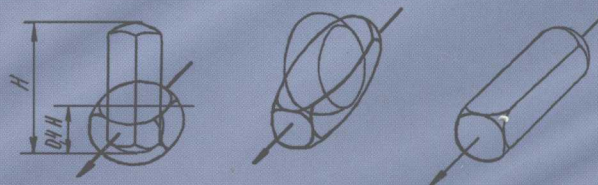
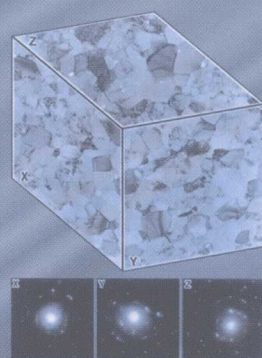
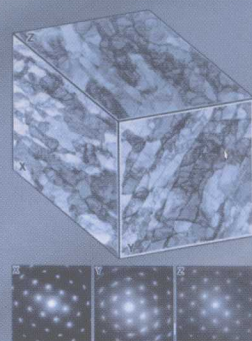
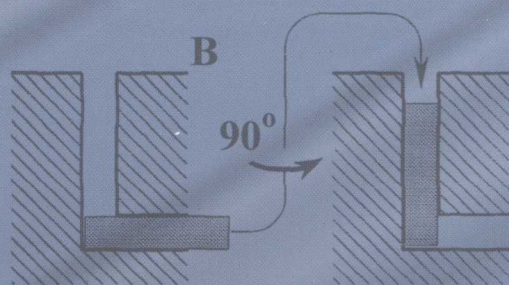


剧烈塑性形变 纳米材料

[俄] P. 3. 瓦利耶夫 著
И. В. 亚力克山卓夫 译
林柏年



剧烈塑性形变纳米材料

[俄] P. 3. 瓦利耶夫 И. В. 亚力克山卓夫 著

林柏年 译

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍作者参与开发的金属块体剧烈塑性形变纳米材料的研究结果的详细情况,叙述了这种材料的制备方法,组织特点、独特力学性能和一系列其他物理性能,并从理论方面进行了详细的分析,还对此种材料的实际应用前景进行了展望。

本书适用于固体物理、固体力学和新材料研究工作者和专家在工作中参考,也适于相应专业的大学生、研究生在学习和研究工作中参考。

Р. З. Валиев, И. В. Александров,
НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ПОЛУЧЕННЫЕ ИНТЕНСИВНОЙ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

©Центр «Интеграция», 2000

图字: 01-2004-4629

图书在版编目(CIP)数据

剧烈塑性形变纳米材料/ (俄) Р. З. 瓦利耶夫等著; 林柏年译. —北京: 科学出版社, 2006

ISBN 7-03-015643-9

I. 剧… II. ①瓦… ②林… III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 058645 号

责任编辑: 胡 凯/责任校对: 宋玲玲

责任印制: 安春生/封面设计: 王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年3月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2006年3月第一次印刷 印张: 10 1/4

印数: 1—3 500 字数: 224 000

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈路通〉)

中译本序

近年来,在科学技术的发展中,人们对纳米技术的创建给予了特别的注意,这一技术被认为是 21 世纪的关键技术。在中国,本课题也引起了极大的兴趣,根据新华社报道,中国科学院院长路甬祥曾指出“纳米技术的发展可在最近的将来引发新的工业革命”。

纳米材料是纳米技术的中心目标。

不容惊奇,近十年来纳米材料的研究已成为现代材料学的一个重要方向,这是由于纳米材料常具有新的、独特的性能,这些性能打开了纳米材料的大量的功能性和结构性的用途。

在纳米材料的多种制造方法中,剧烈塑性形变法吸引了越来越大的注意力,这些方法的特点为在施加大压力的条件下使材料出现剧烈的塑性形变。剧烈塑性形变的应用可使材料中的微观组织细化到纳米尺寸,并在材料中形成超微晶,最后获得各种金属和合金的无孔洞块体型纳米组织试样和坯件。此外,剧烈塑性形变还具有极大的纳米材料规模化和商业化的潜力。

自从 2000 年本书的俄文版和它的英文节译本出版以来,在国际上对纳米剧烈塑性形变课题的兴趣显著地高涨起来,这种兴趣也因几个科学报告会和会议论文的发表进一步地获得推动。这些论文表明了剧烈塑性形变纳米材料研究工作中的进步。但是,本书不单包含研究工作的现状,还有所涉问题的历史。本书是材料物理学新科学领域和材料加工技术的入门导引,能提供有关的基础知识。

我们希望本书会对中国的同行们,对新材料的研究和应用问题感兴趣的科技工作者、大学生和研究生提供帮助,从而推动现代材料学这一具有极大发展前景领域的工作进展。

Р. З. 瓦利耶夫 И. В. 亚力克山卓夫

百炼成钢

——代前言

20 世纪四五十年代, 俄罗斯人尼古拉·奥斯特洛夫斯基的不朽巨著《钢铁是怎样炼成的》在我国引起强烈震撼和共鸣, 一时间, 保尔·柯察金成了坚韧不拔、百折不挠的“钢铁”意志的代表。敬仰英雄精神的同时, 我们材料工作者更需要“炼制”坚韧不拔的“钢铁”材料。

