

## Закономерности низкотемпературной пластичности нанокристаллических титана и меди

© В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Н.Н. Песчанская, А.Е. Романов, Б.И. Смирнов, И.А. Александров\*, Н.А. Еникеев\*, В.У. Казыханов\*, А.А. Назаров\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт физики перспективных материалов, Уфимский государственный авиационный технический университет, 450000 Уфа, Россия

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2006 г.)

Сравниваются кривые сжатия, температурные зависимости предела текучести и спектры скоростей малых неупругих деформаций крупнозернистых и ультрамелкозернистых (после равноканального углового прессования) титана и меди в области температур 4.2–300 К.

Показано, что при понижении температуры для меди преобладает деформационное упрочнение, а для титана — температурное. Зависимости предела текучести титана и меди от температуры имеют особенности, которые коррелируют с поведением спектров скоростей малых неупругих деформаций. Скорость микропластической деформации ультрамелкозернистого титана при одинаковых условиях нагружения ниже, чем крупнозернистого, а пики скорости смещены в сторону более высоких температур. Активационные объемы деформации титана с разным размером зерна составляют  $(10-35)b^3$ , где  $b$  — величина вектора Бюргерса. Зависимости предела текучести от размера зерна при разных температурах удовлетворительно описываются формулой Холла–Петча.

Настоящая работа поддержана проектами РФФИ (№ 06-08-01204-а) и CRDF N REO-10505-SR-02 (Principal Investigator at LANL Dr. I.J. Beyerlein).

PACS: 61.46.Hk, 62.20.-x

В последние годы повышенный интерес проявляется к нано- и субмикрокристаллическим материалам, методам их получения и свойствам. Если иметь в виду объемные нанокристаллические материалы (т.е. исключить пленки, нити, а также материалы с наноразмерными включениями), то по существу единственным способом их получения является интенсивная пластическая деформация [1]. Наиболее удобными видами деформации для этой цели являются кручение и равноканальное угловое прессование (РКУП), при которых форма образца не изменяется и можно достичь в результате высоких степеней деформации. В случае кручения, правда, при очень большом числе оборотов постоянство формы образца не сохраняется. Рабочая часть образца при этом укорачивается вплоть до почти полного ее исчезновения (материал „уходит“ в головки). Другим ограничением величины достигаемой деформации при кручении для некоторых материалов является резкая локализация деформации („шейка“ при кручении) с последующим разрушением (срезом по плоскости, перпендикулярной оси кручения) [2]. При многократном РКУП каждый последующий проход вносит все меньший вклад в величину истинной деформации [3], так что добиваться очень больших деформаций, увеличивая число проходов, становится нецелесообразным. Важным преимуществом РКУП является возможность получения некоторых металлов и сплавов с равноосными зернами размером 80–200 нм, обладающих высокой прочностью и пластичностью.

Испытания при низких температурах позволяют достичь рекордно высоких значений силовых характеристик прочности при сохранении пластичности для многих материалов [4]. Кроме того, сравнивая температурные зависимости прочности или предела текучести для нано- и обычных поликристаллов, можно добиться большей ясности в понимании низкотемпературной деформации, роли типа решетки и рельефа Пайерлса, примесей, границ зерен в этом процессе. Низкотемпературные исследования обычных поликристаллов показали, что для материалов с высокими барьерами Пайерлса (например, для ОЦК-металлов) деформация, по крайней мере на уровне предела текучести, контролируется движением дислокаций в плоскостях типа  $\{110\}$ , причем дислокации преодолевают барьеры Пайерлса путем зарождения и перемещения парных перегибов под действием термических флуктуаций [5]. Аналогичным образом ведет себя титан, имеющий ГПУ-решетку и деформирующийся при низких температурах преимущественно пирамидальным скольжением [6], для которого барьеры Пайерлса также высоки. Титан является одним из перспективных материалов для конструкций, работающих при низких температурах. Обширные низкотемпературные исследования поведения титана в [7,8] показали, что внутренние напряжения, вызванные термической анизотропией зерен, оказывают определяющее влияние на размножение подвижных дислокаций путем двойного поперечного скольжения в крупнозернистом титане и на зарождение дислокаций и двойников от зернограницных источников

