УДК 669.295:621.785

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ СПЛАВОВ

© В.В. Столяров
Институт машиноведения РАН, Россия, Москва

Аннотация. *К наиболее ярким особенностям механических свойств и деформационного поведения наноструктурных материалов относят зависимость от размера структурных элементов, сверхпрочность и сверхпластичность, степень деформационного упрочнения, различие в сопротивлении и характере разрушения ударным и циклическим нагрузкам в области мало- и многоцикловой усталости, структурную стабильность и ряд других. Некоторые из перечисленных особенностей механических свойств рассмотрены на примере меди, титана и титановых сплавов.*

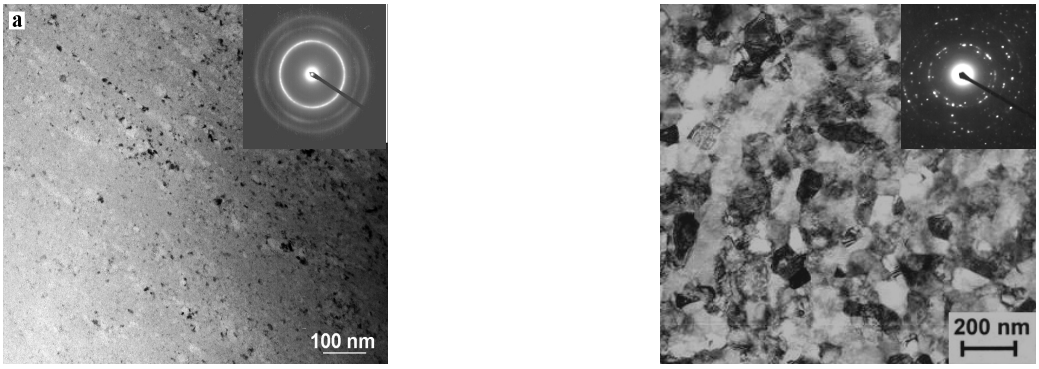
Ключевые слова: *наноструктурные материалы, пластическая деформация, прогнозирование конструкционных свойств.*

Введение

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 [1,2]. Анализ механического поведения объемных НСМ, структура которых формируется деформационными методами «сверху-вниз» [2], является важной составляющей в понимании действующих механизмов пластической деформации и прогнозировании конструкционных свойств новых материалов. К наиболее ярким особенностям механических свойств и деформационного поведения НСМ относят зависимость от размера структурных элементов, сверхпрочность и сверхпластичность, степень деформационного упрочнения, различие в сопротивлении и характере разрушения ударным и циклическим нагрузкам в области мало- и многоцикловой усталости, структурную стабильность и ряд других. Некоторые из перечисленных особенностей механических свойств будут рассмотрены ниже на примере меди, титана и титановых сплавов, полученных интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК) [3] или равноканальным угловым прессованием (РКУП) [4-7].

Материалы исследования

В исходном состоянии рассматриваемые материалы - медь, титан, титановые сплавы, в виде массивных прутков, пластин или проволоки имели крупнозернистую структуру с размером зерен от 10 до 80 мкм. Заготовки были подвергнуты специальным деформационным методам, детально описанным в [2]. В ряде случаев с целью дополнительного измельчения или перевода структуры в более равновесное состояние использовались последеформационные термомеханические обработки, например, холодная или теплая прокатка, отжиг для снятия напряжений. Характерные размеры структурных элементов (зерен, субзерен) после ИПДК и РКУП составили 20-100 и 200-500 нм, соответственно. Типичные виды микроструктур на примере технически чистого титана Grade 2 и сплава с памятью формы $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ представлены на рис.1.



(а) (б)

Рис.1. Микроструктуры сплавов $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ (а) и Grade 2 (б):ИПДК (а) и РКУП (б).

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

Размерный эффект (Соотношение Холла-Петча)

Основанное на дислокационных представлениях и установленное для поликристаллических материалов соотношение Холла-Петча σ (H) ~ $d^{-1/2}$ [8] хорошо описывает зависимость напряжения течения σ и микротвердости H от - размера зерен d в субмикронном и микронном интервале, т.е. для d > 100 нм. В наноразмерной области 1-100 нм экспериментальные данные оказались неоднозначными. Например, для титана линейная зависимость хорошо выполняется вплоть до 8 нм, рис.2 [9]. В тоже время многими авторами в нанометровой области отмечается более слабая зависимость от размера зерен [10], либо ее отсутствие или даже разупрочнение [11].