今天, 同样来自俄罗斯的 P. 3. 瓦利耶夫教授和其同事 И. B. 亚力克山卓夫教授的学术著作《剧烈塑性形变纳米材料》, 为我们提供了一种“炼制”这种“钢铁”材料的有效途径。这种利用塑性形变制备新材料的方法自 20 世纪 90 年代起逐渐受到国际材料界的认可和重视。当时这一概念还叫做“强烈塑性形变 (intensive plastic deformation)”, 制备的材料是“亚微晶材料 (submicro-meter grained materials)”。经过十几年的发展, 这种形变的概念已发展并统一为“剧烈塑性形变 (severe plastic deformation, 简称 SPD)”, 制备的材料直径已达 150mm 以上, 材料的内部组织也细化到了纳米层次。该领域的领袖人物, 瓦利耶夫教授曾任“剧烈塑性形变纳米材料” (bulk nanostructured materials by severe plastic deformation, nanoSPD) 国际指导委员会主席, 2002 年 10 月瓦利耶夫教授应邀对南京理工大学进行学术访问, 带来了其新著《剧烈塑性形变纳米材料》, 并达成出版该书的中文版的协议。通过南京理工大学、科学出版社、本书主译林柏年教授以及原著者等各方通力合作, 解决了版权等诸多问题, 使本书得以出版, 使我们有幸全面了解这一材料科学的前沿热点。

《剧烈塑性形变纳米材料》介绍了通过对块体材料施加剧烈的塑性形变, 直接细化其内部组织, 制备具有大角度晶界的块体纳米材料 (晶粒尺寸在数十到数百纳米的量级) 的方法。与纳米粉末制备、然后固化成块体的粉末冶金法相比, 剧烈塑性形变法的优点为: 1) 从根本上避免了粉末法中外来污染和残留孔隙的危害; 2) 直接制备三维大尺寸块体纳米材料, 便于研究和应用。

剧烈塑性形变制备块体纳米材料的研究发展大致经历了三个阶段:

1. 20 世纪 80 年代是孕育阶段, 主要是提出剧烈塑性形变方法并开始初步研究: 1981 年塞格尔 (V. M. Segel) 等发表等通道角形变 (equal channel angular pressing, ECAP) 的论文; 1984 年卓林 (V. A. Zhorin) 等提出高压扭转形变 (high pressure torsion, HPT)。该时期的研究工作主要限于前苏联境内, 总共发表论文不到 200 篇。

2. 20 世纪 90 年代为平稳发展阶段, 主要是由于瓦利耶夫、朗顿 (Terrence. G. Langdon) 和堀田善治教授等在 90 年代初的推动工作, 这一研究领域逐渐受到国际材料学界的重视, 从而使 nanoSPD 的工作在世界范围内逐步展开, 新的剧烈塑性形变方法也相继出现, 如辻伸泰博士等提出的多重轧制复合 (accumulated rolling bonding) 等。1999 年 8 月第一届 nanoSPD 国际会议在俄罗斯首都莫斯科召开, 标志着该领域快速发展阶段的到来。

3. 1999 年以来为高速发展阶段, nanoSPD 受到各国材料学家的高度重视, 研究队伍迅速扩大。论文发表和专利申请数量急剧增高, 多种剧烈塑性形变方法包括连续剧烈塑性形变方法相继发明, nanoSPD 成为越来越多国际材料会议的专题内容, 成为材料科学前沿最重要的研究热点之一。

经过二十多年, 特别是最近十几年的研究积累, nanoSPD 已经在制备方法、材料、组织性能等方面具备了相当的基础, 被认为是具有广阔应用前景的块体纳米材料制备技术。SPD 加工制备的材料可以应用到各种需要高性能材料的场合, 特别是当高强度、高比强度和疲劳寿命成为设计的关键因素时。对组织均匀性要求高的高性能材料, 如生物医学材料、高技术精密锻件、贵金属溅射靶材、超塑成形材料、高技术武器装备等, 都是 SPD 材料的潜在应用对象。

说明该领域现状及其材料学界影响的几个事实为:

1. 前不久美国信息研究所公布的国际材料科学领域科学家排行榜前十名中, 有四名主要是从事这个方向的研究: 朗顿教授以文章被引用 2600 余次的记录列该排行榜的第 2 位, 第 6 位是堀田善治教授, 第 7 位是瓦利耶夫教授, 第 10 位是东健司教授。

2. 迄今为止, 在正式国际期刊发表的 nanoSPD 相关论文被 SCI 收录的已有一千多篇, 仅 2001 年这一年发表的相关论文就有 205 篇, 是 2000 年的二倍, 超过了该领域整个第一阶段的 197 篇; 2004 年发表的论文则达 240 多篇。

3. 已有至少 20 多次关于 nanoSPD 的专题国际会议。3 年一届的“剧烈塑性形变制备纳米材料”的专题国际研讨会, 已分别在俄罗斯首都莫斯科(1999 年 8 月 2~8 日)、奥地利首都维也纳(2002 年 12 月 9~14 日)召开了第一届和第二届会议, 第三届会议于 2005 年 9 月在日本福冈召开。以剧烈塑性形变为核心内容的“国际超细晶材料研讨会”从 2000 年开始每 2 年一次在美国冶金学会(TMS)年会上举行, 几年来该分会成长为 TMS 年会上参会代表最多、最成功的分会。

SPD 技术的核心是用大形变来制备高性能材料。虽然对这种方法进行系统研究的历史不长, 但其根源却可以追溯到铁器时代。我国历史上的百炼钢就是用反复叠打的大塑性形变方法制造的优秀钢种。在中华铁器文明的初期(从战国和西汉前期到东汉时代), 百炼钢的发明、发展和应用, 与炒铁术一起, 加速推动了中国铁器文明的发展, 是中国铁器时期一个划时代的里程碑。考古研究不仅发现了大量百炼钢刀剑文物, 更有对百炼钢刀剑“文似灵龟”、“采似丹露”、“理似坚鍊”、“曜似朝日”(曹丕《典论·剑铭》)的精彩描述, 和“何意百炼钢, 化为绕指柔”的浪漫诗篇, 还沉淀出了“千锤百炼”和“百炼成钢”等经典成语。无独有偶, 在我国百炼钢出现约 500 年之后制作的世界著名的大马士革宝剑, 也采用了类似的工艺。

