

PACS: 62.20.Fe

В.В. Столяров

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СПЛАВОВ

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН  
Малый Харитоньевский пер. 4, г. Москва, 101990, Россия  
E-mail: vlst@yauza.ru

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2010 года

*Представлены обобщенные данные по исследованию механических свойств ультрамелкозернистых (УМЗ) и наноструктурных (НС) металлических материалов, полученных деформационными методами. Особое внимание уделено деформационному поведению титановых материалов при растяжении, а также при ударных и циклических нагрузках. Показано преимущество рассматриваемых материалов перед их крупнозернистыми (КЗ) аналогами.*

**Ключевые слова:** механические свойства, ультрамелкозернистая структура, наноструктура, характер разрушения, модуль Юнга, модуль сдвига

В настоящее время большой интерес специалистов вызывают объемные наноструктурные материалы (НСМ) в связи с их необычными механическими свойствами и возможностью новых конструкционных и функциональных применений [1–3]. Анализ деформационного поведения объемных НСМ необходим для понимания действующих механизмов пластической деформации, а также для прогнозирования их конструкционных свойств. В частности, наноматериалы, структура которых формируется деформационными методами «сверху вниз» [2], обладают особенностями механических свойств и деформационного поведения, отличающегося от такового не только для обычных поликристаллических материалов, но и наноматериалов, синтезированных методом «снизу вверх» [1]. К наиболее характерным особенностям относят зависимость НСМ от размера структурных элементов, сверхпрочность и сверхпластичность, низкий коэффициент деформационного упрочнения, различие в сопротивлении и характере разрушения при ударных и циклических нагрузках в области мало- и многоциклового усталости, структурную стабильность и ряд других. Рассмотрим некоторые из особенностей механического поведения на примере технического титана, титановых и алюминиевых сплавов, полученных деформационными методами интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) [4] и равноканальным угловым прессованием (РКУП) [5–9].

В исходном состоянии рассматриваемые материалы (в виде массивных прутков, пластин или проволоки) имели КЗ-структуру с размером зерен от 10 до 80  $\mu\text{m}$ . Заготовки были подвергнуты воздействиям интенсивных пластических деформаций, детально описанным в работе [2]. В ряде случаев с целью дополнительного измельчения или перевода структуры в более равновесное состояние использовали последеформационные термомеханические обработки, например холодную или теплую прокатку, отжиг для снятия напряжений. Характерные размеры структурных элементов (зерен, субзерен) после ИПДК и РКУП составили 20–100 и 200–500 nm соответственно. Типичные виды микроструктур на примере технически чистого титана Grade 2 и сплава с памятью формы  $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$  представлены на рис. 1.

