

PACS: 61.46.-w

Р.К. Исламгалиев<sup>1</sup>, Х. Вэн<sup>2</sup>, К.М. Нестеров<sup>1</sup>, Р.З. Валиев<sup>1</sup>, Э. Лаверния<sup>2</sup>

## СТРУКТУРА МЕДИ, ПОДВЕРГНУТОЙ КРИОГЕННОМУ РАЗМОЛУ И ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет  
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия  
E-mail: saturn@mail.rb.ru

<sup>2</sup>Калифорнийский университет, Дэвис, США

Статья поступила в редакцию 26 октября 2011 года

*Методами криогенного размолла и интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) получены образцы наноструктурной меди. Особенности структуры изучены в просвечивающем электронном микроскопе. Обсуждаются механизмы роста зерен в наноструктурной меди в процессе ИПД при комнатной температуре.*

**Ключевые слова:** наноструктурные материалы, криогенный размол, интенсивная пластическая деформация

### Введение

Известно, что для получения ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов в последние годы часто используют методы ИПД, в основе которых лежит применение больших степеней деформации сдвига в условиях низких гомологических температур и высоких давлений [1,2]. В частности, на примере ряда чистых металлов и сплавов было показано, что обработка монолитных крупнозернистых заготовок методами ИПД ведет к сильному измельчению зеренной структуры до размеров менее 1  $\mu\text{m}$  [3], а также способствует формированию преимущественно высокоугловых границ зерен [4] в сочетании с высоким уровнем внутренних напряжений [5]. В случае обработки сплавов на эту картину накладываются эффекты, связанные с фазовыми превращениями в условиях высоких давлений и больших деформаций сдвига [6]. На полученных УМЗ-образцах было продемонстрировано, что измельчение зеренной структуры методами ИПД способствует повышению пределов прочности и выносливости [4], а также ведет к проявлению эффекта высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности [6].

В то же время применение методов ИПД к монолитным крупнозернистым образцам имеет свои ограничения с точки зрения предельного измельчения

зеренной структуры. В частности, типичный средний размер зерна в чистых металлах (Cu, Ni, Ti), достигаемый в результате воздействия ИПДК, имеет значения примерно 150 nm [7], а после обработки методом равноканального углового прессования достигает 300–400 nm [8].

Физической основой этих ограничений является накопление большой плотности дефектов кристаллической решетки в процессе ИПД, сужающей возможность для дальнейшего увеличения плотности дислокаций и соответственно развития механизма дислокационного скольжения. Это проявляется, в частности, в существенном уменьшении стадии деформационного упрочнения до 1–2% в процессе механических испытаний на растяжение металлических образцов, подвергнутых ИПД предельными степенями деформации [9].

Вместе с тем особый интерес представляет исследование структуры и механических свойств нанокристаллических материалов с размером зерен менее 50 nm, поскольку именно в этой области начинаются самые интересные эффекты, которые связаны с влиянием пространственного ограничения на процессы зарождения и перемещения дислокаций и приводят к тому, что наряду с дислокационным скольжением все большую роль начинают играть другие механизмы пластической деформации, такие как двойникование и зернограничное проскальзывание.

Для решения задач, связанных с изготовлением нанокристаллических материалов с размером зерен менее 100 nm, в последние годы был развит метод получения нанокристаллических структур внутри микронных порошков путем применения шарового размола в среде жидкого азота [10], который назван криогенным размолем. Было продемонстрировано, что последний способствует измельчению зеренной структуры в различных металлах и сплавах до значений примерно 30–40 nm. Вместе с тем до настоящего времени еще остаются проблемы с компактированием полученных порошков для изготовления монолитных образцов без остаточной пористости.

В то же время имеются публикации [11], в которых на примере меди показана принципиальная возможность консолидации микронных порошков методами ИПД.

Вследствие этого целью настоящей работы было изучение возможностей нового подхода к изготовлению нанокристаллических образцов, который заключается в применении метода криогенного размола для получения нанокристаллических структур в микронных порошках с последующей их консолидацией в монолитные нанокристаллические образцы методами ИПД.

Первые результаты, опубликованные в [12], показали перспективность этого подхода для получения материалов нового поколения, но в то же время поставили ряд вопросов по оптимизации технологических режимов изготовления нанокристаллических образцов, которые, в свою очередь, требуют углубленного изучения их структуры, что входит в задачи настоящей работы.

