

dr inż. Małgorzata LEWANDOWSKA
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa

Wytwarzanie materiałów nanokrystalicznych metodą wyciskania hydrostatycznego

Fabrication of nanocrystalline materials by hydrostatic extrusion

Streszczenie

W pracy badano możliwość kształtowania struktury nanometrycznej metodą wyciskania hydrostatycznego w materiałach metalicznych. Wykazano, że wyciskanie hydrostatyczne jest skuteczną metodą rozdrobnienia ziarna i swoją efektywnością nie odbiega od innych metod dużego odkształcenia plastycznego. W aluminium 1050 uzyskano mikrostrukturę o średniej średnicy ziaren 500 nm, natomiast w stopach 2017 i 7475 około 90 nm. Dodatkową zaletą tej metody jest pociągły charakter i możliwość otrzymywania wyrobów o dużej objętości, co stwarza szansę na jej przemysłowe wykorzystanie.

Abstract

The possibilities of fabrication of nanocrystalline metallic materials via hydrostatic extrusion have been investigated. A significant grain refinement has been obtained which is similar to other severe plastic deformation methods. In aluminium 1050, the average equivalent diameter of grains amounts to 500 nm, whereas in 2017 and 7475 aluminium alloys it is equal to 90 nm. An additional advantage of hydrostatic extrusion is its semi-continuous character and the possibility to obtain large volumes of deformed materials which may allow their industrial applications.

Słowa kluczowe: nanomateriały, stopy aluminium, duże odkształcenie plastyczne, wyciskanie hydrostatyczne

Key words: *nanomaterials, aluminium alloys, severe plastic deformation, hydrostatic extrusion*

1. WPROWADZENIE

Materiały o strukturze nanokrystalicznej, tzw. nanomateriały stały się w ostatnich latach obiektem zainteresowania licznych ośrodków naukowych. Zainteresowanie to wynika z faktu, że charakteryzują się one bardzo wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi. Pomimo że brak jest jednej ogólnie akceptowanej definicji nanomateriałów, to jednak dość powszechnie przyjmuje się, że materiał nanokrystaliczny zbudowany jest z elementów (kryształitów, ziaren, bloków warstw, włókien itp.), których rozmiar nie przekracza 100 nm przynajmniej w jednym kierunku [1]. Definicja ta obejmuje więc zarówno materiały składające się z równoosiowych ziaren, jaki i materiały warstwowe oraz włókniste.

Wzrost zainteresowania materiałami nanokrystalicznymi doprowadził także do postępu w zakresie metod ich otrzymywania. Wśród nich ważną rolę odgrywają metody wykorzystujące duże odkształcenie plastyczne, np. ECAP (equal channel angular pressing), HPT (high pressure torsion), CEC (cyclic extrusion compression), ARB (accumulative roll bonding). W odróżnieniu od konwencjonalnych metod obróbki plastycznej, np. walcowania na zimno (cold rolling – CR), które wykorzystuje się do jednoczesnej zmiany formy i mikrostruktury obrabianych materiałów, metody dużego odkształcenia plastycznego stosuje się przede wszystkim w celu rozdrobnienia ziaren, a ich skuteczność w tym zakresie została udowodniona dla licznych materiałów na bazie aluminium [2], miedzi [3], tytanu [4] i żelaza [5].

Wśród czynników ograniczających możliwości przemysłowego zastosowania tych metod wymienić należy: niezadowalającą jednorodność wytwarzanych materiałów, duże straty materiałowe oraz małą wydajność procesów dużego odkształcenia plastycznego.

Wspomniane niedogodności zachęcają do dalszych prac nad rozwojem metod dużego odkształcenia plastycznego oraz do poszukiwania nowych metod kształtowania materiałów w zakresie niekonwencjonalnie dużych odkształceń plastycznych. Z tego względu na Wydziale Inżynierii Materiałowej we współpracy z Instytutem Wysokich Ciśnień PAN podjęto zagadnienie wykorzystania wyciskania hydrostatycznego do kształtowania struktury nanokrystalicznej materiałów metalicznych.

2. KSZTAŁTOWANIE MIKROSTRUKTURY METALI METODAMI DUŻEGO ODKSZTAŁCENIA PLASTYCZNEGO

Mikrostruktura materiałów otrzymywanych metodami dużego odkształcenia plastycznego zależy od następujących czynników związanych z procesem odkształcenia: (1) wartości odkształcenia skumulowanego, ϵ , (2) szybkości odkształcenia, $d\epsilon/dt$, (3) odwracalności odkształcenia oraz (4) temperatury, T i (5) wzrostu temperatury, ΔT .

