

PACS: 61.50.Ks

Л.С. Метлов, Н.Н. Белоусов, А.Б. Дугадко

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Проведено исследование структурно-кинетических изменений в волокнистых наноматериалах, полученных в процессе пластической деформации. Экспериментально установлено, что в условиях действия сдвиговых напряжений в гомогенных нановолокнистых материалах одновременно протекают два конкурирующих процесса: фрагментация и динамическая рекристаллизация. Исследована термическая стабильность сформированной нановолокнистой структуры меди. Экспериментально и теоретически показано, что при повышении температуры в условиях действия предельных напряжений происходит смена механизма пластической деформации – переход от хрупкого к вязкому разрушению. Обнаружен температурный эффект повышенной пластичности гомогенных нановолокнистых материалов. Показано, что повышенная пластичность может быть обусловлена проскальзыванием между границами нанонитей и окружающей их материнской оболочкой.

Введение

Получение принципиально новых функциональных материалов, обладающих повышенными служебными и эксплуатационными свойствами, является актуальной задачей современного материаловедения. К таким материалам относятся волокнистые гомо- и гетерогенные наноструктурные материалы, полученные в результате многостадийной пакетной экструзии [1,2]. Несмотря на большое число исследований в этом направлении, остаются неизученными многие вопросы. Не выяснено, протекает ли деформация нановолокон по известным механизмам макро- или микропластической деформации; приводит ли деформация к многоуровневой эволюции структуры и каковы кинетические особенности ее изменения. Каким образом деформируются отдельные зерна, дробятся ли они или вытягиваются геометрически подобно деформированию отдельных волокон, а если дробятся, то одинаково ли в поперечном и продольном направлениях. В частности, не ясно, могут ли наряду с измельчением зерен (фрагментацией) протекать обратные ему процессы укрупнения зерен за счет динамической рекристалли-

зации и формирования текстуры. Не может ли текстурное образование зерен в направлении деформации приводить к формированию сверхдлинных зерен с идеальной структурой подобной структуре кристаллических усов. Имеются ли порывы отдельных нановолокон внутри нанокомпозита в процессе экструзии, и как это отражается на механических свойствах нановолокнистых материалов. Кроме того, не достаточно исследованы закономерности деформационно-структурного упрочнения наноматериалов, слабо изучены вопросы, связанные с термостойкостью, долговечностью и релаксационной устойчивостью материалов с волокнистой наноструктурой.

Исходя из анализа проблемы, цель настоящей работы – провести экспериментальные и теоретические исследования: а) особенностей структурно-кинетических изменений, протекающих в волокнистых наноматериалах в процессе пластической деформации; б) температурно-временной стабильности физико-механических свойств нанопроволоки.

Образцы и методы исследования

Образцы нановолокнистой меди изготовлены методом многостадийной пакетной экструзии [1]. Технологические особенности получения гомо- и гетерогенных нановолокнистых композитов с заданными свойствами освещены в [1,2].

Физико-механические свойства нановолокнистых композитов исследовали на компьютеризированном структурно-деформационном комплексе АЛА-ТОО (ИМАШ 20-75)–2167Р-50. Использовали образцы диаметром 0.12 и 0.55 mm, длиной 80 mm. Образцы содержали более 10^7 нановолокон. Скорость деформации 10^{-4} s^{-1} , чувствительность по силе $\pm 10^{-3} \text{ N}$, точность измерения перемещения захватов $\pm 10^{-5} \text{ m}$. Исследования по термической стабильности физико-механических свойств проводили в вакуумной камере АЛА-ТОО при давлении порядка 10^{-3} atm в интервале температур 300–700 К с шагом 50 К и выдержкой при данной температуре в течение 10^3 s . Точность измерения температуры $\pm 0.2^\circ\text{C}$, стабильность ее поддержания обеспечивали электронной системой АЛА-ТОО с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. При *in situ* экспериментах одновременно с записью кривых деформации проводили резистометрические [3,4] и акустические [5,6] исследования. Изменение электросопротивления $R(\delta)$ непосредственно в процессе деформации измеряли стандартным потенциометрическим методом с погрешностью 0.1% [3]. Автоматическую запись кривой $R(\delta)$ осуществляли при прямом и обратном направлениях тока вдоль образца. Чувствительность по электросопротивлению при постоянном токе 100 mA составляла порядка $10^{-13} \Omega \cdot \text{m}$, по напряжению – 10^{-8} V . Измеряли относительное изменение электросопротивления, связанное непосредственно с процессами пластической деформации. Сигналы акустической эмиссии регистрировали непосредственно в условиях пластической деформации с целью определения начала эволюции структуры [4,5].

