

05

## Инженерия границ зерен и сверхпрочность нанокристаллов

© А.М. Глезер<sup>1–3</sup>, В.Л. Столяров<sup>1</sup>, А.А. Томчук<sup>2,3</sup>, Н.А. Шурыгина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва

<sup>2</sup> Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

<sup>3</sup> Университет информационных технологий „МИРЭА“, Москва  
E-mail: a.glezer@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 августа 2015 г.

Предложена новая концепция упрочнения нанокристаллов, основанная на конкуренции различных механизмов пластической деформации: дислокационного скольжения и зернограничного проскальзывания. Методом компьютерного моделирования и экспериментально подтверждено, что с помощью инженерии границ зерен на основе предложенной концепции удастся существенно повысить прочность металлических материалов на основе титана вплоть до предельных (теоретических) значений.

Как известно, значение теоретической (предельной) прочности твердого тела может быть определено в долях модуля сдвига [1]

$$\sigma_{th} = \frac{G}{\alpha} = \frac{E}{2\alpha(1+\nu)}, \quad (1)$$

где  $G$  и  $E$  — соответственно значения модуля сдвига и нормальной упругости,  $\nu$  — коэффициент Пуассона и  $\alpha$  — численный коэффициент, который находится в интервале  $5 < \alpha < 30$  в зависимости от схемы напряженного состояния и метода расчета [1]. Значение  $\sigma_{th}$  является физическим пределом прочности, который в принципе может быть достигнут и который служит ориентиром при разработке реальных высокопрочных материалов.

С другой стороны, важнейшим элементом структуры нанокристаллических материалов, определяющим их прочностные свойства, являются границы зерен (ГЗ) [2]. Зависимость предела текучести  $\sigma_y$  от

среднего размера зерна в однофазных поликристаллических агрегатах подчиняется соотношению Холла–Петча [1]

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y D^{-1/2}, \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  — напряжение начала пластического течения в теле зерна со средним размером  $D$  и  $K_y$  — коэффициент пропорциональности, характеризующий „прозрачность“ ГЗ для пластического сдвига.

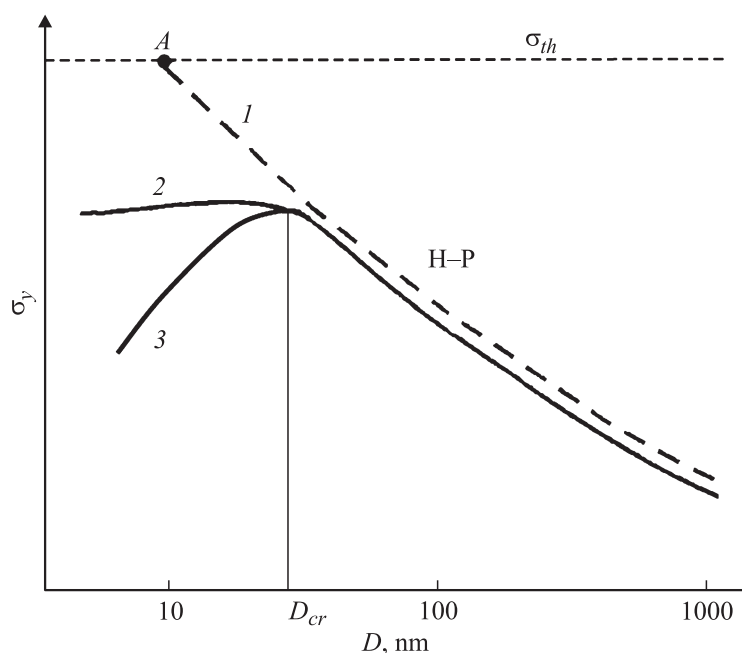
Поскольку зависимость (2) отражает по существу дислокационную природу пластического течения поликристаллических материалов, то следует ожидать, что она носит универсальный характер. Следовательно, рано или поздно любой материал, представляющий собой поликристаллический ансамбль зерен, может достичь по мере снижения  $D$  в нанометровом диапазоне уровня теоретической прочности  $\sigma_{th}$  в точке  $A$  (рис. 1).

