

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ СПЛАВОВ*

В. В. Столяров

В статье на примере меди и титана, а также титановых сплавов рассмотрены особенности деформационного поведения и механических свойств в ультрамелкозернистом и наноструктурном состояниях. Представлены результаты автора и опубликованные данные других ученых в области исследований зависимостей эффекта Баушингера, статической и усталостной прочности, сверхпластичности, модулей упругости, микротвердости, деформационного упрочнения, ударной вязкости и разрушения от размера зерен.

Ключевые слова: пластическая деформация, деформируемость, прочность, наноструктура

Введение

В настоящее время большой интерес специалистов вызывают объемные ультрамелкозернистые (УМЗ) и наноструктурные (НС) материалы в связи с их необычными механическими свойствами и возможностью новых конструкционных и функциональных применений [1, 2]. Анализ механического поведения объемных НС и УМЗ материалов, 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 НС материалов, проявляющихся в зависимости от размера зерен, относятся повышенная прочность и пластичность, степень деформационного упрочнения, различие в сопротивлении и характере разрушения ударным и циклическим нагрузкам в области мало- и многоциклового усталости, структурная стабильность и ряд других. В литературе большинство указанных свойств рассматриваются раздельно друг от друга и со-

ответствуют разным по природе материалам и структурным состояниям, что затрудняет выполнить анализ общих или отличительных закономерностей наноструктурных материалов.

Целью данной статьи является попытка систематизировать данные, полученные в ходе ранее выполненных авторских исследований и экспериментов других авторов, и выявить особенности механических свойств титановых сплавов, полученных интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК) [3] или равноканальным угловым прессованием (РКУП) [4–7]. Результаты исследований модуля упругости и, частично, сверхпластичности взяты из литературы. Для сравнения в ряде случаев приводятся данные для меди и алюминиевого сплава.

Материалы исследования

Для исследований автором использованы заготовки в виде массивных прутков, пластин или проволоки из таких материалов, как медь, технически чистого титана ВТ1-0 или его зарубежного аналога Grade2, титановых сплавов, которые имели крупнозернистую (КЗ) структуру с разме-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №08-08-000497-а и 08-08-92202-ГФЕН_а) и проекта Министерства образования и науки РФ П340.

ром зерен от 10 до 80 мкм. Заготовки были подвергнуты испытаниям специальными деформационными методами, детально описанными в [2].

В ряде случаев с целью дополнительного измельчения или перевода структуры в равновесное состояние использовались последеформационные термомеханические обработки, например, холодная или теплая прокатка, отжиг первого рода для снятия внутренних микронапряжений без фазовых превращений или рекристаллизации. Характерные размеры структурных элементов (зерен, субзерен) после ИПДК и РКУП составили 20–100 нм и 200–500 нм, соответственно.

Как примеры, типичные виды микроструктур технически чистого титана Grade 2 и сплава с памятью формы $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ представлены на рис. 1. Они показывают, что в результате интенсивной пластической деформации в сплавах может происходить не только измельчение микроструктуры (см. рис. 1, б), но и изменение фазового состава, вызванное, например частичной аморфизацией (см. рис. 1, а), что необходимо учитывать при анализе деформационного поведения и прогнозировании разрушения.

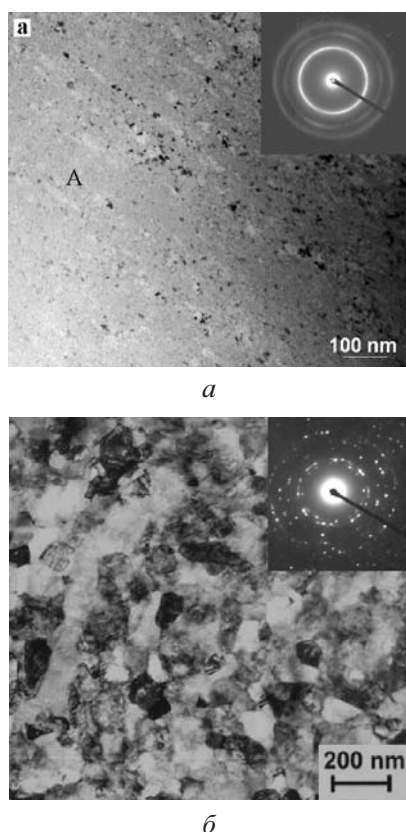


Рис. 1. Микроструктуры сплавов $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ после ИПДК (а) и Grade 2 после РКУП (б)

