

PACS numbers: 61.72.-y, 62.20.Qp, 62.23.St, 68.37.Lp, 81.07.Bc, 81.40.Lm, 83.50.Uv

Микроструктура и механические свойства металлов и сплавов, деформированных в жидком азоте (обзор)

М. А. Васильев, С. М. Волошко*, Л. Ф. Яценко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Национальный технический университет Украины «КПИ»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

Цель данного обзора заключается в рассмотрении основных направлений модификации структуры и механических свойств объёма и поверхности металлов и сплавов путём интенсивной пластической деформации при температуре жидкого азота. Приведены результаты исследований влияния данного вида криодеформации на процессы наноструктурирования, а также на характеристики прочности и пластичности металлических материалов с различными кристаллическими решётками и энергиями дефектов упаковки. Показана возможность достижения оптимального сочетания прочности и пластичности с помощью криодеформации и последующего отжига.

Мета даного огляду полягає у розгляді основних напрямів модифікації структури й механічних властивостей об'єму та поверхні металів і сплавів шляхом інтенсивної пластичної деформації при температурі рідкого азоту. Наведено результати досліджень впливу даного виду криодеформації на процеси наноструктурування, а також на характеристики міцності і пластичності металевих матеріалів з різними кристалічними ґратницями й енергіями дефектів пакування. Показано можливість досягнення оптимального поєднання міцності і пластичності за допомогою криодеформації та подальшого відпалу.

The goal of a given review is to consider the main directions to modify the structure and mechanical properties in the bulk and on the surface of metals and alloys via the severe plastic deformation at the liquid-nitrogen temperature. Investigations of the effect of such a type of the cryodeformation on the processes of nanostructuring as well as the characteristics of the metallic-materials' strength and ductility with different crystal lattices and the stacking fault energies are resulted. The possibility to achieve an optimal

combination of both strength and ductility by the cryodeformation and subsequent annealing is shown.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, криодеформация, наноструктура, предел прочности, пластичность.

(Получено 14 марта 2012 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современного материаловедения является создание металлических материалов, обладающих оптимальным сочетанием таких важнейших механических характеристик, как прочность и пластичность, удовлетворяющим современным эксплуатационным требованиям к металлическим деталям и конструкциям. В связи с этим в последнее время проявляется большой научный и прикладной интерес к созданию и исследованию нанокристаллических чистых металлов и сплавов, которые обладают аномально высокой прочностью по сравнению с крупнозернистыми аналогами с микронным и даже субмикронным (0,1–1,0 мкм) размером зерна [1–4].

Эффективным технологическим способом создания объёмных наноструктурных металлических материалов с ультрамалым размером зерна является интенсивная пластическая деформация (ИПД), наиболее распространённым видом которой является равноканальное угловое прессование или экструзия с кручением. Однако средняя величина зерна после такой обработки, особенно в чистых металлах, как правило, находится в пределах 100–500 нм. Ограничение эффекта измельчения зёрен с ростом уровня деформации традиционными ИПД объясняется протеканием динамической рекристаллизацией (возвратом) при достижении определённых степеней деформации. Указанные динамические процессы усиливаются в случае тех металлов (например, титана), при ИПД которых необходимо подогреть пресс-форму. Существуют и другие недостатки традиционных методов ИПД, связанные с неоднородностью структуры по сечению образцов и её недостаточной стабильностью. Серьёзные трудности возникают и в случае металлов с ГПУ-структурой, в которых, как известно, кроме дислокационных сдвиговых процессов важную роль в деформации проявляет двойникование с ограниченным числом систем скольжения [5–7]. Кроме того, для многих видов ИПД сложно достичь оптимального соотношения прочности и пластичности.

В связи с вышесказанным, большой интерес представляет разработка других способов получения нанокристаллических материалов, которые лишены указанных недостатков традиционных мето-

дов ИПД.

В последние годы отмечается повышенный интерес к использованию возможностей интенсивной деформации при температуре жидкого азота или близкой к ней. Такая обработка не сопровождается динамическим возвратом или рекристаллизацией, что позволяет более эффективно измельчить зёрненную структуру. Другим достоинством такой криодеформации является существенное повышение прочности при меньших деформационных усилиях по сравнению с традиционными методами ИПД. Кроме того, как показали предварительные исследования, проведение последующего отжига позволяет получить оптимальное сочетание уровня прочности и пластичности.

Однако для практической реализации технологии криодеформации важно знать характер изменения структуры и механических свойств при отогреве криодеформированного металла до комнатной и более высоких температур. Очевидно, что характер микроструктур/текстуры, формирующихся в металлах при различных условиях криодеформирования и отжига, будет определяться действующими в них известными деформационными модами, т.е. системами дислокационного скольжения и двойникования. В этой связи большой интерес представляет исследование структурных состояний и механических свойств металлов и сплавов с различной энергией дефектов упаковки (ЭДУ), подвергнутых интенсивной пластической деформации при температуре жидкого азота и отогретых до комнатной температуры и выше. Именно данной проблеме и посвящён настоящий обзор.

Ниже приведены результаты исследований структурных изменений и механических характеристик различных металлических материалов после деформации непосредственно в жидком азоте или после выдержки в нем определённое время.

1. АЛЮМИНИЙ И АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

В последние годы возрос интерес к исследованию особенностей технологии получения ультрамелкозернистых и наноструктурных образцов алюминия и алюминиевых сплавов с помощью различных методов ИПД при комнатной температуре [8–12]. Однако протекающие при этом процессы динамического возврата и рекристаллизации не позволяют достигнуть высокопрочного состояний с оптимальным уровнем пластичности. В связи с этим, в настоящее время проявляется большой интерес к исследованию микроструктуры и механических свойств алюминия и его сплавов, подвергнутых ИПД непосредственно в жидком азоте, либо при температурах близких к нему. Ниже приводятся результаты некоторых недавних работ в этом направлении.

1.1. Технический алюминий

Влияние криодеформации и последующего отжига на структуру и механические свойства алюминия изучены в работе [13]. Полосы из технического алюминия подвергались интенсивной прокатке после охлаждения их в жидком азоте в течение 10–15 мин. В исходных отожжённых образцах размер зёрен составлял 100–120 мкм (рис. 1, *а*). После криопробатки ($\varepsilon = 0,75$) зерна удлиняются в направлении прокатки (рис. 1, *б*) и содержат субзёрна с размерами 0,25–0,35 мкм по ширине и 0,5–1,0 мкм по длине (рис. 1, *в*). Последующий отжиг при 190°C приводит к формированию зёрен размером 300–400 нм. После отжига при более высокой температуре (275°C) наблюдается рекристаллизация зёрен до размера 500 нм.

Изменение прочностных характеристик и удлинения в зависимости от степени деформации приведены на рис. 2. Эффект повышения прочностных характеристик с ростом степени деформации авторы связывают с подавлением при низкой температуре процесса динамического возврата и ростом плотности дислокаций. При этом криопробатка оказывается более эффективной для предела текучести, чем для предела прочности на разрыв. Как известно, предел текучести более чувствителен к изменению размера зёрен. Как видно из рис. 3, отжиг алюминия позволяет получить удовлетворительное сочетание прочности и пластичности.

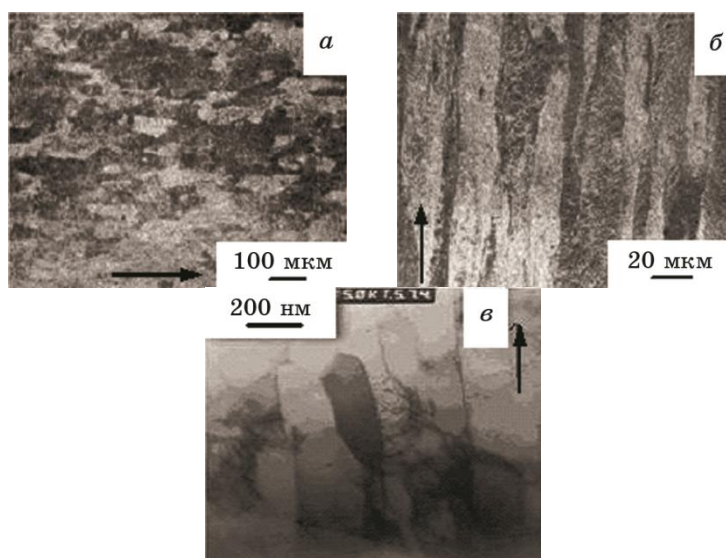


Рис. 1. Микроструктура алюминия после криопробатки на 75%: оптические фотографии для исходного (*а*) и криодеформированного состояния (*б*); *в* — ПЭМ-изображение [13].

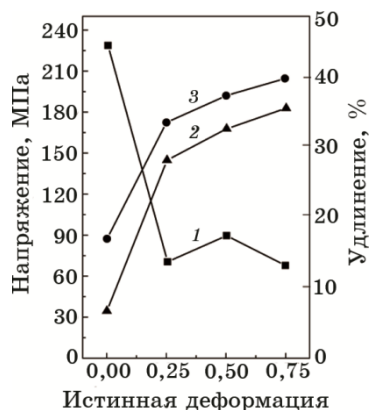


Рис. 2. Зависимость механических характеристик алюминия от степени криодеформации: 1 — удлинение; 2 — предел текучести; 3 — предел прочности [13].

1.2. Алюминиевые сплавы

Разбавленные твёрдые растворы. Более сложные структурные изменения при криодеформации протекают в легированном алюминии. В работе [14] исследовался сплав Al–Mg 0,13 масс.%. Образцы подвергались двум видам ИПД: равноканальному угловому сжатию (РКУС) при 298 К (уровень деформации $\epsilon = 10$) и последующему плоскому сжатию непосредственно в жидком азоте (77 ± 2 К) с деформацией $\epsilon = 2,8$. После РКУС образцы вырезались в трёх взаимно перпендикулярных направлениях относительно оси пресс-

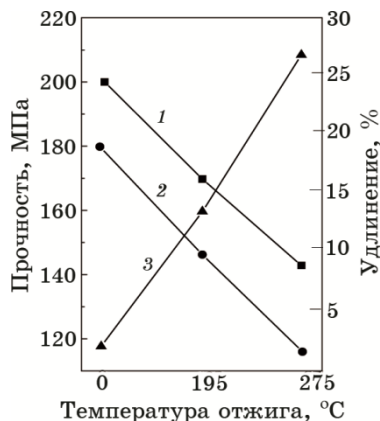


Рис. 3. Влияние температуры отжига (900 с) на механические свойства алюминия после криопротатки на 75%: 1 — предел прочности; 2 — предел текучести; 3 — удлинение [13].

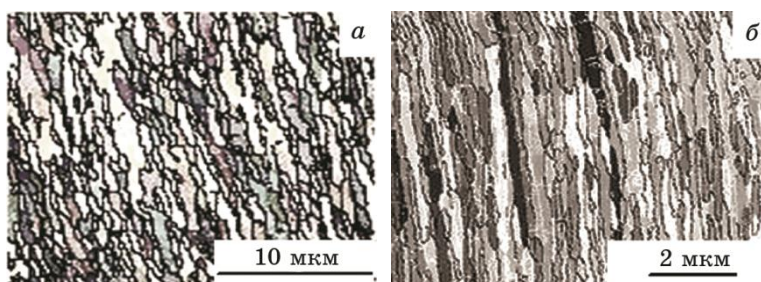


Рис. 4. Дифракционные картины обратно рассеянных электронов: левый — после РКУС; правый — после последующей прокатки при 77 К [14].

формы (RD, ND, ED). Деформация производилась параллельно указанным направлениям. Средний размер зёрен исходного сплава составлял $\cong 300$ мкм.

После РКУС микроструктура имела пластинчатый характер с расстоянием между высокоугловыми границами $\cong 0,55$ мкм и отношением длины пластины к её ширине $\cong 2,3$. Доля высокоугловых и малоугловых границ составляла 75% и 25% соответственно. На рисунке 4 приведены в качестве примера дифракционные картины обратно рассеянных электронов для образцов после РКУС (деформация $\varepsilon = 10$) и последующей деформации в жидком азоте (деформация $\varepsilon = 2,1$).

После обработки в жидком азоте расстояние между высокоугловыми границами уменьшаются приблизительно до 180 нм (рис. 5). При этом отношение длины к ширине для пластин увеличивается до 15. Доля высокоугловых границ повышается до степени деформации $\varepsilon = 1,1$. Для примера: при деформации сплава при комнатной температуре среднее расстояние между высокоугловыми граница-

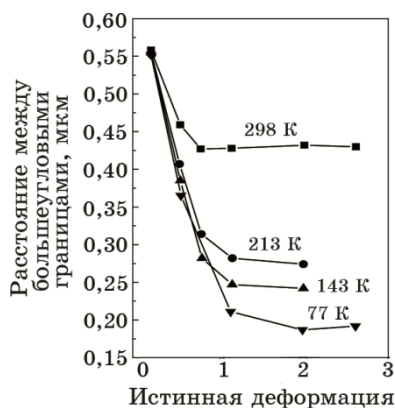


Рис. 5. Зависимость расстояния между большеугловыми границами от степени истинной деформации при различных температурах [14].

ми составляет $\cong 3$ мкм. Доля малоугловых границ после криопротатки сохраняется на уровне $\cong 30\%$.

