

Высокая прочность и сверхпластичность нанокристаллических материалов

© Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, В.И. Николаев

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

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

Рассмотрена роль границ зерен в нанокристаллических материалах, полученных методом равноканального углового прессования. Измерены прочность при растяжении и предел текучести при сжатии и растяжении различных материалов и сплавов в широкой области низких температур. При температурах, близких к температуре жидкого гелия, реализуется высокая, максимальная для данного материала прочность, локализация деформации более выражена, чем у обычных материалов. Полученные результаты объясняются влиянием границ, которые являются наиболее сильным упрочняющим фактором, повышающим сопротивление движению дислокаций. В опытах при повышенных температурах, напротив, границы становятся подвижными, обеспечивая в ряде случаев сверхпластичность материала. Сравниваются максимальные истинные сдвиги при растяжении и кручении. Показано, что несмотря на близость энергий активации процесса деформации при растяжении и кручении кривые деформирования и величины сдвигов сильно различаются, что указывает на влияние типа деформации на эти характеристики.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МОН РФ в рамках программы по твердотельным наноструктурам.

Нанокристаллические (субмикрокристаллические) материалы представляют большой интерес для исследования связи структуры и механических свойств твердых тел [1,2]. Основным структурным элементом в них становятся границы зерен. С одной стороны, они являются эффективными препятствиями для движущихся дислокаций (при низких и умеренных температурах) и способствуют упрочнению, с другой — движущиеся границы (при высоких температурах) могут обеспечить высокие значения деформации, которые не достижимы для процессов, развивающихся внутри зерен. Возможность получения массивных образцов металлов и сплавов со средним размером зерна от 100 nm до нескольких μm путем многократного равноканального углового прессования (РКУП) [3] позволяет проводить нагружение достаточно больших объемов материала и в отличие от локального нагружения (например, в случае индентирования при определении микротвердости) изучать характеристики средней деформации.

В настоящей работе приводятся некоторые результаты исследования низкотемпературной высокой прочности и высокотемпературной сверхпластичности РКУП-материалов.

1. Экспериментальная методика

Опыты проводились на различных металлах — алюминии, меди и никеле — имеющих решетку гранецентрированного куба (ГЦК), и ниобии с решеткой объемноцентрированного куба (ОЦК). Кроме них исследовались сплавы на основе алюминия и меди: Al–5.5 wt.% Mg–2.1 wt.% Li и композит Cu:ZrO₂. Последний был получен из твердого раствора Cu–0.15 wt.% Zr методом внутреннего окисления [4] и содержал 0.3 vol.%

ZrO₂ в виде наночастиц размером около 10 nm. Ультрамелкозернистая структура была получена методом многократного (до 16 раз) РКУП с поворотом бруска на 90° после каждого цикла [3]. Размер зерен и результаты рентгеноструктурного анализа, позволившего разделить вклад в уширение линий от величины областей когерентного рассеяния и от искажений решетки (относительного изменения параметра решетки $\Delta a/a$), приведены в табл. 1. Как следует из данных таблицы, для меди, ниобия и двух исследованных сплавов величина области когерентного рассеяния мала, а в никеле и алюминии области когерентного рассеяния крупнее. Относительное изменение параметра решетки $\Delta a/a$, вызванное внутренними напряжениями, велико для обоих сплавов и алюминия, причем для последнего увеличения числа проходов РКУП приводит к уменьшению размеров зерен и областей когерентного рассеяния и увеличению величины $\Delta a/a$.

После РКУП получались бруски длиной около 50 mm с поперечными размерами $\sim 14 \times 14$ mm. Образцы для механических испытаний при низких и умеренных тем-

Таблица 1. Характеристики структуры материалов после РКУП

Материал	Размер зерна, nm	Размер областей когерентного рассеяния, nm	Относительное изменение параметра решетки, $10^3 \Delta a/a$
Cu	≤ 200	50	≤ 0.5
Cu:ZrO ₂	≤ 200	55	2.5
Ni	≤ 200	130	5
Nb	≤ 200	30	1.1
Al	≤ 500	87	2.7
	≤ 1000	210	1.3
Al–Mg–Li	≤ 2000	65	2.75

пературах вырезались вдоль длинной стороны бруска и имели следующие размеры: высота 6 mm для сжатия, длина рабочей части 10 или 15 mm для растяжения, диаметр 3 mm в обоих случаях. Образцы деформировались на универсальной испытательной машине Instron 1342 в области температур 4.2–300 К. Опыты при низких температурах проводились в гелиевом криостате фирмы Oxford. Охлаждение образца до температур $T \geq 77$ К, а также предварительное охлаждение при испытаниях в области 4.2–77 К осуществлялось с помощью жидкого азота. Жидкий гелий подавался в криостат с помощью двух насосов, создававших в криостате слабое разрежение. Скорость растяжения или сжатия составляла 0.15–1 mm/min.

