

УДК 669.3:669-175.2:539.4.015.

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Н. А. КРАСИЛЬНИКОВ

Институт физики перспективных материалов УГАТУ
Тел: (3472) 23 52 44 E-mail: tantal@ippm.rb.ru

Исследованы процессы формирования субмикрозернистых и нанокристаллических типов структур в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации сдвига под высоким давлением. Выявлены механизмы измельчения некоторых металлов и сплавов, которые зависят от исходного состояния материала и условий деформационно-термической обработки. Термостабильность материала и свойств исследованных металлов определяется особенностями их структуры и схемой интенсивной деформации

Интенсивная пластическая деформация; ультрамелкозернистые структуры; неравновесное состояние материала; термостабильность

ВВЕДЕНИЕ

Ультрамелкозернистые материалы привлекают к себе внимание исследователей как материалы с уникальными свойствами. Известно, что измельчение структуры металлов и сплавов приводит к существенному улучшению их механических и физических свойств [1, 2]. В таких материалах обнаружены перспективные инженерные свойства, как, например, высокая прочность, низкотемпературная и высокоскоростная сверхпластичность и др., что делает их привлекательными для практического использования.

Многочисленные исследования последних лет показали, что интенсивная пластическая деформация (ИПД) успешно применяется для измельчения структуры материалов [2]. В настоящее время в основном используются такие виды интенсивной деформации, как сдвиг под давлением и равноканально-угловое прессование [3, 4]. Показано, что методами ИПД могут быть получены массивные наноструктурные заготовки из различных металлов и сплавов, включая промышленные и порошковые материалы.

Свойства ультрамелкозернистых материалов обусловлены их необычной структурой, которая, кроме мелкого зерна, характеризуется крайне неравновесным состоянием материала. Особенности сильнодеформированной структуры, степень ее измельчения зависят от вида и условий деформации, а также от исходного материала. Отличием ИПД от других методов деформационной обработки материалов является формирование структур высокоугловыми разориентировками, что в сочетании с ультрамелким размером зерен определяет необычные свойства таких материалов [5]. Поэтому проблема исследования процессов формирования ультрамелкозернистых типов структур стоит достаточно остро и изучена еще недостаточно. Для понимания причин уникальных

свойств наноструктурных материалов необходимо исследование особенностей структуры и механизмов формирования ультрамелкозернистой структуры в процессе ИПД.

В настоящей работе приведены результаты исследования структуры и некоторых характеристик промышленного магниевого сплава МА8 и медного порошка, подвергнутых интенсивной деформации сдвига под высоким давлением, с целью изучения процессов формирования ультрамелкозернистых типов структур в материалах.

1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала для эксперимента были взяты промышленный магниевый сплав МА8 (Mg-1,5%Mn-0,3%Ce) и чистая медь марки М-1 в виде порошка после шарового размола.

Структура магниевого сплава состоит из матрицы на основе α -Mg, в котором хаотически распределены частицы β -Mn и Mg₂Ce размером около 50 нм. В структуре исходного медного порошка обнаружено небольшое (менее 2% вес.) количество железа, что является следствием обработки порошка в шаровой мельнице [6].

Деформацию сдвига под высоким гидростатическим давлением осуществляли на установке типа наковален Бриджмена, позволяющей деформировать образцы при температурах до 550°C [3]. Сплав МА8 подвергали интенсивной деформации кручения при комнатной температуре под давлением 6 ГПа. Степень деформации материала соответствовала углу поворота наковален 10 π (5 оборотов). Образцы после ИПД имели форму дисков диаметром 10 мм и толщиной 0,3 мм.

Процесс получения наноструктурных медных образцов с высокой плотностью состоял из стадии предварительного вакуумного компактирования при 500°C и последующей интенсивной деформации кручения полученных предкомпактов при

температуре 150°C (табл. 1). Условия технологического процесса выбирали из соображений получения максимальной плотности материала с нанокристаллической структурой, отсутствия трещин в образце и однородности структуры, которая контролировалась по однородности микротвердости вдоль диаметра и по толщине образца. В результате получали образцы диаметром 20 мм и толщиной 1 мм.