Исследование структурных изменений в сплаве 6063 Al (0,45% Si, 0,3% Mg, 0,015% Cu, 0,013% Mn, 0,058% Fe, 0,022% Zn, 0,02% Cr; масс.%), вызванных прокаткой при температуре, близкой к температуре жидкого азота, проведено в работе [15]. Перед каждой стадией прокатки образцы выдерживались в жидком азоте 30 мин. Общая степень сжатия составляла 92%. Температура образцов до обработки и после составляла соответственно -150°C и -75°C .

На рисунке 6 приведены ПЭМ-изображения структуры образцов, деформированных при комнатной температуре и после охлаждения в жидком азоте. В обоих случаях наблюдаются сильно деформированные субзёрна. В случае криодеформации микроструктура характеризуется диффузными, неравновесными и слабо выраженными границами зёрен. Видны также дислокационные ячейки, зоны дислокационных петель и плотные дислокационные стенки. В то же время, после деформации при комнатной температуре для микроструктуры характерны меньшая плотность дислокаций и более чёткие границы зёрен. В этом случае практически отсутствуют дислокационные петли.

Обработка при низкой температуре подавляет процесс динамического возврата, который сильно проявляется при комнатной температуре. Авторы отмечают следующие причины отсутствия нанокристаллических зёрен: 1) высокая энергия дефектов упаковки в алюминиевых сплавах уменьшает движущие силы, необходимые для рекристаллизации; 2) недостаточная степень деформации ($\varepsilon = 2,4$) для достижения критического уровня запасённой энергии в сплаве 6063 Al.

Предел прочности после криопротатки растёт от 110 до 257 МПа. При такой обработке ограничивается движение дислокаций и, следовательно, тормозится динамический возврат. Это приводит к аккумуляции дислокаций до более высокой плотности по сравнению с

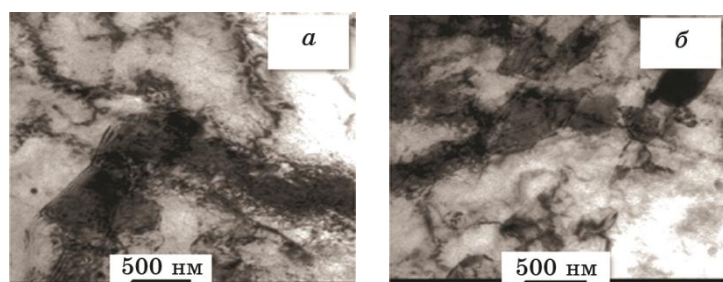


Рис. 6. Микроструктура (ПЭМ) после 92% деформации: *a* — криодеформация; *б* — деформация при комнатной температуре [15].

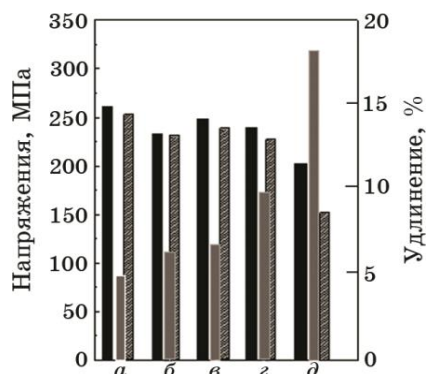


Рис. 7. Прочностные характеристики сплава 6063 Al, деформированного на 92%, для различных состояний: *а* — криодеформация; *б* — деформация при комнатной температуре; *в* — криодеформация + отжиг 200°C, 5 мин; *г* — криодеформация + отжиг 300°C, 5 мин; *д* — криодеформация + отжиг 400°C, 5 мин; ■ — предел прочности; ▨ — предел текучести; ▨ — удлинение [15].

комнатной температурой. Из рисунка 7 можно сделать вывод о достижении оптимальных соотношений прочности и пластичности с помощью отжига деформированных образцов.

Авторы работы [16] исследовали изменение микроструктуры в Al–Mg 0,13 масс.% сплаве с субмикронной структурой, деформированном плоским сжатием при температуре жидкого азота (эффективная степень деформации $\cong 10$). Для получения субмикронной структуры образцы предварительно подвергались ИПД методом РКУС. В исходном сплаве после отжига размер зерна составлял $\cong 300$ мкм, а после РКУС $\cong 9$ мкм. Деформация сжатием производилась непосредственно в жидком азоте (77 ± 2 К). После РКУС микроструктура состояла из вытянутых вдоль оси сжатия пластинчатых зёрен и субмикронных зёрен с низким отношением их длины к ширине. Средняя толщина зёрен составляла $\cong 0,6$ мкм и указанное отношение $\cong 2,3$ при объёмной фракции высокоугловых границ $\cong 75\%$. После криопробки структура состоит из ламинарных зёрен, вытянутых вдоль направления прокатки. Среднее межзёренное расстояние составляло 140 нм (включая высоко- и малоугловые границы зёрен). Для сравнения, после интенсивной прокатки при комнатной температуре это расстояние оценивается в $\cong 1,5$ мкм с отношением длины к ширине зерна $\cong 8$. После криопробки доля высокоугловых границ составляет $\cong 83\%$. Толщина пластинчатых зёрен снижается до 180 нм с отношением длина/ширина зерна $\cong 2$.

Отжиг криодеформированного сплава приводит к трансформации ламинарных зёрен в равноосные. При этом повышается доля малоугловых границ до 50% при отжиге выше 300°C. Структурные

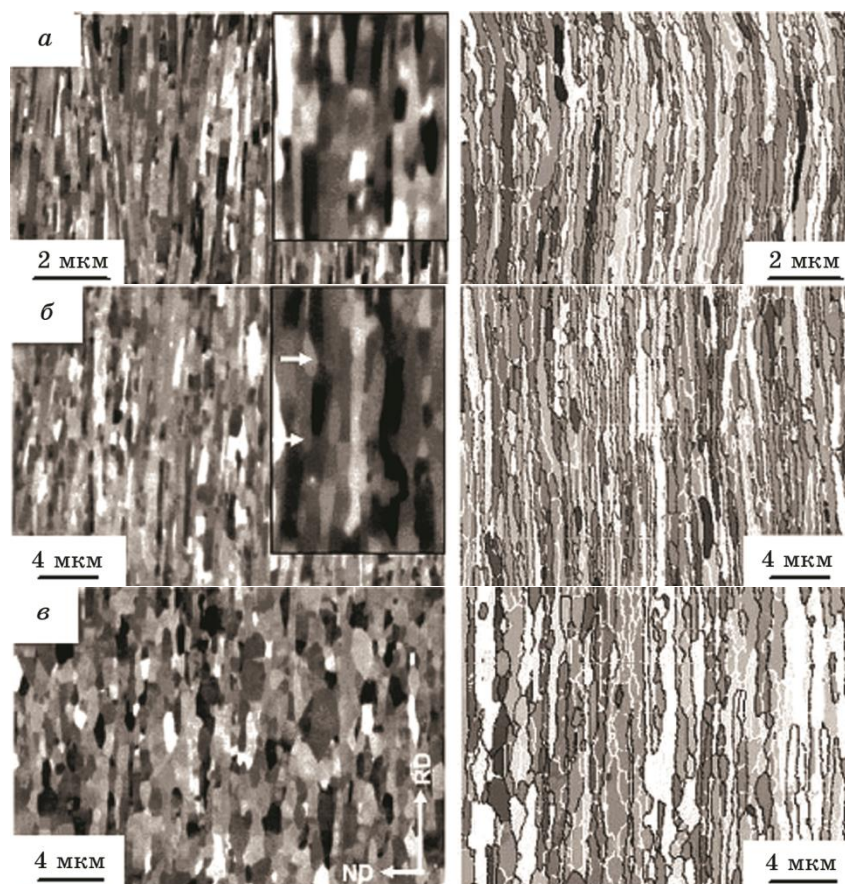


Рис. 8. Дифракционные картины обратно рассеянных электронов: *а* — криодеформация; *б* и *в* — последующий отжиг 1 ч при 130°C и 150°C соответственно [16].

изменения (коалесценция, возврат и рекристаллизация; рис. 8) оказывают существенное влияние на снижение прочностных характеристик сплава (рис. 9).

Концентрированные сплавы. Работа [17] посвящена исследованию отжига на структуру и механические свойства деформированного при температуре жидкого азота сплава 5083 Al (Al–Mg 4,8 масс.%). Перед прокаткой образцы сплава охлаждались в жидком азоте. Максимальная степень сжатия при прокатке составляла 85%. После этого сплавы подвергались отжигу в интервале температур 150–300°C.

На рисунке 10 приведены микроструктура и механические характеристики в зависимости от степени деформации. Микроструктура до деформации состоит из зёрен размером около 87 мкм (рис. 10, *а*).

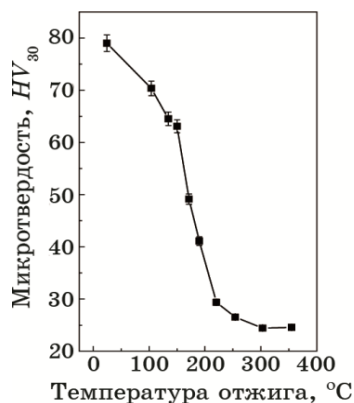


Рис. 9. Зависимость микротвёрдости от температуры отжига (1 ч) [16].

После криопротатки зерна вытягиваются в направлении прокатки (рис. 10, б) с размерами 0,05–1,0 мкм по ширине и 0,4–0,8 мкм по длине. Они имеют высокую плотность дислокаций (рис. 10, в).

После сжатия на 85% предел прочности растёт от 315 до 522 МПа

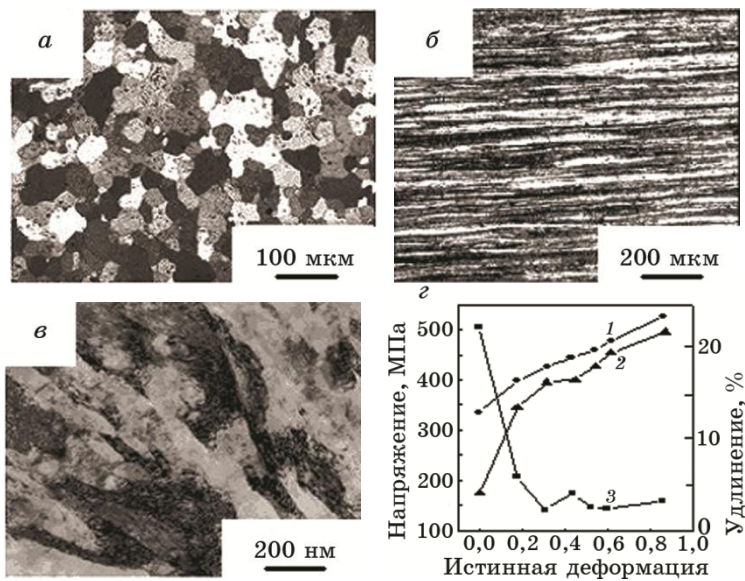


Рис. 10. Микроструктура и механические свойства сплава 5083 Al после криодеформации: а — оптическая фотография исходного состояния (2 ч отжига при 540°C); б — оптическая фотография после криодеформации на 85%; в — ПЭМ-изображение после криодеформации на 85%; г — механические характеристики (1 — предел прочности; 2 — предел текучести; 3 — удлинение) [17].

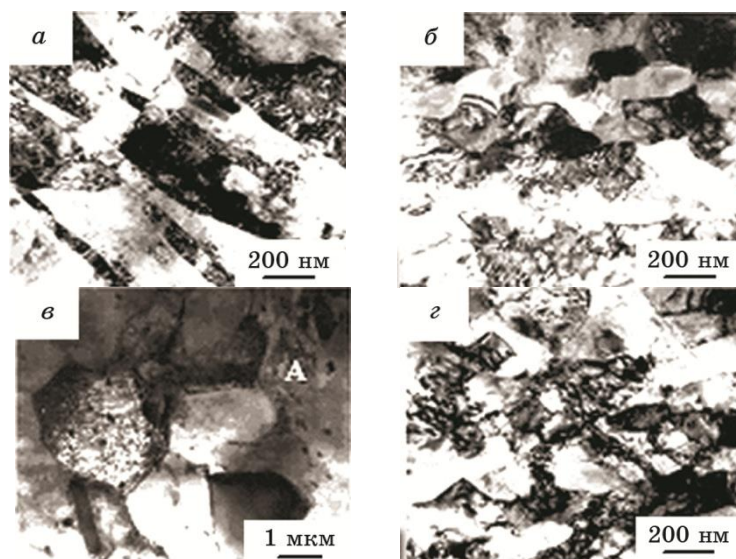


Рис. 11. ПЭМ-изображения сплава 5083 Al после криодеформации и последующего отжига: *a* — 150°C; *б* — 200°C; *в* — 250°C; *г* — детальное изображение участка А на фотографии *в* [17].

(около 66%) (рис. 10, *г*). Для сравнения: предел прочности после прокатки при комнатной температуре увеличивается на 55%.

Эффект последующего отжига на микроструктуру представлен на рис. 11. Отжиг при 150°C приводит к образованию субзернистой микроструктуры, перестройке дислокаций и уменьшению их плотности за счёт процесса возврата. По данным дифференциальной калориметрии при отжиге наблюдаются два экзотермических пика в диапазоне 145–256°C и 264–335°C, обусловленных возвратом и рекристаллизацией соответственно. Влияние температуры отжига на механические свойства приведено на рис. 12.

Формирование бимодальной структуры при отжиге деформированных сплавов, состоящей из равноосных зёрен размером менее 200 нм и удлинённых субзерен, обеспечивает оптимальное сочетание прочности и пластичности.