Влияние размера зерен (соотношение Холла – Петча)

Основанное на дислокационных представлениях и установленное для поликристаллических материалов известное соотношение Холла – Петча $\sigma(H) \sim d^{-1/2}$ [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.

Однако для материалов в наноразмерной области 1–100 нм опубликованные данные оказались неоднозначными. Например, для титана автором и др. [9] показано, что соотношение Холла – Петча хорошо выполняется вплоть до размера зерен $d = 8$ нм (рис. 2). В то же время в других исследованиях отмечается более слабая зависимость от размера зерен, например в никеле [10], либо ее отсутствие или даже разупрочнение [11] в нанометровой области. Отметим, что в соответствии с соотношением Холла – Петча прочностные характеристики материала должны увеличиваться в десятки раз при уменьшении среднего размера зерен до нанометрического.

Однако, несмотря на действительно наблюдаемое существенное повышение пределов прочности и текучести, а также микротвердости (см. рис. 2 и табл.), оно много меньше, чем это следует из закона Холла – Петча.

Анализ данных [10] и реальных наноструктур позволяют заключить, что наблюдаемое отклонение от закона Холла – Петча связано практически с отсутствием дислокационных ис-

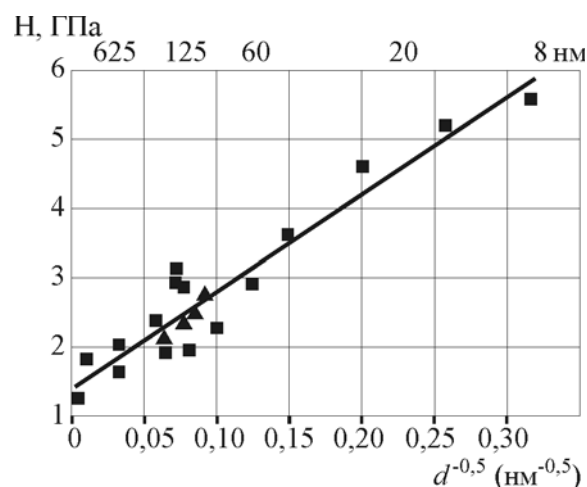


Рис. 2. Зависимость микротвердости от размера зерен в чистом титане [9]:

■ – литературные данные;
▲ – экспериментальные данные автора

точников в теле зерен наноструктурных материалов, а также с преимущественным действием зернограницного механизма деформации. Таким образом, данная особенность механического поведения наноструктурных материалов свидетельствует о смене деформационного механизма от внутризеренного дислокационного скольжения к зернограницному проскальзыванию с определяющей ролью межзеренных границ.

Модули упругости

Вопреки традиционному для крупнозернистых материалов представлению о прямой связи

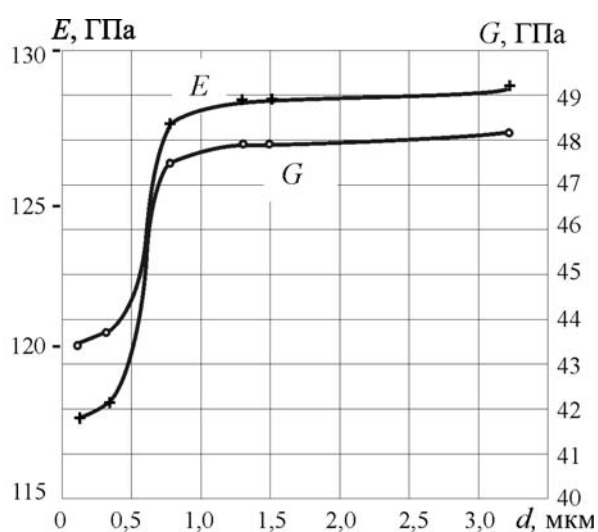


Рис. 3. Зависимость модулей упругости от размера зерен в чистой меди [12]