### Материал и методики эксперимента

В качестве исходного материала для исследований использовали микронный порошок меди, подвергнутый шаровому размолу при пониженных температурах [10]. Для создания охлаждающей среды применяли жидкий азот. Размол производили в течение 8 h с использованием стальных шаров, размер которых по отношению к среднему размеру порошков составлял примерно 30:1.

Консолидацию размолотых порошков выполняли в два этапа. На первом проводили предварительное компактирование под давлениями 0.35 и 1.95 GPa при комнатной температуре. На втором этапе предкомпакты (образцы в форме диска с полированной поверхностью) подвергали консолидации при комнатной температуре методом ИПДК под давлением 6 GPa при числе оборотов, равном 5. После применения ИПДК образцы имели высоту 0.7 mm и диаметр 10 mm.

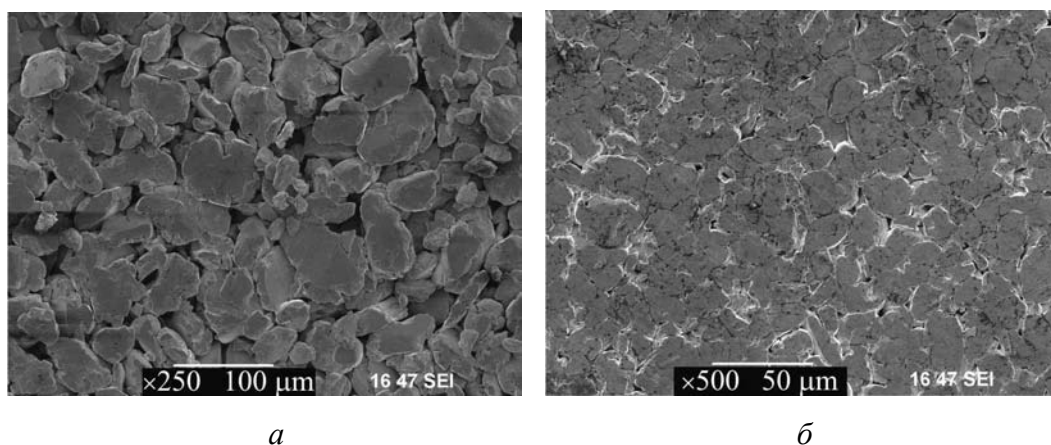
Измерения микротвердости по методу Виккерса проводили на установке Микромет 5101 вдоль диаметра ИПДК-образцов под нагрузкой 200 g, используя время выдержки 15 s.

Структурные исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100.

Оценку пористости предкомпактов проводили с использованием программы «Grain size», анализируя микрофотографии структуры, полученные в сканирующем электронном микроскопе. Для экспериментальной оценки плотности консолидированных образцов использовали метод Архимеда.

### Результаты и обсуждение

Применение предварительного компактирования под давлением 0.35 GPa при комнатной температуре привело к получению образцов в виде предкомпактов с достаточно большой объемной долей пор, равной 0.64 (рис. 1,а). Повышение давления предварительного компактирования до 1.95 GPa позволило снизить пористость до величины 0.24 (рис. 1,б). Средний размер поринок в предкомпактах составил 37  $\mu\text{m}$ .



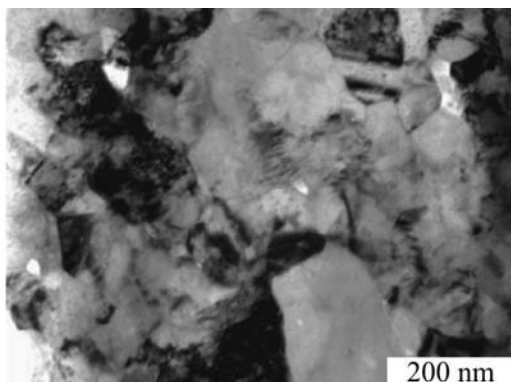
**Рис. 1.** Изображение микронных порошков, подвергнутых криогенному размолу и компактированию под давлением, GPa: *a* – 0.35, *б* – 1.95

После применения ИПДК наблюдали существенный рост плотности образцов, величина которой незначительно зависела от расстояния до центра дисков. Например, на краю плотность ИПДК-образцов имела значение 95.7%, тогда как в центре она достигала величины 96.5%.

Очевидно, что для получения полностью плотных образцов путем применения ИПД для консолидации микронных порошков необходимо выполнение нескольких условий.