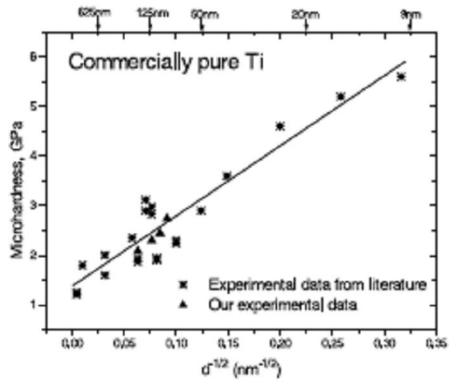


Рис.2. Зависимость микротвердости от размера зерен в чистом титане [9]

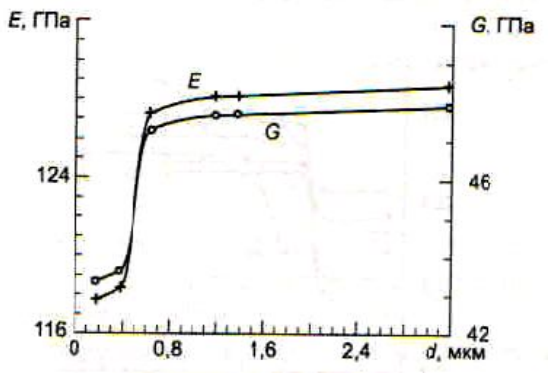


Рис.3. Размерная зависимость модулей упругости в чистой меди [12].

Отметим, что в соответствие 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 (рис.2 и табл.1), коэффициент упрочнения много меньше, чем это следует из закона Холла-Петча.

Таблица 1. Микротвердость (H), пределы текучести (σ_{02}), прочности ($\sigma_в$) и усталости (σ_{-1}) сплавов в КЗ, УМЗ и НС состояниях.

Сплав	Метод получения	Размер зерен, мкм	H, ГПа	σ_{02}, МПа	$\sigma_в$, МПа	σ_{-1} МПа
Титан ВТ1-0	отжиг РКУП (+прокатка) ИПДК	15 0.3 (0.1) 0.1	1.8 2.8 (3.2) 3.2	380 640 (1020) 790	460 710(1150) 950	252 403 (500) -
Ti 64	горячая прокатка РКУП ИПДК	5-10 0.5 0.08	2.8 4.24 5.5	900 1100 1750	970 1160 1750	600 -
TiNi	закалка РКУП ИПДК	50 0.3 <100	2.0 2.8 6.0	600 1360 >2000	940 1400 >2000	405 585 -
Al-Fe	Горячее прессов-е РКУП ИПДК	5 0.3 0.1	0.4 0.6 3.0	70 256 -	102 272 -	- - -

Анализ данных [10] и наблюдение реальных наноструктур позволяет заключить, что наблюдаемое отклонение от закона Холла-Петча связано практически с отсутствием дислокационных источников в теле зерен наноструктурных материалов, 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.

Упругие модули E и G

Вопреки традиционному для крупнозернистых материалов представлению о прямой связи прочности и модулей упругости, в НСМ приближение к наноразмерной области зерен вызывает скачкообразное уменьшение модулей Юнга (E) и сдвига (G) с увеличением прочности [12]. Так, например, в сверхчистой меди при измерении скоростей распространения поперечных и продольных ультразвуковых волн ультразвуковым методом при среднем размере зерен 0.6 мкм было обнаружено скачкообразное уменьшение модулей упругости на 12-13% (рис.3).

Деформационное упрочнение

На рис.4 приведены инженерные кривые “напряжение-деформация” при растяжении образцов титана в КЗ и наноструктурном состояниях.