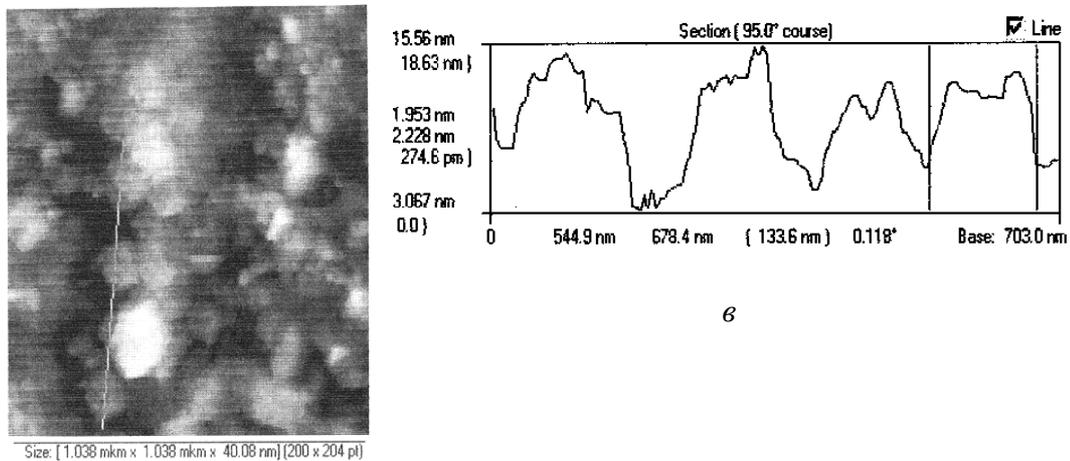
Температурно-временную стабильность физико-механических свойств определяли на серии образцов в процессе изотермической (комнатная температура) выдержки в течение 2 лет с интервалом измерения 3 месяца.

Исследования структуры в поперечном сечении волокнистого нанокompозита проведены на электронном микроскопе JEM-200EM с увеличением $\times 10^4$, $\times 10^5$. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в $K_{\alpha 1}$ Fe-излучении.

Экспериментальное исследование нанокompозитов

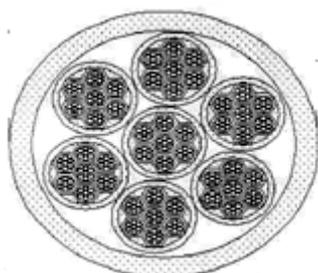
На рис. 1,а представлены электронно-микроскопические снимки поверхности разрыва гомогенного нановолокнистого композита на основе меди после механических испытаний. Геометрия торцевой поверхности показана на рис. 1,б. На рис. 1,в приведена профилограмма рельефа поверхности разрыва, по которой можно судить о структурной организации границ раздела между нановолокнами и оболочкой материала в условиях предельной деформации и оценить характер разрушения.

Из рис. 1,а видно, что в одной части образца медные волокна размера порядка 100 нм имеют четко очерченные границы, в другой же части волокна теряют свою индивидуальность и фактически сливаются с медной матрицей.



а

в



б

Рис. 1. Электронно-микроскопическое исследование нановолокнистой медной проволоки: а – участок трассирования электронного луча; б – геометрия торцевой поверхности; в – профилограмма торцевой поверхности разрыва

Фрагментация и слияние зерен, вероятно, протекают одновременно в зависимости от реализации локальных условий деформирования еще в процессе гидроэкструзии или на стадии предразрушения в процессе испытания. Проведенные ранее эксперименты *in situ* по измерению электросопротивления и акустической эмиссии [3,5] свидетельствуют об активизации структурно-кинетических процессов еще задолго до наступления непосредственного разрыва нанопроволоки.