Większość metod dużego odkształcenia plastycznego pozwala na stosowanie nieskończenie dużych odkształceń. W przypadku wyciskania hydrostatycznego ograniczeniem jest jednak końcowy wymiar wyrobu. Wartość odkształcenia skumulowanego decyduje o ilości generowanych defektów, które wraz ze wzrostem odkształcenia zmieniają swoje rozmieszczenie, prowadząc do tworzenia struktury ultradrobnoziarnistej i/lub nanokrystalicznej. Pomimo że brak jest jednej spójnej teorii rozdrobnienia ziarna, to dość powszechnie przyjmuje się, że następuje ono w wyniku fragmentacji struktury dyslokacyjnej [6], lub ciągłej rekrytalizacji dynamicznej [7], lub przecinania pasm ścinania [8]. Niezależnie od przyjętej koncepcji, końcowa wielkość ziarna nie może być mniejsza niż wymiar charakterystyczny dla struktury dyslokacyjnej (np. średnica komórek, odległość pomiędzy ścianami dyslokacyjnymi

lub szerokość pasm ścinania). Oznacza to, że zazwyczaj w materiałach wytwarza się stan równowagi pomiędzy ilością defektów generowanych i anihilowanych, co prowadzi w konsekwencji do stabilizacji wielkości ziarna. Tak więc możliwość stosowania nieskończenie dużych wartości odkształcenia nie jest warunkiem koniecznym rozdrobnienia ziaren.

Metody dużego odkształcenia plastycznego charakteryzują się zróżnicowanymi wartościami szybkości odkształcenia: od 10^{-3} do 10^4 s^{-1} . Na tym tle metoda wyciskania hydrostatycznego wyróżnia się bardzo dużą szybkością odkształcenia. Duże szybkości odkształcenia sprzyjają akumulacji defektów, a więc w konsekwencji spodziewać się można, że sprzyjać będą rozdrobnieniu ziarna. Z drugiej strony szybkość odkształcenia wpływa na efekt cieplny procesu, który jest kolejnym ważnym czynnikiem wpływającym na kształtowanie mikrostruktury podczas dużego odkształcenia plastycznego. Dla małych szybkości, odkształcenie zachodzi w sposób izotermiczny, natomiast dla dużych szybkości w sposób adiabatyczny, a praca odkształcenia jest w przeważającej części zamieniana na ciepło. Ciepło generowane w materiale może z kolei wywoływać aktywowane cieplnie zjawiska zdrowienia, rekrytalizacji dynamicznej i/lub postdynamicznej. W tym sensie może ułatwiać kształtowanie równoosiowej mikrostruktury o dużym udziale granic szerokokątowych. Problemem zazwyczaj jest niedopuszczenie do nadmiernego rozrostu ziarna. Jednak duże szybkości odkształcenia stwarzają możliwości ograniczenia tych procesów, szczególnie w przypadku chłodzenia kształtowanego produktu.

Zagadnienie wpływu charakteru odkształcenia na proces rozdrobnienia ziarna należy rozpatrywać z punktu widzenia cykliczności i odwracalności odkształceń. Cykliczne, odwracalne odkształcenie zachodzące wzdłuż tych samych płaszczyzn poślizgu opóźnia przegrupowanie dyslokacji, a w konsekwencji rozdrobnienie ziarna [9]. Oznacza to, że metody oferujące możliwość odkształcania monotonicznego będą korzystniejsze z punktu widzenia rozdrobnienia ziaren.

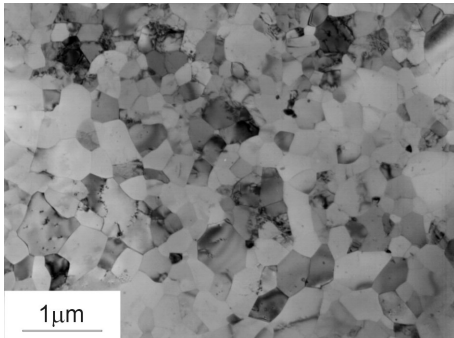
Przeprowadzona analiza pozwala przypuszczać, że charakterystyczne cechy procesu

wyciskania hydrostatycznego pozwolą osiągnąć podobne efekty mikrostrukturalne dla mniejszych wartości odkształcenia, jak w przypadku innych metod w zakresie znacznie większych wartości odkształcenia plastycznego.