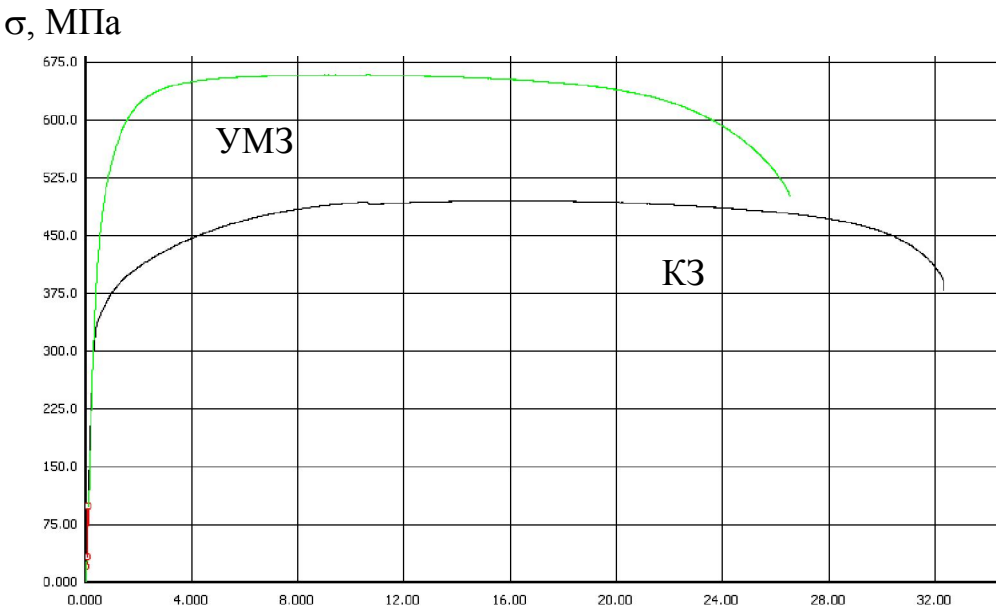


Рис. 4. Инженерные кривые “напряжение-деформация” при растяжении чистого титана Grade 2 в КЗ и УМЗ состояниях.

Кроме основных характеристик прочности и пластичности эти кривые заметно отличаются коэффициентом деформационного упрочнения и протяженностью стадии деформационного упрочнения. Пониженный коэффициент и укороченная стадия деформационного упрочнения в НСМ большинство исследователей связывают с изменением механизма пластической деформации – уменьшением вклада внутризеренного скольжения и повышением роли зернограничного проскальзывания и ротационных мод. Из формы кривых видно, что стадии деформационного упрочнения и равномерного удлинения в УМЗ состоянии заметно уменьшается по сравнению с КЗ состоянием.

Измельчение структуры более чем на два порядка в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ также вызывает существенное изменение вида кривых "напряжение-деформация", приводя к снижению коэффициента деформационного упрочнения, повышению дислокационного и фазового пределов текучести, предела прочности.

Ударная вязкость

Исследования температурной зависимости ударной вязкости титана показали, что при комнатной и повышенной температурах значения ударной вязкости в наноструктурном состоянии выше, чем в КЗ состоянии. При повышении температуры от комнатной до 100°С ударная вязкость для обоих состояний титана увеличивается. С понижением от комнатной температуры до температуры жидкого азота ударная вязкость в КЗ титане уменьшается, а в наноструктурном титане аномально увеличивается. Отметим, что для обоих состояний отсутствует вязко-хрупкий переход, характерный, например, для низкоуглеродистых сталей.

Одной из причин повышенной ударной вязкости наноструктурного титана является высокая объемная доля границ зерен, которые являются барьерами для распространения трещин. Аномальное поведение температурной зависимости ударной вязкости наноструктурного титана связано с аномальным повышением пластичности при растяжении, наблюдавшемся авторами работы [6] 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 было установлено, что предел усталости зависит от комбинации прочности и пластичности материалов. Вот почему, обычные высокопрочные, но хрупкие материалы часто имеют более низкие показатели усталостной прочности, чем такие же с меньшей прочностью, но с более высокой пластичностью до разрушения.

Особенностью УМЗ и НСМ является тот факт, 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 состояниях по сравнению с КЗ [7] (табл.1). Недавно было установлено, что и в УМЗ сплаве $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ с памятью формы, многоцикловая прочность также повышается, хотя наличие мартенситного превращения в процессе циклирования снижает эффективность измельчения структуры (табл.1) по сравнению с чистым титаном.

Несмотря на значительное преимущество НС и УМЗ материалов в сопротивлении многоцикловому усталостному разрушению из обзора [13] следует, что в малоцикловой области преимущество УМЗ и НС материалов перед КЗ аналогами уменьшается или даже исчезает. Особую роль при этом играют структурные факторы и условия нагружения – амплитуда напряжения или деформации, температура и.т.д.

Исследование влияния растяжения-сжатия меди и титана [14] показало, что измельчение структуры повышает эффект Баушингера (**B**) по сравнению с КЗ аналогами. Абсолютное значение параметра **B** может составлять десятки процентов, однако знак эффекта различен. В результате смены направления деформации медь разупрочняется, а титан упрочняется. Различный знак и величина эффекта Баушингера в ультрамелкозернистых меди и титане связаны с различным типом кристаллической решетки, характером деформационного упрочнения при нагружении и наличием внутренних напряжений.

Сверхпластичность

Известно, что крупнозернистые материалы с размером зерен более 10 мкм не проявляют признаков сверхпластичности. В соответствие с теорией сверхпластичности уменьшение размера зерен должно приводить к резкому повышению сверхпластических свойств, что и наблюдается в большинстве УМЗ и нанокристаллических металлических сплавах при растяжении в определенном температурно-скоростном интервале. Например, в титановых [15] и магниевых [16] сплавах после измельчения структуры удлинение до разрушения может составлять сотни и тысячи процентов, соответственно. Было установлено также, что нанокристаллические сплавы проявляют низкотемпературную и высокоскоростную сверхпластичность, хотя при этом испытывают значительное деформационное упрочнение [2].