Таблица 1
Условия получения образцов наноструктурной меди

Условия процесса и свойства материала	Этапы процесса	
	предварительное компактирование	ИПД консолидация
Температура, T , °C	500	150
Давление P , ГПа	1,2	1,4
Среда	Вакуум, 10^{-2} Па	Воздух
Плотность, ρ/ρ_0 , %*	91	98
Микротвердость, ГПа	2,8	2,6

* ρ_0 — плотность чистой крупнокристаллической меди

Аттестацию структуры материала проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-100. Размер фрагментов и зерен, определяли методом секущих по темнопольным изображениям структуры с погрешностью $\pm 5\%$. Микроэлектроннограммы снимали с области фольги площадью $0,5 \text{ мкм}^2$. Для рентгеноструктурных исследований применяли дифрактометр ДРОН-4М. Для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины остаточных микроискажений кристаллической решетки в исследуемых образцах использовали метод гармонического анализа [7].

Микротвердость определяли по методу Викерса на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н, погрешность измерений составила $\pm 5\%$. Отжиг образцов проводили в печи типа СНОЛ, температуру выдерживали с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. Измерения микротвердости после отжига проводили после предварительного снятия окисного слоя.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Магниево-алюминиевый сплав МА8

После деформации кручением структура сплава стала фрагментированной со средним размером фрагментов $0,15 \text{ мкм}$ (рис. 1). При этом размер зерен включений не претерпевает изменений. Микрофрагменты практически свободны от дислокаций и выглядят как светлые области. Границы между микрофрагментами выглядят на изображении как темные прослойки, в которых отдельные дислокации не разрешаются и плотность

дислокаций в этих областях весьма велика. Однако в этом состоянии встречаются зерна, типично рекристаллизационного вида (показано стрелкой на рис. 1, а). Это указывает на то, что в сильнодеформированном магниевом сплаве на локальных участках происходит процесс рекристаллизации при комнатной температуре. Вместе с тем доля таких зерен на площади фольги невелика и не превышает 5%. Электронограмма от сильнодеформированного сплава представляет собой большое количество рефлексов, расположенных на окружностях, что свидетельствует о присутствии большеугловых разориентировок в структуре. Доказательством наличия высоких внутренних напряжений является азимутальное размытие рефлексов электронограммы. Такой тип структуры является неравновесным [3]. Отметим, что в образце сформировалась специфическая аксиальная текстура, что является особенностью данной схемы деформации сплава.

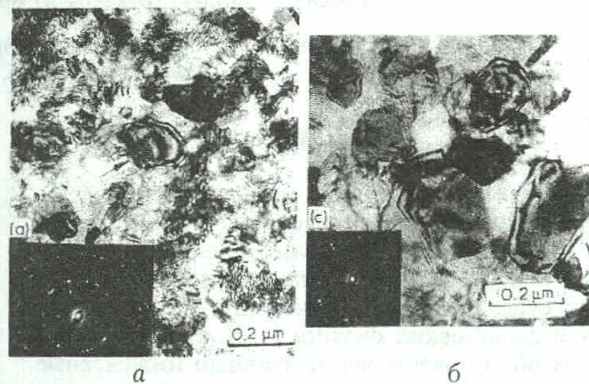


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение структуры сплава МА8: а — после ИПД при 20°C ; б — после дополнительного отжига при 160°C

Эксперимент по отжигу деформированного материала «in situ» в колонне микроскопа выявил процесс формирования зеренной структуры сплава (рис. 2).

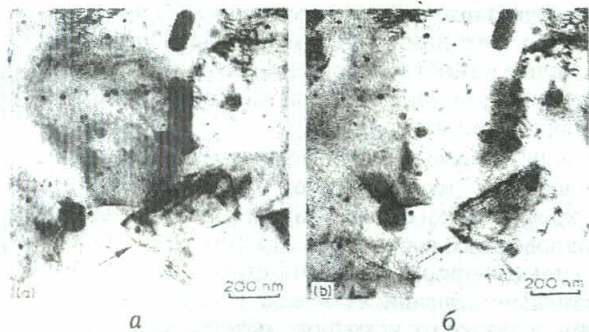


Рис. 2. Изменение структуры деформированного сплава во время нагрева «in situ» при 160°C в течение 10 (а) и 60 (б) минут

После отжига при 160°C в течение 10 мин на рис. 2, а виден фрагмент, границы которого имеют размытый полосчатый контраст. После 60 мин отжига граница стала иметь четкий полосчатый

контраст, характерный для равновесных границ зерен, причем это произошло без изменения размера зерна (рис. 2, б). Таким образом, низкотемпературный отжиг при 160°C приводит к формированию зеренной структуры в деформированном сплаве путем трансформации границ фрагментов в границы зерен без существенного роста самих зерен. Пример субмикрозернистой (СМЗ) структуры после отжига при 160°C со средним размером зерен 0,2 мкм представлен на рис. 1, б. Азимутальное размытие рефлексов на электронограмме отожженного состояния материала стало меньше по сравнению с деформированным состоянием вследствие уменьшения внутренних напряжений и перехода материала в более равновесное состояние.