При повышенных температурах испытывались цилиндрические образцы диаметром 3 mm, а также плоские образцы толщиной около 1 и шириной 2 mm. Длина рабочей части для обоих видов образцов составляла 5 или 10 mm. Скорость растяжения была 0.5–50 mm/min, температура 523–673 К. Цилиндрические образцы с головками, имеющими квадратное сечение, испытывались также при кручении со скоростями 18 и 180 rad/min с помощью специально сконструированной приставки к испытательной машине Instron 1342, в которой скорость вращения подвижного захвата задавалась электродвигателем с редуктором. Измерителем силы (крутящего момента) служил стандартный датчик Instron с пределом измерений 10 N, сигнал от которого обрабатывался контроллером испытательной машины Instron и записывался на диск персонального компьютера.

Погрешность в величине деформации и ее скорости (осевой — в случае растяжения или сжатия и сдвиговой — для кручения) составляла 2.5%, а при измерении осевой силы и крутящего момента — 1%. В ходе испытания температура поддерживалась постоянной с погрешностью ± 3 К.

2. Результаты опытов и их обсуждение

2.1. Низкотемпературная прочность нанокристаллических материалов. Механические свойства микрокристаллических материалов, в том числе полученных методом РКУП, в настоящее время интенсивно исследуются [1–3]. Область низких температур является менее изученной, хотя представляет несомненный интерес как для понимания механизма деформации, так и, возможно, для получения максимальных значений прочности материала. Были проведены исследования низкотемпературной деформации различных ГЦК- и ОЦК-металлов и сплавов. Как известно, ГЦК-металлы сохраняют высокую пластичность до самых низких температур. Это же относится и к чистому ниобию при его нагружении с низкими скоростями. Такое поведение нетипично для ОЦК-металлов, которые, как правило, при понижении температуры переходят в хрупкое состояние [5]. Другой причиной интереса к низкотемпературной деформации ниобия является его

переход в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c = 8.7$ К [6], что сказывается на его характеристиках деформации [7,8]. Кроме того, анализ зависимости прочности от размера зерна позволяет судить о справедливости соотношения Холла–Петча, которое неоднократно обсуждалось в связи с проблемой нанокристаллическости [9–11].

Исследования диаграмм растяжения и сжатия показали, что при температуре жидкого гелия пластическая деформация неустойчива — наблюдаются скачки, хорошо известные по исследованиям низкотемпературной деформации металлов с более крупным зерном (см., например, [12,13]). Оказалось, что скачки начинаются сразу за пределом текучести; амплитуда их сначала мала, а затем растет по мере увеличения деформации. Нанокристаллическая структура способствует, очевидно, расширению области существования скачкообразной деформации. Так, в нашем случае скачки для никеля наблюдались при температурах 4.2–17 К, в то время как для отожженного никеля скачки в этой температурной области не были обнаружены [14]. При деформации ниобия наблюдаются большие скачки напряжений, свидетельствующие о сильной локализации деформации. Амплитуда скачков $\Delta\sigma$ увеличивается с ростом деформации, что отмечалось, например, в [8,14–16], и к деформации $\varepsilon \approx 10\%$ отношение амплитуды скачка к действующим напряжениям достигает величины $\Delta\sigma/\sigma \approx 40\%$. Такие глубокие скачки напряжений сопровождаются осевыми перемещениями 0.5–0.6 mm, соответствующими гигантской локализованной деформации, обусловленной полосами макросдвига [17–19] или трещинами [17]. Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что локализованная деформация (скачки на диаграммах растяжения или сжатия) начинается сразу после достижения предела текучести σ_y , в промежутках между скачками деформация либо полностью упругая, либо с некоторой равномерной пластической компонентой. Скачки на диаграммах сжатия для нанокристаллов ниобия наблюдались также при 10 К, но не были обнаружены при 20 К.¹

Отдельно исследовались тепловые эффекты в процессе скачкообразной деформации ниобия при 4.2 К при его переходе из сверхпроводящего в нормальное состояние. Оценки температуры образца объемом ~ 20 mm³ в момент локализованного сдвига $\gamma \sim 800\%$ показали, что она может достигать 70 К. При этом в момент скачка происходит испарение гелия в объеме шара радиусом до 1.5 см, в центре которого находится образец.

