

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.

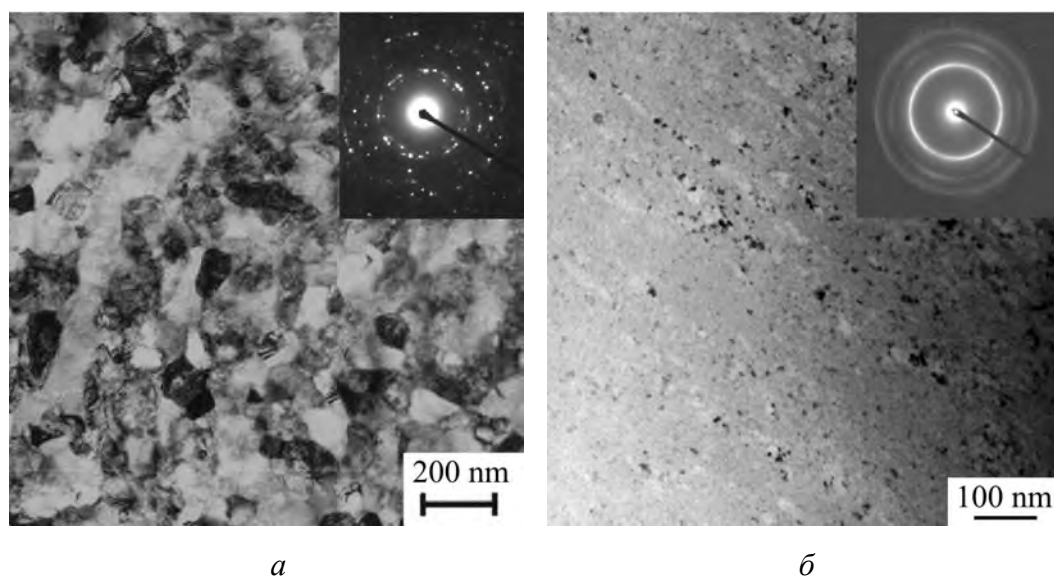


Рис. 1. Микроструктуры сплавов Grade 2 после РКУП (а) и  $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$  после ИПДК (б)

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].

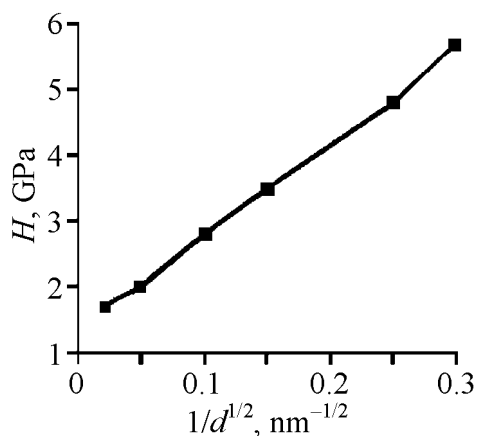


Рис. 2. Зависимость микротвердости от размера зерен в чистом титане [12]

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).

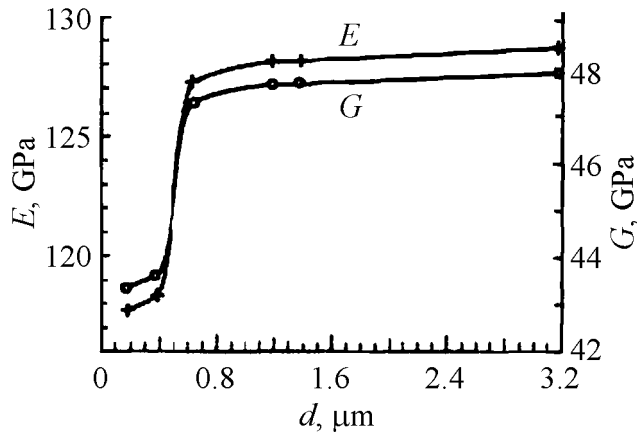


Рис. 3. Зависимости модулей упругости от размера зерен в сверхчистой меди [15]