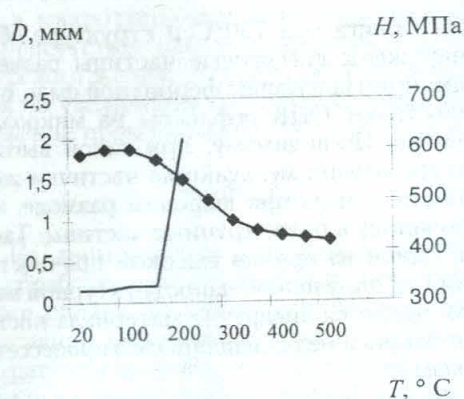


Рис. 3. Зависимость размера зерен (D) и микротвердости (H) от температуры отжига сплава МА8, подвергнутого ИПД при 20°C

Структурные изменения и эволюция прочностных свойств (рис. 3) показывают, что субмикрозернистый тип структуры сохраняется лишь до температур 150÷170°C и при температурах выше этого диапазона для сильнодеформированного сплава происходят резкие структурные изменения, сопровождающиеся быстрым ростом зерен и уменьшением значения микротвердости. Такая эволюция структуры материала обусловлена как структурой сплава, так и особенностями схемы деформации.

2.2. Медь, полученная из нанопорошка

Данные рентгеноструктурного анализа показывают (табл. 2), что при шаровом размоле в порошке формируется нанокристаллическая структура со средним размером областей когерентного рассеяния (ОКР) $D = 28$ нм и довольно большими внутренними напряжениями в самих порошинках. Предварительное вакуумное компактирование порошка осадкой при температуре 500°C увеличивает размер ОКР до 65 нм (табл. 2). При компактировании при температурах меньше 500°C наблюдается такой же размер ОКР, но существенно худшая консолидация предкомпакта. Интенсивная деформация предкомпакта кручением при температуре 150°C приводит к росту ОКР до 75 нм и сопровождается повышением плотности образцов с 91% до 98% (табл. 1).

Таблица 2

Данные рентгеновских исследований нанокристаллической меди

Характеристики структуры	Образец					
	исходный порошок	предкомпакт (ПК)	ПК + ИПД _{20С} *	ПК + ИПД _{150С}	ПК + ИПД _{350С}	ПК + ИПД _{150С} + отжиг _{700С}
Размер ОКР, D , нм	28	65	57	75	135	125
Микроискажения, %	0,115	0,165	0,155	0,125	0,058	0,062

*ИПД_{20С} — интенсивная пластическая деформация при 20°C.

На рис. 4, а представлено электронномикроскопическое изображение структуры медного образца, полученного ИПД кручением предкомпакта при 150°C. Видно, что структура образцов высокодисперсная с размерами зерен около 75 нм. Микроэлектронограмма от этого состояния материала содержит большое количество рефлексов, которые практически сливаются в окружности, что может свидетельствовать о наличии высокоугловых разориентировок соседних зерен. Рефлексы на электронограмме имеют азимутальное размытие, что указывает на присутствие в структуре высоких внутренних напряжений. Электронномикроскопические исследования меди хорошо согласуются с рентгеноструктурными данными (рис. 4, табл. 2).

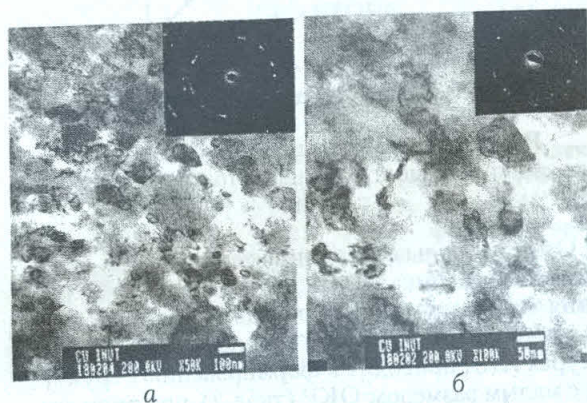


Рис. 4. Электронномикроскопическое изображение структуры медного образца после ИПД при 150°C и после дополнительного отжига при 400°C

После отжига нанокристаллической меди при 400°C средний размер зерен стал около 80 нм (рис. 4, б), что свидетельствует о высокой термостабильности наноструктурного состояния материала. Рефлексы на микроэлектронограмме отожженного образца становятся равноосные, что

свидетельствует об уменьшении внутренних напряжений и более равновесном состоянии материала.