Во-первых, для полного прохождения процесса консолидации необходимо, чтобы в процессе ИПДК происходила пластическая деформация, ведущая к изменению первоначальной формы порошинок, с тем, чтобы между ними образовывались плотно прилегающие границы. Согласно существующим моделям [13] для консолидации порошков путем их пластической деформации необходимо, чтобы приложенное давление в несколько раз превосходило предел текучести материала. Экспериментальные данные свидетельствуют, что предел текучести наноструктурных образцов чистой меди не превышает, как правило, 1000 МПа [14]. Принимая во внимание, что изменение формы порошинок наблюдалось после компактирования уже под давлением 1.95 GPa (рис. 1,б), можно предположить, что давление 6 GPa, использованное в настоящей работе в процессе ИПДК, должно было обеспечить заданную пластическую деформацию порошинок.

Во-вторых, для получения монолитных образцов необходима диффузия атомов через границу между соседними порошинками, ведущая к холодной сварке. Как известно, диффузионные процессы существенно зависят от температуры обработки нанокристаллических материалов [15]. Вследствие этого консолидация при повышенных температурах, казалось бы, должна увеличивать плотность нанокристаллических образцов [16], но повышенные температуры часто ведут к неконтролируемому росту зерен. В частности, известно, что начало интенсивного роста зерен в ИПДК-образцах, полученных деформацией исходных заготовок крупнозернистой чистой меди, начинается с температуры 150°C [17]. Поэтому в настоящей работе применение для консолидации порошков ИПДК при этой температуре привело к повышению среднего размера зерен до 167 nm (рис. 2).



**Рис. 2.** Светлопольное изображение структуры после ИПДК при температуре 150°C, иллюстрирующее средний размер зерен 167 nm

В-третьих, неполная плотность является следствием большого количества границ зерен и тройных стыков, в которых расстояние между атомами существенно больше по сравнению с расстоянием между атомами в соседних зернах. Об этом косвенно свидетельствуют повышенные (0.1%) значения среднеквадратичных микроискажений кристал-

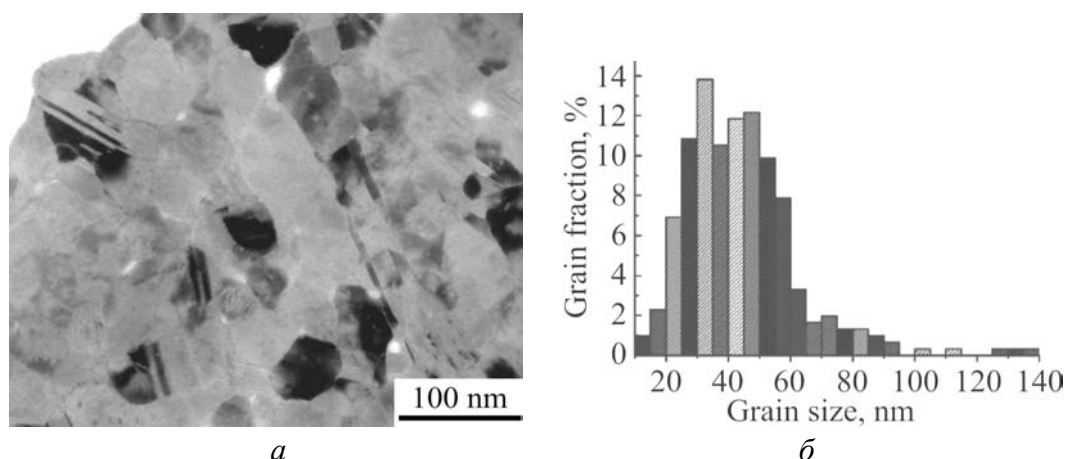
лической решетки в нанокристаллических образцах меди, полученных методом ИПДК [18], которые преимущественно являются следствием смещения атомов из положения равновесия в границах зерен и тройных стыках. Если предположить, что ширина границ зерен равна 1 nm, а плотность вещества в границах на 20% меньше по сравнению с плотностью в монокристаллах, то теоретические оценки показывают, что плотность нанокристаллических материалов со средним размером зерен 50 nm составляет примерно 98% [19].

В-четвертых, на величину плотности консолидированных образцов оказывает влияние наличие оксидов на поверхности порошинок, которые неизбежно возникают при контакте порошков с окружающим воздухом. Учитывая, что плотность оксидов меди CuO и Cu<sub>2</sub>O (6.31 и 3.7 g/cm<sup>3</sup> соответственно) значительно меньше, чем плотность (8.93 g/cm<sup>3</sup>) чистой меди, можно предположить, что теоретическая плотность нанокристаллических образцов меди, полученных консолидацией порошков, имеет величину, меньшую, чем 98%.