в ультрамелкозернистом титане. В ГЦК-металлах барьеры Пайерлса низки, и движение дислокаций контролируется примесями, а также дислокациями „леса“ [9,10]. Соответственно для разных механизмов, контролирующих процесс деформации, существенно различаются температурные зависимости предела текучести, прочности, предельных величин деформации при растяжении и др. Так, например, известно, что ОЦК-металлы имеют значительно более сильную зависимость предела текучести от температуры, чем ГЦК-металлы [11].

Нанокристаллические или ультрамелкозернистые материалы с размером зерен менее 200 nm стали изучаться сравнительно недавно, и поэтому полученные для них результаты не столь многочисленны, как для материалов с более крупными зернами. В работах, выполненных при умеренных температурах, убедительно показана важная роль границ зерен и зернограничных процессов в деформации нанокристаллических материалов (см., например, [1,12]). Могут ли эти процессы проявить себя при низких температурах и на каких характеристиках скажется их влияние? В настоящей работе сравниваются температурные зависимости некоторых свойств макро- и микродеформации (предела текучести, скорости деформации в микропластической области) для материалов с разным типом решетки и размерами зерен, отличающимися на несколько порядков, с целью выявить сходство и различие в закономерностях их низкотемпературной деформации.

## 1. Материалы и методика эксперимента

Опыты проводились на меди и  $\alpha$ -титане технической чистоты. Использовался титан марки VT1-0 (99.55% Ti) и медь M1 (99.98% Cu). В исходном состоянии средний размер зерна в титане составлял 40, в меди 90  $\mu\text{m}$ , после восьми проходов РКУП 200 nm в обоих материалах. Зерна были практически равноосными. Испытывался также Ti после двух проходов, имевший вытянутую в направлении сдвига неоднородную фрагментированную субструктуру с зернами шириной 250 nm и длиной 1–1.5  $\mu\text{m}$ .

По уширению рентгеновских линий деформированных образцов по сравнению с отожженными был рассчитан размер областей когерентного рассеяния. Оказалось, что для титана он составляет 120 nm для образцов после двух проходов РКУП и 58 nm для образцов после восьми проходов; для меди после восьми проходов 50 nm. Если сравнить эти размеры с размерами зерен (вытянутыми в первом случае и равноосными во втором), то окажется, что независимо от числа проходов в объеме зерна укладывается примерно одинаковое число блоков когерентного рассеяния. Это можно связать с известными наблюдениями, показывающими отсутствие в мелкозернистой структуре дефектов, которые могли бы конкурировать с границами зерен [13]. Известные

по [14,15] сильные упругие искажения решетки внутри зерна обусловлены зернограничными источниками.

Все образцы (длиной 6 и диаметром 3 mm) деформировались сжатием на универсальной испытательной машине Instron 1342 в гелии при температуре 4.2 K, а также при более высоких температурах с использованием контроллера ПС 4. Опыты при температурах ниже комнатной проводились в гелиевом криостате фирмы Oxford. Предварительное охлаждение образцов до температуры 77 K осуществлялось жидким азотом. Жидкий гелий подавался в криостат с помощью двух насосов, создававших в криостате слабое разрежение. При нагревании образца в криостате и испытании при температурах ниже комнатной образец находился в атмосфере газообразного гелия. Скорость деформации составляла  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Испытания с измерением скорости и величины микропластической деформации проводились на оригинальной установке, описанной в [16,17]. Изменение деформации во времени регистрировалось с помощью лазерного интерферометра, одно из зеркал которого жестко связано с подвижным захватом и отслеживает деформацию образца. Интерферограмма деформации представляет собой последовательные биения, каждое из которых соответствует уменьшению длины образца на 0.3  $\mu\text{m}$ . Скорость деформации определяется по формуле:  $\dot{\epsilon} = \lambda_0 \nu / 2l_0$ , где  $\lambda_0 = 0.63 \mu\text{m}$  — длина волны лазера,  $\nu$  — частота биений на интерферограмме,  $l_0$  — длина рабочей части недеформированного образца. Способ записи позволяет с точностью 1–5% измерять скорость деформации при изменении длины образца  $\Delta l$  от 0.15–0.3  $\mu\text{m}$ , т.е. изучать кинетику деформации на субмикронном уровне. Использовался метод измерений, получивший название метода скоростей малых неупругих деформаций [18], при котором образец на короткое время нагружается одной и той же нагрузкой, значительно меньшей предела текучести, при ступенчато возрастающей температуре, а скорость деформации измеряется по достижении заданного уровня  $\Delta l = 0.3–0.6 \mu\text{m}$ .