Особый интерес представляет криодеформация дисперсионно-твердеющих сплавов, структура и свойства которых определяются строением и размером вторичных дисперсионных фаз. В работе [18] исследовался такого типа алюминиевый сплав 2219 Al системы Al–Cu (Al — 92,8%, Cu — 6%, Fe — 0,3%, Mg — 0,02%, Mn — 0,3%, Si — 0,2%, Ti — 0,02%, V — 0,01%, Zn — 0,1%, Zr — 0,2%; масс.%). После каждой стадии деформации на 10% образец снова помещался в жидкий азот для охлаждения. Суммарное сжатие образца составляло 85%.

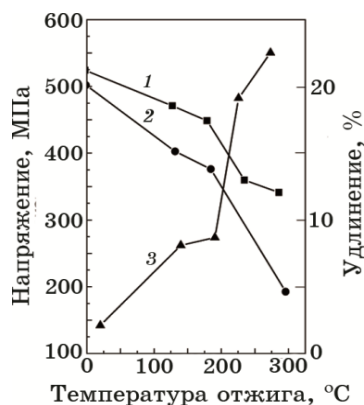


Рис. 12. Влияние температуры отжига (1 ч) на механические характеристики сплава 5083 Al после криопротатки на 85%: 1 — предел прочности; 2 — предел текучести; 3 — удлинение [17].

Микроструктура после криопротатки характеризуется высокой плотностью дислокаций в виде дислокационных ячеек размером в несколько сотен нанометров (рис. 13, *а*). Короткий отжиг (3 мин при 175°C) приводит к формированию свободных деформированных зёрен размером от 1 мкм до 500 нм (рис. 13, *б*). Отмечается также отсутствие вторичных выделений, которые могли быть разрушены интенсивной деформацией. После указанного отжига образцы сплава подвергались низкотемпературному старению.

На рисунке 14 представлены вариации микротвёрдости в зависимости от времени старения. Максимальное значение микротвёрдости (169 HV) соответствует старению при 125°C в течение 8 ч. Микроструктура для этого состояния приведена на рис. 16. Игольчатые частицы принадлежат вторичным фазам θ'' или θ' , которые когерентно связаны с матрицей и способствуют росту прочно-

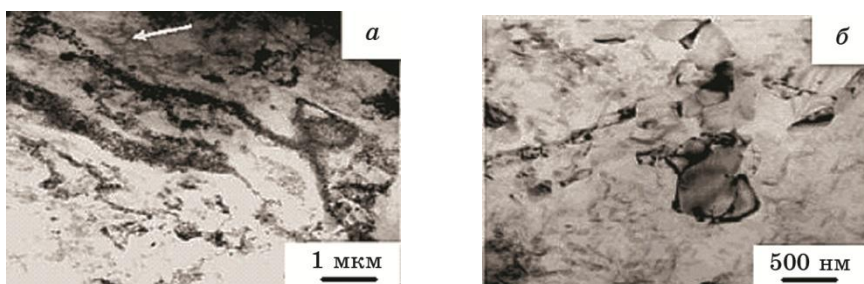


Рис. 13. ПЭМ-изображения алюминиевого сплава система Al-Cu: *а* — криодеформация; *б* — криодеформация + отжиг при 175°C (1 ч). Стрелкой указаны скопления дислокаций [18].

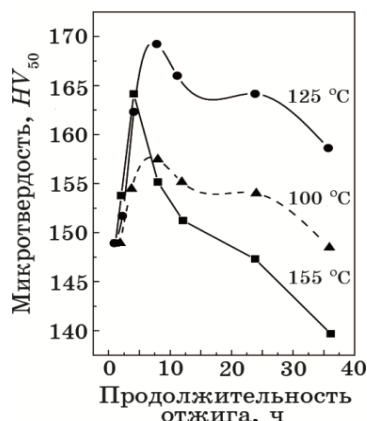


Рис. 14. Микротвёрдость алюминия в зависимости от его длительности старения [18].

сти сплава.

В отличие от традиционной термической обработки дисперсионно твердеющих алюминиевых сплавов авторы [19] предлагают такой режим предварительного отжига сплава 2024 Al (4,5% Cu, 1,5% Mg, 0,5% Mn, основа Al; масс. %), при котором не происходит полного растворения вторичной *T*-фазы. Исходные образцы подвергались отжигу при 493–540°C 1–10 ч для получения твёрдого раствора и затем закаливались в воде при комнатной температуре (далее — образцы SST). Образцы многократно прокатывались после выдержки в жидком азоте (на 5% сжатия на каждой стадии) до общей степени деформации более 80% (далее — образцы CR). При каждой стадии прокатки температура образца не повышалась выше –150°C. Часть образцов прокатывалась при комнатной температуре (далее — образцы RT).

На рисунке 15 приведена ПЭМ-фотография для образца SST,

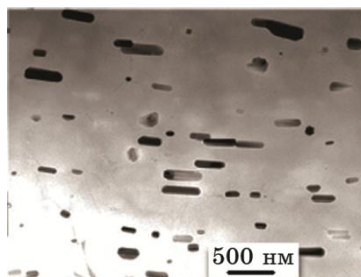


Рис. 15. ПЭМ-изображения сплава 2024 Al после отжига на твёрдый раствор (493°C, 10 ч) [19].

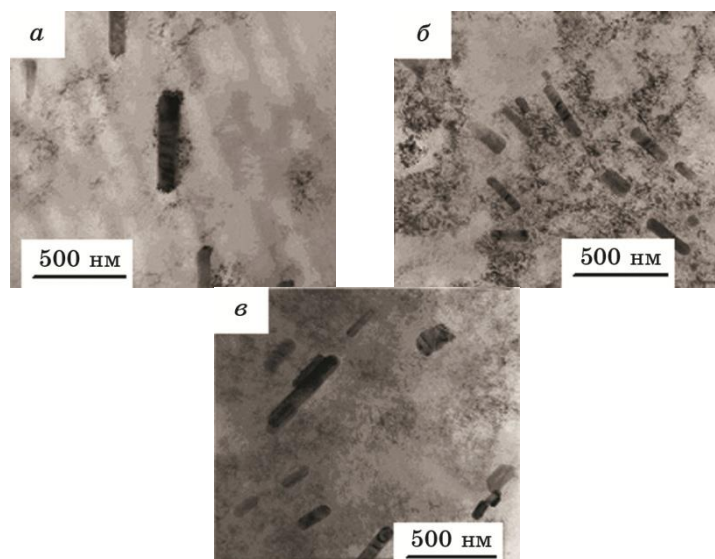


Рис. 16. Распределение дислокаций после криодеформации сплава 2024 Al на 15% (а), 45% (б) и 80% (в) [19].

отожжённого при 492°C 10 ч. Средний размер зёрен для этого состояния равен $\cong 5$ мкм. Можно отметить, что зерна достаточно «чистые» и характеризуются низкой плотностью дислокаций. На снимке видны крупные стержнеподобные дисперсоиды, сохранённые после отжига. Эти частицы представляют собой орторомбическую T -фазу состава $Al_{20}Cu_2Mn_3$. Границы этой фазы очень чёткие и не содержат дислокаций. Ширина частиц T -фазы < 100 нм; отношение ширины к длине в пределах от 1 до 7.

Остаточные частицы вторичной T -фазы играют важную роль в измельчении зёрен и аккумуляции дислокаций при последующей криопрокатке. На рисунке 16 приведена последовательность аккумуляции дислокаций от малых до высоких степеней деформации прокаткой. Показано, что при деформации около 15% дислокации закреплены вокруг частиц T -фазы (рис. 16, а). Рисунок 16, б соответствует степени деформации прокаткой 45%. На этих фотографиях видно, что границы T -фазы отличаются высокой степенью плотности дислокаций, тогда как участки вне этих фаз имеют более низкую плотность дислокаций и содержат большие дислокационные ячейки. При деформации около 80% дислокации аккумулируются по всей области зёрен и вдали от частиц T -фазы (рис. 16, в).

Микроструктура образцов типа SST + CR изучена более подробно ПЭМ. На рисунке 17, а приведена типичная структура прокатанного образца в светлопольном изображении. Слабое различие в контрасте обусловлено малой вариацией ориентации субзерен. Более

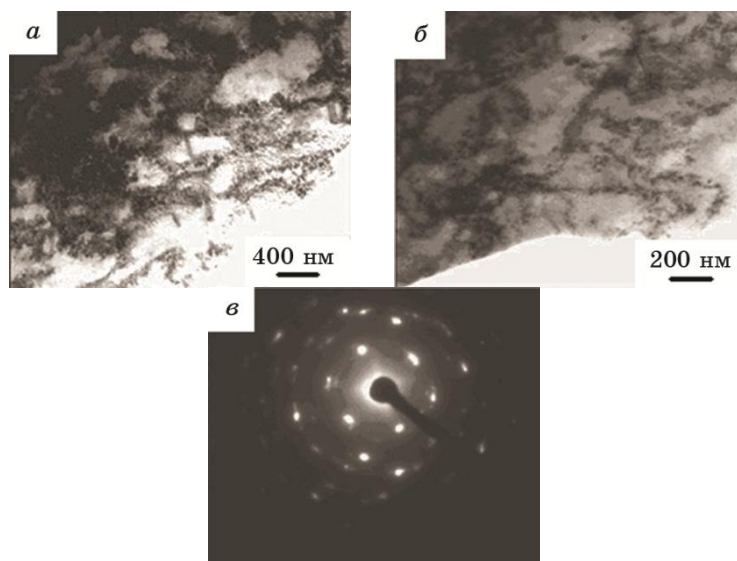


Рис. 17. Микроструктура образцов типа SST + CR: *a* — светлопольные ПЭМ-изображения ламинарной субзеренной структуры; *б* — ПЭМ-изображения.

детальный анализ рис. 17, *a* позволяет предположить, что большинство субзеренных границ подобны так называемым «неравновесным межзеренным границам». На рисунке 17, *б* чётко видны особенности морфологии субзерен. Более вытянутые субзерна окружены дислокациями. На рисунке 17, *в* приведена микродифракционная решётка по оси $\langle 110 \rangle$ для криопрокатанного образца. Кольцевая решётка с точечными рефлексами свидетельствует о наличии измельчённой структуры, однако, разориентация зёрен недостаточна для формирования непрерывных колец. Размер субзерен после прокатки оценён как 400–800 нм.

Преципитаты в образце, отожжённом при 160°C 13 ч, приведены на рис. 18. На данном рисунке видны плотно распределённые частицы вторичной фазы, образовавшиеся при отжиге. Частицы при большем увеличении представлены на рис. 18, *б*. Здесь можно наблюдать частицы S' двух морфологий: игольчатые и пластинчатые (отмеченные точечным кружком). Оба типа частиц имеют габитную плоскость $\{100\}$ с алюминиевой матрицей. Размеры игл: ширина 2–6 нм; длина 9–17 нм. Среднее расстояние между частицами составляет $\cong 30$ нм. Плотность S' -частиц по данным ПЭМ равна $\cong 1 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Эти частицы зарождаются и распределяются равномерно в пределах зерна. На рисунке 18, *в* приведена селективная микроэлектронограмма. Ориентационные соотношения между алюминиевой матрицей и S' -фазой определяются следующим образом: $[100]_{\text{Al}} \parallel [100]_{S'}$, $[021]_{\text{Al}} \parallel [010]_{S'}$, $[012]_{\text{Al}} \parallel [001]_{S'}$. Продолжительный

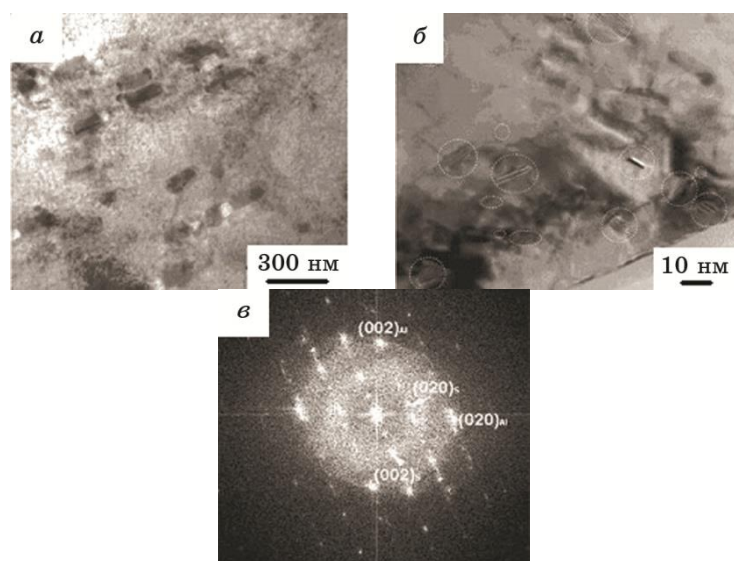


Рис. 18. ПЭМ-изображения для сплава 2024 Al: *a* — выделения S' -фазы после криодеформации + отжига при 160°C 13 ч; *б* — иглоподобные выделения при большом увеличении; *в* — микродифракция от алюминиевой матрицы и S' -фазы [19].

отжиг при 160°C приводит к коалесценции частиц, снижая их плотность. В свою очередь это приводит к снижению, как прочности, так и пластичности. В образцах, отожжённых при 100°C 100 ч, сформированы S' , преципитаты размером 10–15 нм и с более высокой плотностью $\cong 4 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Расстояние между частицами $\cong 15$ нм.