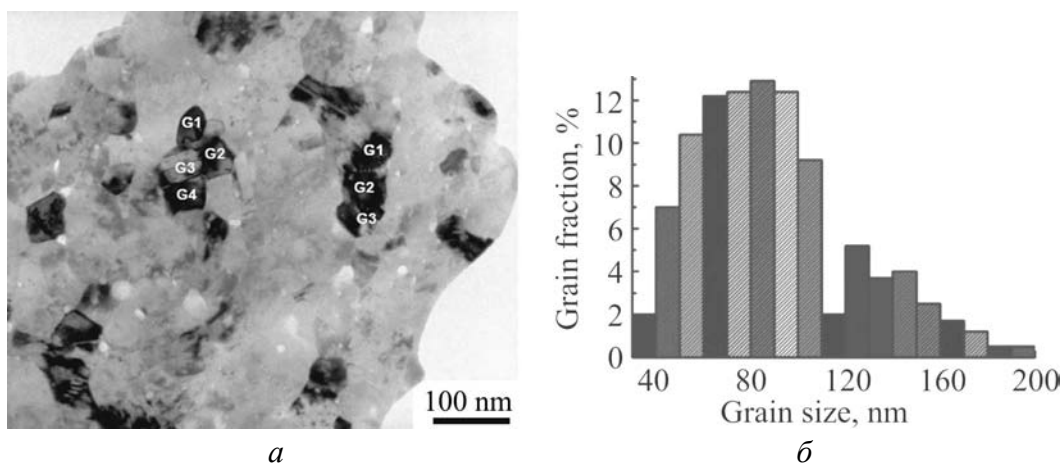
Эти значения теоретической плотности близки к экспериментальным оценкам методом Архимеда, которые свидетельствуют, что в нанокристаллических образцах чистых металлов Ni и Fe с размером зерен соответственно 65 и 30 nm, изготовленных компактированием под повышенным давлением 3 GPa при комнатной температуре, плотность может достигать 97% [20].

Иными словами, полученная в настоящей работе плотность нанокристаллических образцов меди, подвергнутых криогенному размолу и последующей консолидации методом ИПД, близка как к теоретическим оценкам, так и к экспериментальным результатам, достигнутым на других металлах в условиях компактирования при повышенных давлениях.

Исследования фотографий микроструктуры, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, показали, что средний размер кристаллитов внутри микронных порошков, подвергнутых криогенному размолу, имел величину 46 nm (рис. 3,а). При этом на изображениях структуры часто встречались двойники деформации, доля которых среди всех границ зерен составляла 20%.



**Рис. 3.** Характеристики микронных порошков, подвергнутых криогенному размолу: *а* – светлопольное изображение структуры, видны двойники деформации примерно на 20% границ зерен; *б* – распределение по размерам зерен со средним значением 46 nm



**Рис. 4.** Характеристики образцов после ИПДК при температуре 20°C: *a* – светлоструктурное изображение структуры, большие зерна, обозначенные через G1, G2, G3, состоят из нескольких субзерен; *б* – гистограмма распределения по размерам зерен

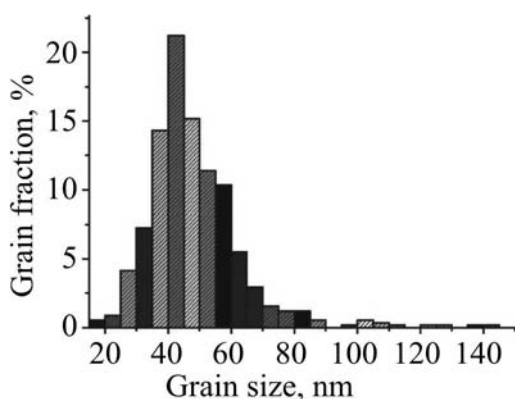
После применения ИПДК средний размер зерен существенно изменился, достигнув значения 90 nm (рис. 4,б).