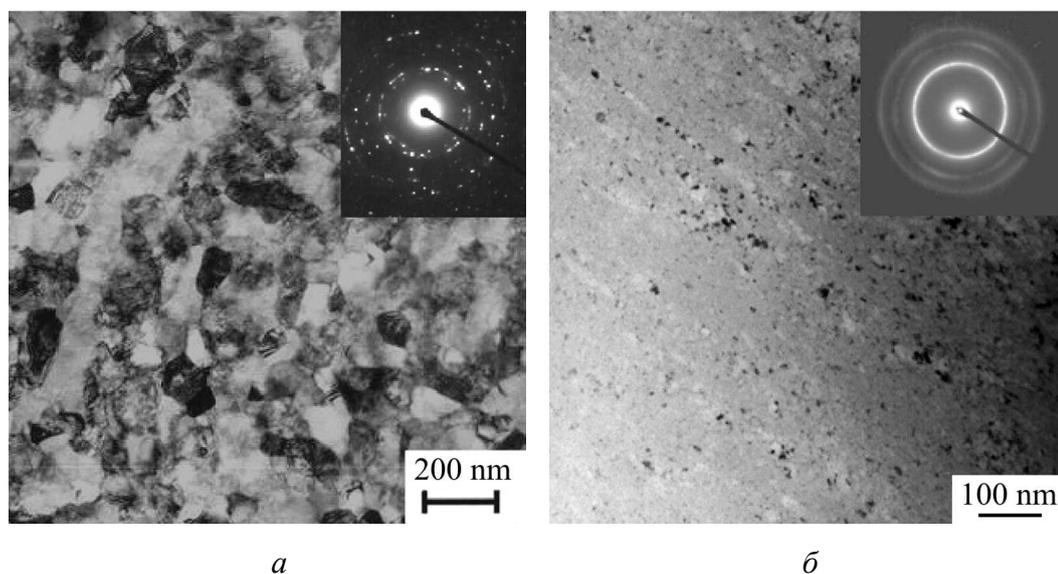


Рис. 1. Микроструктуры сплавов Grade 2 после РКУП (а) и  $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$  после ИПДК (б)

Видно, что в результате ИПДК в сплавах может происходить не только измельчение микроструктуры (рис. 1,а), но и изменение фазового состава, вызванное, например, частичной аморфизацией (рис. 1,б), что необходимо учитывать при анализе деформационного поведения и прогнозировании разрушения.

**Размерный эффект.** Основанное на дислокационных представлениях и установленное для поликристаллических материалов соотношение Холла–Петча  $\sigma(H) \sim d^{-1/2}$  [10,11] хорошо описывает зависимость напряжения течения  $\sigma$  и микротвердости  $H$  от размера зерен  $d$  в субмикронном и микронном интервалах, т.е. при  $d > 100$  nm. В наноразмерной области 1–100 nm экспериментальные данные оказались неоднозначными. Например, для титана линейная зависимость хорошо выполнялась вплоть до 8 nm (рис. 2) [12]. В то же время многими авторами в нанометровой области отмечается либо более слабая зависимость от размера зерен [13], либо ее отсутствие, либо даже разупрочнение [14].

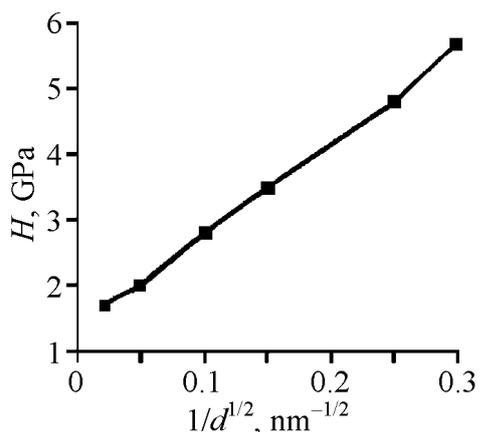


Рис. 2. Зависимость микротвердости от размера зерен в чистом титане [12]

Отметим, что в соответствии с соотношением Холла–Петча предел текучести материала должен увеличиваться в десятки раз при уменьшении среднего размера зерен до нанометрического. Однако несмотря на действительно наблюдаемое многократное повышение пределов прочности, текучести и микротвердости (см. рис. 2 и таблицу), коэффициент упрочнения оказался намного меньше, чем это следует из закона Холла–Петча.

Анализ данных [12] и наблюдение реальных наноструктур позволяют заключить, что отклонение от указанного за-

кона связано с практическим отсутствием дислокационных источников в теле зерен НСМ, а также преимущественным действием зернограничного механизма деформации. Таким образом, данная особенность механического поведения наноструктурных материалов свидетельствует о смене деформационного механизма от внутризеренного дислокационного скольжения к зернограничному проскальзыванию с определяющей ролью межзеренных границ.