历史发展到今天, 社会文明由工业社会进入信息时代。作为人类文明载体的材料从内涵到外延都发生了深刻的变化和拓展。2000 年美国政府的《纳米科技创新计划》使“纳米”一举成为当前最耀眼的科技“新星”。几年来, 由于各国政府、大学、公立和私立研究机构以及实业界各种资源的投入, 纳米科技的蓝图正在逐步实现。据估计, 2008 年纳米技术的世界市场份额将达到 700 亿美元。纳米材料被认为是纳米技术领域能够最先进入市场化阶段的技术产品。在不断涌现的各种各样的纳米材料中, 用剧烈塑性形变法制备的块体纳米材料表现出诱人的市场前景。nanoSPD 的研究也逐渐由组织分析等基

基础研究, 趋于加工工艺和力学性能等应用基础性和连续 SPD 方法及产品开发方向发展, SPD 相关专利近年快速增长。块体纳米材料正不断展现出令人鼓舞的美好前景。

细致分析各种 nanoSPD 技术的特征, 不难发现我国古代百炼钢的思想精髓, 在这里得到了充分的应用和发展, 一个新的“百炼钢”时代正在到来。值得庆幸的是, nanoSPD 研究已经受到我国科研管理部门和材料学界的高度重视, 政府和企业资助的许多科研项目正在高等院校、科学院相关研究所以及其他科研机构展开。正像当年百炼钢推动我国铁器文明的发展一样, 让我们共同期待 nanoSPD 这一新“百炼钢”技术的长足发展, 推动材料科学的进步, 迎接纳米文明时代的到来。

陈 光 王经涛

2005 年 8 月 8 日

于南京理工大学

目 录

绪论	1
第一章 剧烈塑性形变法和纳米组织的形成	3
1.1 剧烈塑性形变的力学方案和规范	3
1.2 剧烈塑性形变时纳米组织的形成	8
1.2.1 剧烈形变材料中纳米组织的类型	8
1.2.2 剧烈形变时显微组织的演变	15
1.2.3 剧烈塑性形变使粉体固结所获得的纳米组织	24
第二章 原子组织的研究和纳米材料组织模型的建立	32
2.1 纳米材料缺陷组织的实验研究	33
2.2 组织模型的发展	46
2.2.1 晶界的不平衡状态	46
2.2.2 组织模型的描述	52
2.2.3 数字化评估和与实验数据的比较	59
第三章 纳米组织对外界作用的稳定性	65
3.1 加热时纳米组织的演变	65
3.2 塑性形变时纳米组织的演变	80
第四章 纳米材料基础特征和性能的研究	84
4.1 磁性	85
4.2 电性	89
4.3 扩散性	91
4.4 弹性	92
4.5 内摩擦	100
第五章 纳米材料的形变行为和力学性能	101
5.1 力学行为和形变增强	101
5.2 较高温度时的力学性能——超塑性	112
5.3 周期性形变和疲劳	118
第六章 纳米材料的其他工程性能和应用前景	123
6.1 物理性能和工程性能	123
6.2 实际应用的一些方向	131
参考文献	140

绪 论

近十年来,纳米材料引起了众多研究新型材料的专家们(物理学家、材料学家、力学家)的很大注意^[1~5]。纳米材料具有独特的组织和性能,其中很多特性具有直接实用的意义。纳米材料的基本性能,通常为对组织不敏感的性能,如弹性模量、居里温度、德拜温度、磁化率等都会出现变化,这为改善现有和创建新型结构材料和功能材料展示了前景。

根据在国际杂志《纳米材料》(《Nanostructured Materials》)上使用的术语,纳米材料指晶粒或其他结构单元的平均尺寸小于 100nm 的结晶材料。这种材料有多种类型,根据几何特征可把它们分为零维原子碎屑和颗粒、一维和二维多层体、涂层、层状组织以及三维块体纳米晶材料和纳米相材料(见图 0.1)^[4]。

本书将叙述有关块体金属纳米晶材料的研究、制备及其组织和性能的特点。

目前,已研究了几种获取此种材料的方法,其中大多数方法都是把用不同技术制得的粉体进行致密化。超微粉体的制造方法有:惰性气氛中的气相凝结法^[1,5]、等离子化学法^[5]、气溶胶(凝胶)合成法^[6]、化学合成法^[7]以及在球磨机中的粉体破碎法^[2,13]等。其中一些方法已在块体纳米晶材料的制备中获得了成功的应用,用得较好的有气相凝结与随后的致密化^[1]和对球磨机的粉体进行团聚^[2,13]。上述方法曾是多数纳米晶材料和纳米相材料组织和性能研究的基础。与此同时,一直到现在,这些方法的发展中还存在一些问题:如致密化后的残留孔洞、制粉或粉体团聚过程中的污染、所获试样的几何尺寸增大和这些方法的实际应用。

还好,上述问题中的多数可采用由我们命名的剧烈塑性形变法予以解决^[3,8]。剧烈塑性形变法的任务是将在大块金属试样和坯料中的微观组织细化到纳米尺寸来形成纳米组织。众所周知,在低温情况下采用大的形变,如冷轧或冷拔,可极大地细化金属的组织,但用这种方法获得的组织一般为网状位错结构式亚结构,其晶界为小角度混乱取向的。可是所研究的纳米组织应是主要含有大角度晶界颗粒型的超微晶组织^[8,12]。可用剧烈塑性形变法获得此种纳米组织,即在施加压力的条件下,于相对低的温度中进行大的形变^[3,8]。为了实现这一工作原理,曾开发并应用了机械形变的专门方法,如高压作用下的强裂扭转、等通道角形变法等。已经证实,用剧烈塑性形变法可获得各种金属和合金(包括很多工业合金和金属间化合物)的大型块体纳米组织试样和坯件。