Предел текучести  $\sigma_y$  определялся либо непосредственно из кривой деформации при данной температуре, либо методом многократного нагружения одного образца при разных температурах [19]. Первый вариант использовался для определения предела текучести при испытании в жидком гелии и при комнатной температуре, второй вариант — при промежуточных температурах. В последнем случае находили изменение напряжений течения при скачке температуры и затем, используя известные значения пределов текучести как реперные точки, пересчитывали величину упрочнения  $\Delta\sigma$  для заданной деформации в изменения предела текучести  $\Delta\sigma_y$  и находили  $\sigma_y$ . Этот метод не является прямым, но тем не менее имеет ряд преимуществ. Во-первых, в нем нет ошибки, связанной с испытанием разных образцов. Во-вторых, изменения напряжений течения (по знаку и величине) фиксируются точно, поэтому возможные слабые отклонения от основного закона

изменения  $\sigma_y(T)$  не являются ошибкой эксперимента, а должны рассматриваться как особенность деформации, что отмечалось в [20].

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Кривые деформации титана и меди после РКУП. На рис. 1, *a* показаны кривые сжатия при комнатной температуре и 4.2 К титана в исходном состоянии и после восьми проходов РКУП. Можно отметить следующее. Влияние РКУП на кривые деформации заметно ослабевает с температурой: при 4.2 К оно менее выражено, чем при комнатной температуре. Первые проходы РКУП сильнее увеличивают напряжения течения, чем последующие, особенно при комнатной температуре. Скачки напряжений на кривых сжатия (serrations) при 4.2 К больше по величине у материала после РКУП, несмотря на сравнительно небольшую разницу в напряжениях течения. Данный факт свидетельствует о том, что глубина скачка определяется не только величиной действующих напряжений, но и структурой материала, т.е. неоднородностью распределения напряжений по сечению образца. Амплитуда скачков увеличивается с ростом деформации, что отмечалось в ранних исследованиях [21,22] и позднее в [23]. Температурная граница, при которой исчезают скачки (по крайней мере в области деформаций до 20% и скорости деформации  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), выше у образцов после РКУП: у последних скачки пропадают в интервале между 20 и 25 К, а у исходных образцов эта температура ниже 20 К.

Для меди (рис. 1, *b*) влияние РКУП на предел текучести и напряжения течения более сильное, чем для титана; скачки на кривых сжатия при 4.2 К малы по величине и для исходного материала, и после РКУП. Для последних скачки начинаются при меньшей деформации, что связано с более высокими действующими напряжениями.

2.2. Температурная зависимость предела текучести титана и меди в интервале 4.2–293 К. На рис. 2 в качестве примера приведена кривая деформации Ti, подвергнутого двум проходам РКУП, при ступенчатом изменении температуры. В момент изменения температуры образец полностью или частично разгружался. Измеренные при 4.2 и 293 К и рассчитанные по описанной выше методике значения предела текучести для исходного Ti и Ti после двух и восьми проходов РКУП температурные зависимости предела текучести приведены на рис. 3, *a*. Можно заметить, что в интервале 4.2–293 К эти зависимости ведут себя одинаково и имеют две аномальные области. Первая — небольшая область вблизи температуры жидкого гелия, где напряжения растут с увеличением температуры. Границей этой области является температура, при которой исчезают скачки напряжений на кривой деформации.