Микротвердость полученных наноструктурных образцов меди составила 2,6 ГПа и не зависела от расстояния до центра образца. При высоких степенях интенсивной деформации однородное упрочнение материала по объему наблюдали на многих металлах и сплавах [8]. Однородность микроструктуры указывает на однородность деформации материала при данной степени интенсивной деформации. Отметим, что микротвердость чистой крупнокристаллической меди составляет 480 МПа. На зависимости микротвердости наноструктурных образцов меди от температуры отжига (рис. 5) наблюдается некоторое падение микротвердости при температуре 200°C. Такое поведение характерно для меди с ультрамелкозернистой структурой, полученной другими деформационными методами [9]. Как показали электронномикроскопические исследования, такой отжиг не приводит к росту зерен, а уменьшение микротвердости является свидетельством уменьшения внутренних напряжений в структуре. Этот процесс переводит материал в более равновесное состояние, однако микротвердость материала падает незначительно до значения 2,5 ГПа. Наноструктурная медь обладает высокой термостабильностью микротвердости, значение которой после отжига при температуре 750°C составляет величину 1,6 ГПа, что превышает микротвердость крупнокристаллической меди более чем в 3 раза.

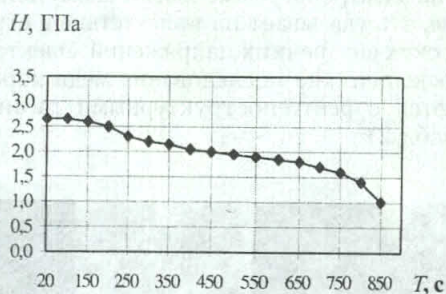


Рис. 5. Температурная зависимость микротвердости наноструктурной меди

Отметим сильное влияние температуры ИПД медного предкомпакта на величину ОКР и значения микроискажений кристаллической решетки в образце. Деформации при невысоких температурах ИПД приводят к формированию структуры с малым размером ОКР (табл. 2), при этом микротвердость образцов высокая (рис. 6). Увеличение температуры ИПД до 350°C приводит к росту ОКР до 135 нм, существенному снижению микроискажений кристаллической решетки и уменьшению микротвердости образца. Отжиг при температуре 750°C образца, полученного ИПД при 150°C, приводит к примерно такому же увеличению размеров ОКР, что и деформация при 350°C (табл. 2). По-видимому, повышение температуры деформации в условиях высокого давления стимулирует динамические процессы в структуре по

рекристаллизационному типу, которые и приводят к росту зерен и падению микротвердости.

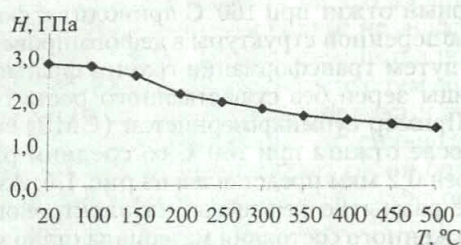


Рис. 6. Зависимость микротвердости медного образца от температуры интенсивной деформации

После отжига при 750°C в структуре образцов обнаружены дисперсные частицы размером 10÷20 нм, принадлежащие ферритной фазе, о чем свидетельствуют ОЦК рефлексы на микроэлектроннограмме. По-видимому, при такой высокой температуре отжига мельчайшие частички железа, попавшие в медь при шаровом размол, консолидировались в более крупные частицы. Таким образом, одной из причин высокой прочности и стабильности полученной наноструктурной меди, вероятно, является внедрение материала инструмента в исходный медный порошок в процессе шарового размола.

Общим для исследованных материалов, подвергнутых интенсивной деформации, является наличие сверхмелкого зерна и высокой степени неравновесности структуры. Различиями магниевого сплава и меди являются механизмы формирования ультрамелкозернистой структуры. Формирование субмикрозернистой структуры в сплаве МА8 идет по пути измельчения крупных зерен на микрофрагменты с последующей трансформацией границ фрагментов в границы субмикрозернистых зерен при низкотемпературном отжиге. Формирование структуры медных образцов определяется нанокристаллической структурой порошков, полученной в результате шарового размола, схемой и условиями интенсивной деформации и идет одновременно с процессом консолидации порошка.