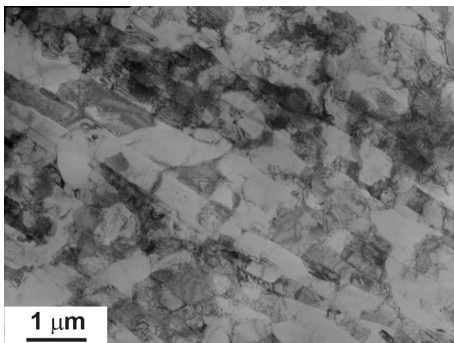
3. ROZDROBNIENIE ZIAREN METODĄ WYCISKANIA HYDROSTATYCZNEGO

Na rys. 1 pokazano mikrostrukturę aluminium 1050 po wyciskaniu hydrostatycznym z całkowitą redukcją przekroju 44,8, co odpowiada odkształceniu rzeczywistemu 3,79. Obserwacje na przekroju poprzecznym pozwoliły stwierdzić, że złożona jest ona z dobrze wykształconych, małych, równoosiowych ziaren o średniej średnicy równoważnej 600 nm. Obserwacje przeprowadzone na przekroju wzdłużnym (rys. 1b) ujawniły ziarna o kształcie wydłużonym zgodnie z kierunkiem wyciskania i średniej średnicy równoważnej 680 nm.

a)



b)

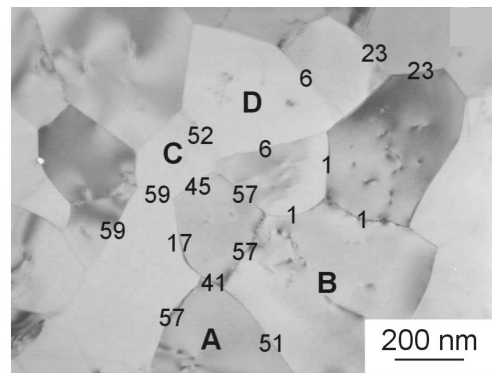


Rys. 1. Mikrostruktura aluminium 1050 po wyciskaniu hydrostatycznym: (a) przekrój poprzeczny, (b) przekrój wzdłużny

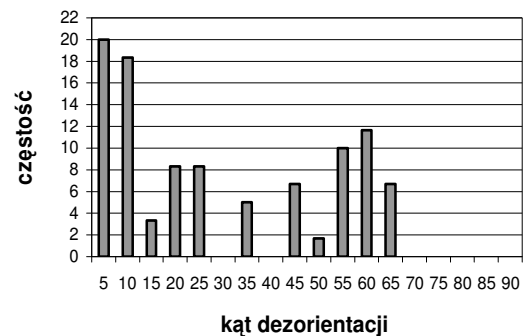
Fig. 1. Microstructure of aluminium 1050 processed by hydrostatic extrusion: (a) transverse section, (b) longitudinal section

Drugim ważnym parametrem mikrostruktury kształtowanej metodami dużego odkształcenia plastycznego jest udział szerokokątowych granic ziaren w populacji wszystkich granic. Granice szerokokątowe definiowane są jako granice charakteryzujące się wartością kąta dezorientacji powyżej 15° . Rys. 2 przedstawia mikrostrukturę aluminium 1050 po wyciskaniu hydrostatycznym z zaznaczonymi wartościami kątów dezorientacji poszczególnych ziaren oraz rozkład wartości kątów dezorientacji granic ziaren. Należy zaznaczyć, że granice szerokokątowe stanowią w tym materiale 60% wszystkich granic.

a)



b)

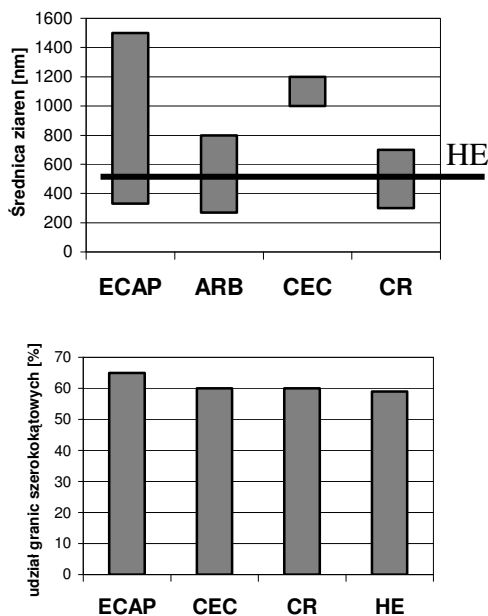


Rys. 2. Wartości kątów dezorientacji poszczególnych granic (a) oraz rozkład wartości kątów dezorientacji (b) w aluminium 1050 po wyciskaniu hydrostatycznym