Вероятно, скачки напряжений являются причиной аномальной температурной зависимости предела текучести. Чем ниже температура, тем больше величина скачка и тем больше локальный разогрев в областях сдвига [23], что приводит к снижению напряжений течения и предела текучести.

Вторая аномальная область — примерно от 80 до 180 К — характеризуется относительно слабым из-

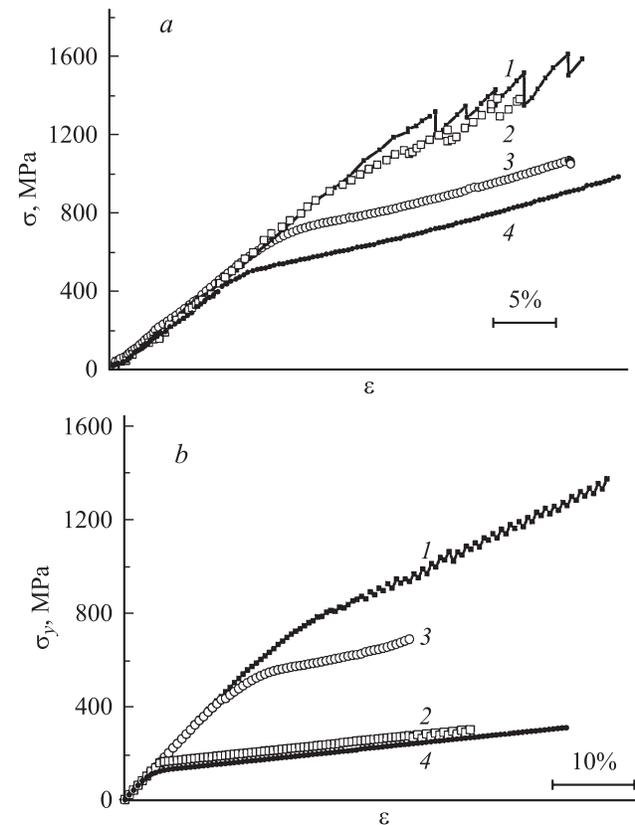


Рис. 1. Кривые деформации при сжатии титана (*a*) и меди (*b*).  $T$ , К: 4.2 (1, 2), 293 (3, 4). 2, 4 — исходные образцы, 1–3 после восьми проходов РКУП.

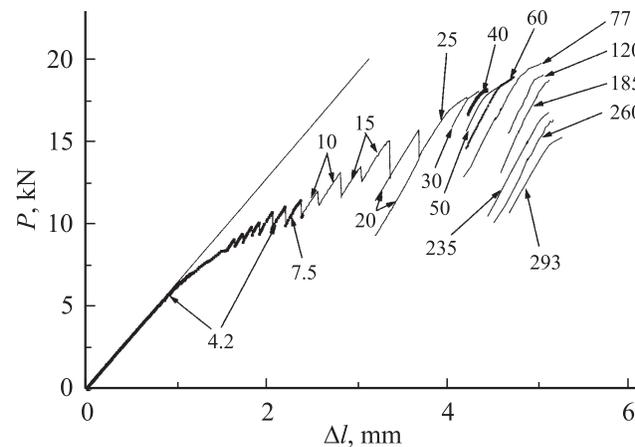
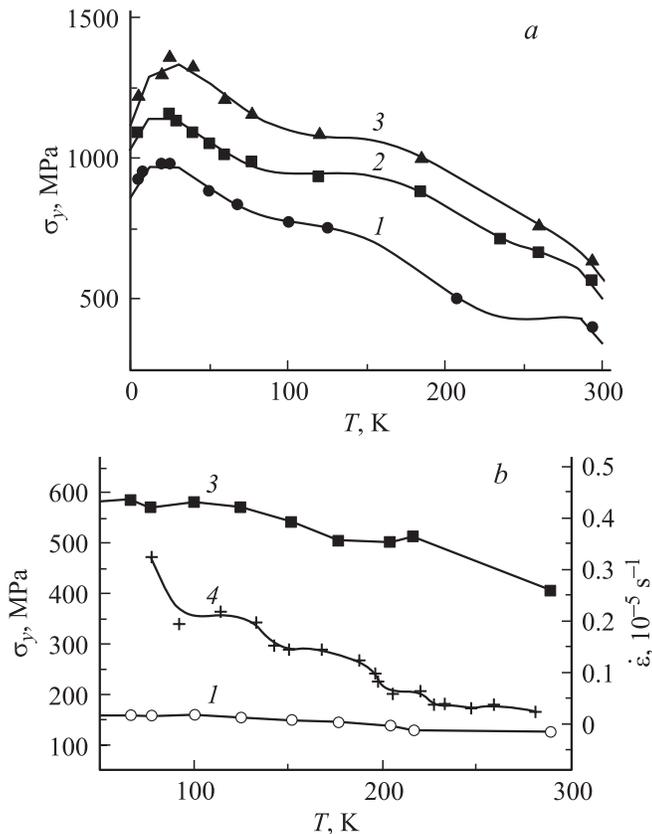