Характер разрушения

Сравнение поверхности изломов КЗ и УМЗ сплавов различного химического состава показало, что независимо от вида нагружения (растяжение, удар и циклика) образцам присущ ямочный характер рельефа, что свидетельствует о вязком разрушении и его сохранении при переходе к более дисперсным структурным состояниям. Однако более мелкой структуре соответствует и меньший размер ямок разрушения: менее 1 мкм для наноструктурного титана и более 10 мкм для КЗ. Для наноструктурного титана размер ямок

разрушения, образованных при –196 °С, много меньше, а их плотность много больше, чем при 20 °С. 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.

Выводы

Показано, что ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы, в частности титановые сплавы, имеют значительные отличия в механических свойствах и деформационном поведении и, как следствие, преимущества в характере и сопротивлении разрушению при разных видах нагружения по сравнению с крупнозернистыми аналогами. Для наноструктурных и ультрамелкозернистых материалов характерны снижение упругих модулей и коэффициента деформационного упрочнения, сокращение стадии равномерной деформации, высокие статическая и циклическая прочность, соответственно при растяжении и знакопеременных нагрузках, эфф5ект Баушингера, микротвердость, проявление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности, аномально высокая вязкость разрушения в области отрицательных температур при ударном нагружении. Все виды нагружения сопровождаются вязким (ямочным) характером разрушения.

Благодарности

Автор признателен коллегам и соавторам, при участии которых были опубликованы, перечисленные ниже статьи. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты №№08-08-000497-а и 08-08-90403-Укр_а.

Литература

1. H. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // *Acta Mater*, 2000, v. 48, p.1-29
2. Валиев Р.З., Александров И.В.// Объемные наноструктурные металлические материалы // М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 398с.
3. Столяров В.В., Прокофьев Е.А., Сергеева А.В., и др., Наноструктурное состояние в нитиноле, подвергнутом интенсивной пластической деформации. Труды 38-го семинара “Актуальные проблемы прочности”, Санкт-Петербург, 2001, с.108-113.
4. Stolyarov V.V., Zhu Y.T., Alexandrov I.V., и др., Grain refinement and properties of pure Ti, processed by warm ECAP and cold rolling, Mater. Sci&Eng., A343, 1-2 (2003) 43-50.
5. Столяров В. В., Прокофьев Е. А., Прокошкин С. Д. и др., Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в TiNi сплаве, полученном РКУП, ФММ, 100, 6 (2005) 91-102.
6. Bengus V., Smirnov S., Tabachnikova E., и др., Nanostructured and polycrystalline Ti anomalies of low temperature plasticity, Proceedings of NATO ASI on Nanostructured Materials by HP Severe plastic Deformation, 212 (2005) 55-60.
7. Stolyarov V.V., Alexandrov I.V., Kolobov Yu.R., et al., Enhanced fatigue and tensile mechanical properties of titanium processed by severe plastic deformation. Proc. of 7th Int. Fatigue Congress, Beijing, China (1999) v.3, 1435-1440.
8. Hall E.O. Deformation and ageing of mild steel. Proc. Phys. Soc. London, ser. B, 1951, v. 64,1, p. 747-753.
9. Sergueeva A.V., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Mukherjee A.K., Advanced properties of pure titanium with ultrafine grained structure, Scripta Materialia 45 (2001) 747-752.

10. A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K. T. Aust, Deviations from hall-petch behaviour in as-prepared nanocrystalline Nil, Scripta Metall et Materialia, V.27, 9, 1992, 1185-1188.
11. Chokshi A.H., Rosen A., Karch J., Gleiter H., On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials, Scripta Metall, V.23, 10, 1989, 1679-1683.
12. Ahmadeev N.H., Kobelev N.P., Mulukov R.R. et al. // Act. Metall. Mater., 1993, 41, 104.
13. Kumar K.S., Swaygenhoven H.V., Suresh, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, Acta Mater., 51 (2003) 5743-5744
14. Столяров В.В., Эффект Баушингера в ультрамелкозернистых металлах, Заводская лаборатория, 9, 2006, 45-49.
15. Sergueeva A.V., Stolyarov V.V., Valiev R.Z. et al, Enhanced superplasticity in a Ti-64 alloy processed by severe plastic deformation, Scripta Mater. 43 (2000) 819-824.
16. Figueiredo R.B., Langdon T.G., Record Superplastic Ductility in a Magnesium Alloy Processed by ECAP, Advanced Engineering Materials, 10, No.1–2, 2008, 37-40.

Поступила: 12.01.10.