在纯金属和一系列合金方面,剧烈塑性形变可经常保证形成晶粒尺寸为 100~200nm

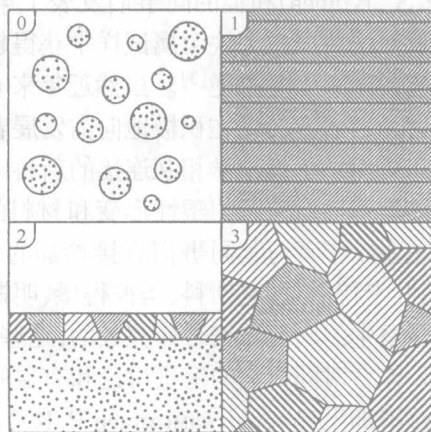


图 0.1 结构单元不同的四种纳米材料的示意图

0. 原子碎屑和颗粒; 1. 多层体;
2. 超微粒层; 3. 块体型纳米晶体材料

(有时会较大)的超微晶组织,但是所形成的晶粒(碎块)具有特殊的亚结构,这与晶格和晶界的位错和旋错以及晶格的大弹性畸变的出现有关,因此用 X 射线法测得的相干散射区一般比 100nm 小得多^[12,3],这表明剧烈塑性形变材料中形成了纳米组织状态。

本书将叙述用剧烈塑性形变法获得块体型纳米材料的研究成果和问题、所形成纳米组织状态特点的研究情况以及在外力作用下和加热时纳米组织的演变,特别着重叙述了所获材料的特有性能,其中很多性能是独特的,对基础研究和实用研究是有帮助的。后述的情况也在不久前纳米材料实用性研究中得到证实,本书也提供了与用其他方法制得的纳米材料所研究的结果进行比较的情况。

剧烈塑性形变纳米材料的研究始于 20 世纪 80 年代末至 90 年代初,当时瓦利耶夫(Р.З. Валиев)和他的同事们发表了第一批论文^[35~37, 70, 152, 243, 254, 268, 324],表明用剧烈塑性形变法可以在大块金属试样中获得超微晶粒组织,有关本课题第一本论文集的出版曾引起国际人士的兴趣^[3]。虽然近年来有关此课题的出版物数量不断增长,但本书作者认为这一科研方向仍在积极地向前发展着,所以我们把本书视为物理材料学、固体物理、力学和材料加工工艺学相互连接的新科研领域的前奏,并在一系列可解决的问题方面,此领域接近于已发展了的塑性形变和材料的物理细观力学所研究的课题^[11, 14, 15]。本书的取材主要以作者与其同事们直接参加的科研结果为基础,这些科研工作是与乌法、托姆斯克、叶卡特琳堡、莫斯科、圣彼得堡、明斯克等地以及美国、法国、德国、日本和其他国家的实验室中的同行紧密合作完成的,这些工作的引用情况用参考文献在书中表明。

作者对同行们的宝贵讨论和有益的提示表示感谢,对参与本书筹备工作的合作者伊斯拉姆加里也夫(Исламгалиев Р. К.)、斯托梁洛夫(Столяров В. В.)、拉端西(Латыц В. В.)和伊斯玛基洛娃(Исмагилова Г. Н.)等致以特别的谢意。

本书的筹备是在乌法国立航空技术大学和俄罗斯科学院乌法科学中心力学研究所之间的科研合作框架内进行的,并得到了《集团》联邦专题规划草案(1998 年竞标)的支持。

第一章 剧烈塑性形变法和纳米组织的形成

当开发在块体试样和坯件中获取纳米组织的技术时,可对剧烈塑性形变法提出几个要求:第一,所获得的超微晶粒组织主要应具有大角晶界,因只有这样,材料性能才能出现质的变化(见第四、五章);第二,在试样的整个体积中,所形成的纳米组织应是均匀一致的,因为这样才能保证所制备材料性能的稳定性;第三,虽然采用剧烈形变,但试样不应有机械损伤或破坏。采用一般的金属压力加工法如轧、拔、挤都不能实现上述的要求。为了在块体试样中形成纳米组织,需采用专门的机械形变方案,可使在相对低的温度情况下实现材料的大形变,同时应确定材料的最佳加工规范。现在两种剧烈塑性形变方法,高压下扭转和等通道角形变法的使用已给出了成果,同时也在用多向锻压法^[16,1]、等通道角形变拉拔法^[18]、“沙漏挤压”法在一系列金属和合金中制取纳米组织和亚微晶组织方面做了工作。

本章将叙述剧烈塑性形变主要方法的问题、这些方法的方案和最佳规范,同时也将提供剧烈形变时纳米组织形成过程中原始微观组织的演变数据。

1.1 剧烈塑性形变的力学方案和规范

高压下扭转[见图 1.1(a)]和等通道角形变法[见图 1.1(b)]是属于剧烈大形变度(≥ 10),对试样无破坏的主要方法,下面将详细对它们进行讨论。

高压下扭转形变 最早在文献[20],[21]的工作中使用了高压作用下进行扭转变形的装置,其构造是著名的勃利日敏(Брцлжмен)锻砧^[22]设想的发展。在初期的工作中这种装置用来研究剧烈形变条件下的相变^[20]和大形变后再结晶温度的变化与组织演变^[23]。剧烈扭转变形时具有不平衡大角晶界的纳米组织的形成,为把这种方法作为制造纳米材料的新方法,在原理方面提供了新的根据^[3,8,12]。

首先观察剧烈扭转变形的力学情况。高压下扭转变形时[见图 1.1(a)]所获得的试样具有圆盘的形状,此时试样处于杆与模之间并受到数 GPa 压力 P 的加压,下模转动,表面摩擦力使试样出现切向形变,材料的基本体积在所施加压力和试样表面的压力作用下,在等静压力的条件下进行形变,因此虽然形变程度大,最后试样不会破坏。