Рис. 2. Кривая сжатия Ti после двух проходов РКУП при ступенчатом изменении температуры. Значения температуры в К указаны на рисунке.



**Рис. 3.** Температурная зависимость предела текучести  $\sigma_y$  титана (a) и меди (b) в исходном состоянии (1), после двух (2) и восьми (3) проходов РКУП. На части b приведен также спектр скоростей малых неупругих деформаций для меди (4).

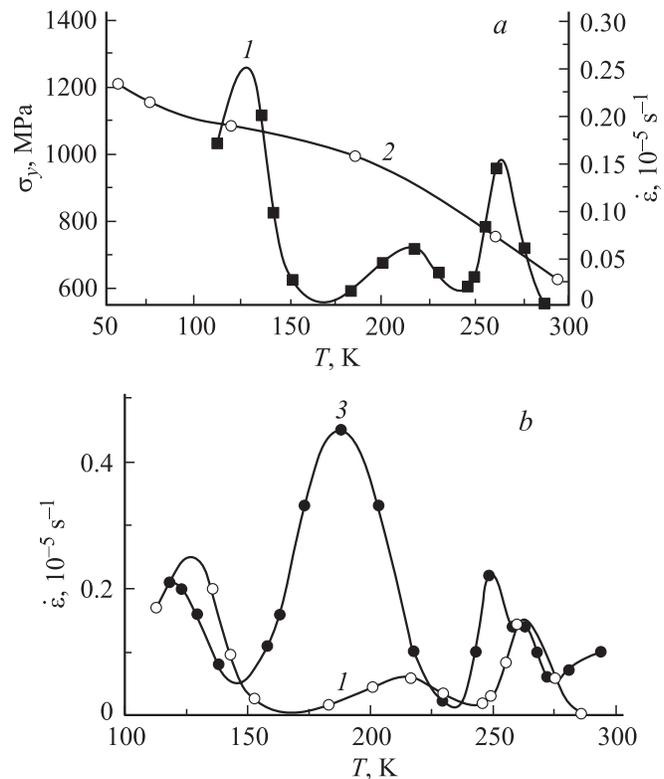
менением предела текучести. Подобные чередования областей с сильной и слабой температурной зависимостью предела текучести при низких температурах наблюдались ранее как у материалов с ультрамелкозернистой структурой [4], так и у материалов с крупным зерном [6,22]. Значения критических температур, при которых происходит изменение этой зависимости, для различных металлов отличаются, зависят и от структурного состояния, в частности от размера зерна.

Для меди характерна слабая температурная зависимость предела текучести в интервале температур 4.2–300 К (рис. 3, b), что отмечалось ранее во многих работах для поликристаллов и монокристаллов (см., например, [24]), а для материала после РКУП — в [20].