Как было показано на рис. 16, частицы остаточной T -фазы способствуют окружению их дислокациями, которые эффективно повышают плотность дислокаций при криопротатке (рис. 16, *a*). Следовательно, области с высокой плотностью T -фазы имеют и высокую плотность дислокаций (рис. 16, *б*). Важно отметить, что при повышении степени деформации криопротаткой высокая плотность дислокаций из мест с высокой плотностью T -фазы распространяется на области с низкой плотностью частиц T -фазы (рис. 16, *в*). Микроструктура также измельчается в результате повышения плотности дислокаций.

Как показано на рис. 19, имеются три микроструктурных изменения. Первое — размер зёрен повышается до 800 нм–1,5 мкм, что снижает прочность SST + CR-образца и сильно ограничивает эффект повышения прочности за счёт измельчения при криопротатке. Второе — высокая плотность дислокаций, генерированная при прокатке, исчезает благодаря возврату и рекристаллизации. Это должно существенно снизить прочность для SST + CR-образца. Третье —

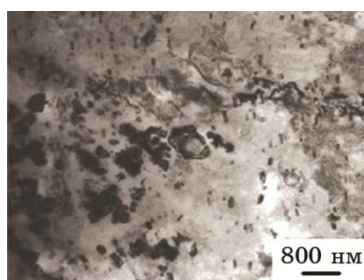


Рис. 19. Светлопольное ПЭМ-изображение для образца SST-CR после отжига при 100°C 100 ч [19].

высокая плотность наночастиц S' -фазы, образовавшихся при отжиге, должна повысить прочность.

На рисунке 20 приведено изменение микротвёрдости в зависимости от степени деформации образцов SST. Видно, что с ростом степени деформации твёрдость растёт как для образцов CR, так и RT. Однако для образцов CR твёрдость повышается сильнее по сравнению с RT. При высоких степенях деформации микротвёрдость достигает насыщения. Зависимость микротвёрдости от длительности отжига при 160 и 100°C показала, что в отличие от стандартной обработки, при которой твёрдость растёт до плато, после отжига при 160°C твёрдость достигает максимума при 12 ч без плато, а затем падает. По сравнению с обычной обработкой здесь максимум твёрдости достигается при меньшем времени отжига. Это может свидетельствовать о том, что криогенная обработка повышает кинетику отжига. При 100°C наблюдается другой характер эволюции микротвёрдости от длительности отжига. Сначала твёрдость слегка по-

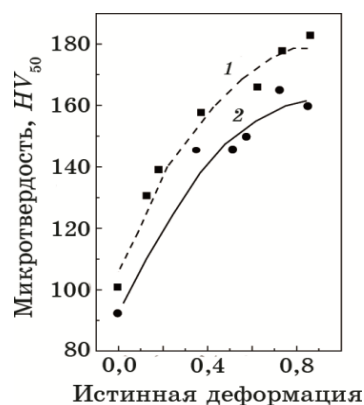


Рис. 20. Зависимость микротвёрдости от степени криопрокатки: 1 — образцы CR, 2 — образцы RT [19].

вышается, затем медленно снижается длительное время, достигая максимума в диапазоне 30–40 ч. Интересно отметить равенство максимумов твёрдости для обеих температур отжига. Поведение твёрдости после криогенной обработки отличается для случая стандартного отжига твёрдого раствора данного типа сплава.

На рисунке 21 приведены типичные графики «деформация–напряжение» для сплава после различных обработок. Как видно из рис. 21, *а*, после отжига при 493°C 10 ч на твёрдый раствор образец имеет предел текучести около 150 МПа, предел прочности на растяжение около 380 МПа и удлинение до 26% (кривая 1). Отжиг образца SST при 160°C 10 ч повышает не только предел текучести, но и пластичность (кривая 2). Криопрокатка образца SST (SST + CR) существенно повышает его прочность, но снижает удлинение до < 5% (кривая 3), типичное для обычного наклёпа. Важно отметить, что отжиг SST + CR-образца существенно увеличивает величину удлинения до разрушения, в то же время незначительно повышает прочность (кривые 4 и 5). Также видно, что отжиг при 100°C 100 ч (кривая 5) приводит к большей прочности и пластичности, чем после отжига при 160°C 13 ч (кривая 4). Предел прочности на кривой 5 составляет ≈ 580 МПа, что более чем в три раза выше, чем на кривой 1 для SST-образцов и более чем в два раза выше для кривой 2 для образцов SST + отжиг. Более того, кривая 5 показывает, что SST + CR + отжиг при 100°C приводит к повышению удлинения до разрушения до 18%, при котором 13% — это равномерное удлинение. Эти показатели по удлинению много выше, чем для SST + CR-образцов: 3,8 и 3,2% соответственно.

Сравнение кривых 3 и 2 на рис. 21 показывает, что криопрокатка существенно повышает прочность сплава, обработанного на пересыщенный твёрдый раствор, однако, пластичность значительно па-

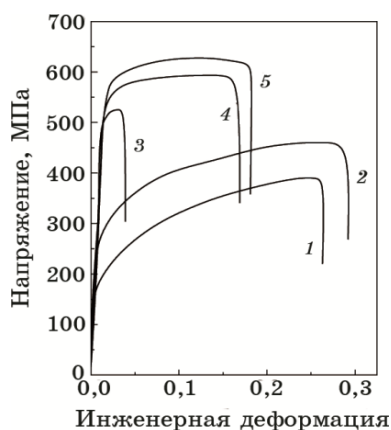


Рис. 21. Типичные кривые «деформация–напряжение» [19].

дает. Последующий отжиг при 100°C 100 ч повышает в последующем прочность на 12,4% (кривая 5). Это повышение обусловлено высокой плотностью наноразмерных частиц S' -фазы, сформированных при отжиге.

Объектом исследования авторов [20] является дисперсионно-твердеющий промышленный сплав Д16 системы Al–Cu: Al — 93,6%, Cu — 3,97%, Mg — 1,43%, Mn — 0,625%; масс.%). С целью упрочнения поверхности образцы сплава подвергались ультразвуковой ударной обработке (УЗУО) непосредственно в жидком азоте. УЗУО проводилась на приборе УЗГ-300 [21], который состоит из ультразвукового генератора частотой 21 кГц и мощностью 0,6 кВт, вибратора со ступенчатым концентратором, на котором с помощью пружин размещается ударная головка с цилиндрическим бойком диаметром 5 мм и длиной 18 мм (из закалённой стали ШХ15). Модернизация прибора состояла в создании герметичной камеры с образцом сплава, в которую по специальному каналу подавался жидкий азот.

По данным растровой электронной микроскопии максимальная глубина модифицированного поверхностного слоя сплава Д16 после УЗУО в жидком азоте составляет ≈ 35 – 37 мкм. В состоянии поставки исследованный сплав состоит из трёх фаз: $\alpha_{\text{тв.р.}}$ + $T(\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3)$ + $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$. Электронно-микроскопическая структура сплава в этом состоянии свидетельствует о незначительном количестве дислокаций в матрице после рекристаллизации в процессе горячей деформации. Средний размер зёрен — 3–5 мкм, на микроэлектронограммах присутствуют только точечные рефлекс от ГЦК-алюминия. Наблюдаются стержнеподобные дисперсоиды — частицы орторомбической T -фазы размером около 200 нм; границы этой фазы чёткие и не содержат дислокаций. Размер частиц θ -фазы около 100 нм. Дисперсные и однородно распределённые частицы вторичных фаз способствуют наиболее эффективному продуцированию дислокаций при последующей криообработке.

Микроструктура сплава Д16 после УЗУО приведена на рис. 22. Анализ проводился для двух времён обработки в жидком азоте — 80 с и 200 с, для которых установлены различные значения микротвёрдости. Исходная структура сплава Д16 измельчается до 15–20 нм (рис. 22) при сохранении крупных зёрен размером 1–2 мкм. Частицы вторичных фаз распределяются достаточно равномерно в пределах зерна, их размер составляет 50–100 нм. Существенной локальной неоднородности, как структуры, так и фазового состава сплава, не обнаружено. Особенностью микроструктуры при обработке в жидком азоте является высокая плотность дислокаций с их накоплением на границах зёрен/субзерен. После обработки в жидком азоте в течение 200 с дислокации аккумулируются по всей области зёрен и в отдалении от частиц вторичных фаз. Микродифракционная картина состоит из многочисленных точечных рефлексов,

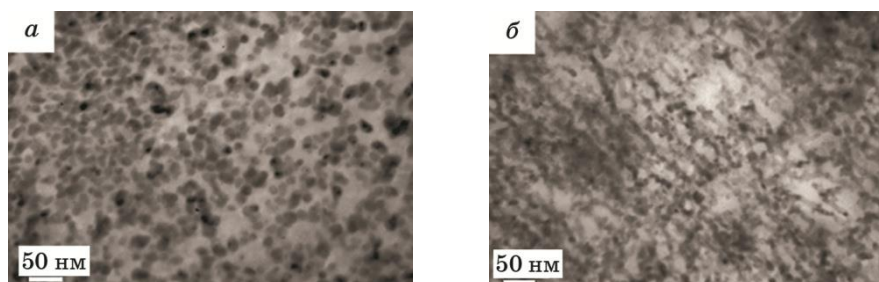


Рис. 22. ПЭМ-изображения сплава Д16 после УЗУО в жидком азоте продолжительностью 80 с (а) и 200 с (б) [20].

распределённых по окружностям. Этот факт свидетельствует о существенном измельчении зёрен. Наблюдаются также и точечные рефлексии от ГЦК-алюминия.

На рисунке 23 приведена зависимость микротвёрдости от длительности УЗУО в жидком азоте. Она практически монотонно растёт до 160 с, после чего выходит на насыщение. Максимальный эффект упрочнения составляет около 500%. При измерении микротвёрдости образцов после обработки с длительностью более 240 с начинают образовываться трещины вокруг отпечатка индентора, поэтому дальнейшее увеличение продолжительности УЗУО в среде жидкого азота не является эффективным. В [20] делается предположение, что повышение прочности при криодеформации связано с дроблением зерна, а повышение пластичности обусловлено образованием определённого количества микронных зёрен наряду с наноразмерными. Поэтому сформированную в результате УЗУО в жид-

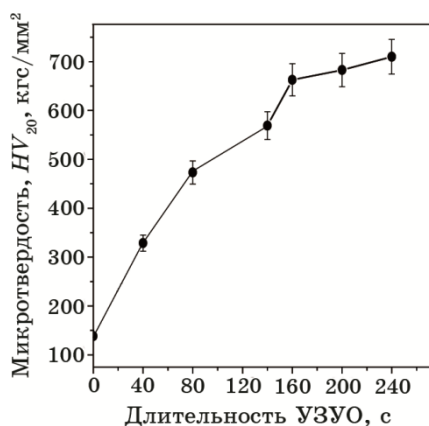


Рис. 23. Изменение микротвёрдости алюминиевого сплава Д16 в зависимости от продолжительности УЗУО в жидком азоте [20].

ком азоте структуру можно считать оптимальной с точки зрения обеспечения оптимального сочетания прочности и пластичности.

2. ТИТАН

Титан широко используется в химической промышленности и аэрокосмической технике. В последние годы он успешно применяется для изготовления ортопедических и дентальных имплантатов. Однако получение нанокристаллического титана обычными методами ИПД чрезвычайно сложно. В связи с этим значительный интерес представляют работы, направленные на получение высокопрочного нанокристаллического титана методами интенсивной пластической деформации при температуре жидкого азота.

Возможность получения объёмного нанокристаллического титана с размером зерна менее 100 нм продемонстрирована в работе [22]. Исследовались пластины из технически чистого титана ВТ1-0, деформированного прокаткой при температуре $\cong 110$ К. Относительная степень деформации составляла 86%. После криопробки образцы отжигались при температурах 525 и 725 К в течение 45 мин. На рисунке 24 представлено статистическое распределение зёрен после различных видов механотермической обработки, полученное на основании анализа светлопольных и тёмнопольных изображений ПЭМ. Можно отметить, что криопробка приводит к сильной фрагментации зёрненной структуры вплоть до минимального среднего размера зёрен, равного 35 нм (рис. 24, *a*). Отжиг при 525 К существенно не изменяет картину распределения основных структурных элементов: большую часть составляют малые зерна размером 30–70 нм. Данный отжиг приводит к снятию внутренних напряжений, возникающих в материале при криодеформации. После более высокотемпературного отжига отмечается двукратное увеличение среднего размера зерна (до 70 нм). При этом существенно уменьшается доля малых зёрен (около 20 нм) и растёт количество более крупных зёрен (100–200 нм). В криодеформированном нанокристаллическом титане образуются специальные границы — границы двойников, что отличает их от формы границ зёрен, полученных традиционными методами ИПД. Этим можно объяснить и меньший эффект снижения прочности при отжиге даже при 750 К.