高压下扭转时,为计算形变程度可应用不同的比值,如在文献[23]中为计算真实形变程度,即对数应变 ϵ ,采用了下式

$$\epsilon = \ln(\theta r/l) \quad (1.1)$$

式中, θ 为旋转角/rad; r, l 分别为圆盘半径、厚度。

此式与计算拉伸试样的真实形变时使用的式子相似,但是拉伸时此式具有物理意义,而它在扭转的场合则没有了。需注意的是,根据此式,在压力下扭转时,对直径为 20mm,厚度为 1mm 的标准试样而言,其周边上的对数应变为 6;而对直径为 10mm,厚度为 0.2mm 的试样而言,其周边对数应变为 7。与此同时,这些试样中心的应变为零,可是,大

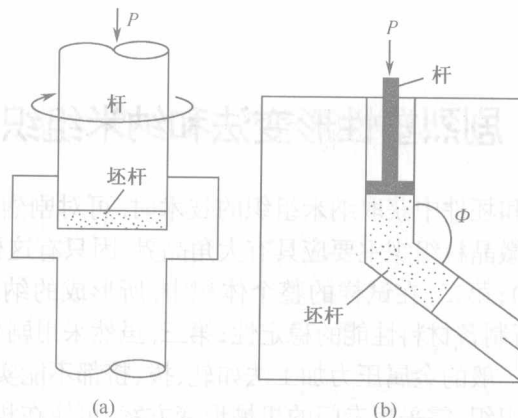


图 1.1 剧烈塑性形变法原理
(a)高压下扭转; (b)等通道角形变法

量的剧烈塑性形变方法实践研究结果表明:试样转了几圈后,其中心部分的组织也细化,在试样的半径方向上组织一般都是一致的,这一情况也为形变后试样中央部与周边部各点上的显微硬度值的相互接近所证实。

由下模转动角度变化所获得的剪切向形变可使形成高压下扭转时试样的大形变度,与此点相联系,计算本法时的形变程度也常可用式(1.2)

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{l} \quad (1.2)$$

此式在一般扭转形变场合用来计算圆盘形试样离轴心距离为 R 处的剪切向形变程度。此式中 N 为转动圈数, l 为试样厚度。为了把扭转剪切向形变的程度与其他形式形变时的形变程度进行对比,一般首先要将此形变度转换成所谓的等效(当量)形变 $\epsilon_{\text{等}}$,按米泽斯(Мизес)准则

$$\epsilon_{\text{等}} = \gamma \sqrt{3} \quad (1.3)$$

相对于式(1.2),需注意两点^[24]:1)用本式的计算会引出如此的推论:即形变量在试样径向上由中心的零向直径终端上最大值的变化是线性的,但在实际情况下(如上所述),在实验中经常观察不到此种现象;2)在形变时,试样的原始厚度在压力作用下减小了约一半,所以,如同通常所做的那样,取试样原始厚度 l 进行计算会使计算所得数值比真实的数值小。

上述两点证明:用前面提出的式子计算得到的形变量只是大致地等于实际形变度,尤其要注意的是,剧烈塑性形变时,纳米组织不但是在外应力,而且是在内应力作用下形成的(见 1.2 节)。与此同时,在提到的数值与真实形变之间没有紧密的联系,被扭转剧烈塑性形变试样在径向上常出现的组织一致性可证实此观点,虽然对应于式(1.1)和(1.2),但在试样的中心部位不应该出现微观组织的细化。在加工难形变材料或脆性材料时,由于在模具与试样之间会出现滑动或使试样开裂,这一情况特别重要。为了消除它们,需要增大所施加的压力,但这会增加技术上的难度,如选取强度更高的制模具材料,要改进模具的结构。

用扭转剧烈塑性形变制得的试样具有一般圆盘的形状,直径为 10~20mm,厚度为 0.2~0.5mm。在转动半圈情况下的形变已可观察到组织的实际细化^[24],但为了建立均匀一致的纳米组织,一般都需要有扭转几个圈的形变。

不久之前的研究表明:扭转剧烈塑性形变不但可成功地用来细化组织,还可用来团聚粉体^[25~31],此时可发现室温下扭转形变时几个 GPa 级的高压可足够地保证在圆盘形试样的纳米组织中得到接近于 100% 的高密度,用扭转剧烈塑性形变来团聚试样,不单可应用一般的粉体,还可用于球磨机上加工出来的粉体。

为了进一步说明,特举一将在球磨机上获得的镍的纳米粉体,用扭转剧烈塑性形变法进行团聚的例子^[26]。此研究表明:所获试样的密度接近于 95% 的块体粗晶镍的理论密度,在试样内没有可用电子显微镜见到的孔洞,晶粒平均尺寸很小,约为 17nm,所以晶粒边界占了相对大的体积。作者认为此种试样所表现的理论密度的降低是与含有极小晶粒和晶格强烈扭曲的材料中的晶界具有较低的原子密度有关(见第二章)。

剧烈塑性形变团聚法获取的镍试样上的显微硬度为 8.60 ± 0.17 GPa 的数值也是值得注意的,因为此数值是文献材料所提到的镍纳米晶体显微硬度中的最高值。

等通道角形变 用简单剪切法使大块试样进行形变的等通道角形变法是在 20 世纪 70 年代谢加尔(Сегал В. М.)与他的同事们进行研究的,这一方法可使材料在塑性形变时不改变试样断面,它建立了重复形变的可能性^[32,33][见图 1.1(b)]。20 世纪 90 年代初期,本方法由瓦利耶夫 P. 3. 与同事们作了进一步的发展,首先把它作为获得亚微晶和纳米尺寸晶粒的剧烈塑性形变法^[8,35~37],在这些实验中,从长度为 70~100mm 的圆棒或方棒上切割下原始坯件,坯件断面直径或其对角线一般不超过 20mm。