2.3. Температурные спектры скоростей малых неупругих деформаций. Для анализа температурных зависимостей предела текучести были сняты спектры скоростей малых неупругих деформаций титана и меди в исходном состоянии и после восьми проходов РКУП. Как было показано ранее, на большом числе материалов различной природы (металлах, полимерах, высокотемпературных сверхпроводниках, фуллеритах и др.), появление пиков на зависимости скорости деформации от температуры  $\dot{\epsilon}(T)$  означает активизацию

какого-либо процесса и, следовательно, увеличение его вклада в величину деформации [17,18]. Как следует из рис. 3, b (кривая 4), спектр скоростей малых неупругих деформаций для меди представляет собой убывающую кривую без сколько-нибудь выраженных особенностей. Уменьшение скорости с ростом температуры связано с исчерпанием возможностей для деформации с каждым последующим нагружением. (Напоминаем, что действующие напряжения значительно меньше предела текучести, и речь идет о локализованной микропластической деформации).

Для титана в области перегиба температурной зависимости предела текучести на спектре скоростей малых неупругих деформаций можно выделить три пика, что означает конкуренцию трех механизмов деформации в рассматриваемой области температур (рис. 4). Если сравнивать спектры для титана исходного и после восьми проходов РКУП, то можно заметить, что при одних и тех же малых напряжениях скорости деформации исходного титана выше, что, очевидно, связано с его более низким пределом текучести, а пики смещены в область более низких температур. Последнее может означать, что в ультрамелкозернистом титане активизация „новых“ механизмов деформации затруднена по сравнению с исходным титаном и происходит при более высоких температурах.



**Рис. 4.** Сравнение температурного спектра скоростей малых деформаций (1) и температурной зависимости предела текучести (2) для нанотитана (a) и спектров скоростей деформаций для нано- (1) и исходного (3) титана (b).

Что касается природы упомянутых механизмов деформации, то, возможно, ими являются скольжение, двойникование и процессы в границах зерен, скорости которых по-разному зависят от температуры.

2.4. Активационный объем процесса деформации. Выбранный метод определения температурной зависимости предела текучести позволяет рассчитать эффективный активационный объем процесса деформации  $V_{\text{eff}}$  и его зависимость от температуры. Поскольку начальная фаза измерения заключалась в определении скачка напряжений  $\Delta\sigma$  в результате приращения температуры  $\Delta T$ , то при обычных для термоактивационного анализа предположениях можно получить:  $V_{\text{eff}} = k(\Delta T/\Delta\sigma) \ln(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0)$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  — скорость деформации,  $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Полученные зависимости  $V_{\text{eff}}(T)$  для титана исходного и после восьми проходов РКУП приведены на рис. 5. Там же показаны соответствующие участки температурной зависимости предела текучести. Особенность последней в виде перегиба в области температур 80–200 К проявляется в виде широкого максимума  $V_{\text{eff}}(T)$ . Различия в ходе  $V_{\text{eff}}(T)$  при температурах, близких к комнатной, для крупно- и ультрамелкозернистого титана, возможно, связано со смещением для последнего областей активации различных механизмов деформации в сторону увеличения температуры, на что указывалось при обсуждении спектров скоростей малых деформаций. По-видимому, подъем  $V_{\text{eff}}(T)$  следует ожидать при температурах выше комнатной.

Численное значение активационного объема процесса деформации, полученное в настоящей работе, составляет  $(10-35)b^3$ , где  $b$  — величина вектора Бюргера для титана, что близко к приведенным в [6].

2.5. Зависимость предела текучести от размера зерна. На рис. 6 построены зависимости предела текучести от размера зерна  $d$  в координатах  $\sigma_y - d^{-0.5}$  при различных температурах. Для неравноосных зерен в расчет принимался их наибольший размер. Прямые рассчитаны по методу наименьших квадратов. Как видно, соотношение Холла-Петча  $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-0.5}$ , где  $\sigma_0$  и  $k$  — постоянные при данной температуре, можно считать справедливым для титана, хотя некоторая тенденция к уменьшению наклона прямых с уменьшением размера зерна просматривается для всех температур.