Fig. 2. Values of misorientation angles of individual grain boundaries (a) and misorientation angle distribution (b) in aluminium 1050 processed by hydrostatic extrusion

Przedstawione wyniki wskazują na dużą skuteczność metody wyciskania hydrostatycznego w zakresie rozdrobnienia ziaren. Należy więc postawić pytanie o względną efektywność tej metody na tle innych metod dużego odkształcenia plastycznego. Na rys. 3 przedstawiono graficznie dane dotyczące wielkości

ziarna i udziału granic szerokokątowych w czystym aluminium poddanym dużemu odkształceniu plastycznemu różnymi metodami. Analiza tych danych pozwala stwierdzić, że uzyskana w procesie wyciskania hydrostatycznego mikrostruktura (średnia średnica ziaren i udział granic szerokokątowych) jest zbliżona do średnich uzyskanych dla pozostałych metod dużego odkształcenia plastycznego. Dla wszystkich metod średnie średnice ziaren mieszczą się w zakresie 0,3–1,5 μm , a udział granic szerokokątowych wynosi około 60-70%, natomiast dla wyciskania hydrostatycznego uzyskano odpowiednio 0,6 μm i 60%. Należy ponadto podkreślić, że osiągnięto je w wyniku znacznie mniejszych wartości odkształcenia rzeczywistego, co pozwala traktować metodę wyciskania hydrostatycznego jako jedną z efektywniejszych metod rozdrobnienia ziarna w materiałach metalicznych.



Rys. 3. Wielkość ziarna i udział granic szerokokątowych w aluminium 1050 poddanym dużemu odkształceniu plastycznemu różnymi metodami

Fig. 3. Grain size and fraction of high angle grain boundaries in aluminium 1050 processed by various severe plastic deformation methods

Analiza danych dotyczących rozdrobnienia ziaren pozwala stwierdzić, że rozdrobnienie ziaren w czystym aluminium wydaje się być ograniczone. W przypadku wyciskania hydrostatycznego przyczyną tego może być efekt

cieplny generowany podczas odkształcenia plastycznego z dużymi szybkościami odkształcenia. Przyrost temperatury podczas wyciskania hydrostatycznego można oszacować z następującej zależności:

$$Q_v = c \rho \Delta T$$

gdzie:

Q_v – ilość ciepła na jednostkę objętości,

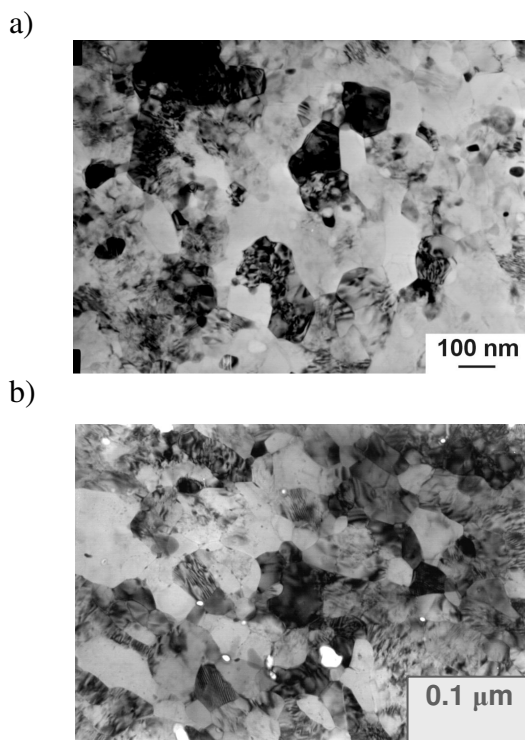
c – ciepło właściwe (900 J/kg K dla czystego aluminium),

ρ – gęstość (2700 kg/m³ dla czystego aluminium),

ΔT – przyrost temperatury.

Zakładając, że cała praca odkształcenia jest całkowicie zamieniana na ciepło i znając wartość pracy odkształcenia, która co do wartości równa jest ciśnieniu wyciskania (dla aluminium 1050 wynosi ono 300 MPa), obliczono, że przyrost temperatury może osiągać wartość 123 K. Jest to wartość temperatury, która w czystym aluminium może powodować zmiany mikrostruktury na skutek procesów zdrowienia i rekrytalizacji post-dynamicznej.