прочности и модулей упругости, приближение к наноразмерной области зерен вызывает в НС материалах скачкообразное уменьшение модулей Юнга (E) и сдвига (G) при одновременном увеличении прочности [12]. Так, например, в сверхчистой меди при измерении скоростей распространения поперечных и продольных ультразвуковых волн при среднем размере зерен 0,6 мкм было обнаружено скачкообразное уменьшение модулей упругости на 12–13% (рис. 3).

Деформационное упрочнение

На рисунке 4 приведены полученные автором диаграммы условных напряжений при растяжении образцов титана в КЗ и УМЗ состояниях.

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

Таблица

Микротвердость (H), пределы текучести ($\sigma_{0,2}$), прочности (σ_b) и усталости (σ_{-1}) сплавов в КЗ, УМЗ и НС состояниях

Сплав	Состояние	Размер зерен, мкм	H , ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	σ_{-1} , МПа
Титан ВТ1-0	КЗ	15	1,8	380	460	252
	УМЗ	0,3	2,8	640	710	403
	НС	0,1	3,2	790	950	-
Ti 64	КЗ	5-10	2,8	900	970	600
	УМЗ	0,5	4,24	1100	1160	-
	НС	0,08	5,5	1750	1750	-
TiNi	КЗ	50	2,0	600	940	405
	УМЗ	0,3	2,8	1360	1400	585
	НС	<100	6,0	>2000	>2000	-
Al-Fe	КЗ	5	0,4	70	102	-
	УМЗ	0,3	0,6	256	272	-
	НС	0,1	3,0	-	-	-

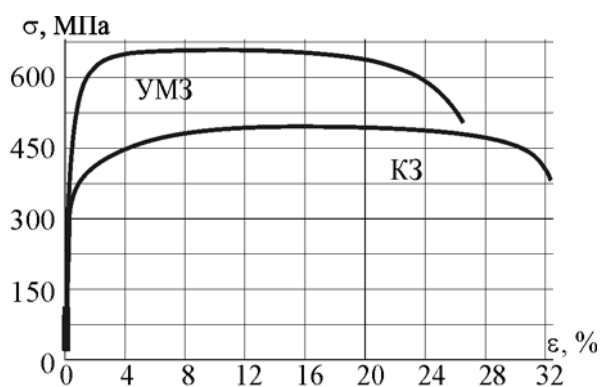


Рис. 4. Диаграммы условных напряжений при растяжении чистого титана Grade 2 в K3 и УМЗ состояниях

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

Ударная вязкость

Исследования температурной зависимости ударной вязкости титана, выполненные автором, показали, что при комнатной и повышенной температурах значения ударной вязкости в наноструктурном состоянии выше, чем в K3 состоянии (рис. 5). 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 K3 титане уменьшается, а в наноструктурном титане аномально увеличивается. Отметим, что для обоих состояний отсутствует вязкохрупкий 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.

Эффект Баушингера и усталостная прочность

Неупругие явления в механическом поведении НС материалов, проявляющиеся в эффекте Баушингера и усталости, также имеют свои особенности.

Исследование напряжений течения в одном цикле «растяжение – сжатие» в меди и титане [13] показало, что измельчение их структуры повышает параметр Баушингера. Абсолютное значение параметра Баушингера B в данном случае может составлять десятки процентов, однако знак эффекта различен. В результате смены направления деформации медь разупрочняется, а титан упрочняется, что и определяет различие в усталостном поведении нано-