Проведенные эксперименты показывают, что ультрамелкозернистая структура может по-разному проявить себя в деформации металлов с различным типом решетки. Характерно, что температурные спектры скоростей малых неупругих деформаций титана и меди полностью отражают температурные особенности поведения предела текучести титана и меди и могут быть использованы для их прогнозирования. Преимуществом метода является его простота, а также то, что для получения спектра достаточно всего одного небольшого образца, который нагружается до малых напряжений. Особенности нанокристаллического состояния проявляются для титана как в спектре скоростей малых неупругих деформаций,

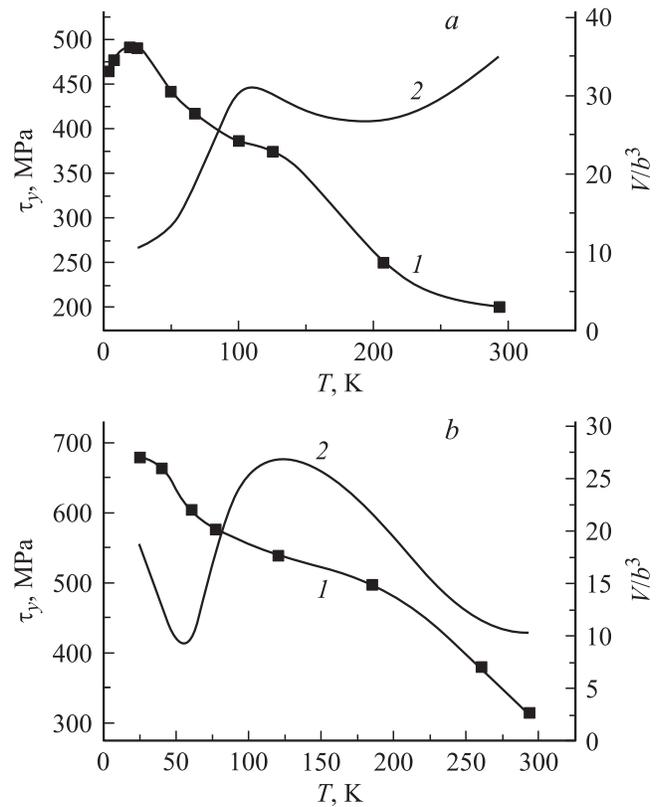


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей предела текучести (в касательных напряжениях  $\tau_y$ ) (1) и активационного объема процесса деформации (2) для титана в исходном состоянии (а) и после восьми проходов РКУП (б).

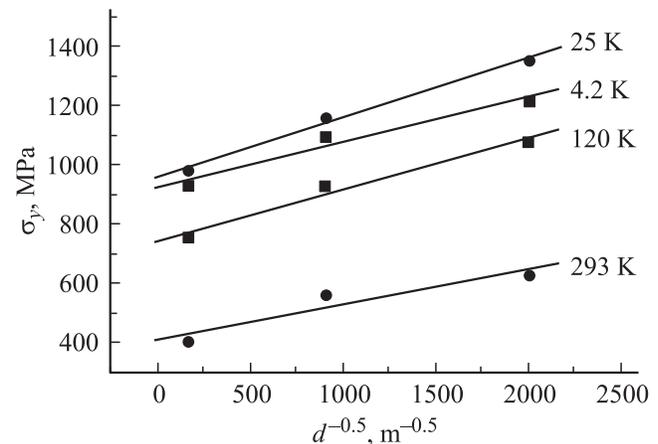


Рис. 6. Зависимость предела текучести титана от размера зерна при разных температурах.

так и в температурной зависимости активационного объема процесса деформации в области температур, близких к комнатной.

Провести расчет активационного объема для меди тем же способом, что и для титана, не представляется возможным, так как температурная зависимость предела текучести очень слабая, и мы получили бы неоправ-

данно большие величины объемов. Одним из условий корректности оценки величины активационного объема по температурной зависимости напряжений течения или скорости деформации является возможность выделения в заданных температурных областях некоторого главенствующего процесса, вносящего основной вклад в деформацию. Наличие пиков в спектре скоростей малых деформаций титана свидетельствует в пользу предположения о том, что при каждой температуре скорость одного процесса превосходит скорости других. У меди такого разделения процессов деформации разной природы по температуре не обнаружено, возможно, вследствие того, что различные процессы (скольжение, двойникование, зернограничная деформация) взаимосвязаны, что не позволяет использовать простую формулу для скорости одного независимого процесса деформации при оценке активационного объема.