坯件在等通道角形变法时多次被压入专用模具中的两个通道,此两通道具有同样的断面,两通道交角一般为 90°。对难形变的材料而言,需要时可将坯件温度提高以实现形变。

当外角 $\psi = 0^\circ$, 而内角 φ 可以是随意的(见图 1.2)。据文献[33], [9], 每通过一次通道,应变的增量 $\Delta\epsilon_i$ 可用下式计算

$$\frac{P}{Y} = \Delta\epsilon_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \cot(\varphi/2) \quad (1.4)$$

式中, P 为所施加的压力; Y 为形变材料屈服应力。

由于等通道角形变时坯件被压着通过交叉的通道数次,故总应变为

$$\epsilon_N = N\Delta\epsilon_i \quad (1.5)$$

式中, N 为通过通道的次数。

更为广义的用来计算等通道角形变时通过通道 N 次的试样应变公式^[36]为

$$\epsilon_N = N \left[\frac{2\cot(\varphi/2 + \psi/2) + \psi \csc(\varphi/2) + (\psi/2)}{\sqrt{3}} \right] \quad (1.6)$$

经常采用的 $\varphi = 90^\circ$ 和 $\psi = 20^\circ$, 由上式可知每一次通过通道所增加的应变约为 1。

等通道角形变细化组织时,坯件经过通道的方向和次数是重要的参数。文献[32], [33], [40]~[46]的工作研究了坯件所通过的不同途径(见图 1.3)。途径 A 表明每次通过时坯件的取向不变;途径 B 表明坯件每次通过后,围绕自己纵轴旋转 90°;途径 C 表明坯件每次通过后,围绕自己纵轴旋转 180°。

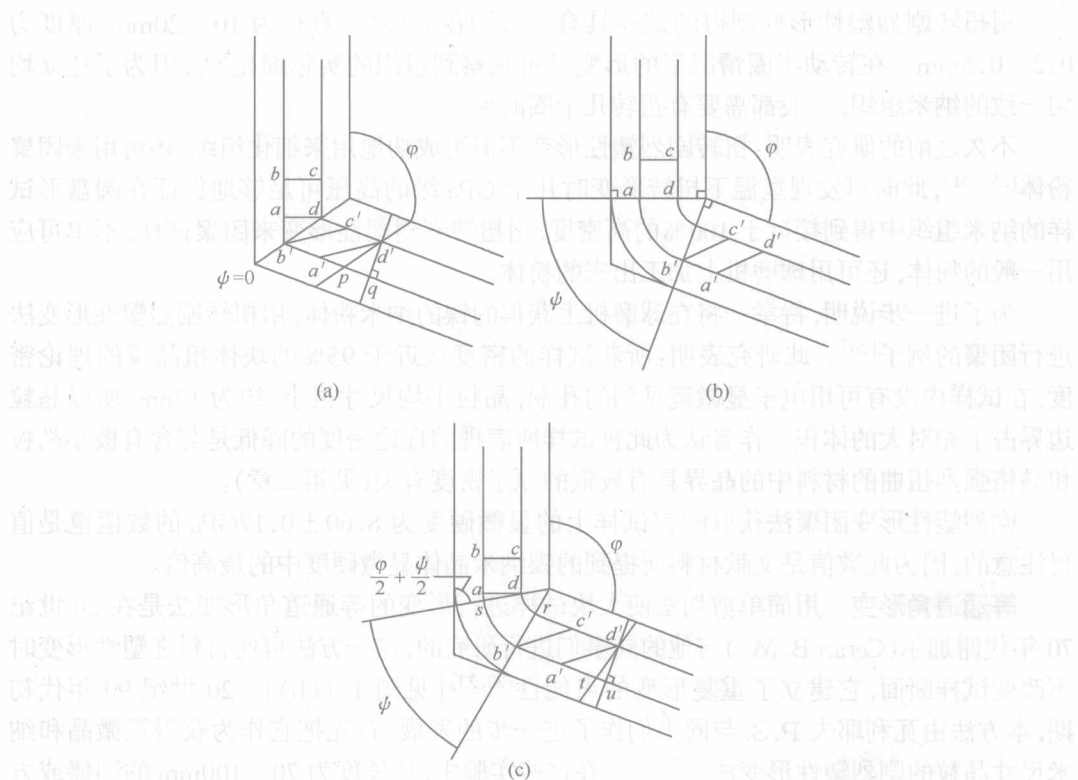


图 1.2 等通道角形变法原理^[38]

(a) $\psi=0^\circ$; (b) $\psi=\pi-\varphi$; (c) ψ 处于 $\psi=0^\circ$ 和 $\psi=\pi-\varphi$ 之间

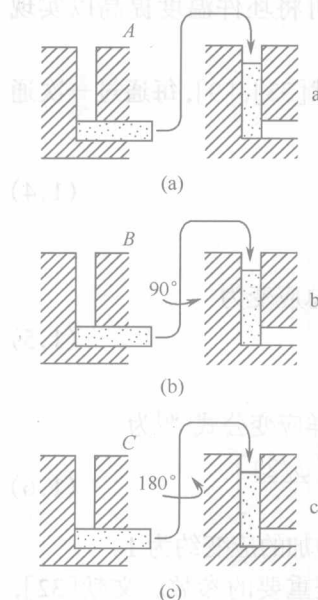


图 1.3 等通道角形变方案^[43]

(a) 途径 A; (b) 途径 B;
(c) 途径 C

此三种途径的差别在于坯件重复地通过交叉的通道时改变了切变的方向,这会使经等通道角形变时球形晶粒的形状出现变化。

等通道角形变第一道次时,简单的切变会使晶粒获得椭圆的形状[见图 1.4(a)],按途径 A,接着的通过将使轴 1 增长,椭圆被拉长了,此时,切变方向围绕垂直于通道纵断面的轴转动了角度 2φ ,这在图 1.4(b)中明显地表示出了。