Из выражений (1) и (2) нетрудно оценить средний размер зерна поликристаллического агрегата  $D_A$ , при котором его прочность может соответствовать теоретическому пределу при условии точного выполнения соотношения Холла–Петча (Н–Р)

$$D_A = \left( \frac{K_y}{\frac{E}{2\alpha(1+\nu)} - \sigma_0} \right)^2. \quad (3)$$

Многочисленные экспериментальные данные [3] свидетельствуют о том, что снижение размера зерен в наномасштабной области менее 50 нм приводит к заметному отклонению зависимости  $\sigma_y(D)$  от соотношения Холла–Петча. На рис. 1 схематично показаны экспериментально наблюдаемые зависимости  $\sigma_y(D)$  для поликристаллических нанокристаллов: выход на насыщение (кривая 2) и даже снижение  $\sigma_y$  по мере снижения  $D$  (кривая 3). Таким образом, наблюдающаяся аномалия (отклонение от соотношения Холла–Петча) не дает возможности реализовать сверхвысокие значения прочности, близкие к  $\sigma_{th}$ , которые заложены в твердом теле.

Аномалия зависимости  $\sigma_y(D)$ , как и другие особенности пластической деформации и разрушения наноматериалов, безусловно, являются следствием кардинального изменения структурного механизма пластической деформации — активацией в нанокристаллах процессов низкотемпературного зернограничного проскальзывания (НЗГП) [4].



**Рис. 1.** Зависимость предела текучести  $\sigma_y$  от среднего размера зерна  $D$  в однофазном нанокристаллическом материале;  $1$  — соотношение Холла–Петча (Н–Р);  $2, 3$  — экспериментальные зависимости в области нарушения Н–Р при  $D < D_{cr}$ ;  $\sigma_{th}$  — теоретическая прочность.

Цель данной статьи — с помощью принципа инженерии границ зерен при экспериментальной проверке предложенного структурного механизма пластической деформации методом компьютерного моделирования предложить новую концепцию упрочнения нанокристаллов, основанную на конкуренции дислокационного скольжения и зернограничного проскальзывания.

Наиболее эффективно механизм НЗГП реализуется в нанокристаллах, полученных контролируемым отжигом аморфного состояния [5]. Это связано с образованием на поздних стадиях кристаллизации тонких зернограничных аморфных прослоек с повышенной термической стабильностью. Подобные прослойки можно рассматривать как

„размытые“ ГЗ. Деформация нанокристаллов в этом случае может осуществляться по механизму НЗГП путем образования локализованных полос сдвига в „размытых“ ГЗ. Из схемы рис. 1 можно заключить, что затруднение процесса НЗГП может частично подавить аномальную зависимость  $\sigma_y(D)$  и тем самым приблизить нанокристалл к уровню  $\sigma_{th}$  в соответствии с соотношением Холла–Петча (кривая 1 на рис. 1).

Наиболее эффективным способом воздействия на процессы НЗГП является, на наш взгляд, метод целенаправленного изменения структуры ГЗ, получивший в литературе название „инженерия границ зерен“ [6]. Действительно, в рамках рассмотрения ГЗ в виде тонких аморфных прослоек имеем [5]:

$$\sigma_y = \frac{\sigma_0}{2} \left( 1 + \frac{2L}{3\Delta} \right), \quad (4)$$

где  $\sigma_y$  и  $\sigma_0$  — соответственно предел текучести и напряжение зарождения полосы сдвига в аморфной прослойке,  $L$  — средний размер зерна и  $\Delta$  — толщина зернограничной аморфной прослойки.

Приравняв значение  $L$  к критическому размеру зерна  $D_{cr}$ , при котором появляется аномалия в соотношении Холла–Петча (рис. 1), получаем

$$D_{cr} = \frac{6\sigma_y\Delta}{\sigma_0} + 3\Delta. \quad (5)$$

Метод инженерии ГЗ может быть использован в данном случае для повышения значения  $\sigma_0$ , что должно привести в соответствии с (5) к снижению  $D_{cr}$  и, следовательно, к возможности достижения в нанокристаллах более высокого значения прочности.

