

mgr inż. Mariusz KULCZYK

Polska Akademia Nauk, Warszawa; Politechnika Warszawska, Warszawa

dr inż. Wacław PACHLA, dr inż. Anna ŚWIDERSKA-ŚRODA, mgr inż. Andrzej MAZUR

Polska Akademia Nauk, Warszawa

dr inż. Małgorzata SUŚ-RYSZKOWSKA, prof. dr hab. inż. Jan Krzysztof KURZYDŁOWSKI

Politechnika Warszawska, Warszawa

dr inż. Nikolay KRASILNIKOV

Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Ulyanovsk State University (UGU), Russia

# Wytworzenie nanostrukturalnego niklu na drodze multi-deformacji plastycznej z użyciem technik wyciskania hydrostatycznego i ECAP

*Nanostructured nickel made by cumulative plastic deformation involving hydrostatic extrusion and ECAP processes*

## Streszczenie

W pracy przedstawiono ewolucję mikrostruktury oraz właściwości niklu w funkcji rosnącego odkształcenia plastycznego, generowanego poprzez procesy przeciskania przez zagięty kanał kątowy (ECAP) i wyciskania hydrostatycznego (HE) oraz kombinację tych procesów. W wyniku badań otrzymano nanostrukturalny nikiel o wielkości ziarna 100 nm, i bardzo wysokiej wytrzymałości ( $R_{0.2} = 1180$  MPa) w kombinacji z relatywnie wysoką plastycznością na poziomie 11% wydłużenia.

## Abstract

*The microstructure evolution and properties of nickel during increasing deformation by ECAP and HE and their combination have been presented. As a result, the nanocrystalline nickel of 100 nm in grain size and high yield strength  $YS = 1180$  MPa with relatively high elongation 11% has been obtained.*

**Słowa kluczowe:** duże odkształcenia plastyczne, wyciskanie hydrostatyczne, nikiel, struktura nanokrystaliczna

**Key words:** severe plastic deformation, hydrostatic extrusion, nickel, nanostructure

## 1. WSTĘP

Procesy dużej deformacji plastycznej, metali i stopów (SPD) prowadzą do wytwarzania litych materiałów o strukturze ultradrobnoziaristej bądź nanokrystalicznej. Materiały takie charakteryzują się bardzo wysoką wytrzymałością oraz znacznie lepszą plastycznością w porównaniu do materiałów umacnianych w sposób konwencjonalny [1-3]. Jak wynika z danych literaturowych istnieje wiele technik SPD, jakkolwiek najpopularniejsze to HPT (wysoko-ciśnieniowe ściskanie ze skręcaniem) oraz ECAP (przeciskanie przez kanał kątowy)

[1,2,4-7]. Ostatnio coraz więcej prac naukowych skupia się na łączeniu technik SPD, co pozwala na zwiększenie stopnia deformacji oraz zmianę drogi deformacji materiałów [2,8] oraz w konsekwencji pozwala otrzymać materiały o bardziej rozdrobnionej strukturze i wyższych właściwościach wytrzymałościowych.

Autorzy niniejszej pracy zajmują się procesem wyciskania hydrostatycznego (HE), stosowanym z coraz większym powodzeniem w Polsce, do wytwarzania materiałów o strukturze nanokrystalicznej. Do tej pory, tą metodą udało się wygenerować nanostruktury w takich materiałach jak tytan, duraluminium oraz żela-

zo Armco [9-11]. Proces wyciskania hydrostatycznego, w odniesieniu do innych technik posiada znaczne zalety. Przede wszystkim jest to technika stwarzająca możliwość wytwarzania litych gotowych półproduktów o zadanym kształcie (przekroju), w dużej objętości i właściwościach porównywalnych do materiałów otrzymywanych innymi technikami SPD. Na tym tle metoda HPT mimo dużych stopni deformacji, ogranicza się do wytwarzania próbek w kształcie cienkich dysków o małej średnicy. Technika ECAP także nie stwarza dużych możliwości wytwarzania określonych kształtów. Zarówno technika HPT jak i ECAP oraz ich kombinacja była już stosowana do deformacji niklu. Połączenie tych technik pozwoliło wytworzyć nikiel o drobnym ziarnie i wysokich parametrach wytrzymałościowych [2,6,8]. Jednakże zastosowanie procesu HPT uniemożliwia, za względu na końcowy kształt próbek, odkształcenie innym procesem SPD.