Таблица

Механические характеристики сплавов в КЗ-, УМЗ- и НС-состояниях

Сплав	Метод получения	Состояние	Размер зерен, $\mu\text{m}$	$H, \text{GPa}$	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_b$	$\sigma_{-1}$
					MPa		
VT1-0	Отжиг РКУП (+ прокатка) ИПДК	КЗ	15	1.8	380	460	252
		УМЗ	0.3 (0.1)	2.8 (3.2)	640 (1020)	710 (1150)	403 (500)
		НС	0.1	3.2	790	950	–
Ti64	Горячая прокатка РКУП ИПДК	КЗ	5–10	2.8	900	970	600
		УМЗ	0.5	4.24	1100	1160	–
		НС	0.08	5.5	1750	1750	–
TiNi	Закалка РКУП ИПДК	КЗ	50	2.0	600	940	405
		УМЗ	0.3	2.8	1360	1400	585
		НС	< 0.1	6.0	> 2000	> 2000	–
Al-Fe	Горячее прессование РКУП ИПДК	КЗ	5	0.4	70	102	–
		УМЗ	0.3	0.6	256	272	–
		НС	0.1	3.0	–	–	–

**Модули упругости.** Для КЗ-материалов имеет место прямая связь прочности и модулей упругости, тогда как при приближении размера зерен к наноразмерной области с увеличением прочности происходит скачкообразное уменьшение модулей Юнга  $E$  и сдвига  $G$  [15]. Например, применение ультразвукового метода измерения скоростей распространения поперечных и продольных волн показало, что в сверхчистой меди при среднем размере зерен 0.6  $\mu\text{m}$  модуль упругости скачкообразно уменьшается на 12–13% (рис. 3).

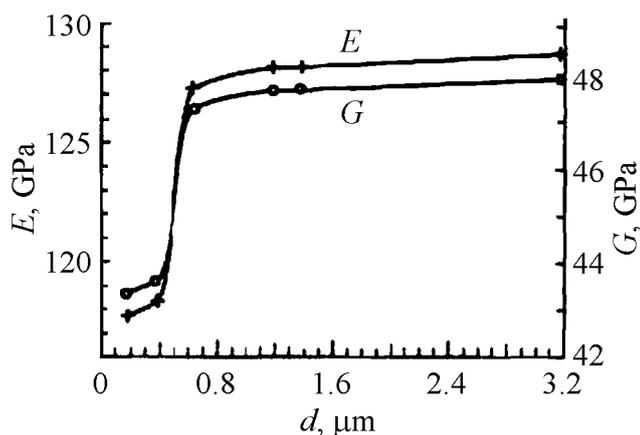


Рис. 3. Зависимости модулей упругости от размера зерен в сверхчистой меди [15]