Более внимательное изучение структуры показало, что большие зерна, встречающиеся на изображениях структуры (рис. 4,а), состоят, как правило, из нескольких субзерен, которые по своим размерам совпадают с размерами зерен в предкомпактах до применения ИПДК (см. рис. 3,а). Кроме этого, из рис. 5 видно, что средний размер отдельно стоящих зерен в ИПДК-образцах составляет 48 nm, т.е. почти равен среднему размеру зерен в порошках, подвергнутых криогенному размолу. Близкие значения средних размеров всех трех составляющих, а именно размеров кристаллитов в порошках, подвергнутых криогенному размолу, субзерен в образцах, подвергнутых ИПДК, а также отдельно стоящих зерен в ИПДК-образцах, свидетельствуют о том, что причиной роста зерен явилась не миграция их границ в результате динамической рекристаллизации, а коалесценция зерен вследствие совпадения ориентации соседних кристаллитов при их вращении в условиях консолидации методом ИПДК.

Здесь можно отметить, что вращение зерен и их коалесценция в процессе пластической деформации уже были обнаружены в ходе прямых наблюдений изменений в структуре в колонне микроскопа [21,22]. Множественное вращение соседних зерен вызывает уменьшение разориентации границ зерен вплоть до полного совпадения их ориентаций.

Вместе с тем в структуре сконсолидированного образца, кроме больших зерен, состоящих из нескольких субзерен, встречаются также равноосные зерна, размер и морфология которых совпадают с таковыми для зерен в предкомпактах. Это наблюдение свидетельствует, что не все нанозерна участвуют в коалесценции в процессе ИПДК.

Более того, в структуре консолидированных образцов были выявлены отдельные крупные зерна, внутри которых субзеренная структура отсутство-



**Рис. 5.** Распределение по размерам отдельно стоящих зерен (которые не вращались вместе) в ИПДК-образцах, а также субзерен, которые объединились вместе в одно зерно большего размера

наблюдаются различные механизмы роста зерен: при размерах зерен менее 50 nm их рост происходит вследствие их вращения и коалесценции, при размерах 50–100 nm действуют оба механизма, наконец при размерах зерен более 100 nm доминирующим является механизм, связанный с миграцией границ.

Такое различие в механизмах роста зерен вызвано, очевидно, наличием пространственных ограничений для зарождения и движения дислокаций в нанокристаллах с размером зерен менее 50 nm, а также с сильным ростом зернограницной диффузии при уменьшении размера зерна. Вследствие этого при воздействии ИПДК на нанокристаллы с размером зерен менее 50 nm можно ожидать значительного снижения роли дислокационного скольжения и возрастания роли зернограницного проскальзывания. Последнее ведет к развороту и вращению нанокристаллов, результатом чего является их коалесценция с образованием более крупных зерен, состоящих из нескольких субзерен.

### Заключение

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что применение метода криогенного размолла в сочетании с ИПД позволяет получать наноструктурные образцы чистых металлов с размером зерен менее 100 nm. Вместе с тем можно выделить три области размеров зерен, в которых наблюдаются различия в механизмах роста зерен в процессе ИПД: при размерах менее 50 nm рост зерен происходит в результате коалесценции соседних зерен вследствие совпадения их разориентаций при вращении в процессе деформации; при размерах 50–100 nm добавляется второй механизм, связанный с миграцией границ в результате наличия в образцах больших внутренних напряжений, а также вследствие нагрева, возникающего в процессе ИПДК; при раз-

вала в результате полного совпадения их разориентаций. Это свидетельствовало о неоднородности процесса вращения зерен и их коалесценции (рис. 5).

В литературе имеются экспериментальные данные о двух различных механизмах роста зерен: для зерен с размером 10–20 nm наблюдали их вращение и коалесценцию [21,22], для зерен с размером более 100 nm – миграцию границ [23,24].

Таким образом, результаты, приведенные в настоящей работе, позволяют выделить три области размеров границ зерен, в которых на-

мерах более 100 nm действует механизм, который связан с миграцией границ и является доминирующим.

Результаты, представленные в настоящей работе, были получены благодаря поддержке Министерства образования и науки в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» по госконтракту № 11.519.11.3009.