Температурные зависимости предела текучести исследованных металлов показаны на рис. 1, а в табл. 2 и 3 отдельно приведены пределы текучести σ_y , прочности σ_u и максимальное удлинение δ при 4.2 К, 77 К и комнатной температурах. Предел текучести определялся либо непосредственно из кривой деформации при данной температуре, либо методом многократного определения σ_y на

¹ Заметим, что при растяжении ниобия разрушение происходит, как правило, уже на первом скачке напряжений, и только для очень чистого, не обладающего высокой прочностью ниобия удается получить диаграммы растяжения с несколькими скачками.

одном образце [20]. Первый вариант использовался для определения предела текучести при испытании в жидком гелии, жидком азоте и при комнатной температуре, второй вариант — при промежуточных температурах. В последнем случае находили изменение напряжений течения при скачке температуры и затем, используя известные значения пределов текучести как реперные точки, пересчитывали величину упрочнения для заданной деформации в изменение предела текучести $\Delta\sigma_y$ и находили σ_y . Этот метод не является прямым, но тем не менее имеет ряд преимуществ. Во-первых, в нем нет ошибки, связанной с испытанием разных образцов, во-вторых, изменение напряжений течения (его знак и величина) фиксируется точно, поэтому возможные слабые отклонения от основного закона изменения $\sigma_y(T)$ не являются ошибкой эксперимента, а должны рассматриваться как особенность деформации, что отмечалось в [20]. Как следует из рис. 1, для нанокристаллических материалов можно выделить три области температурной зависимости предела текучести: слабая зависимость в области низких температур (иногда даже наблюдается атермичность), затем проявляется более сильная зависимость, которая опять делается слабой при более высоких температурах.

Протяженность этих областей различна для разных металлов. Следует отметить, что подобный вид зависимости $\sigma_y(T)$ типичен для многих поликристаллов; например, для ниобия с более крупным зерном [8] наблюдаются аналогичные три области, однако критические температуры изменения характера зависимости $\sigma_y(T)$ смещены в сторону более высоких температур, а уровень напряжений более чем в 2 раза ниже показанных на рис. 1.

Прочностные и деформационные характеристики композита Cu:ZrO₂ были измерены в интервале температур 4.2–300 К [15]. При сравнении температурных зависимостей пределов текучести меди и композита оказалось, что ниже ~200 К и выше ~300 К предел текучести композита выше, чем у меди, а в промежуточной области 200–300 К пределы текучести меди и композита

Таблица 2. Предел текучести нанокристаллов Nb, Cu, Ni и композита Cu:ZrO₂ при сжатии

Материал	Nb		Cu		Cu:ZrO ₂		Ni	
	T, К	σ_y , МПа	T, К	σ_y , МПа	T, К	σ_y , МПа	T, К	σ_y , МПа
	4.2	1810	4.2	578	77	570	290	403
			290	403	4.2	680	290	412
					4.2	1450	290	1002

Таблица 3. Механические свойства нанокристаллов Al, Ni, Cu и Cu:ZrO₂ при растяжении

Материал	Cu		Cu:ZrO ₂		Ni	Al	
	T, К	σ_y , МПа	T, К	σ_y , МПа		T, К	σ_y , МПа
T, К	4.2	290	4.2	290	4.2	77	290
σ_y , МПа	448	382	637	398	1220	607	391
$\sigma_{из}$, МПа	550	435	698	431	1292	650	445
δ , %	15	10	18	10	12	10	8

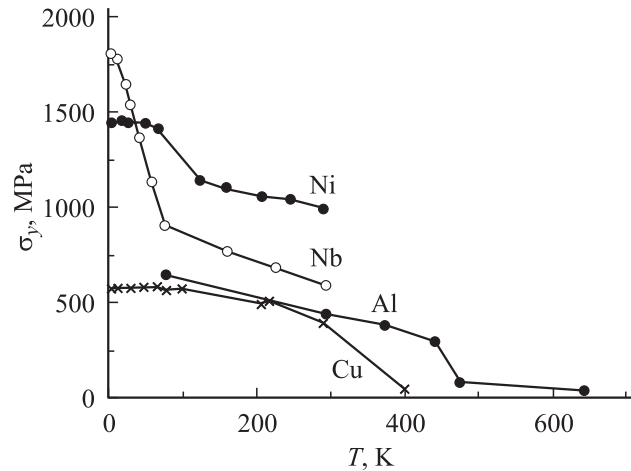


Рис. 1. Температурная зависимость предела текучести для нанокристаллических никеля, ниобия, алюминия и меди.