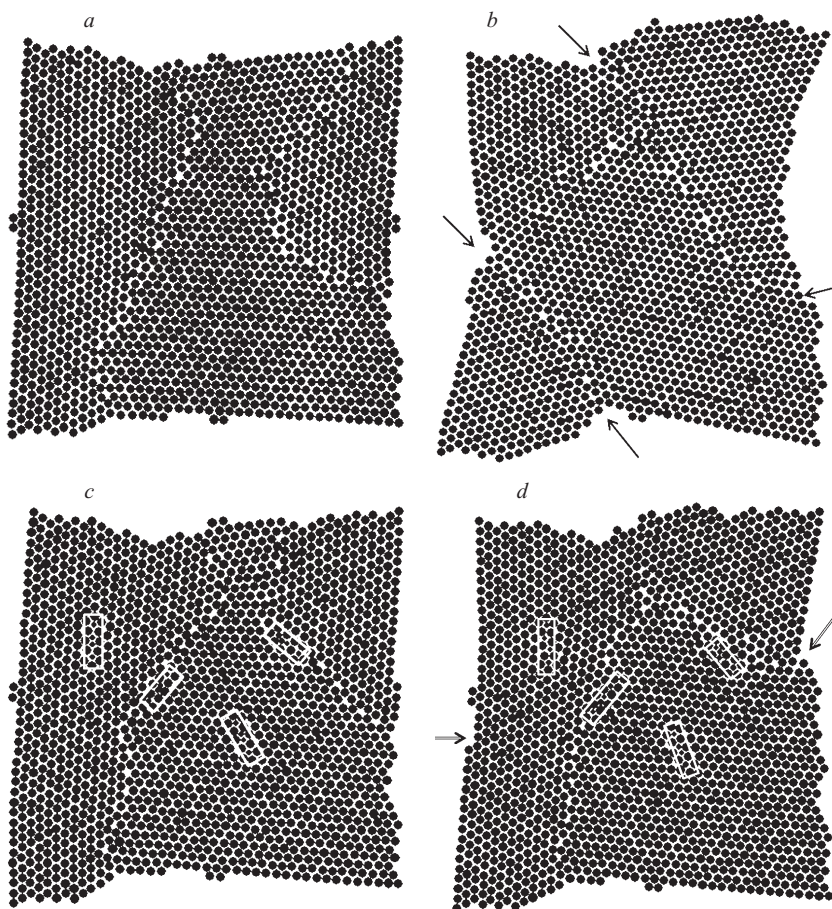
Одним из путей подавления процесса НЗГП (повышения  $\sigma_0$ ) является создание эффективных структурных барьеров на пути распространения деформации в областях ГЗ. В работе [7] было показано, что взаимодействие распространяющихся полос сдвига в аморфном континууме с кристаллическими наночастицами способно привести к существенному торможению пластического сдвига. По аналогии можно предполагать, что в присутствии наночастиц будут затруднены и процессы НЗГП в „размытых“ ГЗ. Таким образом, целенаправленно вводя наночастицы в области, примыкающие к ГЗ, на стадии перехода от

дислокационного к зернограничному скольжению, мы создаем возможность приблизить прочность нанокристаллов к предельно возможным значениям.

Для того чтобы убедиться в правильности наших рассуждений, была предпринята попытка получить обсуждаемый эффект методом компьютерного моделирования. Методом молекулярной динамики изучали изменения атомной структуры нанокристалла  $Ti_2NiCu$ , на ГЗ которых находились выделения второй фазы, под действием растягивающих напряжений. При моделировании использовали потенциал Ми [8]. Использовали метод интегрирования Бимана–Шофилда, циклические (тороидальные) краевые условия и оригинальный ячеечный алгоритм. Время (с точностью до множителя  $2\pi$ ) измеряли в периодах дебаевских колебаний решетки. Единице механического напряжения во внутренней системе единиц соответствовала теоретическая прочность, а модуль нормальной упругости  $E$  в этих единицах был равен  $\approx 30$ . Влияние упрочняющих кластеров второй фазы с содержанием легкого элемента (бора) около 1 at.% учитывали путем задания параметров потенциала взаимодействия атомов примеси между собой и атомов примеси с основными атомами.

Машинные эксперименты проводили в изотермических условиях при температуре  $T = 0.02$ , что соответствует  $\approx 1/10$  температуры плавления основного компонента. Сравнивали поведение системы в виде поликристалла с размером зерна  $\approx 10$  нм и структурного аналога, в котором по наиболее плотноупакованным плоскостям были расположены слои атомов бора, для которых энергия взаимодействия между собой и с основными атомами соответственно была в 1.5 и 2 раза больше, чем энергия взаимодействия основных атомов.