1. R. Valiev, *Int. J. Mat. Res.* **100**, 757 (2009).
2. Y. Beygelzimer, R.Z. Valiev, V. Varyukhin, *Mater. Sci. Forum* **667–669**, 97 (2011).
3. M.A. Nikitina, R.K. Islamgaliev, A.F. Kamalov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **25**, 74 (2010).
4. Н.Ф. Юнусова, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев, *Металлы* № 2, 21 (2004).
5. G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, R. Valiev, *Phil. Mag. Lett.* **88**, 459 (2008).
6. O. Kulyasova, R.K. Islamgaliev, B. Mingler, M. Zehetbauer, *Mat. Sci. Eng.* **A503**, 176 (2009).
7. R.K. Islamgaliev, V.U. Kazyhanov, L.O. Shestakova, A.V. Sharafutdinov, R.Z. Valiev, *Mat. Sci. Eng.* **493**, 190 (2008).
8. R.K. Islamgaliev, N.F. Yunusova, M.A. Nikitina, K.M. Nesterov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **25**, 241 (2010).
9. Y.M. Wang, E. Ma, *Acta Mater.* **52**, 1699 (2004).
10. D. Witkin, E. Lavernia, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 1 (2006).
11. I.V. Alexandrov, Y. Zhu, T. Lowe, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, *Metal. Mater. Trans.* **A29**, 2253 (1998).
12. H. Wen, Y. Zhao, Y. Li, O. Ertorer, K.M. Nesterov, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, E.J. Lavernia, *Phil. Mag.* **90**, 4541 (2010).
13. G.R. Shaik, W.W. Milligan, *Met. Mater. Trans.* **A28**, 895 (1997).
14. M. Dao, L. Lu, Y.F. Chen, S. Suresh, *Acta Mater.* **54**, 5421 (2006).
15. Ю.П. Колобов, Р.З. Валиев, *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов*, Наука, Новосибирск (2001).
16. J.R. Groza, in: *Nanostructured Materials*, Noyes Publications (2007), p. 173–233.
17. R.K. Islamgaliev, F. Chmelik, R. Kuzel, *Mat. Sci. Eng.* **A237**, 43 (1997).
18. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mat. Sci.* **45**, 103 (2000).
19. J.R. Groza, R. Dowding, *Nanostructured Materials* **7**, 749 (1996).
20. E.Y. Gutmanas, L.I. Trusov, I. Gotman, *Nanostructured Materials* **4**, 893 (1994).
21. Z.W. Shan, E.A. Stach, J.M.K. Wiezorek, J.A. Knapp, D.M. Follstaedt, S.X. Mao, *Science* **305**, 654 (2004).
22. Y.B. Wang, B.Q. Li, M.L. Sui, S.X. Mao, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011903 (2008).
23. M. Jin, A.M. Minor, E.A. Stach, J.W. Morris, *Acta Mater.* **52**, 5381 (2004).
24. M. Legros, D.S. Gianola, K.J. Hemker, *Acta Mater.* **56**, 3380 (2008).



*Р.К. Исламгалієв, Х. Вен, К.М. Нестеров, Р.З. Валієв, Е. Лавернія*

## СТРУКТУРА МІДІ, ПІДДАНОЇ КРИОГЕННОМУ РОЗМОЛУ Й ІНТЕНСИВНІЙ ПЛАСТИЧНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

Методами криогенного розмолу й інтенсивної пластичної деформації крученням (ПДК) отримано зразки наноструктурної міді. Особливості структури вивчено в електронному мікроскопі, що просвічує. Обговорюються механізми зростання зерен в наноструктурній міді в процесі ПД за кімнатної температури.

**Ключові слова:** наноструктурні матеріали, криогенний розмол, інтенсивна пластична деформація

*R.K. Islamgaliev, H. Wen, K.M. Nesterov, R.Z. Valiev, E. Lavernia*

## STRUCTURE OF COPPER SUBJECTED TO CRYOMILLING AND SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Cryomilling and high pressure torsion (HPT) have been used to prepare nanostructured samples of pure copper. Features of the structure have been studied by transmission electron microscopy. Mechanisms of grain growth in nanostructured copper in the course of severe plastic deformation (SPD) at room temperature are discussed.

**Keywords:** nanostructured materials, cryomilling, severe plastic deformation

**Fig. 1.** Microstructure of micron powders subjected to cryomilling and compaction under pressure; GPa:  $a - 0.35$ ,  $b - 1.95$

**Fig. 2.** Bright field image of microstructure after HPT at the temperature of 150°C, illustrating the mean grain size of 167 nm

**Fig. 3.** Characteristics of micron powders subjected to cryomilling:  $a -$  bright field image, equiaxed nanograins with fraction of twinned grains of 20%;  $b -$  grain size distribution with average grain size of 46 nm

**Fig. 4.** Characteristics of the samples after HPT at temperature of 20°C:  $a -$  bright field image of microstructure, large grains labeled as G1, G2, G3, etc are composed of several subgrains;  $b -$  grain size distribution

**Fig. 5.** Grain size distribution of both separated grains which have not rotated together in HPT samples and subgrains which have coalesced