практически совпадают. В высокотемпературной области частицы ZrO₂ препятствуют рекристаллизации и способствуют стабилизации микрокристаллического состояния, а при низких температурах возможен рост предела текучести из-за торможения дислокаций на этих частицах на начальной стадии деформации.

2.2. Высокотемпературная сверхпластичность нанокристаллических материалов. Сверхпластичность различных материалов, в том числе после РКУП, исследовалась в последнее время во многих работах [21–27]. Проведенное в [25,26] исследование высокотемпературной деформации алюминий-литиевого сплава при растяжении показало, что в области температур $T = 590–670$ К и скоростей относительной деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-2}–10^{-3}$ с⁻¹ сплав сверхпластичен, причем осевая деформация к моменту разрыва может превышать 1800%. Установлено, что на зависимости истинных напряжений σ_t от истинных деформаций ϵ_t при растяжении с $\dot{\epsilon} = \text{const}$ вместо стадии разупрочнения появляется протяженный стационарный участок, который описывается формулой $\dot{\epsilon}_t \sim (\sigma_t/\sigma_0)^n \exp(-U/kT)$ с характерными для алюминия и его сплавов коэффициентами $n \approx 2$ и $U \approx 1$ eV, причем скорость деформации $\dot{\epsilon}_t$ оказывается близкой к скорости ползучести при сопоставимых напряжениях и деформациях. Вид зависимости $\dot{\epsilon}_t(\sigma_t, T)$, величина коэффициентов, структурные особенности свидетельствуют о том, что деформация на этой стадии контролируется межзеренным скольжением. На стадии упрочнения, которая предшествует стационарному участку, энергия активации $U \approx 1.4$ eV, что позволяет считать самодиффузию в объеме зерен ответственной за деформацию на этом участке.

Аналогичный результат получен при кручении образцов из этого сплава, имевших цилиндрическую рабочую часть [27]. Для скорости сдвиговой деформации $\dot{\gamma}$ и касательных напряжений τ было выведено выражение $\dot{\gamma} = A(\tau/\tau_0)^n \exp(-U/kT)$, где, как и в приведенной выше формуле для $\dot{\epsilon}_t$, введенное из соображений размер-

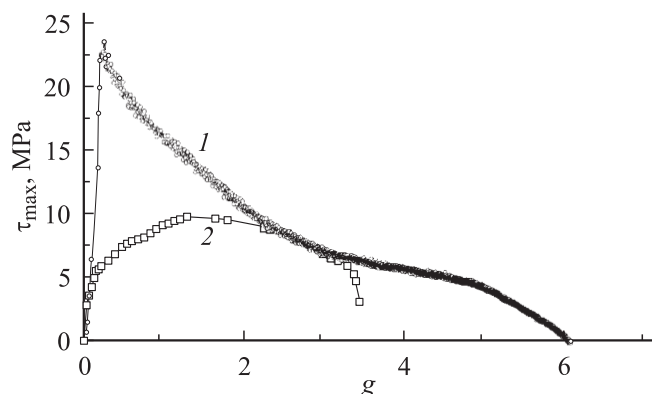


Рис. 2. Сравнение диаграмм кручения (1) и растяжения (2), построенных в координатах: максимальные касательные напряжения τ_{\max} — истинный логарифмический сдвиг g , для алюминиевого сплава. $T = 673$ К. Скорость сдвиговой деформации при кручении и начальная скорость сдвига при растяжении $\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

ности $\tau_0 = 1$ МПа, если τ выражено в МПа, k — постоянная Больцмана, U — энергия активации пластической деформации, T — температура, коэффициент $A \sim T^{-1}$. Энергия активации U и величина показателя степени n для начальной стадии деформации и области сверхпластичности оказались близкими к полученным при растяжении. Однако обнаружилось и существенное различие в поведении материала при растяжении и кручении: сдвиговая деформация при кручении была в несколько раз больше, чем при растяжении, а сама область сверхпластичности была шире и смещена в сторону более низких температур. Значительно различался также вид диаграмм деформирования. На рис. 2 сравниваются кривые деформации при растяжении и кручении для близких условий испытания в координатах: максимальные касательные напряжения τ_{\max} — истинный логарифмический сдвиг g , который рассчитывался по формулам $g = 1.5\epsilon_t$ для растяжения и $g = \ln(1 + \gamma^2/2 + \gamma\sqrt{1 + \gamma^2/4})$ для кручения [28]. Как видно, начальный участок упрочнения при растяжении более протяженный по деформации и требует значительно меньших напряжений, чем при кручении. В области $g \approx 2-3$ кривые деформации сближаются, затем растяжение заканчивается разрушением образца. Другая особенность диаграмм кручения в низкотемпературной области — наличие второго участка упрочнения при больших деформациях — описана в [27].