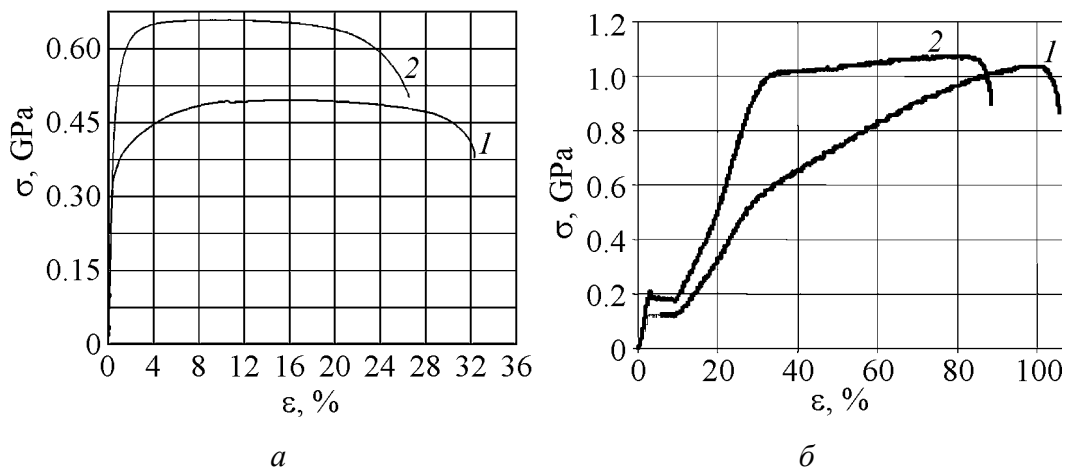


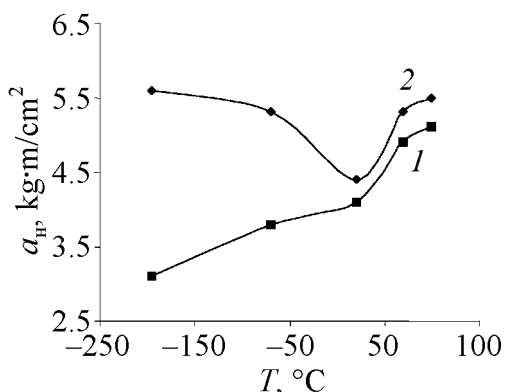
Рис. 4. Кривые напряжение–деформация, полученные при растяжении чистого титана Grade 2 (а) и сплава  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  (б) в КЗ- (кривые 1) и УМЗ-состояниях (кривые 2)

**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.

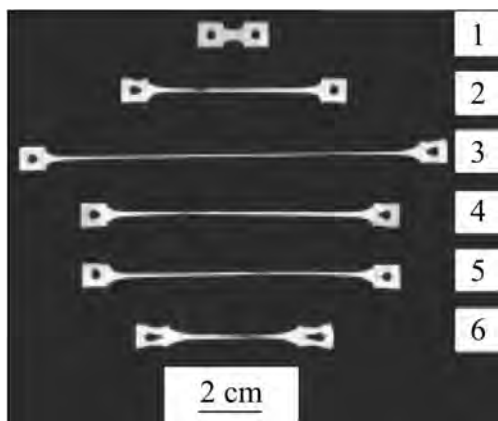
Особенностью УМЗ- и НС-материалов является то, что при высокой прочности они обладают заметным запасом пластичности. Это позволяет существенно (более чем в 2 раза) повысить многоцикловую усталостную прочность чистого титана в УМЗ-состоянии по сравнению с крупнозернистым [8,16] (см. таблицу). Недавно 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.