Механические свойства обработанных образцов при комнатной температуре измерялись при одноосном растяжении ($2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹). Для сравнения на рис. 25 приведены графики «истинная деформация–истинное напряжение» для нано- и крупнокристаллического структурного состояния. Эти данные свидетельствуют о том, что измельчение зерна от 15 мкм до 35 нм повышает предел текучести $\sigma_{0,2}$ практически в три раза (от 300 до 840 МПа). При этом предел прочности σ_b достигает значения в 930 МПа при относительном удлинении до раз-

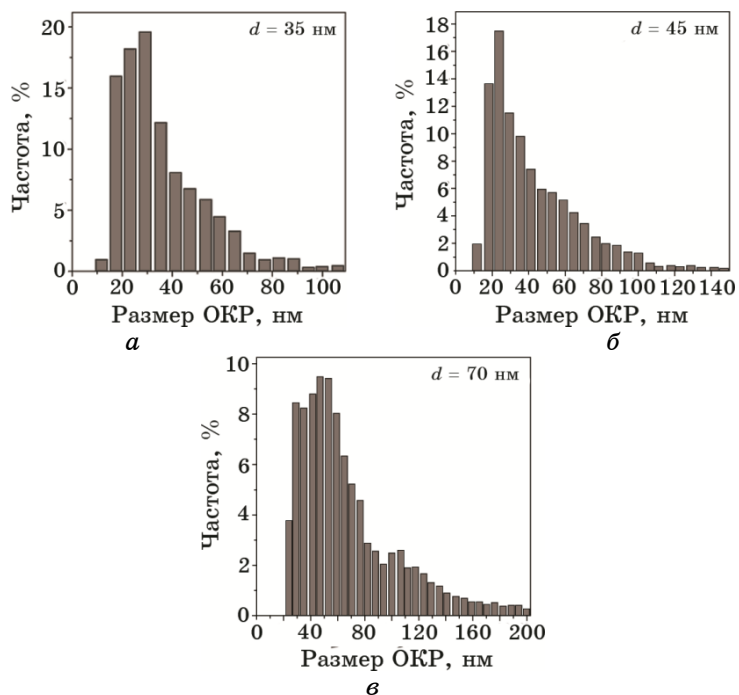


Рис. 24. Статистическое распределение ОКР для различных состояний титана VT1-0: *a* — криопротатка ($\varepsilon = 1,95$); *б* — криопротатка + отжиг при 525 К; *в* — криопротатка + отжиг при 725 К [22].

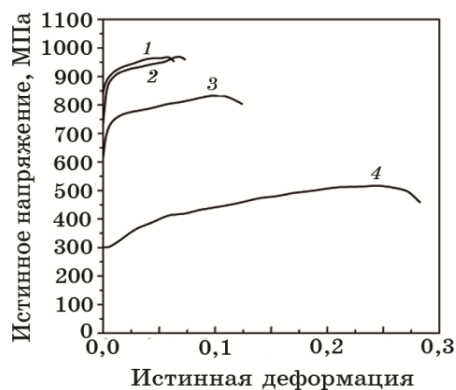


Рис. 25. Деформационные кривые для титана VT1-0 с различным размером зёрен: *1* — 35 нм; *2* — 45 нм; *3* — 70 нм; *4* — 5 мкм [22].

рушения $\delta = 5\%$. По мнению авторов данной работы на предел текучести $\sigma_{0,2}$ оказывает влияние размер зерна, а пластичность определяется характером распределения зёрен по размерам.

Измерения микротвёрдости [23] показали, что механические характеристики титана в нанокристаллическом состоянии не зависят от продолжительности выдержки на воздухе и многократного термоциклирования при $300\text{ К} \leftrightarrow 77\text{ К}$. Этот факт свидетельствует о стабильности его структуры при комнатной и более высоких температурах.

В работе [24] равноканальное сжатие технически чистого титана производилось в пресс-формах, погруженных непосредственно в жидкий азот. Исследовалась эволюция микроструктуры и механическая прочность на растяжение. После горячей прокатки и рекристаллизационного отжига сплав состоял только из α -фазы. Средний размер зёрен в таком состоянии составлял 50 мкм . Сжатие образцов проводилось до 25% , что соответствует степени эффективной деформации $\varepsilon = 0,49$.

Изменение микроструктуры образца после криодеформации видно на оптических фотографиях рис. 26. Сравнение структур для исходного и деформированного состояний показывает, что криодеформация приводит не только к значительному измельчению структуры, но и появлению большой доли деформационных двойников. Для получения более гомогенной микроструктуры образцы деформировались в различных направлениях. Кроме поворота образцов перед каждым прессованием на 25% , образцы отжигали в соляной ванне при 650°С . Эволюция микроструктуры после различных циклов деформации видна на рис. 27. Видно, что с ростом количества циклов распределение узких полос (шириной 200 нм) с дислокациями становится более гомогенным (рис. 27, б, в). Наряду с ламелями наблюдаются участки равноосных зёрен с высокоугловыми границами и низкой плотностью дислокаций (рис. 27, г). Таким образом, после восьми циклов деформации микроструктура становится негомогенной с точки зрения морфологии зёрен и структуры межзёренных границ. Средний размер равноосных зёрен равен 300 нм . При последующем отжиге (700°С) происходит рекри-

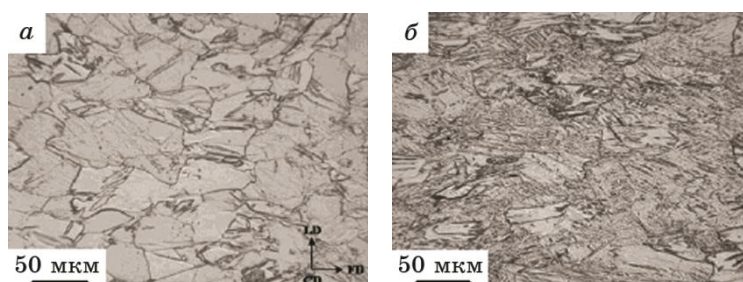


Рис. 26. Оптические микроструктуры титана, деформированного на 25% при 25°С (а) и -195°С (б) [24].

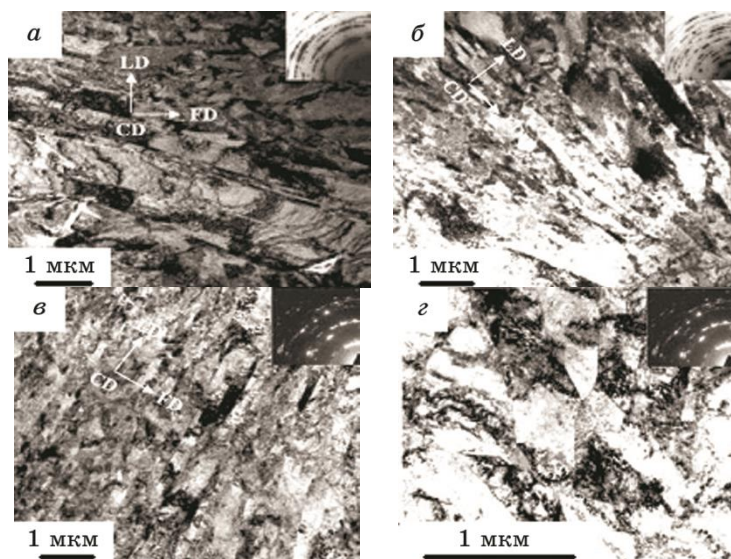


Рис. 27. ПЭМ-изображения для титана после криодеформации и отжига при 620°C 4 мин: *а* — два цикла; *б* — 4 цикла; *в* — 8 циклов; *г* — равноосные зерна [24].

сталлизационный рост зёрен (рис. 28). На кривых «деформация–напряжение» (рис. 29) видно, что криообработка существенно повышает прочность на разрыв титана без существенного снижения пластичности. Эти эффекты связаны с подавлением динамического возврата.

Цель работы [25] заключалась также в получении объёмного нанокристаллического технически чистого титана с высокой проч-

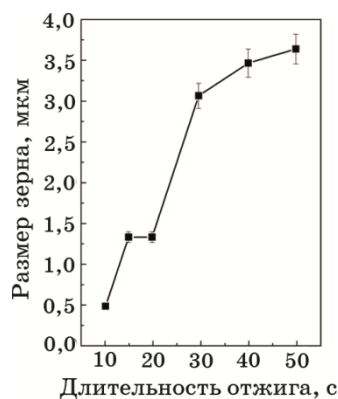


Рис. 28. Зависимость размера зёрен от времени отжига титана при 700°C после криодеформации на 50% за восемь циклов [24].

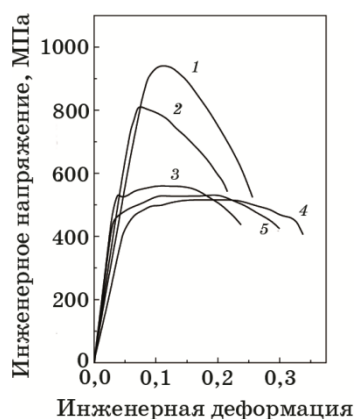


Рис. 29. Типичные графики «деформация–напряжение» для различных циклов криодеформации титана: 1 — 8 циклов; 2 — 2 цикла; 3 — 8 циклов + отжиг при 700°C 10 с; 4 — исходный образец; 5 — 8 циклов + отжиг при 700°C 30 с [24].

ностью и пластичностью. Образцы перед прокаткой погружались в жидкий азот на 10 мин. Скорость криопротатки составляла 3^{-1} с. Общий уровень сжатия равен 80%. На рисунке 30 приведены микроструктуры (ПЭМ) для различных состояний титана. После холодной прокатки при комнатной температуре структура характеризуется высокой плотностью дислокаций преимущественно в дислокационных ячейках (рис. 30, *a*). После криопротатки плотность дислокаций повышается, и они распределены в деформированной матрице в виде наноразмерных сеток (рис. 30, *б*). Криодеформация, как известно, подавляет процессы динамического возврата и рекристаллизации. После отжига при 200°C 1 ч плотность дислокаций существенно снижается, и структура состоит из вытянутых субзерен, как результат перестройки дислокаций (рис. 30, *в*). Повышение температуры отжига до 250°C приводит к формированию равноосных зёрен размером 50–200 нм (рис. 30, *д*). Чёткость межзёренных границ свидетельствует о наличии большеугловых границ. После отжига при 300°C образуется мультимодальная структура из крупных зёрен (20% размером до 2 мкм), внедрённых в тонкоструктурную матрицу (размером зёрен 150 нм) (рис. 30, *е*). После отжига при 400°C структура состоит в основном из равноосных свободных от дислокаций зёрен размером 1–2 мкм (рис. 30, *д*).

Прочностные характеристики для разных состояний титана приведены на рис. 31. Можно отметить, что для мультимодальной структуры достигнуто наилучшее сочетание прочности и пластичности.

Роль механического двойникования, которое является преимущественным низкотемпературным механизмом интенсивного пластического течения, способствующего формированию объёмного

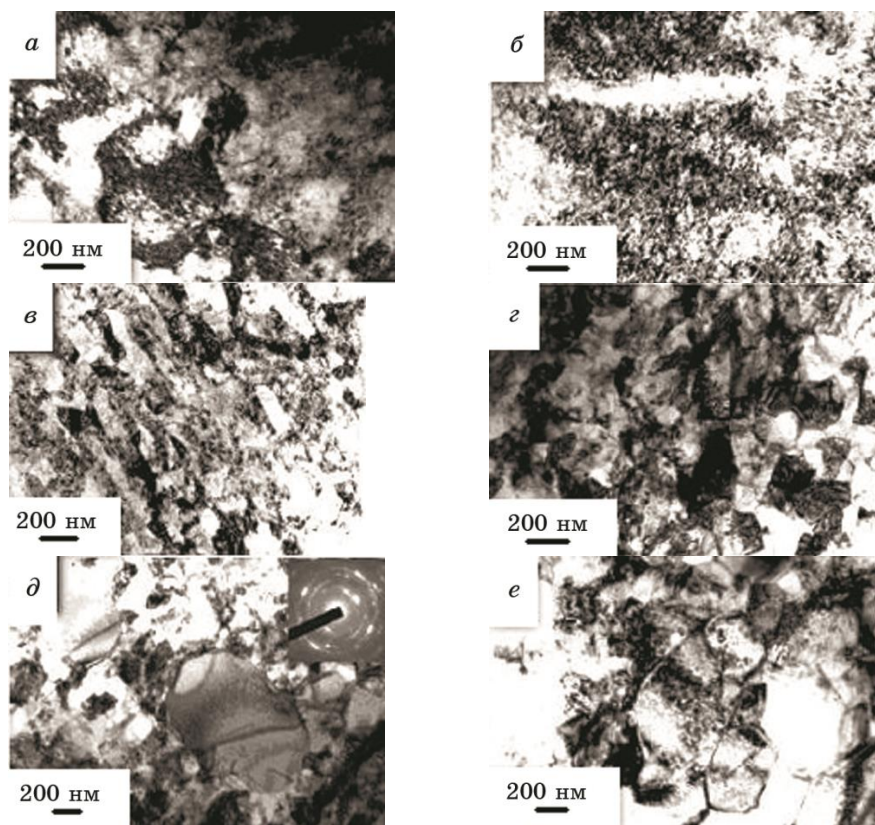


Рис. 30. ПЭМ-изображения титана после различных обработок: *a* — прокатка на 83%; *б* — криопркатка на 83%; *в* — криопркатка + отжиг 200°C 1 ч; *з* — криопркатка + отжиг 250°C 1 ч; *д* — криопркатка + отжиг 300°C 1 ч; *е* — криопркатка + отжиг 400°C 1 ч [25].

наноструктурного титана, изучена авторами [26]. Деформационная структура с нанометровым размером зерна была получена прокаткой полосы титана технической чистоты при температуре, близкой к температуре жидкого азота ($T \approx 110$ К). Для сравнительного изучения деформационных структур часть образцов подвергались холодной прокатке при комнатной температуре. Средний размер зерна в состоянии поставки составлял $d \approx 10$ мкм. Максимальная относительная деформация составляла 86%.

