаметр зерна в исходной вакуумплавленной меди 45,7  $\mu\text{m}$ , в микролегированной 0,01 и 0,02 mass.% иттрия – 28 и 20,34  $\mu\text{m}$  соответственно.

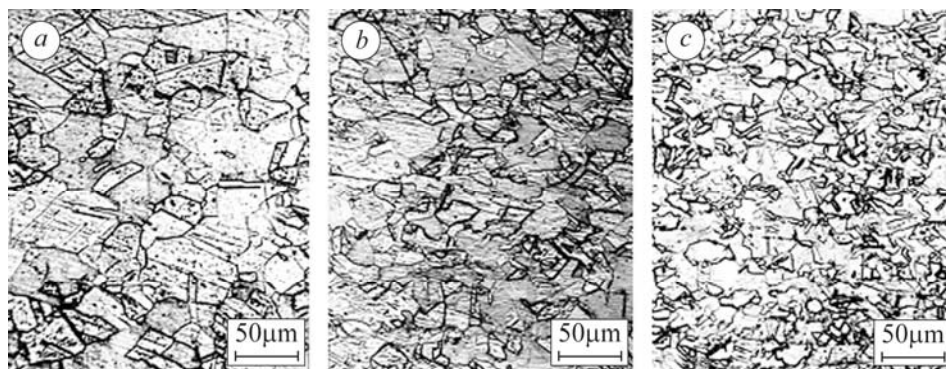


Рис. 2. Микроструктура исходной вакуумплавленной (a) и микролегированной иттрием меди при его концентрации 0,01 (b) и 0,02 mass.% (c).

Fig. 2. Microstructure of initial vacuum-fused (a) and yttrium microalloyed copper at concentration of yttrium 0.01 (b) and 0.02 mass.% (c).

Считают [3], что границы зерен адсорбционно насыщаются примесью непосредственно в процессе измерения внутреннего трения в области температур существования “примесного” зернограничного пика при концентрации насыщения  $C^*$ , выше которой его высота уже не изменяется. Зная температуру максимума “примесного” пика  $T_{\text{max}}$  и концентрацию  $C^*$  [3], из соотношения

$$F = -kT_{\text{max}} \ln(1/C^*)$$

можно оценить энергию связи  $F$  примесей с границами зерен металла-растворителя, от которой зависит распределение примесей между объемом и границами зерен [9]. Адсорбционная активность атомов легирующего элемента пропорционально зависит от энергии связи  $F$  примеси с границей зерна металла-растворителя [9]. Именно по результатам измерения “примесного” зернограничного внутреннего трения определили энергию связи (адсорбционную активность) висмута, бора, никеля, сурьмы, цинка, церия с границами зерен поликристаллической меди [3, 8]. Концентрация иттрия  $C^*$  (рис. 2), отвечающая адсорбционному насыщению границ зерен иттрием, составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ . Вычисленное из приведенного соотношения абсолютное значение энергии связи  $|F|$  атомов иттрия с границами зерен составило 0,49 eV, что близко, например, к таковому энергии связи атомов сурьмы с границами зерен меди (0,48 eV [3]).

## ВЫВОДЫ

В микролегированной вакуумплавленной меди с содержанием иттрия до 0,05 mass.% включительно наблюдаются как зернограничный, так и “примесный” зернограничный пики внутреннего трения. Легирование меди иттрием способствует измельчению ее зерна, что приводит к смещению по температурной оси в сторону пониженных температур зернограничного пика и увеличению его высоты. По результатам измерения “примесного” зернограничного внутреннего трения найдена энергия связи атомов иттрия с границами зерна меди.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив мікролегуювання ітрієм на релаксаційні властивості міді. Виявлено зернограничний і “домішковий” зернограничний релаксаційні піки внутріш-

нього тертя. За результатами вимірюваннями “домішкового” зернограничного внутрішнього тертя визначена енергія зв’язку атомів ітрію з межами зерна міді.

*SUMMARY.* The influence of microalloying with yttrium on relaxation properties of copper is investigated. Grain-boundary and “impurity” grain-boundary peaks of internal friction of relaxation nature are found. The binding energy of yttrium atoms with grain boundaries of copper is determined by measuring the “impurity” grain-boundary internal friction.

1. *Структура и свойства микролегированной иттрием меди вакуумной плавки* / И. М. Неключдов, Н. В. Камышанченко, Б. В. Борц и др. – Белгород: ООО “ГиК”, 2011. – 176 с.
2. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф.* Металловедение редкоземельных металлов. – М.: Наука, 1975. – 120 с.
3. *Гликман Е. Э., Пигузов Ю. В.* Межкристаллитная внутренняя адсорбция и внутреннее трение металлических твердых растворов и сплавов на их основе // Аналитические возможности метода внутреннего трения. – М.: Наука, 1973. – 196 с.
4. *Аржавитин В. М.* Изучение процессов фазового распада метастабильных сплавов методом измерения модуля Юнга // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – 75, № 12. – С. 32–36.
5. *Рохманов М. Я., Андронов В. М.* Аномальна релаксація в області температур піка Зінера старіючих сплавів Al–Mg // Вісник ХНУ. Сер. “Фізика”. – 2000. – № 478, вип. 4. – С. 132–138.
6. *Шестопал В. О.* Реологические свойства чистых металлов при высоких температурах. – М.: Металлургия, 1978. – 128 с.
7. *Lücke K.* Die von den Kristallbaufehlern und insbesondere von den Versetzungen verursachten Dämpfungerscheinungen // Z. Metallkunde. – 1962. – Bd. 53. – S. 57–71.
8. *Самохвалов Г. В.* О природе взаимосвязи энергии взаимодействия примесных атомов с границами зерен железа и межатомных сил взаимодействия // Захист металургійних машин від поломок. – Маріуполь: ПДТУ, 2011. – Вип. 13. – С. 261–264.
9. *Влияние межкристаллитной внутренней адсорбции примесей на разрушение меди в контакте с жидким висмутом* / К. Ю. Сарычев, Ю. И. Кислицын, Д. Ю. Кислицын, В. М. Демин // Сб. статей 9-ой Всеросс. науч. конф. “Краевые задачи и математическое моделирование” (28–29 ноября). – Новокузнецк: НФИ ГОУ ВПО “КемГУ”, 2008. – Т. 2. – С. 90–92.

Получено 25.04.2013