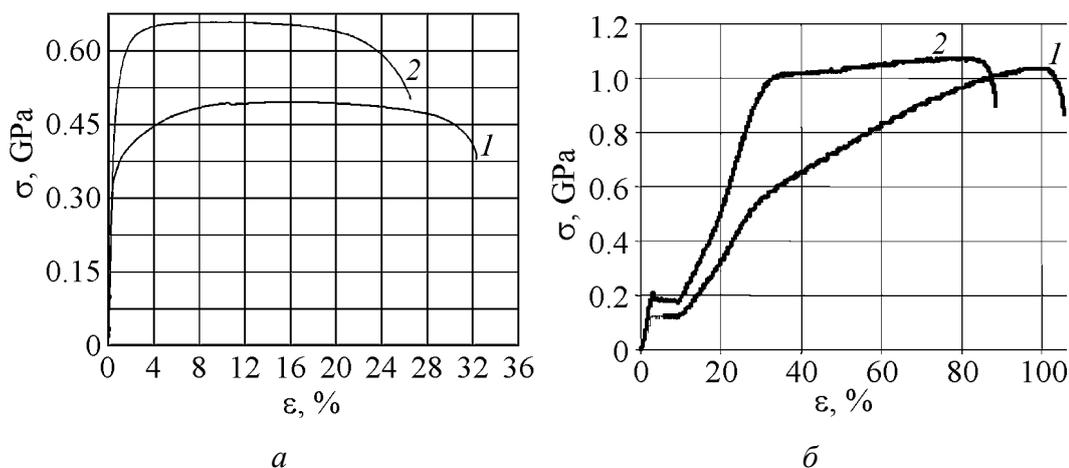


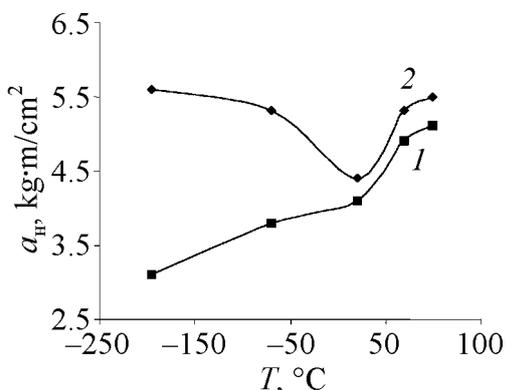
Рис. 4. Кривые напряжение–деформация, полученные при растяжении чистого титана Grade 2 (а) и сплава  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  (б) в КЗ- (кривые 1) и УМЗ-состояниях (кривые 2)

**Деформационное упрочнение.** На рис. 4,а приведены инженерные кривые напряжение–деформация при растяжении образцов титана в КЗ- и УМЗ-состояниях. Кроме основных характеристик прочности и пластичности, эти кривые заметно отличаются коэффициентом и протяженностью стадии деформационного упрочнения. Пониженный коэффициент и укороченную стадию деформационного упрочнения в НСМ большинство исследователей связывают с изменением механизма пластической деформации – уменьшением вклада внутриверенного скольжения и повышением роли зернограничного проскальзывания и ротационных мод.

Измельчение структуры более чем на два порядка в сплаве  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  также вызывает существенное изменение вида кривых напряжение–деформация (рис. 4,б), приводя к снижению коэффициента деформационного упрочнения, повышению дислокационного и фазового пределов текучести, предела прочности.

Форма деформационных кривых обоих сплавов (см. рис. 4) свидетельствует, что стадии деформационного упрочнения и равномерного удлинения в УМЗ-состоянии заметно меньше, чем в крупнозернистом.

**Ударная вязкость.** На рис. 5 представлена температурная зависимость ударной вязкости  $a_H$  для УМЗ- и КЗ-титана. При комнатной и повышенной



**Рис. 5.** Температурные зависимости ударной вязкости для КЗ (1) и УМЗ-состояний (2) титана

температурах значения  $a_H$  в УМЗ-состоянии больше, чем в крупнозернистом. При повышении температуры от комнатной до 100°C ударная вязкость для обоих состояний титана увеличивается. С понижением температуры испытаний от комнатной до температуры жидкого азота величина  $a_H$  в КЗ-титане уменьшается, а в ультрамелкозернистом — аномально увеличивается. Причем для обоих состояний отсутствует вязкохрупкий переход, характерный, например, для низкоуглеродистых сталей.

Одной из причин повышенной ударной вязкости НС-титана является высокая объемная доля границ зерен, которые являются барьерами для распространения трещин. Такое поведение ударной вязкости связано с аномальным повышением пластичности при растяжении, наблюдавшимся в работах [7,9] в области низких температур.

**Усталостная прочность и эффект Баушингера.** Неупругие явления в механическом поведении НСМ, проявляющиеся в усталости и эффекте Баушингера, также имеют свои особенности. Известно, что повышение сопротивления разрушению любых материалов при циклическом нагружении часто связывают с прочностью материала. Более детальными исследованиями установлено, что предел усталости зависит от комбинации прочности и пластичности материалов. Поэтому обычные высокопрочные, но хрупкие материалы часто имеют более низкие показатели усталостной прочности, чем менее прочные, но с более высокой пластичностью до разрушения.