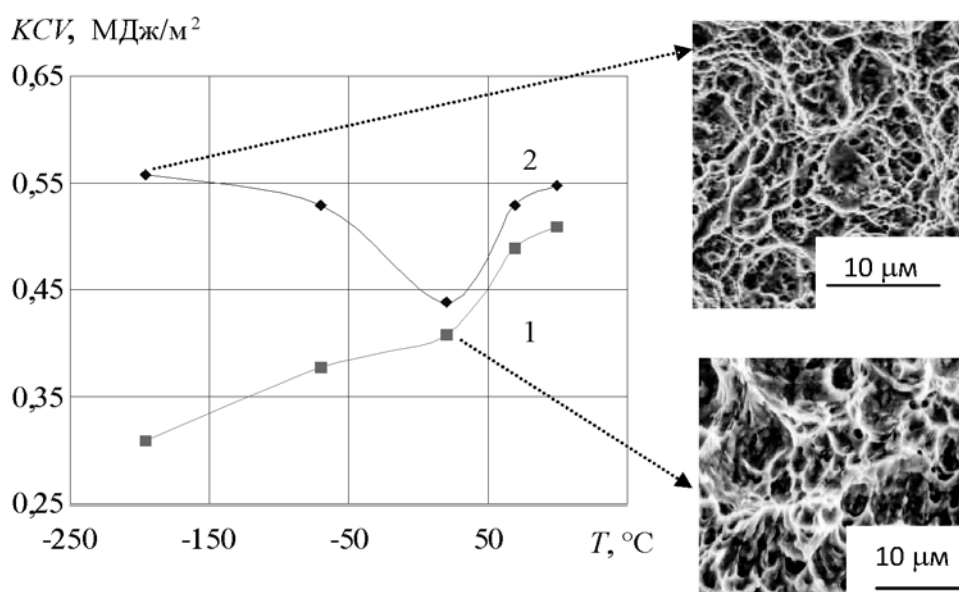


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости KCV от температуры (а) и поверхности излома (б) титана BTI-0: 1 – K3 состояние; 2 – НС состояние

структурных металлов и сплавов на их основе. Разные знак и величина параметра **B** для УМЗ меди и титана объясняются различным типом кристаллической решетки, характером деформационного упрочнения и наличием внутренних напряжений.

Известно, что повышение сопротивления разрушению любых материалов при циклическом нагружении часто связывают с прочностью материала. В результате более детальных исследований было установлено, что предел усталости зависит как от прочности, так и пластичности материала. Вот почему обычные высокопрочные, но хрупкие материалы часто имеют более низкую усталостную прочность, чем материалы с такой же прочностью, но с более высокой пластичностью до разрушения.

Особенностью титановых УМЗ и НС материалов является то, что при высокой прочности они обладают заметным запасом пластичности и высоким значением параметра Баушингера **B**. Это позволяет существенно, более чем в 2 раза, повысить многоцикловую усталостную прочность чистого титана в УМЗ состоянии по сравнению с КЗ [7] (табл. 1). В последних работах, опубликованных автором с коллегами, было установлено [14], что и в УМЗ сплаве $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ с памятью формы, многоцикловая прочность также повышается, хотя наличие мартенситного превращения в процессе циклической деформации снижает эффективность измельчения структуры (см. табл. 1) по сравнению с чистым титаном.

Несмотря на значительное преимущество НС и УМЗ материалов в сопротивлении многоцикловому усталостному разрушению перед КЗ аналогами из обзора [15] следует, что в малоцикловой области это преимущество уменьшается или даже исчезает. Особую роль при этом играют структурные факторы и условия нагружения – амплитуда напряжения или деформации, температура и т.д.

Сверхпластичность

Известно, что крупнозернистые материалы с размером зерен более 10 мкм не проявляют признаков сверхпластичности. В соответствии с теорией сверхпластичности уменьшение размера зерен должно приводить к резкому повышению сверхпластических свойств, что и наблюдается в большинстве УМЗ и нано-

кристаллических металлических сплавах при растяжении в определенном температурно-скоростном интервале. Например, в титановых [16] и магниевых [17] сплавах после измельчения структуры удлинение до разрушения может составлять сотни и тысячи процентов, соответственно. Также было установлено, 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 многоцикловое растяжение-сжатие) образцам присущ ямочный характер рельефа, что свидетельствует о вязком разрушении и его сохранении при переходе к дисперсным структурным состояниям (рис. 5). Однако более мелкой структуре соответствует и меньший размер ямок разрушения: менее 1 мкм для наноструктурного титана и более 10 мкм для КЗ аналога. Для наноструктурного титана размер ямок разрушения, образованных при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, много меньше, а их плотность намного больше, чем при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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.