По данным рентгеноструктурного анализа прокатка при комнатной температуре приводит к увеличению отношения параметров решётки c/a . Однако после криопркатки это отношение остаётся практически неизменным по сравнению с исходным образцом. По мнению авторов данной работы, различное влияние указанных температур деформирования на параметры решётки и отношение

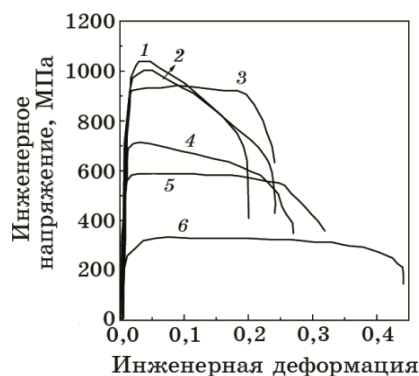


Рис. 31. Типичные графики «деформация–напряжение» для различных циклов криодеформации титана: 1 — криодеформация 83%; 2 — криодеформация 83% + отжиг при 250°C 1 ч; 3 — криодеформация 83% + отжиг при 300°C 1 ч; 4 — холодная прокатка; 5 — криодеформация 83% + отжиг при 400°C 1 ч; 6 — исходное состояние [25].

c/a может быть связано с меньшим уровнем локальных внутренних микронапряжений, которое возникают в титане после криодеформации (табл. 1).

Как известно, низкотемпературная деформация сопровождается накоплением значительного количества деформационных дефектов благодаря подавлению динамического возврата. Высокий уровень запасённых дефектов кристаллической решётки в результате такой обработки при отогреве может релаксировать путём увеличения частоты поперечного скольжения винтовых дислокаций, их взаимодействия и аннигиляции. Следовательно, наблюдаемые более низкие величины микродеформаций $\Delta\varepsilon$ после криодеформации и последующего отогрева и выдержки при комнатной температуре, могут быть обусловлены как двойникованием, так и процессами возврата. Повышение активности деформационного двойникования при криогенной температуре приводит к более высокой степени фрагментации зёрновой структуры (табл. 1, рис. 32). Установлено,

ТАБЛИЦА 1. Средние значения размера зерна *d*, ОКР *L* и микродеформации $\Delta\varepsilon$ после различных обработок [26].

Обработки	<i>d</i> , нм	<i>L</i> , нм	$\Delta\varepsilon, \times 10^{-5}$
Прокатка при 293 К	$\cong 500$	132,5	9,5
Криопрокатка	35	15,2	1,67
Криопрокатка + отжиг, 525 К	45	23,3	1,35
Криопрокатка + отжиг, 725 К	70	30,7	1,39

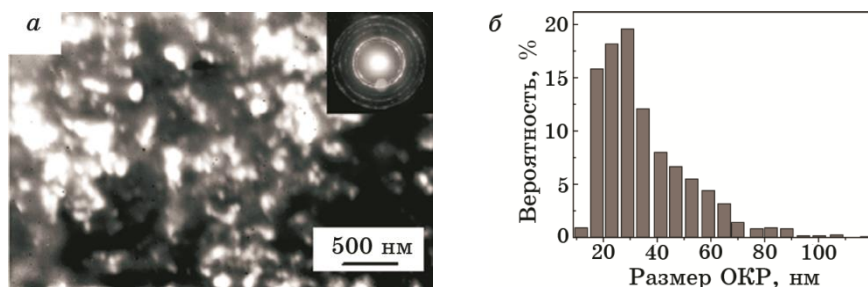


Рис. 32. Тёмнопольное ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения ОКР (б) после криодеформации титана до $\varepsilon = 1,95$ [26].

что формирование в титане нанокристаллической структуры со средним размером зерна $d \approx 35$ нм при больших пластических деформациях $\varepsilon = 1,4$ обусловлено высокой активностью механического двойникового. Присутствующая на ПЭМ-изображениях в наноструктурном титане «рентгеноаморфная фаза» соответствует области когерентного рассеяния (ОКР) с размерами менее 15 нм.

3. МЕДЬ И МЕДНЫЕ СПЛАВЫ

Медь характеризуется средним значением энергии дефектов упаковки (ЭДУ). Поэтому большой интерес представляет исследование структуры и механических свойств таких металлов после деформации при криогенных температурах. При низких температурах подавляется активность дислокаций и поэтому механические двойники играют решающую роль в интенсивной пластической деформации. Получение объёмной нанокристаллической меди традиционными методами ИПД практически невозможно. В связи с этим была предпринята попытка интенсивной прокатки этого металла при температурах, близких к температуре жидкого азота.

В работах [27–29] выполнено детальное исследование эволюции микроструктуры в предварительно отожжённой меди при динамическом криосжатии с высокой скоростью деформации. Исходный размер зёрен был в пределах 100–250 мкм. Скорость деформации при каждом ударе составляла $1 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^3$ с⁻¹. Перед каждым ударом образцы выдерживались в жидком азоте. Температура образцов при деформации не превышала -100°C .

В результате интенсивной деформации исходные равноосные крупные зерна становятся плоскими перпендикулярно направлению нагрузки (рис. 33). На рисунке 33, *d* видно изменение относительных размеров зёрен в перпендикулярном (D_{\perp}) и параллельном (D_{\parallel}) направлениях нагрузки. Отмечается сильная негомогенность структуры зёрен (см. белые, черные и серые области).

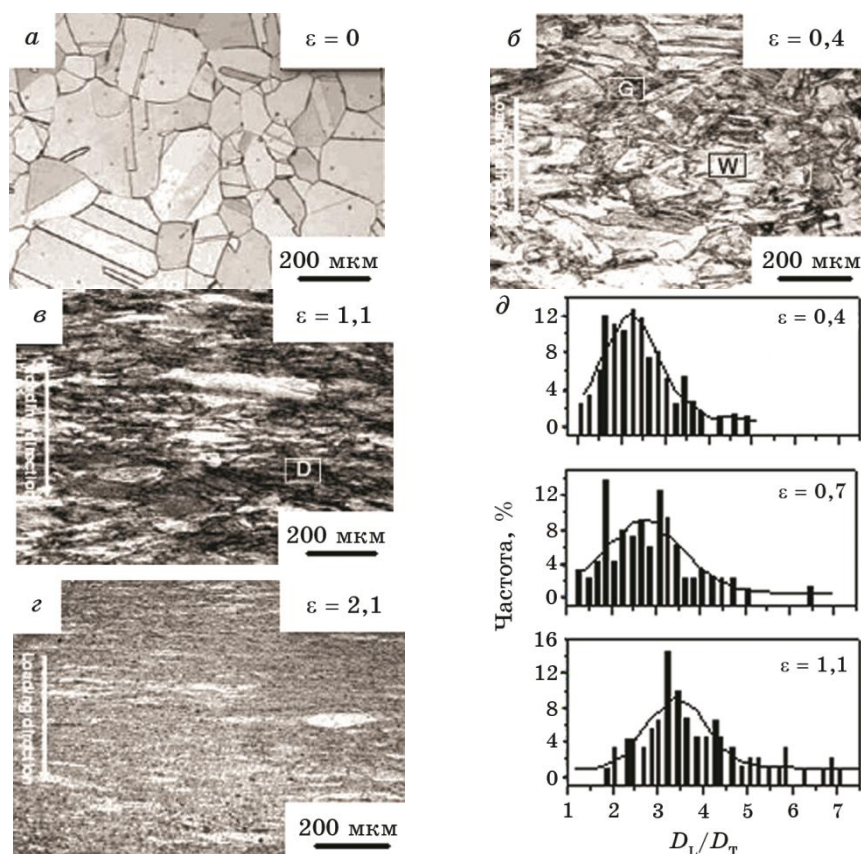


Рис. 33. Микроструктура меди для разных степеней криодеформации: *a* — $\varepsilon = 0$; *b* — $\varepsilon = 0,4$; *c* — $\varepsilon = 1,1$; *z* — $\varepsilon = 2,1$; *d* — распределение отношения длины зерна к её ширине (D_L/D_T) [28].

ПЭМ-изображения (рис. 34, *a*) показывают наличие высокой плотности дислокационных ячеек внутри большинства зёрен размером в несколько сотен нанометров (для $\varepsilon = 0,4$). Кроме этого видны и деформационные двойники в виде пучков внутри некоторых деформированных зёрен (рис. 34, *b*). Эти двойник/матрица (Т/М) ламели создают пучки с общей шириной в несколько сотен нанометров и длиной от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров. На рисунке 34, *z* показано распределение толщины отдельных ламелей, средняя толщина которых составляет 47 нм. При степени деформации $\varepsilon = 2,1$ общий объем двойниковых областей не превышает 10%. При более интенсивной деформации ($\varepsilon > 2,1$) эта величина составляет 30%. Средний размер всех зёрен приблизительно 68 нм. Активность дислокаций и формирование двойников обуславливают возникновение деформационных сдвигов

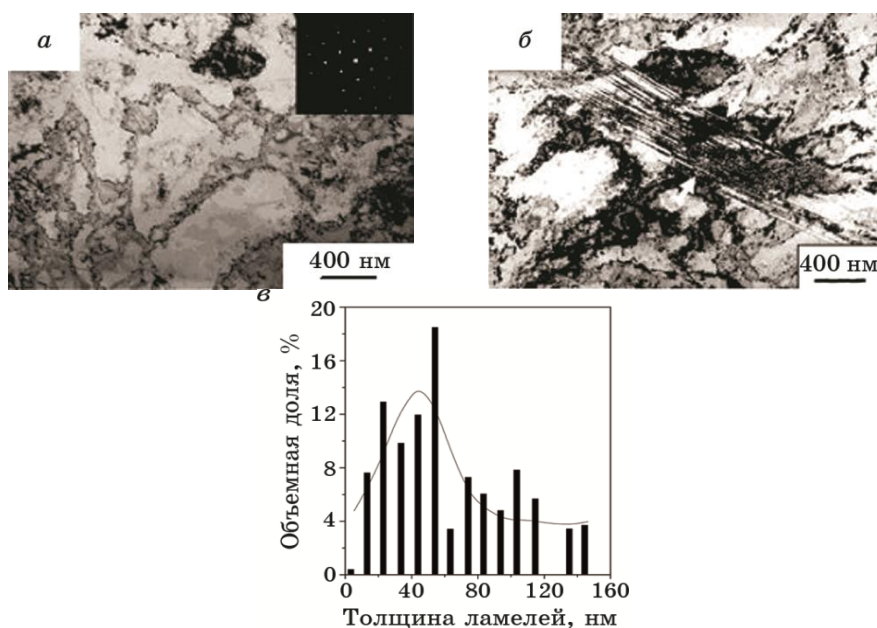


Рис. 34. Светлопольные ПЭМ-изображения меди после криодеформации с $\epsilon = 0,4$ (а, б); в — статистическое распределение толщины ламелей [28].

при невысоких степенях динамической нагрузки. В случае повышенных нагрузках двойникование и полосы сдвигов оказывают преобладающее влияние. Например, при $\epsilon = 2,1$ объемная доля наноразмерных двойников и нанозерен составляют 33% и 67% соответственно. Можно отметить формирование трёх типов нанозерен: в результате фрагментации двойниковых ламелей (47 нм), в полосах сдвига (75 нм) и от дислокационных ячеек (121 нм). Таким образом, роль двойникования при криодеформации меди является более существенной, чем при обычной деформации [30, 31].

Исследованию особенностей криодеформации сплава на основе меди посвящена работа [32]. Авторы данной работы изучали влияние криопротекции на структуру и механические свойства технической бронзы состава 68 масс.% Cu и 32 масс.% Zn. Скорость динамического ударного сжатия после выдержки в жидком азоте составляла 10^{2-3} /с. На рисунке 35 показаны изменения микроструктуры в зависимости от степени деформации. Для $\epsilon = 0,6$ видно большое количество полос внутри зёрен (рис. 35, б). При более сильной деформации развитые полосы сдвига пересекают двойники, количество которых характеризуется высокой плотностью. На данных фотографиях микроструктуры можно выделить три фазы деформации: деформация за счёт скольжения дислокаций ($\epsilon = 0-0,2$); формирование деформационных двойников ($\epsilon = 0,2-0,8$);

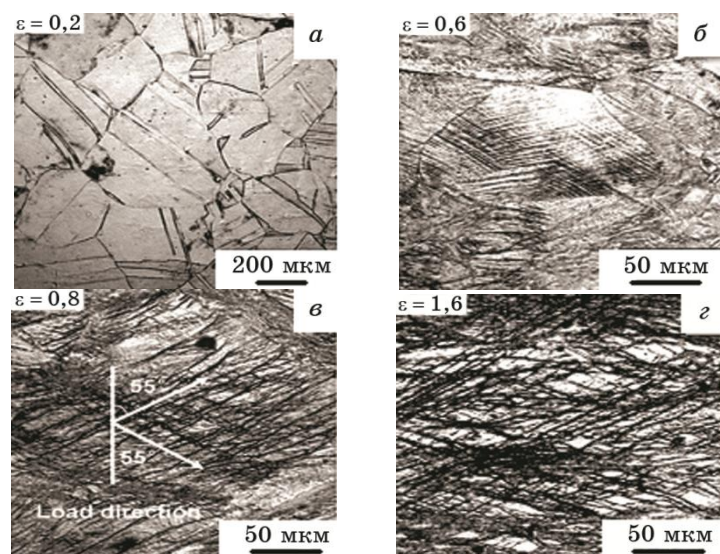


Рис. 35. Изменение микроструктуры в зависимости от степени криодеформации бронзы [32].