Celem pracy jest pokazanie, że zastosowanie kombinacji ECAP i HE pozwoli uzyskać materiał o wysokich właściwościach, w dużej objętości. Ponadto kombinacja takich procesów pozwala na kilkukrotną zmianę drogi odkształcenia. W pracy przedstawiono ewolucję mikrostruktury i właściwości niklu w funkcji rosnącego stopnia odkształcenia, poprzez odpowiednie kombinacje procesów ECAP i HE. Nikiel jest materiałem, który może być zastosowany w mikroukładach mechanicznych (micro-electro-mechanical systems - MEMS) [8, 12-13]. Obecnie stosowany nikiel, uzyskany na drodze elektrodpozycji cechuje znacznie większa kruchość i niejednorodność mikrostruktury związana z bardzo małymi wymiarami elementów (rzędu  $\mu\text{m}$ ), o strukturze grubokryształicznej [8].

## 2. BADANIA I TECHNIKI BADAWCZE

Do badań użyto niklu o czystości 99.98% (Goodfellows). Zastosowane procesy SPD oraz ich kombinacje przedstawiono w tablicy 1. Proces wyciskania hydrostatycznego prowadzony był w sposób kumulacyjny (w każdym przypadku) aż do osiągnięcia końcowej średnicy 3 mm, przy długości produktu 350 mm. Proces ECAP przeprowadzony był

przy użyciu matrycy  $90^\circ$ . Próbką pomiędzy kolejnymi przeciskaniem obracana była o  $90^\circ$  wokół własnej osi. Zakres szybkości deformacji w procesie HE wynosił  $9.6 \text{ s}^{-1} - 3.5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ , podczas gdy w metodzie ECAP wartość ta była o dwa rzędy wielkości mniejsza. Mikrostruktura w stanie wyjściowym była obserwowana na mikroskopie świetlnym. Mikrostruktury po procesie deformacji plastycznej obserwowano dodatkowo na transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Parametry wytrzymałościowe takie jak granica plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie czy wydłużenie wyznaczone były w testach rozciągania prowadzonych w temperaturze pokojowej z prędkością  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Tablica 1. Schemat przeprowadzonych badań

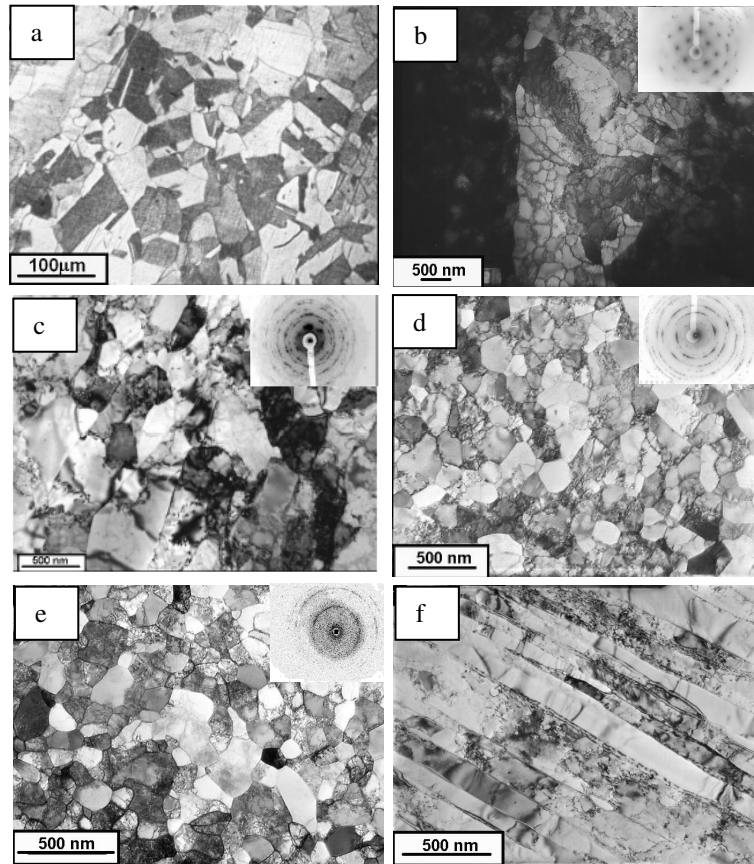
Table 1. The deformation path layout

Technika SPD	Sumaryczne odkształcenie rzeczywiste
HE	4.6
ECAP	8
ECAP+HE	11.2
HE+ECAP+HE	12.3