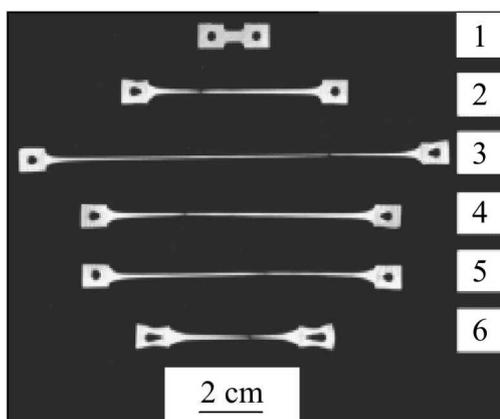
Особенностью УМЗ- и НС-материалов является то, что при высокой прочности они обладают заметным запасом пластичности. Это позволяет существенно (более чем в 2 раза) повысить многоцикловую усталостную прочность чистого титана в УМЗ-состоянии по сравнению с крупнозернистым [8,16] (см. таблицу). Недавно было установлено, что и в УМЗ-сплаве с памятью формы  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  многоцикловая прочность также повышается, хотя наличие мартенситного превращения в процессе циклирования снижает эффективность измельчения структуры по сравнению с чистым титаном.

Несмотря на значительное преимущество НС- и УМЗ-материалов перед КЗ-аналогами в сопротивлении многоцикловому усталостному разрушению [17], в малоцикловой области данное преимущество УМЗ- и НС-материалов

уменьшается или даже исчезает. Особую роль при этом играют структурные факторы и условия нагружения – амплитуда напряжения или деформации, температура и т.д.

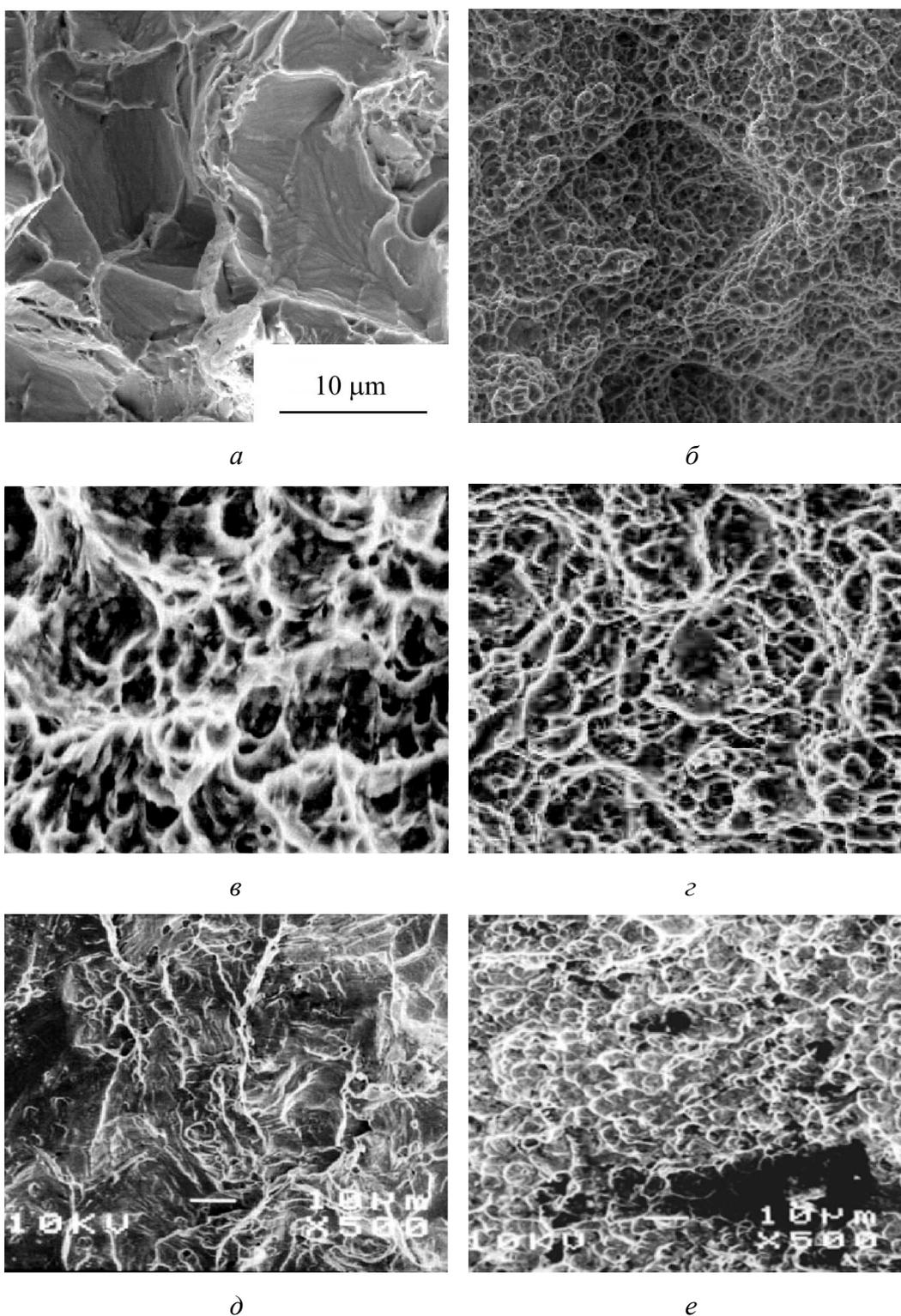
Исследование деформационного поведения при растяжении-сжатии меди и титана [18] показало, что измельчение их структуры повышает эффект Баушингера. Абсолютное значение параметра Баушингера может составлять десятки процентов, однако знак эффекта различен. В результате смены направления деформации медь разупрочняется, а титан упрочняется. Различия знака и величины параметра Баушингера в УМЗ-меди и титане связаны с разными типами кристаллической решетки, коэффициентом деформационного упрочнения при нагружении и внутренними напряжениями.