Одним из актуальных вопросов, связанных с получением и исследованием нановолокнистых материалов, является температурно-временная стабильность сформированной наноструктуры. На рис. 2,а представлены зависимости предела прочности и пластичности от температуры испытания. Видно, что, начиная с 400 К, наблюдаются достаточно резкое уменьшение предела прочности (с 540 МПа при 300 К до 260 МПа при 450 К) и значительное увеличение пластичности (с 1% при 300 К до 20% при 450 К). Профилограмма излома (см. рис. 1,в) свидетельствует о хрупком характере разрушения нановолокнистой меди при комнатной температуре испытания. Разрушение при температуре 450 К проявляет вязкий характер разрушения.

Аналогичная температурная зависимость прочностных характеристик (рис. 2,а) наблюдалась и на усах меди [7], а также на теоретических кривых, полученных методами молекулярной динамики. Следует отметить, что на усах уменьшение прочностных свойств имело место в более низкой (порядка 200 К) области температур. Аналогия в температурных зависимостях пределов прочности нанопроволоки (рис. 2,а) и усов меди [7] позволяет предположить схожесть их структурной организации, т.е. возможность формирования за счет текстурного слияния зерен в медном композите протяженных структурных элементов, аналогичных структуре усов. Это, отчасти, может объяснить их высокую прочность и ограниченную пластичность. Возможность формирования протяженных идеальных кристаллографических структур наподобие усов за счет текстурного слияния зерен при растяжении следует также из результатов компьютерных экспериментов, приведенных ниже.

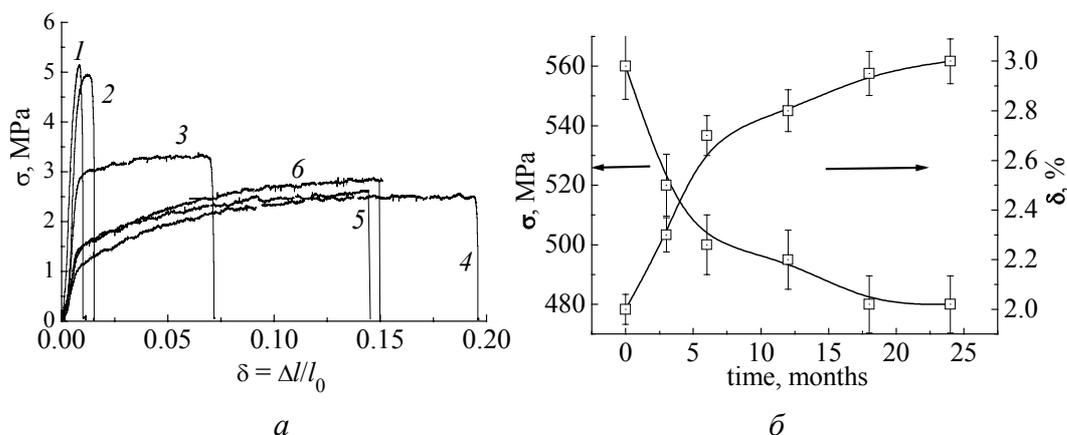


Рис. 2. Температурные (а) и временные (б) зависимости прочностных характеристик нановолокнистой меди: 1 – начальная температура; 2 – $T = 420$ К; 3 – 470; 4 – 570; 5 – 670; 6 – 770

Непосредственно после приготовления образцов максимальная прочность отдельных образцов нанопроволоки превышала 600 МПа. Изотермическая выдержка при комнатной температуре в течение двух лет приводит к уменьшению прочности до 15% и увеличению пластичности до 50% (рис. 2,б). Исследования физико-механических свойств за период 24 месяца (с интервалом 3 месяца) показали, что изменение прочности и пластичности описываются различными функциями, что может свидетельствовать о различных механизмах, ответственных за уменьшение прочности и увеличение пластичности. С другой стороны, такое поведение механических свойств не может быть связано с процессами обычного температурного старения, поскольку, во-первых, для этого недостаточно температуры, во-вторых, температурное старение сопровождается противоположным изменением механических свойств. Более вероятно, что такой характер изменения свойств может быть обусловлен протеканием медленных диффузионных процессов релаксации системы, далекой от термодинамического равновесия. Изотермическая выдержка при 670 К в течение 180 min приводит к увеличению прочности до 30% и уменьшению пластичности до 20%, что характерно для температурного старения.