Проведенные эксперименты по компьютерному моделированию показали, что определяющим фактором в блокировке скольжения дислокаций или зернограничном проскальзывании служит соотношение равновесных межатомных расстояний примесных и основных атомов, которое в приведенных машинных экспериментах составляет 0.6 (экспериментальные соотношения для В с Ni, Ti, Cu находятся в интервале от 0.56 до 0.66). Поскольку энергия взаимодействия примесных атомов с дислокациями и границами зерен линейно зависит от разностей модулей упругости и квадратично от разности эффективных атомных диаметров, то роль атомного диаметра примеси является одним из основных факторов.



**Рис. 2.** Атомная структура нанокристалла без упрочняющих кластеров (*a, b*) и с упрочняющими кластерами, выделенными прямоугольниками (*c, d*) до (*a, c*) и после деформации путем одноосного растяжения вдоль вертикальной оси (*b, d*); *a, c* —  $\sigma = 0$ ; *b, d* —  $\sigma = 1$ ,  $t = 50$ ; стрелками обозначены следы скольжения по границам зерен (*b*) и дислокаций по телу зерна (*d*).

Под действием растягивающих напряжений различной величины наблюдались процессы пластической деформации (рис. 2, *b, d*). На рис. 2, *a, b* показано изменение атомной структуры сплава без упрочняющих кластеров в процессе пластического течения, заключающееся в проскальзывании по границам зерен (НЗП) и миграции ГЗ. Следы скольжения видны на рис. 2, *b* по появлению новых ступенек и по сдвигу нанозерен относительно друг друга.

На рис. 2, *c, d* представлена атомная структура до (*c*) и после (*d*) деформации, но для системы, содержащей 1% примесных кластеров, половина которых расположена на ГЗ. Видно, что кластеры эффективно блокируют скольжение по ГЗ и миграцию границ, а деформация развивается главным образом за счет появления и скольжения дислокаций в теле нанозерен. Процесс НЗП при наличии даже одного кластера уменьшается в несколько раз. В первую очередь это проявляется, как видно, в блокировке зернограницного скольжения кластерами примеси (рис. 2, *d*). Таким образом, кластеры, состоящие из атомов с малым эффективным атомным диаметром и с высокой энергией связи с основными атомами, эффективно блокируют скольжение по границам зерен и миграцию границ, стимулируя дислокационное скольжение.

Для экспериментальной проверки концепции достижения сверхвысокой прочности, изложенной выше, с помощью принципа инженерии ГЗ и термической обработки закаленных из жидкого состояния сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  и  $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{24}\text{Cu}_{24}\text{V}_3$  были получены структурные состояния, формирующиеся на поздних стадиях контролируемой кристаллизации и включающие в себя, как показали электронно-микроскопические эксперименты, нанокристаллическую матрицу с нанозернами В2-фазы ( $D = 30\text{--}40\text{ nm}$ ) и с зернограницными наночастицами борида титана размером  $5\text{ nm}$  [9]. Было установлено, что выделения ультрадисперсных фаз по ГЗ подавляет процессы НЗП и смещает значение  $D_{cr}$  до значений менее  $40\text{ nm}$ . В результате экспериментально удалось на 20% повысить максимальное нормированное значение нанотвердости [10] и существенно приблизить его к теоретическому пределу.

Таким образом, теоретически и методом компьютерного моделирования в работе доказана перспективность концепции упрочнения, основанной на конкуренции процессов дислокационного течения и зернограницного проскальзывания в нанокристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 15-12-30010) и в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ 2014/113(2097).

## Список литературы

- [1] *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. М.: МИСиС, 1997. 526 с.
- [2] *Жиляев А.П., Пшеничниок А.А.* Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: Физматлит, 2008. 320 с.
- [3] *Андреевский Р.А., Глезер А.М.* // УФН. 2009. Т. 179. № 4. С. 337–358.
- [4] *Козлов Э.В., Конева Н.А., Попова Н.А.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2009. Т. 73. № 9. С. 1295–1301.
- [5] *Glezer A.M., Pozdnyakov V.A.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 767–770.
- [6] *Глезер А.М.* // УФН. 2012. Т. 182. № 5. С. 559–566.
- [7] *Glezer A.M., Shurygina N.A.* et al. // Russian Metallurgy (Metally). 2013. N 4. P. 235–244.
- [8] ASM Handbook. V. 22B. Metals Process Simulation. (Ed. by D.U. Furrer and S.L. Semiatin). Ohio: ASM Inter., 2010. 695 p.
- [9] *Glezer A.M., Shurygina N.A.* et. al. // J. Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31. N 1. P. 91–96.
- [10] *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П.* Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов. Киев: ЛОГОС, 2009. 82 с.