**Сверхпластичность.** Известно, что КЗ-материалы с размером зерен более 10  $\mu\text{m}$  не проявляют признаков сверхпластичности [19]. В соответствии с теорией сверхпластичности уменьшение размера зерен должно приводить к резкому повышению сверхпластических свойств, что и наблюдается у большинства УМЗ- и нанокристаллических металлических сплавов при растяжении в определенном температурно-скоростном интервале. Например, в титановых [20] и магниевых [21] сплавах после измельчения структуры удлинение до разрушения может составлять сотни и тысячи процентов соответственно (рис. 6). Было установлено также, что нанокристаллические сплавы проявляют низкотемпературную и высокоскоростную сверхпластичность, хотя при этом испытывают значительное деформационное упрочнение [2].

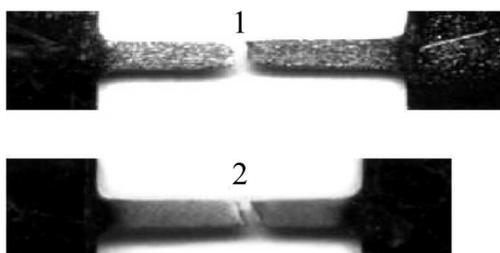


**Рис. 6.** Вид образцов магниевое сплава ZK 60, подвергнутого РКУП при числе проходов  $n$ , равных 1, 2, 3, 4, 6, после растяжения до разрушения соответственно на 1500 (2), 3050 (3), 2130 (4), 2100 (5), 930 (6) %; 1 – исходный образец ( $T = 473 \text{ K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) [21]

**Характер разрушения.** Сравнение поверхности изломов КЗ- и УМЗ-сплавов различного химического состава показало, что независимо от вида нагружения образцам присущ ямочный характер рельефа. Это свидетельствует о вязком разрушении и его сохранении при переходе к более дисперсным структурным состояниям. Типичные картины изломов КЗ- и УМЗ-титана и сплава  $\text{Ti}_{49.4} \text{Ni}_{50.6}$  при растяжении, ударе и циклическом нагружении представлены на рис. 7.