Для проведения исследований особенностей структурно-кинетических изменений в процессе интенсивной пластической деформации и проверки высказанных предположений о возможности формирования в нановолокнах структуры, близкой к структуре усов, было использовано компьютерное моделирование на основе методов молекулярной динамики.

Компьютерное исследование моделей нанокompозитов

Взаимодействие между атомами меди задавали парным центрально-симметричным потенциалом Леннарда–Джонса в виде [8–11]:

$$U_{ij} = E_b \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где $r_{ij} = \sqrt{(X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2}$ – расстояние между частицами номеров i и j с декартовыми координатами X_i, Y_i, Z_i и X_j, Y_j, Z_j ; E_b, r_0 – энергия связи и равновесное расстояние между частицами в двухатомной системе. Постоянные в уравнении (1) и масса частиц в некоторой условной системе единиц выбирали равными $E_b = 0.20833 \text{ mJ}_c, r_0 = 1 \text{ m}_c$ и $m = 0.01 \text{ kg}_c$, а шаг по времени – $\Delta t = 0.18 \text{ s}_c$. Для сравнения с реальным материалом следует произвести перевод единиц в соответствии с индивидуальными свойствами конкретного вещества. Например, для меди $E_b = 0.83 \cdot 10^{-19} \text{ J}, r_0 = 3.615 \cdot 10^{-10} \text{ m}, m = 1.0541 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$, откуда следует, что основные редуцированные единицы измерений для нее равны $1 \text{ m}_r = 3.615 \cdot 10^{-10} \text{ m}, 1 \text{ s}_r = 0.263 \cdot 10^{-13} \text{ s}, 1 \text{ kg}_r = 1.0541 \cdot 10^{-23} \text{ kg}$.

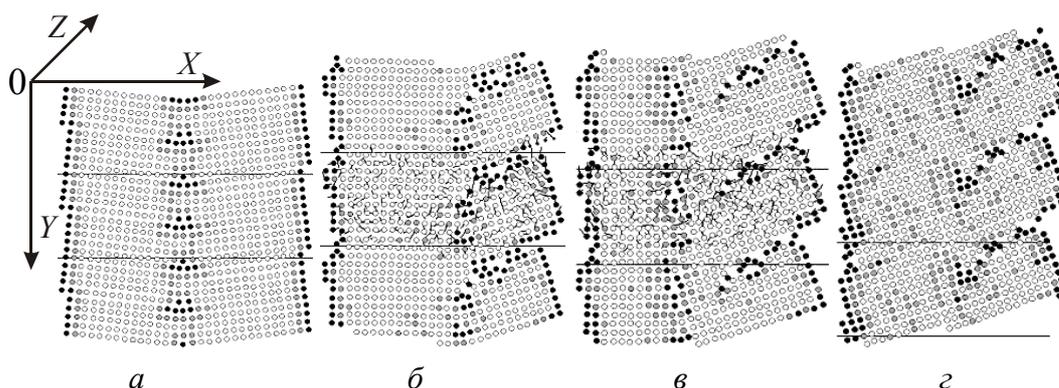


Рис. 3. Стадии деформирования дислокационной стенки: *a* – начальное состояние; *б, в, г* – движение ударного фронта динамической перекристаллизации

Как было показано ранее на примере двумерной модели для меди, в поле сдвиговых напряжений могут протекать процессы фрагментации [11]. В то же время в реальном композите могут проходить и процессы слияния зерен как за счет динамической перекристаллизации, так и за счет текстурных преобразований. Чтобы убедиться в данной возможности, приведем результаты компьютерного моделирования на трехмерной ГЦК-решетке. Начальная конфигурация атомов для этой постановки задачи приведена на рис. 3,*a*. Здесь в плоскости рисунка изображена одна из кристаллографических плоскостей, проходящая через квадратные основания ГЦК-решетки со стороны r_0 . Вторая параллельная ей плоскость (она на рисунках не показана) расположена на расстоянии $r_0\sqrt{2}$ таким образом, что ее вершины проецируются на середины квадратов изображенной плоскости. С помощью периодических граничных условий эти два слоя повторяются так, что в направлении оси Z конструируется бесконечный кристалл. Вдоль оси Y также наложены периодические граничные условия с периодом, равным 30 межатомным расстояниям. Боковые грани молекулярного образца свободны. В целом такая конфигурация в расположении атомов фактически представляет собой нанопленку, но качественные выводы применимы и для нанопроволоки.