Заключение

Результаты исследований показали, что ультрамелкозернистые и наноструктурные титановые сплавы, также как и наноматериалы других систем 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. Особенностью наноструктурных титановых сплавов являются значительный эффект Баушингера и связанная с ним высокая циклическая прочность, а также аномально повышенная ударная вязкость разрушения в области отрицательных температур.

Автор признателен коллегам и соавторам, при участии которых были опубликованы перечисленные ниже статьи.

Список литературы

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. – 398 с.
3. Наноструктурное состояние в нитиноле, подвергнутом интенсивной пластической деформации / В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, А.В. Сергеева и др. // Тр. 38-го семинара «Актуальные проблемы прочности», Санкт-Петербург, 2001. С. 108–113.
4. Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling / V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov et al. // *Mater. Sci&Eng.* 2003. A343. No 1–2. P. 43–50.
5. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в TiNi сплав, полученном РКУП / В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, С.Д. Прокошкин и др. // *ФММ.* 2005. Т. 100. № 6. С. 91–102.
6. Nanostructured and polycrystalline Ti anomalies of low temperature plasticity / V. Bengus, S. Smirnov, E. Tabachnikova et al. // *Proceedings of NATO ASI on Nanostructured Materials by HP Severe Plastic Deformation.* 2005. V. 212. P. 55–60.
7. Enhanced fatigue and tensile mechanical properties of titanium processed by severe plastic deformation / 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.
8. Hall E.O. Deformation and ageing of mild steel // *Proc. Phys. Soc. London, ser. B,* 1951. V. 64. No 1. P. 747–753.
9. Advanced properties of pure titanium with ultrafine grained structure / A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee // *Scripta Materialia.* 2001. V. 45. P. 747–752.
10. Deviations from Hall – Petch behavior in as-prepared nanocrystalline Ni / A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust // *Scripta Metal et Materialia.* 1992. V. 27. No 9. P. 1185–1188.
11. On the validity of the Hall – Petch relationship in nanocrystalline materials / A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter // *Scripta Metall.* 1989. V. 23. No 10. P. 1679–1683.
12. The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the sub-microcrystalline structure / N.H. Akhmadeev, N.P. Kobelev, R.R. Mulukov et al. // *Act. Metall. Mater.* 1993. No 41. P. 1041–1046.
13. Столяров В.В. Эффект Баушингера в ультрамелкозернистых металлах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2006. № 9. P. 45–49.
14. Столяров В.В. Особенности механических свойств наноструктурных сплавов // *Сб. тез. конф., посвященной 70-летию ИМАШ РАН «Проблемы машиноведения», Москва, 2008.* С. 507.
15. Kumar K.S., Swaygenhoven H.V., Suresh S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys // *Acta Mater.* 2003. No 51. P. 5743–5744.
16. Enhanced superplasticity in a Ti-64 alloy processed by severe plastic deformation / A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev et al. // *Scripta Mater.* 2000. No 43. P. 819–824.
17. Figueiredo R.B., Langdon T.G. Record superplastic ductility in a magnesium alloy processed by ECAP // *Advanced Engineering Materials.* 2008. V. 10. No 1–2. P. 37–40.

Материал поступил в редакцию 25.06.2010

СТОЛЯРОВ
Владимир
Владимирович

E-mail: vlstol@mail.ru
Тел. +7 (495) 623-42-37

Доктор технических наук, профессор. Главный научный сотрудник Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, профессор кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов МГИУ. Область научных интересов – физическое материаловедение, наноструктурные материалы. Автор более 250 научных работ.