**Рис. 7.** Поверхности разрушения титана при растяжении (*a, б*), ударном нагружении (*в, г*) и сплава  $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$  при циклическом нагружении (*д, е*) в КЗ- (*a, в, д*) и УМЗ- (*б, г, е*) состояниях



**Рис. 8.** Вид разрушения при растяжении образцов сплава  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  в КЗ- (1) и УМЗ- (2) состояниях

Вид структуры поверхности, наблюдаемой в растровом микроскопе, для КЗ- и УМЗ-структурных состояний соответствует вязкому характеру разрушения. Однако более мелкой структуре соответствует и меньший размер ямок разрушения: менее  $1 \mu m$  для УМЗ-титана и более  $10 \mu m$  для крупнозернистого. Сравнение характера разрушения при ударном нагружении, выполненном при разных тем-

пературах, показало, что в УМЗ-титане размер ямок разрушения при  $-196^\circ C$  намного меньше, а их плотность больше, чем при  $20^\circ C$ . Существенных различий в характере разрушения КЗ-титана при разных температурах испытания установить не удалось. Тем не менее детальный анализ структур при больших увеличениях свидетельствует, что размеры зерен и ямок не совпадают.

Измельчение структуры более чем на два порядка в сплаве  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  приводит к появлению стадии шейкообразования перед разрушением (рис. 8). При растяжении образцов в КЗ-состоянии в зоне разрушения шейка обычно не образуется.

Таким образом, УМЗ- и НС-материалы значительно отличаются от КЗ-аналогов по механическим свойствам и деформационному поведению, имея преимущества в характере и сопротивлении разрушению при разных видах нагружения. Эти материалы имеют низкие упругие модули и коэффициенты деформационного упрочнения, короткую стадию равномерной деформации, высокие статическую и циклическую прочность (соответственно при растяжении и знакопеременных нагрузках), параметр Баушингера, микротвердость, высокоскоростную и низкотемпературную сверхпластичность, аномально-высокую вязкость разрушения в области отрицательных температур при ударном нагружении. Все виды нагружения сопровождаются вязким (ямочным) характером разрушения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 08-08-00497-а и № 08-08-90403-Укр-а

1. *H. Gleiter*, Acta Mater. **48**, 1 (2000).
2. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
3. *А.И. Гусев*, Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства, УрО РАН, Екатеринбург (1998).
4. *В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, А.В. Сергеева и др.*, Труды XXXVIII Международного семинара «Актуальные проблемы прочности», Санкт-Петербург (2001), с. 108–113.

5. *V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov et al.*, Mater. Sci. Eng. **A343**, 43 (2003).
6. *В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, С.Д. Прокошкин, С.В. Добаткин, И.Б. Трубицына, И.Ю. Хмелевская, В.Г. Пушкин, Р.З. Валиев*, ФММ **100**, № 6, 91 (2005).
7. *V. Bengus, S. Smirnov, E. Tabachnikova et al.*, Proc. of NATO ASI on Nanostructured Materials by HP Severe Plastic Deformation (2005), v. 212, p. 55–60.
8. *V.V. Stolyarov, I.V. Alexandrov, Yu.R. Kolobov et al.*, Proc. of 7th Int. Fatigue Congress, Beijing, China (1999), v. 3, p. 1435–1440.
9. *Y. Wang, E. Ma, R. Valiev, Y. Zhu*, Adv. Mater. **16**, 328 (200).
10. *E.O. Hall*, Proc. Phys. Soc. London **B64**, 747 (1951).
11. *N.J. Petch*, J. Iron Steel Inst. **174**, 25 (1953).
12. *A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee*, Scripta Mater. **45**, 747 (2001).
13. *A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust*, Scripta Metall Mater. **27**, 1185 (1992).
14. *A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter*, Scripta Metall **23**, 1679 (1989).
15. *N.H. Ahmadeev, N.P. Kobelev, R.R. Mulukov et al.*, Acta Metall. Mater. **41**, 104 (1993).
16. *A.Yu. Vinogradov, V.V. Stolyarov, S. Hashimoto, R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Eng. **A318**, 163 (2001).
17. *K.S. Kumar, H.V. Swaygenhoven, S. Suresh*, Acta Mater. **51**, 5743 (2003).
18. *В.В. Столяров*, Заводская лаборатория. Диагностика материалов **72**, № 9, 45 (2006).
19. *М.В. Грабский*, Структурная сверхпластичность металлов, Металлургия, Москва (1975).
20. *A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev et al.*, Scripta Mater. **43**, 819 (2000).
21. *R.B. Figueiredo, T.G. Langdon*, Adv. Eng. Mater. **10**, 37 (2008).