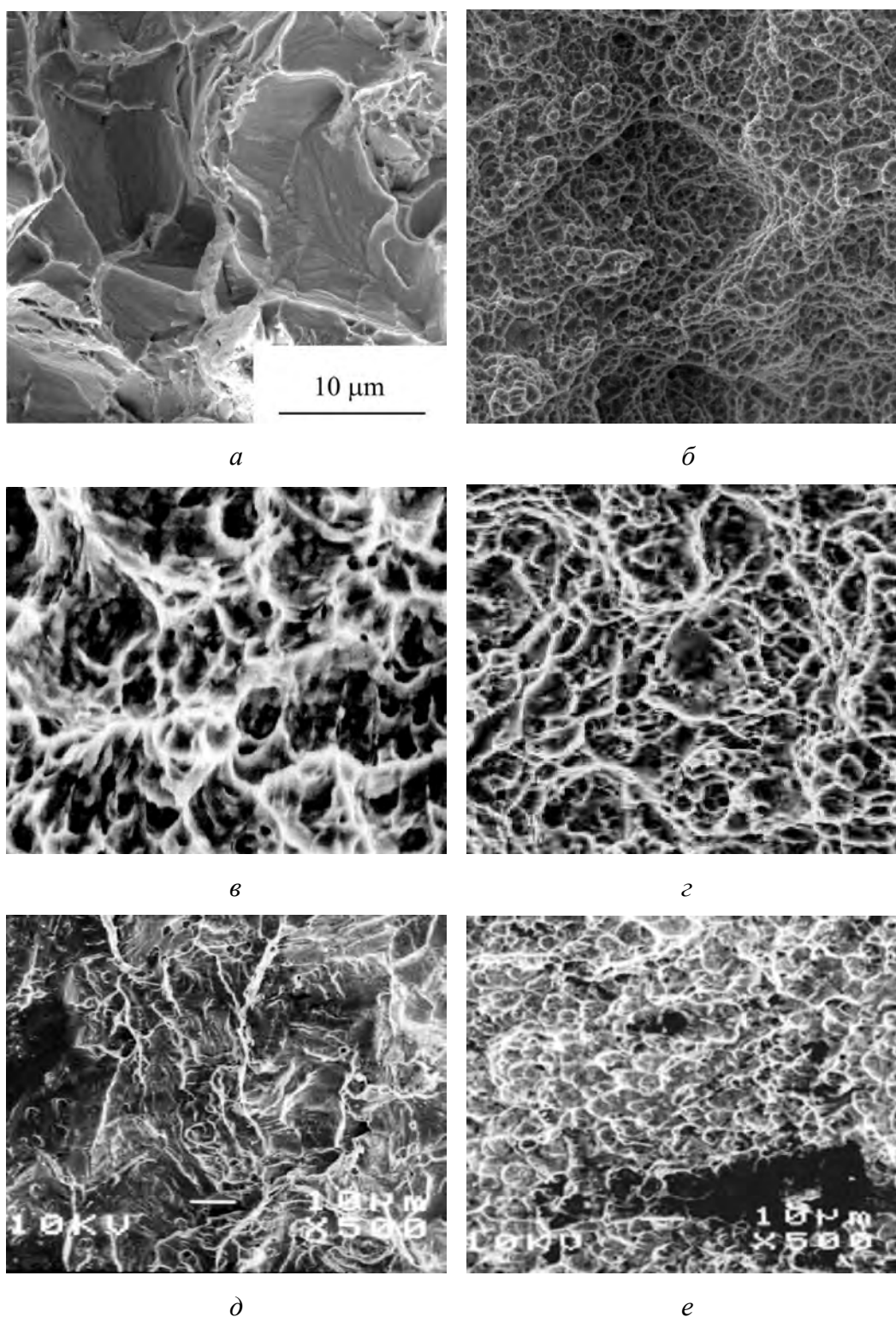
Исследование деформационного поведения при растяжении-сжатии меди и титана [18] показало, что измельчение их структуры повышает эффект Баушингера. Абсолютное значение параметра Баушингера может составлять десятки процентов, однако знак эффекта различен. В результате смены направления деформации медь 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].

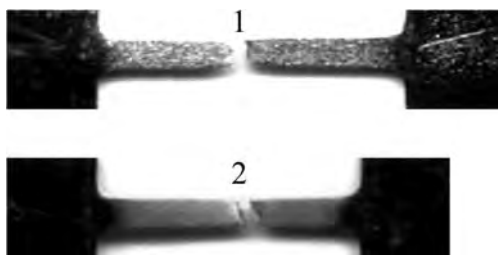


**Рис. 6.** Вид образцов магниевых сплава ZK 60, подвергнутого РКУП при числе проходов  $n$ , равных 1, 2, 3, 4, 6, после растяжения до разрушения соответственно на 1500 (2), 3050 (3), 2130 (4), 2100 (5), 930 (6) %; 1 – исходный образец ( $T = 473 \text{ K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) [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  $Ti_{49.4} Ni_{50.6}$  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).

*V.V. Stolyarov*

## 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 ( $T = 473 \text{ K}$ ,  $\varepsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) [21]

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