большое количество полос сдвига обуславливают пластическую деформацию. Типичная картина полос сдвига для разных значений степени деформации приведена на рис. 36 по данным ПЭМ. Средний размер нанозерен в полосах сдвига равен 39 нм. Размер нанодвойников уменьшается от 48 нм до 14 нм при степени деформации до $\varepsilon > 1,2$. Объёмное содержание двойников и нанозерен в зависимости от интенсивности деформации показаны на рис. 37. Изменение механических характеристик приведено на рис. 38.

В качестве материала исследования авторами [33] использовалась технически чистая медь марки М1 (99,9%). Исходное структурное состояние со средним размером фрагментов 0,65 мкм получено после горячей деформации. ИПД проводилась непосредственно в жидком азоте ($-196 \pm 10^\circ\text{C}$) путём кручения под давлением около 4,5 ГПа при числе оборотов наковальни N равным 10.

Типичные ПЭМ-фотографии микроструктуры после криодеформации приведены на рис. 39, а. Для данной структуры характерно присутствие равноосных фрагментов с размером 0,2 мкм. Следует отметить наличие довольно высокой плотности дислокаций. При более высоких увеличениях (рис. 39, б) внутри некоторых фрагментов видны тонкие (около 30 нм) пластины, по морфологическим признакам, возможно, относящиеся к двойникам.

Карта микроструктуры, снятая методом дифракции обратно рассеянных электронов, приведена на рис. 40 (маломугловые границы изображены тонкими серыми линиями, а большеугловые — тол-

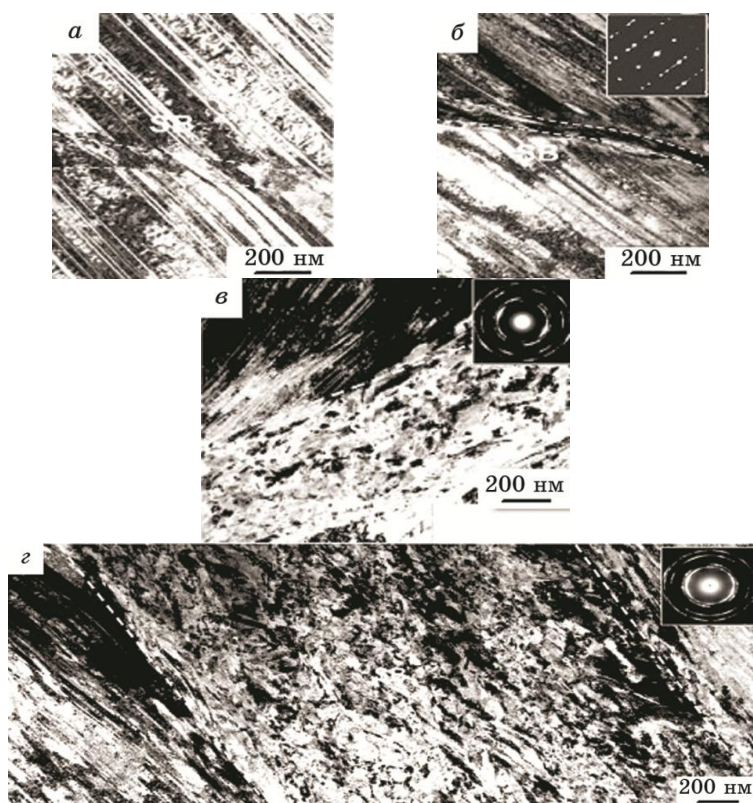


Рис. 36. Морфология полос сдвига: *a* — $\varepsilon = 0,6$; *b* — $\varepsilon = 0,8$; *c* — $\varepsilon = 1,2$; *d* — $\varepsilon = 1,6$ [32].

стыми линиями чёрного цвета).

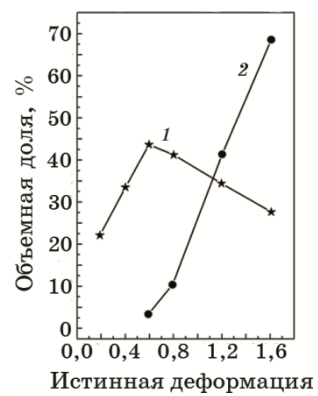


Рис. 37. Объемная доля двойников (1) и нанозерен (2) [32].

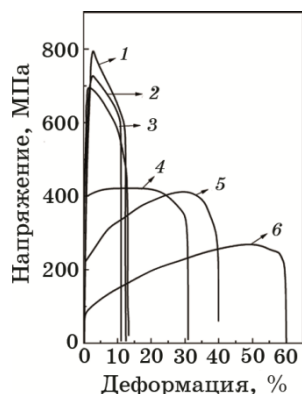


Рис. 38. Типичные графики «деформация–напряжение» [32].

Приведённая микроструктура представляется макроскопически однородной, состоящей из равноосных зёрен, средний размер которых составляет около 0,25 мкм, а средний размер субзерен около 0,11 мкм. Обращает на себя внимание тот факт, что в указанной структуре обнаруживаются некоторые зерна, значительно вытянутые в направлении сдвиговой деформации.

Таким образом, криогенная деформация меди приводит к значительному измельчению микроструктуры. По мнению авторов данной работы, основным механизмом пластической деформации кручением является дислокационное скольжение. Об этом свидетельствует формирование текстуры простого сдвига, а также присутствие в микроструктуре незначительной доли двойников (около 2,5%).

В работе [34] исследована роль энергии дефектов упаковки на эффективность упрочнения металлов при криопробатке. Известно, что ЭДУ является важным структурным параметром, определяющим эффективность измельчения структуры при ИПД. Наряду с процес-

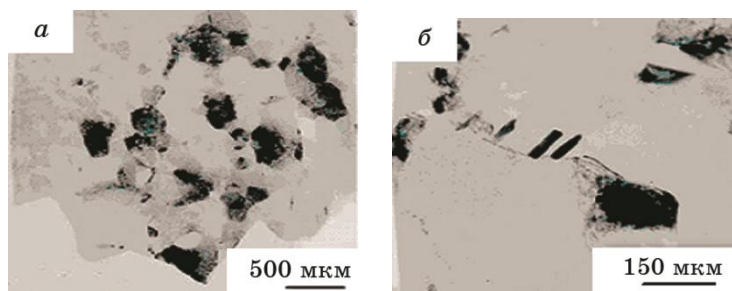


Рис. 39. Микроструктура деформированной меди при малом (а) и большом увеличении (б) [33].

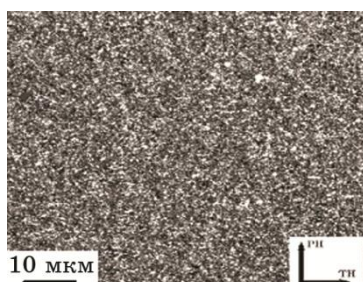


Рис. 40. Дифракционная картина обратно рассеянных электронов [33].

сами переползания дислокаций и поперечных сдвигов ЭДУ оказывает существенное влияние на реализацию динамического возврата [35, 36]. Оказалось, что в сплавах с высокой ЭДУ (алюминий и алюминиевые сплавы) не удаётся подавить полностью динамический возврат (рекристаллизацию). Поэтому эффект криоупрочнения в них заметно ниже по сравнению, например, с медью и медными сплавами, для которых характерно низкое значение данного параметра. Понижение ЭДУ и температуры деформации способствует реализации деформационного двойникования вместо дислокационного скольжения. Известно, что дислокационное скольжение очень чувствительно к деформационной температуре и степени деформации, в отличие от двойникования [37–41].

В работе [34] исследованы материалы с разными значениями ЭДУ: Cu и сплавы Cu–4,6 ат.% Al, Cu–9,0 ат.% Al и Cu–15,0 ат.% Al (табл. 2).

Исходные материалы подвергались гомогенизирующему отжигу. Максимальное значение деформации сжатием составляло $\varepsilon = 2$. Перед каждой стадией прокатки (сжатие 5–10%) образцы выдерживались в жидком азоте. Средний размер зёрен в исходных образцах меди и сплавов равен 130 мкм и 42–46 мкм соответственно.

Значения предела прочности исследованных материалов после прокатки при комнатной температуре и после охлаждения в жид-

ТАБЛИЦА 2. Энергия дефектов упаковки [34].

Материал	ЭДУ, мДж/м ²
Cu	55
Cu–4,6 ат.% Al	25
Cu–9,0 ат.% Al	13
Cu–15,0 ат.% Al	6
Al	166

ТАБЛИЦА 3. Значение предела прочности после деформации при комнатной температуре (σ_{RT}) и в жидком азоте ($\sigma_{СТ}$) [34].

Материал	σ_{RT} , МПа	$\sigma_{СТ}$, МПа
Cu-4,6 ат.% Al	439	572
Cu-9 ат.% Al	677	741
Cu-11 ат.% Al	725	925
Cu-15 ат.% Al	902	916
Cu	363	421

ком азоте приведены в табл. 3.

На рисунке 41 приведены сравнительные данные по изменению микротвёрдости после криопротатки по сравнению с обработкой при комнатной температуре в зависимости от степени деформации.

Как видно из приведённых данных, эффект упрочнения более сильный для сплавов в сравнении с чистыми металлами. Наибольший рост микротвёрдости наблюдается для сплава Cu-4,6 ат.% Al, который характеризуется оптимальным соотношением легирования и ЭДУ.

Для практической реализации технологии криодеформации важно знать характер изменения структуры и механических свойств при отогреве криодеформированного металла до комнатной

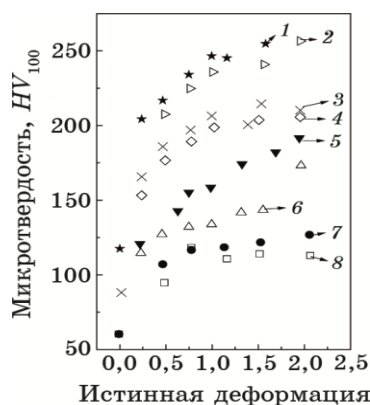


Рис. 41. Зависимость микротвёрдости от степени деформации: 1 — Cu-15 ат.% Al (криодеформация); 2 — Cu-15 ат.% Al (деформация при комнатной температуре); 3 — Cu-9 ат.% Al (криодеформация); 4 — Cu-9 ат.% Al (деформация при комнатной температуре); 5 — Cu-4,6 ат.% Al (криодеформация); 6 — Cu-4,6 ат.% Al (деформация при комнатной температуре); 7 — Cu (криодеформация); 8 — Cu (деформация при комнатной температуре) [34].

и более высоких температур. Например, в работах [42, 43] установлено, что в криогенно-деформированной меди имеет место начальная кристаллизация при выдержке на воздухе в условиях комнатной температуры. Авторами данных работ этот эффект связывается с формированием большого количества вакансий, которые обеспечивают высокую мобильность межзёрнных границ. Термическая нестабильность может быть также обусловлена высоким уровнем остаточных напряжений, возникающих при крио-ИПД.

Важным аспектом криодеформации является релаксация структуры и свойств после её проведения. В работе [44] проведено более детальное исследование структурной стабильности при комнатной температуре криодеформированной технически чистой меди. После горячей деформации образцы охлаждались в жидком азоте (20 мин), а затем подвергались деформированию кручением под давлением около 4,5 ГПа при числе оборотов $N = 10$. При этом нагрев образцов не превышал 3–6°C. После криодеформации образцы выдерживались в жидком азоте (77 К) до одного года. Микроструктурные исследования с помощью дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) и ПЭМ проводились после выдержки при комнатной температуре в течение от 2 недель до 11 месяцев. Из рисунка 42, а следует, что длительная выдержка при комнатной температуре приводит к существенному снижению микротвёрдости, достигающей практически величины, полученной после высокотемпературной прокатки. Типичная ПЭМ-микроструктура после выдержки при комнатной температуре в течение 30 мин приведена на рис. 42, б. Эта микроструктура состоит из равноосных зёрен/субзерен, размер которых лежит в пределах от 50 нм до 1 мкм. Отмечается высокая плотность дислокаций в большинстве зёрен. В то же время об-

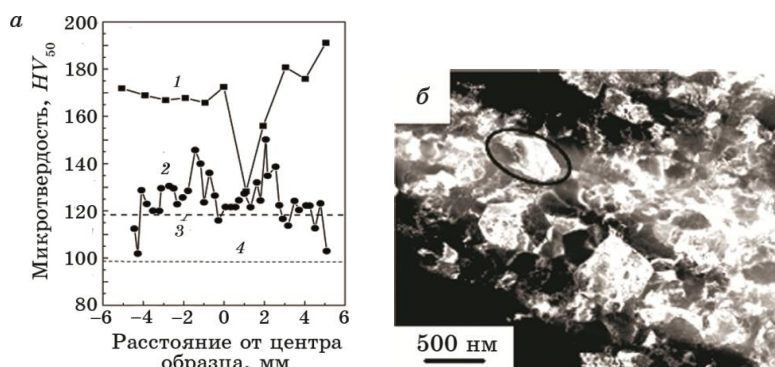


Рис. 42. Зависимость микротвёрдости меди от времени выдержки при комнатной температуре после криодеформации (а): 1 — 15 мин; 2 — 11 месяцев; 3 — горячая прокатка; 4 — исходное состояние; б — ПЭМ-изображение спустя 30 мин после криодеформации [44].