Przedstawione rozważania dowodzą, że ze względu na efekt cieplny procesu wyciskania hydrostatycznego możliwość rozdrobnienia ziarna czystego aluminium jest ograniczona. Z drugiej strony efekt cieplny zapewnia uzyskanie dobrze wykształconej ziarnistej mikrostruktury wolnej od dyslokacji. Jednocześnie można przypuszczać, że lepsze efekty z punktu widzenia rozdrobnienia ziarna można uzyskać w materiałach bardziej odpornych na aktywne ciepłnie procesy zdrowienia i rekrytalizacji, np. w stopach aluminium. Potwierdzają to badania wykonane dla stopów aluminium serii 2000 [10], 5000 [11], 6000 [12] i 7000 [13]. Na rys. 4 przedstawiono mikrostruktury stopu 2017 i 7475 po wyciskaniu hydrostatycznym (odkształcenie rzeczywiste 3,79). Cechą charakterystyczną tych mikrostruktur są równoosiowe ziarna o średniej średnicy równoważnej około 90 nm.



Rys. 4. Mikrostruktura stopu 2017 (a) i 7475 (b) po wyciskaniu hydrostatycznym

Fig. 4. Microstructure of 2017 (a) and 7475 (b) aluminium alloys processed by hydrostatic extrusion

4. WNIOSKI

- Metoda wyciskania hydrostatycznego pozwala na skuteczne kształtowanie mikrostruktury i właściwości stopów aluminium.
- W przypadku czystego aluminium w wyniku odkształcenia rzeczywistego ~4 można rozdrobnić ziarna do wielkości około 0,5 μm, a uzyskana ziarnista mikrostruktura charakteryzuje się 60% udziałem granic szerokokatowych.
- Ograniczenie możliwości rozdrobnienia ziarna w czystym aluminium wynika z warunków procesu wyciskania hydrostatycznego (duża szybkość odkształcenia i wynikający stąd efekt cieplny).
- Rozdrobnienie ziarna jest znacznie bardziej efektywne w przypadku stopów aluminium serii 2000 i 7000, dla których możliwe jest uzyskanie średniej średnicy ziarna poniżej 100 nm.

Podziękowania

Praca sfinansowana w ramach projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-096/T08/2003.

Materiały prezentowane były na Seminarium pt. „New materials for advanced applications”, 18-19.09.2006 r. Poznań-Wąsowo.

LITERATURA

- [1] H. Gleiter: Nanostructured Materials 6 (1995) 3-14
- [2] M. Furukawa, A. Utsunomiya, K. Matsubara, Z. Horita, T.G. Langdon: Acta Mater. 49 (2001) 3829
- [3] M.H. Shih, C.Y. Yu, P.W. Cao, C.P. Chang: Scripta Mater. 45 (2001) 793
- [4] V. Stolyarov, T.Y. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev: Mat. Sci. Eng. A343 (2003) 43
- [5] M. Suś-Ryszkowska, T. Wejrzanowski, Z. Pakieła, K.J. Kurzydłowski: Mat. Sci. Eng. A369 (2004) 151
- [6] Y. Estrin, L.S. Toth, Y. Brecht, H.S. Kim: Mat. Sci. Forum 503-504 (2006) 675
- [7] F.J. Humphrey: Acta Mater. 45 (1997) 4231
- [8] M. Richert, A. Korbel: J. Mat. Proc. Tech. 53 (1995) 331
- [9] A. Gholina, P.B. Prangnell, M.V. Markushev: Acta Mater. 48 (2000) 1115
- [10] M. Lewandowska, H. Garbacz, W. Pachła, A. Mazur, K.J. Kurzydłowski: Solid State Phenomena, 101-102 (2005) 65
- [11] J. Zdunek, P. Widlicki, H. Garbacz, J. Mizera, K.J. Kurzydłowski: Solid State Phenomena 114 (2006) 171
- [12] P. Widlicki, H. Garbacz, M. Lewandowska, W. Pachła, M. Kulczyk, K.J. Kurzydłowski: Solid State Phenomena 114 (2006) 145
- [13] Z. Pakieła, Pakieła, Garbacz, M. Lewandowska, A. Drużynka-Wienczek, M. Suś-Ryszkowska, W. Zieliński, K.J. Kurzydłowski: Nukleonika 51 (2006) 19