Повышение температуры отжига в магниевом сплаве приводит к увеличению размеров зерен, также и в меди идет процесс роста нанокристаллических зерен, но при более высоких температурах, чем в сплаве. Однако эволюция структуры при нагреве материалов проходит по-разному. В магниевом сплаве при температурах выше 180°C наблюдается быстрый рост размера зерен (рис. 3), что свидетельствует о прохождении интенсивных процессов возврата и рекристаллизации в материале выше этой критической температуры и обуславливается энергией, запасенной материалом при деформации. Интерметаллидные включения при деформации не претерпели изменений, и в структуре сплава не было факторов, сдерживающих рост зерен при высоких температурах, таких как, например, ультрамелкие включения по границам. Поэтому при температуре выше 180°C, когда

сплаву была сообщена энергия, достаточная для активации процесса рекристаллизации, происходит быстрый рост зерен матрицы.

Термостабильность структуры и свойств медного образца обуславливается особенностями структуры порошка. В чистой меди после интенсивной деформации быстрый рост зерен происходит при температуре отжига выше 200°C [10]. Известно [11], что дисперсные включения в матрице приводят к стабилизации структуры и повышению прочностных свойств и термостабильности материала. По-видимому, мельчайшие частички материала инструмента, внедренные в порошок при шаровом размоле, сдерживают рост зерен при повышенных температурах отжига и тем самым обеспечивают высокую термостабильность структуры и микротвердости материала. Кроме того, само присутствие небольшого количества ультрадисперсного железа в структуре меди может сказаться на увеличении внутренних напряжений и повышении прочностных свойств образцов.

ВЫВОДЫ

1. Найденны условия деформационно-термической обработки для измельчения структуры магниевого сплава до субмикроструктуры методом интенсивной деформации сдвига при комнатной температуре и получения наноструктурных образцов меди из порошка после шарового размола при повышенных температурах.

2. Исследованы процессы формирования ультрамелкозернистых типов структур в сплаве МА8 и меди, подвергнутых интенсивной деформации. Установлено, что в магниевом сплаве формирование субмикроструктуры связано с трансформацией неравновесных границ фрагментов в границы зерен, а формирование нанокристаллической структуры медных образцов определяется нанокристаллической структурой порошков, схемой и условиями интенсивной деформации и идет одновременно с процессом консолидации порошка.

3. Термостабильность исследованных материалов определяется особенностями их структуры. В магниевом сплаве роста зерен не происходит до температуры 160°C, при более высокой температуре начинаются активные процессы рекристаллизации. В меди, полученной из порошка после шарового размола, термостабильность структуры и свойств наблюдается при температурах выше

500°C и обуславливается, по-видимому, присутствием дисперсных частиц железа, которые стабилизируют структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. // Nanostructur. Mater. 1992. V. 1. P. 1.
2. Ultrafine grained materials produced by severe plastic deformation. Special issue / Ed. by R. Z. Valiev // Annales de Chimie – Science des Materiaux. 1996. V. 21. P. 369–520.
3. Abdulov R. Z., Valiev R. Z., Krasilnikov N. A. Formation of submicrometer-grained structure in magnesium alloy due to high plastic strains // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 9. P. 1445–1448.
4. Segal V. M.. Materials processing by simple shear // Mat. Sci. Eng. A. 1995. V. 197. P. 157–164.
5. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
6. Rawers J., Govier D., Doan R. // Mater. Sci. Eng. 1996. V. A220. P. 162–167.
7. Alexandrov I. V., Zhang K., Kilmametov A. R. et al. The X-ray characterization of the ultrafine-grained Cu processed by different methods of severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. 1997. V. A234–236. P. 331–334.
8. Valiev R. Z., Krasilnikov N. A., Tsenev N. K. Plastic deformation of alloys with submicron structure // Mater. Sci. & Eng. 1991. V. A137. P. 35–40.
9. Gertzman V. Y., Birringer R., Valiev R. Z. Structure and strength of submicrometer-grained copper // Phys. Stat. Sol. (a). 1995. V. 149. P. 243–251.
10. Амирханов Н. М., Исламгалиев Р. К., Валиев Р. З. Релаксационные процессы и рост зерен при отжиге ультрамелкозернистой меди, полученной интенсивной пластической деформацией // ФММ. 1998. Т. 86, вып. 3. С. 99–105.
11. Polmear I. J. Recent developments in light alloys // Materials Transactions. JIM. 1996. V. 37, No. 1. P. 12–31.

ОБ АВТОРЕ



Красильников Николай Александрович, докторант ИФПМ УГАТУ. Дипл. физик (МГПИ, 1982). Канд. физ.-мат. наук (физика твердого тела) (защ. в ИПСМ, 1991). Исследования в области ультрамелкозернистых материалов, их структуры и свойств.