Для моделирования возможной эволюции малоугловых границ вдоль оси проволоки вводили вертикальную дислокационную стенку, которая разделяла два бесконечных нанозерна. Эта стенка формировалась за счет раздвижения и сжатия горизонтальных атомных слоев и последующей стабилизации образца. Вектор Бюргера дислокаций, входящих в стенку, перпендикулярен боковой грани так, что лишняя плоскость направлена вдоль оси «проволоки».

Процесс растяжения такой пленки осуществляется за счет увеличения с постоянной скоростью периода граничных условий вдоль оси Y . При достижении некоторого уровня деформации одна из дислокаций, образующая стенку, разворачивается на угол 90° так, что ее вектор Бюргера оказывается параллельным свободным боковым граням. При дальнейшем деформировании в правой части нанопленки возникает область, сильноориентированная относительно основной области и отделенная от последней границей разуплотнений (рис. 3,*б*). В

процессе растяжения граница, разделяющая эти области, движется в образце справа налево с постоянной скоростью (рис. 3,б) и через некоторое время покидает образец. В результате формируется однородная по всему сечению нанопленки область, представляющая собой единое как по сечению, так и по длине зерно (рис. 3,г). В итоге исходно двухзеренная структура (рис. 3,а) превратилась в однозеренную структуру (рис. 3,г). Слияние зерен в процессе деформирования, с одной стороны, свидетельствует о неправомерности оценок размеров зерен и нанонитей, исходя из простых геометрических соображений. С другой стороны, слияние зерен вдоль оси растяжения может привести к формированию структуры типа усов, которые, как известно, обладают высокой прочностью.

Для моделирования возможной эволюции высокоугловых границ рассматривали бесконечную нанопроволоку, в которой чередовались два зерна структуры ГЦК, повернутые относительно друг друга на 90° (рис. 4). В процессе вытягивания то зерно, большая сторона которого перпендикулярна действующей силе, теряло устойчивость и разворачивалось на 90° так, что оба зерна оказывались одинаково ориентированными. В результате текстурного преобразования терялась сама необходимость существования высокоугловой (90°) границы и проволока, как и предыдущем примере, в целом приобретала структуру, близкую структуре усов. В то же время следует отметить, что и в том, и в другом примере в конечном состоянии имеются локальные несовершенства в виде вакансий и дислокаций (см. рис. 3,е) и в виде высокоугловых границ, но уже наклонных под углом 45° (рис. 4,в).

Таким образом, методом компьютерного моделирования показана возможность слияния зерен при вытягивании нановолокнистой проволоки вдоль границы, разделяющей зерна.