按途径 B,第二道次会引起切变方向的变化,此时剪切面转动了 120° (当 $2\varphi=90^\circ$)[见图 1.5(b)]^[43]。

按途径 C 进行形变时[见图 1.3(c)]第二道次会使剪切面上的形变方向交替转换[见图 1.4(c), 1.5(c)]此时晶粒重新获得圆球形。

此三种途径都会使被加工材料的屈服点和强度值迅速提高,并在几次通过后,两值达到饱和状态^[39]。

文献[35]表明:对铜和镍的最初三道次的等通道角形变会使形变抗力增大,随后便进入应变强化和软化平衡阶段,形变抗力就不变化了。

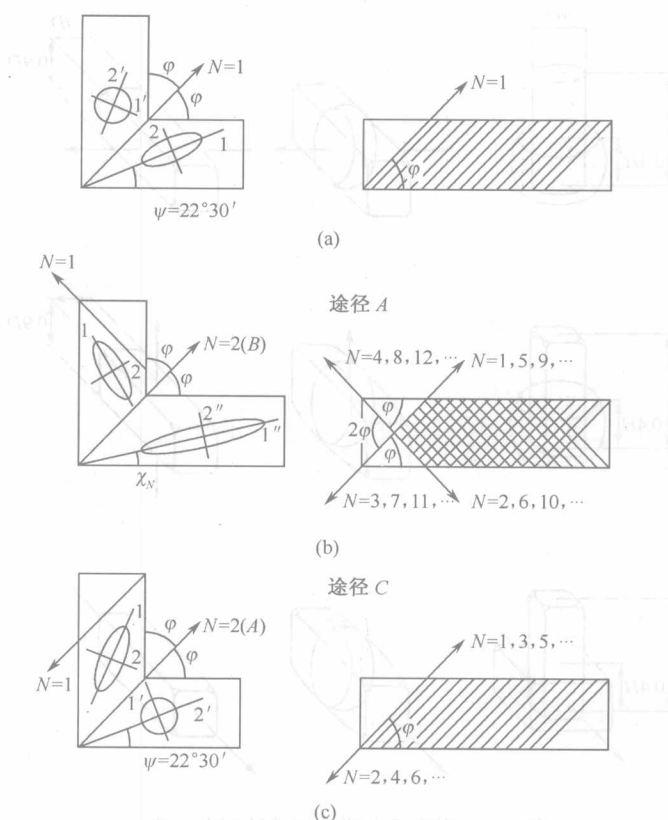


图 1.4 等通道角形变时的简单切变^[33]

(a)第1循环的形变;(b)按途径 A
多循环的形变;(c)途径 C

多向锻造 多向锻造是又一种在大块试样中形成纳米组织的方法。它由沙利雪夫(Салищев Г. А.)和其同事们提出的^[16, 17, 47~54]。多向锻造时常常伴随有动态再结晶。

多向锻造(见图 1.6)实质为多次自由锻造:锻粗、拔长,形变力的轴方向总是变化。与等通道角形变法或扭转法比较,这种工艺方案的形变均匀性较差,但用此法可允许在脆性材料中获得纳米组织,毕竟加工是在较高的温度下开始的,并且可在样品上施加不大的比负荷。例如,在适当的形变温度下,可获得约 100nm 尺寸的极微晶粒。多向锻造法曾用来对一系列金钽合金^[17, 53], 钛合金 BT8^[47, 50], 2% Mo^[51, 53], 镁合金 Mg-6% Al^[52, 53]等。

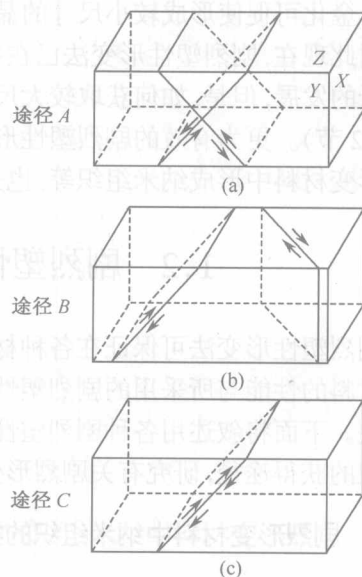


图 1.5 等通道角形变时按途径 A(a),
B(b), C(c)时的剪切方向^[43]

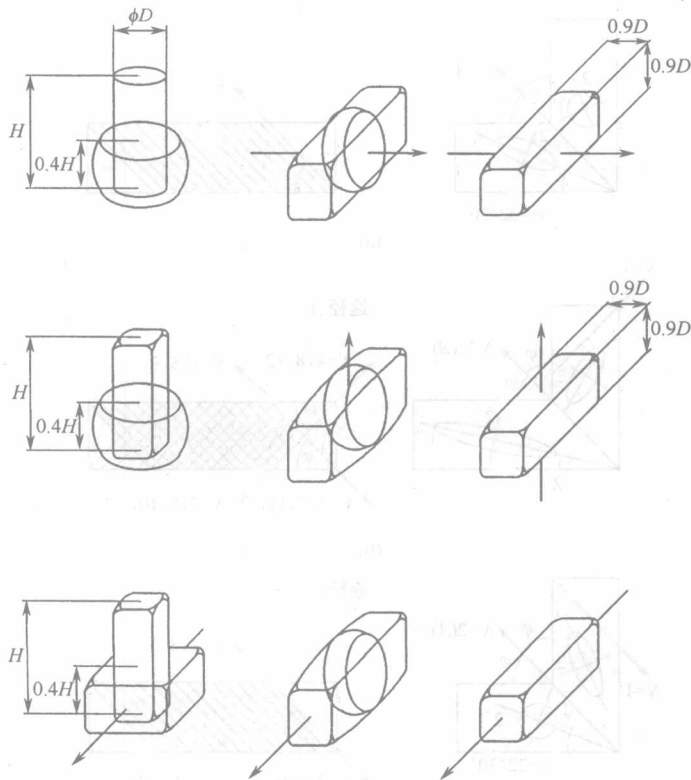


图 1.6 剧烈塑性形变锻造法工艺示意

一般这种方法可在 $(0.3 \sim 0.6) T_{\text{熔}}$ 塑性形变温度范围内实现, 研究表明双相钛合金的氢合金化可促使形成较小尺寸的晶粒, 同时还可提高塑性和降低形变温度^[54]。