*В.В. Столяров*

## МЕХАНИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНА ПОВЕДІНКА УЛЬТРАМІЛКОЗЕРНИСТИХ І НАНОСТРУКТУРНИХ СПЛАВІВ

Представлено узагальнені дані по дослідженню механічних властивостей ультрадрібнозернистих (УДЗ) і наноструктурних (НС) металевих матеріалів, отриманих деформаційними методами. Особливу увагу приділено деформаційній поведінці титанових матеріалів при розтягуванні, а також при ударних і циклічних навантаженнях. Показано перевагу даних матеріалів перед їх крупнозернистими (КЗ) аналогами.

**Ключові слова:** механічні властивості, ультрамілкозерниста структура, наноструктура, характер руйнування, модуль Юнга, модуль зсуву

*V.V. Stolyarov*

## MECHANICAL PROPERTIES AND DEFORMATION BEHAVIOR OF ULTRAFINE-GRAINED AND NANOSTRUCTURED ALLOYS

Generalized data on studying the mechanical properties of ultrafine-grained (UFG) and nanostructured (NS) metallic materials produced by deformation methods are represented. A special attention is paid to the deformation behavior of titanium materials

under tension as well as impact and cyclic loads. The advantage of materials under consideration over the coarse-grained analogues is shown.

**Keywords:** mechanical properties, ultrafine-grained structure, nanostructure, character of fracture, Young's modulus, shear modulus

**Fig. 1.** Microstructure of Grade 2 (*a*) and Ti<sub>49.4</sub>Ni<sub>50.6</sub> alloys after ECAP (*a*) and SPDT (*b*), respectively

**Fig. 2.** Dependence of microhardness on grain size in pure titanium [12]

**Fig. 3.** Dependences of the moduli of elasticity on grain size in super-pure copper [15]

**Fig. 4.** Stress-strain curves obtained after tension of the Grade 2 pure titanium (*a*) and alloy Ti<sub>49.4</sub>Ni<sub>50.6</sub> (*b*) in coarse-grained (CG) (curve 1) and UFG- (curve 2) states

**Fig. 5.** Temperature dependences of impact elasticity for CG (1) and UFG (2) states of titanium

**Fig. 6.** View of magnesium alloy ZK 60 samples subjected to ECAP for number of passes  $n = 1, 2, 3, 4, 6$  after tension to fracture by 1500 (2), 3050 (3), 2130 (4), 2100 (5), 930 (6) %; respectively; 1 – original sample ( $T = 473$  K,  $\varepsilon = 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>) [21]

**Fig. 7.** Fracture surfaces of titanium under tension (*a, b*), impact loading (*c, z*) and of alloy Ti<sub>49.4</sub> Ni<sub>50.6</sub> under repeated loading (*d, e*) in CG- (*a, c, d*) and UFG- (*b, z, e*) states

**Fig. 8.** Tensile failure of Ti<sub>49.4</sub>Ni<sub>50.6</sub> alloy samples in CG- (1) and UFG- (2) states