Таким образом, процессы низкотемпературной деформации титана и меди, которые оценивались в настоящей работе по спектрам скоростей малых неупругих деформаций и температурным зависимостям предела текучести, существенно различаются. В то же время изменение структуры, вызванное РКУП, сказывается лишь на величине пределов текучести или скоростей деформации, но не изменяет вида их температурных зависимостей. Особенно наглядно это видно на рис. 3, а, где зависимости  $\sigma_y(T)$  для отожженного, сильнодеформированного (два прохода РКУП) и ультрамелкозернистого (восемь проходов РКУП) титана имеют один и тот же вид и лишь смещены друг относительно друга по вертикали. Можно предположить, что механизмы деформации в этом случае одинаковы, а смещение определяется атермической компонентой внутренних напряжений, создаваемых границами зерен.

## Список литературы

- [1] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 271 с.
- [2] И.Е. Куров, В.А. Степанов, В.В. Шпейзман. В сб.: Физика металлов и металловедение. Тр. ЛПИ № 305. Металлургия, М. (1969). С. 71.
- [3] В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев. Процессы пластического структурообразования металлов. Наука і тэхніка, Минск (1994). 232 с.
- [4] Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, В.И. Николаев. ФТТ **47**, 816 (2005).
- [5] A. Seeger. *Zs. Metallkunde B* **72**, 369 (1981).
- [6] В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, В.Н. Ковалева. ФНТ **31**, 1190 (2005).
- [7] В.З. Бенгус, С.Н. Смирнов, Е.Д. Табачникова, В.В. Романченко, С.Н. Хоменко, Д.В. Гундеров, В.В. Столяров, Р.З. Валиев. Металлофизика. Новейшие технол. **26**, 1483 (2004).
- [8] E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, A.V. Podolskiy, S.N. Smirnov, V.D. Natsik, K. Csach, J. Miskuf, D.V. Gunderov, R. Valiev. *Rev. Adv. Mater. Sci. Advanced Study Center Co. Ltd, St. Petersburg, Russia* (2005). Vol. 10. P. 34.
- [9] Н.В. Исаев, В.Д. Нацик, В.В. Пустовалов, В.С. Фоменко, С.Э. Шумилин. ФНТ **18**, 911 (1992).
- [10] R.B. Schwarz, R.D. Isaac, A.V. Granato. *Phys. Rev. Lett.* **38**, 554 (1997).
- [11] Н.Н. Давиденков, Т.Н. Чучман. ФММ **9**, 741 (1960).
- [12] N.Q. Chinh, P. Szommer, Z. Horita, T.G. Langdon. *Advanced Mater.* **18**, 34 (2006).
- [13] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Aleksandrov. *Progress in Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
- [14] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev. *Acta Metallurgica et Materialia* **41**, 1033 (1993).
- [15] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev. *Nanostructured Materials* **4**, 93 (1994).
- [16] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **30**, 1299 (1988).
- [17] Н.Н. Песчанская. ФТТ **43**, 1418 (2001).
- [18] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.В. Шпейзман, А.Б. Си-нани, В.А. Берштейн. ФТТ **41**, 848 (1999).
- [19] R. Kamada, I. Joshizawa. *J. Phys. Soc. Japan* **4**, 1056 (1971).
- [20] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов ФТТ **40**, 1264 (1998).
- [21] О.В. Клявин, А.В. Степанов. ФТТ **1**, 955 (1959).
- [22] В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. Металлургия, М. (1975). 328 с.
- [23] Г.А. Малыгин. ФТТ **37**, 2281 (1995).
- [24] Д.А. Вигли. Механические свойства материалов при низких температурах. Мир, М. (1974). 373 с. [D.A. Wigley. *Mechanical Properties of Materials at Low Temperatures*. Plenum Press, N.Y.–London (1971)].