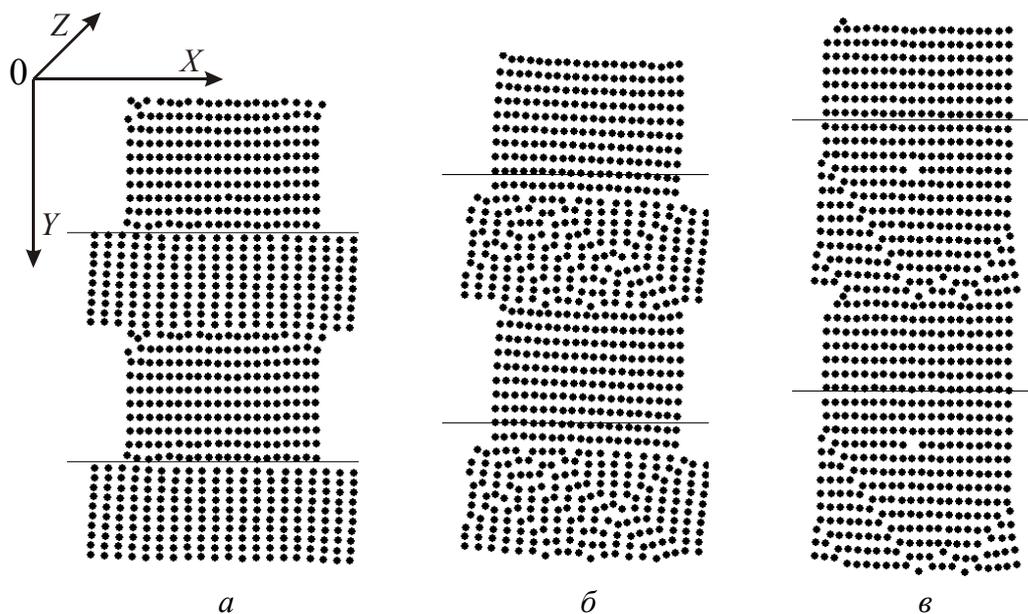


Рис. 4. Текстурное преобразование нанонити при растяжении: а – начальное состояние; б – промежуточное; в – конечное

Выводы

Экспериментально и методами компьютерного моделирования:

1) проведено исследование структурно-кинетических изменений в волокнистых наноматериалах, полученных в процессе интенсивной пластической деформации. Установлено, что при достаточно больших сдвиговых напряжениях могут протекать как процессы фрагментации, так и противоположные им процессы динамической рекристаллизации;

2) исследована термическая стабильность сформированной нановолокнистой структуры. Показано, что при повышении температуры происходит смена механизма разрушения от хрупкого к вязкому;

3) установлено, что при больших деформациях может осуществляться слияние нанозерен и формирование идеальной кристаллографической структуры вдоль всей длины нанопроволоки с кристаллографической структурой, близкой структуре усов.

1. В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Н.Н. Белоусов и др., Прогрессивные технологии и системы машиностроения. Международный сборник научных трудов, ДонНТУ, Донецк (2002), вып. 21, с. 255–260.
2. В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 445 (2003).
3. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, ФТВД **14**, № 2, 7 (2004).
4. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, Зб. Витчак, ФТВД **9**, № 1, 98 (1999).
5. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, Е.Г. Пашинская, Зб. Витчак, ФТВД **10**, № 2, 15 (2000).
6. Zb. Witezak, Mater. Sci. Eng. **A239–240**, 106 (1997).
7. С.З. Бокштейн, С.Т. Кишкин, М.П. Назарова, Физика деформационного упрочнения монокристаллов, Наукова думка, Киев (1972).
8. D. Frenkel, D. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, San Diego–San Francisco–New York–Boston–London–Sydney–Tokyo (2002).
9. L.S. Metlov, Evolution of Metal Structure at Intense Plastic Strains: Molecular Dynamics Simulation, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0305129>, p. 1 (2003), print 7 May 2003.
10. L.S. Metlov, Molecular Dynamics Simulation of Intensive Plastic Deformation, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0210486>, p. 2 (2002), print 23 Oct 2002.
11. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов, А.С. Домарева, С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, Т.П. Заика, ФТВД **12**, № 1, 29 (2002).

L.S. Metlov, N.N. Belousov, A.B. Dugadko

STRUCTURAL-KINETIC PECULIARITIES OF FIBROUS NANOMATERIAL DEFORMATION

Changes in structure and kinetics of fibrous nanomaterials produced by plastic deformation have been investigated. It has been found experimentally that under the action of

shearing stresses, two competing processes of fragmentation and dynamic recrystallization proceed simultaneously in homogeneous nanofibrous materials. The nanofibrous structure of copper has been investigated for thermal stability. It has been experimentally and theoretically shown that with temperature increase and under the influence of limit stresses there is a change in plastic deformation mechanism from brittle to viscous fracture. Temperature effect of increased plasticity of homogeneous nanofibrous materials has been detected. Increased plasticity has been shown to be due to slippage between nanofibre boundaries and the surrounding native shell.

Fig. 1. Electron-microscope investigation of nanofibrous copper wire: *a* – section of electron beam tracing; *b* – end-face geometry; *c* – profilometry pattern of the end-face rupture surface

Fig. 2. Temperature (*a*) and time (*b*) dependences of strength characteristics of nanofibrous copper: 1 – starting temperature; 2 – $T = 420$ K; 3 – 470; 4 – 570; 5 – 670; 6 – 770

Fig. 3. Stages of dislocation wall deformation: *a* – initial state; *b*, *c*, *d* – motion of dynamic-recrystallization shock front

Fig. 4. Transformation of nanofibre texture during tension: *a* – initial state; *b* – intermediate; *c* – final