因此现在, 剧烈塑性形变法已在各种金属和合金块体试样中获取纳米组织方面得到很活跃的发展, 但是, 如何获取较大尺寸、微观组织更为均匀的块体坯件仍需进一步研究 (见 1.2 节)。更为有效的剧烈塑性形变新工艺、模具的改善以及涉及材料品种的增加, 如在难形变材料中形成纳米组织等, 也是需要进一步研究的。

1.2 剧烈塑性形变时纳米组织的形成

剧烈塑性形变法可保证在各种材料中形成纳米组织, 但是所获得的材料中晶粒的尺寸和材料的性能与所采用的剧烈塑性形变方法、形变参数、相的组成和材料的原始显微组织有关。下面将叙述用各种剧烈塑性形变法获得的典型纳米组织, 讨论各种材料最小尺寸颗粒的获得途径, 研究有关剧烈形变过程中显微组织的演变。

1.2.1 剧烈形变材料中纳米组织的类型

现在已在纯金属、很多合金和钢、金属间化合物、一些半导体和复合材料中用不同的剧烈塑性形变法获得了纳米组织。

在纯金属中,用扭转剧烈塑性形变法一般可形成平均尺寸约为 100nm 等轴形的组织,而用等通道角形变法可形成的晶粒尺寸为 200~300nm。在图 1.7(a),(b)上表示出了经扭转剧烈塑性形变的铜的典型显微组织,它们是在透射电子显微镜上与相应衍射图像一起观察的明场和暗场像^[8]。可见,剧烈形变可使铜在室温情况下形成均匀的超微晶粒组织,呈环状分布的电子衍射图上的映象表明了邻近晶粒的大角度取向差。强化形变后金属组织中主要以大角度晶界形式出现,这也可单独晶界无序取向的直接测量所证实^[56],此为经剧烈塑性形变处理后材料的重要特点^[3, 8, 13, 38]。

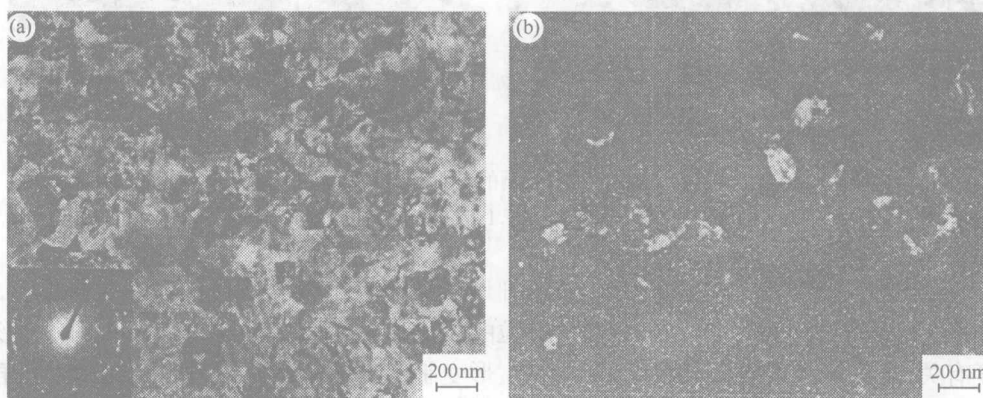


图 1.7 在电子显微镜下观察到的扭转剧烈塑性形变后铜的组织

(a)带有衍射图的明场图像;(b)暗场图像

从铜的组织图像上可明显地见到很多不是直线的晶界,晶界是弯曲的,并且是不等长的。与此同时,图像中也有很多晶界衬度不清晰,而晶粒中的衍射衬度也不一致,并且变化复杂,这表明内应力和晶格的弹性畸变都处于高的水平。这种复杂的衬度既存在于含有晶格位错的晶粒中,也存在于无缺陷的晶粒中,这证明晶界是内应力源。

室温下经扭转剧烈塑性形变后的镍中也形成了类型较接近的组织^[57],在阿姆克铁^[24]和钛^[58]中获得了更细的晶粒(约 80nm),此时很多晶粒的畸变程度增大了,晶界线被侵蚀到如此的程度,使晶粒尺寸的测量只能在暗场的图像上进行。

在 20 和 -196℃ 情况下进行了扭转剧烈塑性形变后,钽中形成了尺寸为 50~100nm 的晶粒,晶粒中还含有尺寸为 15~20nm 的多角形碎屑^[59]。使人感兴趣的是在此研究工作中发现了渗氢对细晶过程的影响,当从形变后渗氢的试样中除去氢后,钽中晶粒的尺寸为 3~20nm。

如文献[35],[60],[61]所示,等通道角形变法同样可在铜和镍中形成等轴超微晶粒组织,在铜中晶粒的平均尺寸为 210nm(见图 1.8);晶粒尺寸分布接近于对数正态分布,电子显微研究发现有三种类型的晶粒,在小的(小于 100nm)晶粒上实际没有晶格位错;在中等尺寸(200~300nm)晶粒上可观察到个别的混乱分布的位错;而在大的(400~500nm)晶粒上形成了亚晶粒,在晶粒中的位错密度平均为 $5 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ 。与此同时,等通道角形变后组织的类型与形变制度有很大的关系,如铜在等通道角形变时,形变道次数一样,而坯件的形变途径由 B 改为 C(见 1.1 节)时,会形成本质不同的显微组织类型——