наруживаются зерна, свободные от дефектов (обведены кружком). Плотность двойников очень низкая.

По данным ДОРЭ после двухнедельной выдержки при комнатной температуре структура состоит из равноосных зёрен со средним размером $\cong 0,3$ мкм. Общее количество малоугловых границ с различной степенью разориентации составляет $\cong 40\%$ от общего количества межзёренных границ. Такая выдержка не изменяет общего характера микроструктуры. Однако при более детальном исследовании методом ДОРЭ обнаружено, что некоторые зерна имеют вытянутую форму. Такие зерна содержат пересекающиеся субзёрна. После выдержки при комнатной температуре в течение 11 месяцев структура существенно меняется. Наблюдаются крупные зерна размером до 10 мкм внутри матрицы с размером зёрен $\cong 0,4$ мкм, т.е. структура имеет бимодальный характер. В некоторых зёрнах наблюдаются механические двойники. Таким образом, для меди, подвергнутой криодеформации, характерна термическая структурная нестабильность даже при комнатной температуре.

4. НИКЕЛЬ

В работе [45] перед каждой стадией прокатки на 10% образцов технически чистого никеля они помещались в жидкий азот. Конечная степень криодеформации составляла 95%. На рисунке 43 приведена ПЭМ-микроструктура после деформации при комнатной температуре и после охлаждения в жидком азоте. В обоих случаях отмечается образование только ламинарной морфологии.

На рисунке 44 видно, что после криопробатки расстояние между пластинами существенно снижается: 200 и 95 нм соответственно.

На рисунке 45 видно, что деформация прокаткой приводит с одной стороны к существенному повышению прочности, а с другой — отмечается резкое падение пластичности. Однако после отжига (525°C, 30 мин) криопробатанного образца можно получить состоя-

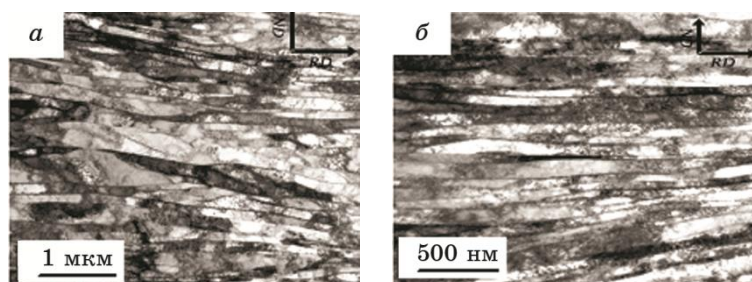


Рис. 43. ПЭМ-изображение структуры никеля после прокатки при комнатной температуре (а) и в жидком азоте на 95% [45].

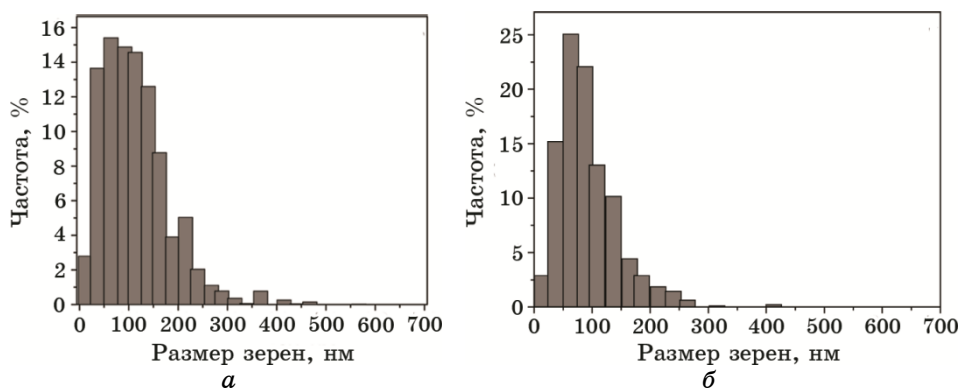


Рис. 44. Гистограмма распределения размера зёрен в никеле после прокатки при комнатной температуре (*а*) и в жидком азоте (*б*) [45].

ние с пределом прочности, равным для обычной прокатки, но с более высокой пластичностью.

Благоприятное сочетание прочности и пластичности после такого отжига объясняется формированием бимодальной структуры, для которой характерно внедрение определённого количества крупных зёрен в нанокристаллическую матрицу. Именно присутствие крупных зёрен обеспечивает повышение пластичности прочной нанокристаллической основы по аналогии с работой по меди [27]. Однако эффект благоприятного сочетания прочности и пластичности в

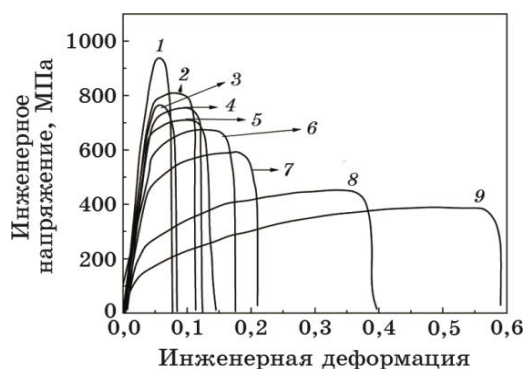


Рис. 45. Типичные графики «деформация–напряжение» для никеля после различных обработок: 1 — криодеформация; 2 — криодеформация + отжиг 500°C 30 мин; 3 — деформация при комнатной температуре; 4 — криодеформация + отжиг 525°C 30 мин; 5 — криодеформация + отжиг 550°C 30 мин; 6 — криодеформация + отжиг 575°C 15 мин; 7 — криодеформация + отжиг 575°C 20 мин; 8 — криодеформация + отжиг 575°C 30 мин; 9 — криодеформация + отжиг 600°C 30 мин [45].

ТАБЛИЦА 4. Значения пределов текучести ($\sigma_{0,2}$) и прочности (σ_b) для различных состояний ванадия [46].

Вид обработки	$\sigma_{0,2}$, кГ/мм ²	σ_b , кГ/мм ²
Исходное состояние	56	61
Волочение при 300 К	82	98
Волочение при 77 К	96	110

случае никеля оказался меньше, чем для меди. Возможно, это связано с более высокой энергией дефектов упаковки в никеле.

5. ВАНАДИЙ

Авторы работы [46] продемонстрировали возможность упрочнения ванадиевой проволоки (чистота 99,98%) путём волочения непосредственно при температуре жидкого азота. Для облегчения процесса деформации волочение осуществляется с наложением продольных ультразвуковых ($\cong 19,4$ кГц) механических колебаний. В таблице 4 приведены значения пределов текучести ($\sigma_{0,2}$) и прочности (σ_b) для исходного состояния и после криоволочения ванадия. Видно, что криоволочение приводит к росту прочности практически в два раза.

ВЫВОДЫ

Анализ проведённых в последние годы исследований по созданию объёмных нанокристаллических металлических материалов путём интенсивной деформации при температурах жидкого азота показал эффективность данного способа обработки для получения новых структурных состояний, обеспечивающих оптимальное сочетание прочности и пластичности. К преимуществам данного вида криодеформационного упрочнения можно отнести: во-первых, приложение меньшего уровня пластической деформации по сравнению с традиционными методами ИПД; во-вторых, значительное накопление энергии и подавление процессов возврата и рекристаллизации, что обеспечивает более эффективное измельчение зёрновой структуры; в-третьих, в случае металлов с пониженной симметрией кристаллической решётки, например, титана, активизация механизма двойникования, обеспечивающего дополнительную фрагментацию зёрен в результате не только первичного, но и последующих вторичного и третичного двойникования; в-четвертых, увеличение скорости деформационного упрочнения. Отмечена принципиальная возможность упрочнения металлических поверхностей, например, ультразвуковой ударной обработкой при температуре жидкого азота.

Работа выполнена в рамках проекта «Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали»» № 1.1.1.7-03/10-Д.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gleiter, *Acta Mater.*, **4**: 1 (2000).
2. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, and I. V. Alexandrov, *Progr. Mat. Sci.*, **45**: 103 (2000).
3. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства* (Москва: Академкнига: (2007).
4. Н. Тюменцев, И. А. Дитенберг, Ю. П. Пинжин и др., *Физ. мет. металловед.*, **96**: 33 (2003).
5. D. Duly, G. J. Baxter, H. R. Shercliff et al., *Acta Mater.*, **44**: 2947 (1996).
6. H. Jazaeri and F. J. Humphreys, *Acta Mater.*, **52**: 3239 (2004).
7. A. A. Salem, S. R. Kalidindi, and R. D. Doherty, *Acta Mater.*, **51**: 4225 (2003).
8. А. А. Мазилкин, Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова и др., *Физ. тверд. тела*, **49**: 824 (2007).
9. Н. И. Носкова, Н. Ф. Вильданова, Р. В. Чурбаев, *Физ. мет. металловед.*, **99**: 46 (2005).
10. P. Szczygiel, H. J. Roven, and O. Reiso, *Mater. Sci. Eng. A*, **410–411**: 261 (2005).
11. J. Gubicza, I. Schiller, N. Q. Chinh et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **460–461**: 77 (2007).
12. V. Vidal, Z. R. Zhang, and B. Verlinder, *J. Mater. Sci.*, **43**: 7418 (2008).
13. N. Rangaraju, T. Raghuram, B. Vamsi Krishna et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **398**: 246 (2005).
14. Y. Huang and P. B. Prangnell, *Acta Mater.*, **56**: 1619 (2008).
15. S. K. Panigrahi and R. Jayaganthan, *Mater. Sci. Eng. A*, **492**: 300 (2008).
16. G. H. Zahid, Y. Huang, and P. B. Prangnell, *Acta Mater.*, **57**: 3509 (2009).
17. Young Bum Lee, HyukShin Dong, and Kyung-Tae Park, *Scripta Mater.*, **51**: 355 (2004).
18. T. Shanmugasundaram, B. S. Murty, and V. Subramanya Sarma, *Scripta Mater.*, **54**: 2013 (2006).
19. S. Cheng, Y. H. Zhao, Y. T. Zhu, and E. Ma, *Acta Mater.*, **55**: 5822 (2007).
20. С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, І. Є. Котенко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**: 1659 (2011).
21. G. I. Prokopenko, M. A. Vasiliev, and B. N. Mordyuk, *Ukrainian Patent №9175* (15 November 2005).
22. В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов, *Физика низких температур*, **35**: 1160 (2009).
23. Л. С. Фоменко, А. В. Русакова, С. В. Лубенец, В. А. Москаленко, *Физика низких температур*, **36**: 809 (2010).
24. S. H. Ahn, Y. B. Chun, S. H. Yu et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **528**: 165 (2010).
25. D. K. Yang, P. D. Hodgson, and C. E. Wen, *Scripta Mater.*, **63**: 941 (2010).
26. И. С. Брауде, Н. Н. Гальцов, В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов, *Физика низких температур*, **37**: 1307 (2011).
27. Y. M. Wang, M. W. Chen, H. W. Sheng, and Ma E., *J. Mater. Res.*, **17**: 3004 (2002).
28. Y. S. Li, N. R. Tao, and K. Lu, *Acta Mater.*, **56**: 230 (2008).

29. W. S. Zhao, N. R. Tao, J. Y. Guo et al., *Scripta Mater.*, **53**: 745 (2005).
30. H. Zhao, Y. T. Zhu, X. Z. Liao et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 121906 (2006).
31. V. S. Sarma, K. Sivaprasad, D. Sturm, and M. Heilmaier, *Mater. Sci. Eng. A*, **489**: 253 (2008).
32. G. H. Xiao, N. R. Tao, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **513–514**: 13 (2009).
33. Т. Н. Конькова, С. Ю. Миронов, А. В. Корзников, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, **19** (2): 280 (2009).
34. V. Subramanya Sarma, J. Wang, W. W. Jian et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **527**: 7624 (2010).
35. F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena* (Oxford: Pergamon: 1996).
36. Y. H. Zhao, Y. T. Zhu, X. Z. Liao et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 121906 (2006).
37. J. W. Christian and S. Mahajan, *Prog. Mater. Sci.*, **39**: 1 (1995).
38. S. Asgari, E. El-Danaf, S. R. Kalidindi, and R. G. Doherty, *Met. Mater. Trans. A*, **28A**: 1781(1997).
39. E. El-Danaf, S. R. Kalidindi, and R. G. Doherty, *Met. Mater. Trans. A*, **30**: 1223 (1999).
40. A. Rohatgi, K. S. Vecchio, and G. T. Gray, *Met. Mater. Trans. A*, **32**: 135 (2001).
41. M. A. Meyers, O. Vohringer, and V. A. Lubarda, *Acta Mater.*, **49**: 4025 (2001).
42. T. Hebesberger, H. P. Stuëwe, A. Vorhauer et al., *Acta Mater.*, **53**:393 (2005).
43. P. G. Sanders, J. A. Eastman, and J. R. Weertman, *Acta Mater.*, **45**: 4019 (1997).
44. T. Konkova, S. Mironov, and A. Korznikov, *Scripta Mater.*, **63**: 921 (2010).
45. T. R. Lee, C. P. Chang, and P. W. Kao, *Mater. Sci. Eng. A*, **408**: 131 (2005).
46. О. И. Волчок, Л. И. Дмитренко, В. А. Емлянинов, Н. А. Яес, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, **13**: 159 (2003).