Таким образом, в настоящей работе показано, что низкотемпературная прочность и предел текучести РКУП материалов могут в 1.5–2 раза превышать известные до сих пор значения. Это свидетельствует о том, что нанокристаллическое состояние обладает структурой с наиболее высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению. Помимо высокой, рекордной для данного материала прочности, было обнаружено множество особенностей низкотемпературной деформации нанокристаллов: скачкообразный характер деформации выражен более отчетливо и проявляется в более ши-

роком интервале температур и напряжений, показана чувствительность напряжений течения к знаку нагрузки, различное влияние примесей на прочность и предел текучести в разных температурных областях и др. В области повышенных температур реализуется сверхпластичность РКУП материалов, что связано с высокой подвижностью границ.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев. УФН **168**, 1, 55 (1998).
- [2] S.X. McFadden, R.S. Mishra, R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, A.K. Mukherjee. Nature **398**, 684 (1999).
- [3] В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов. Изв. АН СССР. Металлы **1**, 115 (1981).
- [4] I.-W. Chen, Y.-H. Chiao. Acta Metall. **31**, 1627 (1983).
- [5] В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Наукова думка, Киев (1975). 315 с.
- [6] Физика низких температур / Пер. с англ. под ред. А.И. Шальникова. ИЛ, М. (1959). 938 с.
- [7] L.P. Kubin, V. Jouffrey. Phil. Mag. **24**, 188, 437 (1971).
- [8] В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. Металлургия, М. (1975). 328 с.
- [9] Г.А. Малыгин. ФТТ **37**, 8, 2281 (1995).
- [10] D.A. Konstantinidis, E.C. Aifantis. Nanostruct. Mater. **10**, 7, 1111 (1998).
- [11] М.Ю. Гуткин. Автореф. докт. дис. ИПМаш РАН, СПб (1997). 34 с.
- [12] Г.А. Малыгин. ФММ **81**, 3, 5 (1996).
- [13] В.И. Николаев, В.В. Шпейзман. ФТТ **39**, 4, 647 (1997).
- [14] О.В. Клявин. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. Наука, Л. (1975). 255 с.
- [15] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.И. Копылов. ФТТ **42**, 6, 1034 (2000).
- [16] О.В. Клявин, А.В. Степанов. ФТТ **1**, 6, 959 (1959).
- [17] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов. ФТТ **40**, 9, 1639 (1998).
- [18] А.Р. Бараз, Б.В. Молотилов. ФНТ **3**, 4, 514 (1977).
- [19] M. Dolgin, V.Z. Benguz. Phys. Stat. Sol. (a) **94**, 2, 529 (1968).
- [20] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов. ФТТ **40**, 7, 1264 (1998).
- [21] A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee. Scripta Mater. **43**, 9, 819 (2000).
- [22] А.М. Шаммазов, Н.К. Ценев, Р.З. Валиев, М.М. Мышляев, М.М. Бикбулатов, С.П. Лебедич. ФММ **89**, 3, 107 (2000).
- [23] Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, A.J. Barnes, T.G. Langdon. Acta Mater. **48**, 14, 3633 (2000).
- [24] K. Neishi, Z. Horita, T.G. Langdon. Scripta Mater. **45**, 8, 965 (2001).
- [25] М.М. Мышляев, М.А. Прокунин, В.В. Шпейзман. ФТТ **43**, 5, 833 (2001).
- [26] М.М. Мышляев, В.В. Шпейзман, М.М. Камалов. ФТТ **43**, 11, 2015 (2001).
- [27] В.В. Шпейзман, М.М. Мышляев, М.М. Камалов, М.М. Мышляева. ФТТ **45**, 11, 2008 (2003).
- [28] A. Nadai. Theory of Flow and Fracture of Solids. N.Y.–Toronto–London (1950) [А. Надаи. Пластичность и разрушение твердых тел. ИЛ, М. (1954). 647 с.].