## 3. WYNIKI BADAŃ

### A. Ewolucja mikrostruktury

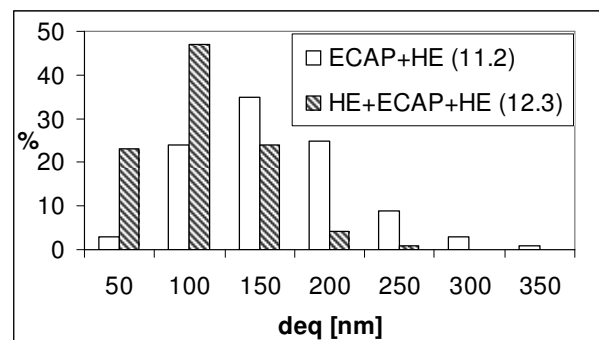
Nikiel użyty w badaniach charakteryzował się w stanie wyjściowym jednorodną strukturą o średniej wielkości ziarna  $47 \mu\text{m}$  (SD 17) - rys. 1a. Po procesie wyciskania hydrostatycznego mikrostruktura charakteryzuje się bardzo dużym stopniem niejednorodności (rys 1b). W obszarach pierwotnych ziaren, utworzona została struktura dyslokacyjna w postaci subziaren o wąskim kącie dezorientacji granic. Wielkość subziaren wynosi około 200 nm. W materiale stwierdzono także obecność ziaren o średniej wielkości 350 nm. Tego typu niejednorodność związana jest ze zbyt małym odkształceniem (4.6) skumulowanym w niklu. Zwiększenie stopnia odkształcenia (8), poprzez zastosowanie techniki ECAP, pozwoliło uzyskać bardziej rozdrobioną strukturę (rys 1c). Średnia wielkość ziarna wynosiła około 300 nm.



Rys. 1. Mikrostruktury badanych próbek a) stan wyjściowy, b) po procesie HE, c) po procesie ECAP, d) po kombinacji ECAP + HE, e),f) po kombinacji HE + ECAP + HE, odpowiednio przekrój poprzeczny i wzdłużny

Fig. 1. Microstructure of nickel a) initial state, b) after HE, c) after ECAP, d) after the sequence of ECAP+HE, e),f) after the sequence of HE+ECAP+HE, the transverse and longitudinal sections, respectively

Nie zaobserwowano ziaren pierwotnych, jednakże widoczna była znaczna niejednorodność w wielkości obserwowanych ziaren. Gwałtowne rozdrobnienie i ujednorodnienie mikrostruktury uzyskano poprzez kombinację procesów ECAP i HE z łącznym odkształceniem sumarycznym 11.2 (rys. 1d). Średnia wielkość ziarna wynosiła 160 nm (SD = 50). Charakter uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych wskazuje na przewagę ziaren o granicach szerokokątowych. O jednorodnym charakterze mikrostruktury świadczy wąskie spektrum rozkładu wielkości ziaren. Gwałtowna zmiana charakteru mikrostruktury wynika z dwóch przyczyn. Po pierwsze, ze zwiększenia stopnia deformacji (4.6 → 11.3). Po drugie, zmiany drogi odkształcenia. W procesie ECAP występuje czyste ścinanie, zaś w procesie hydroekstruzji wytwarza się podczas deformacji trójosiowy stan naprężeń rozciągająco-ściskających.



Rys. 2. Rozkład wielkości ziaren po kombinacjach procesów ECAP i HE

Fig. 2. The grain size distribution after combination of ECAP and HE

Zastosowanie kombinacji HE+ECAP+HE z kumulacyjnym odkształceniem sumarycznym 12.3, pozwoliło uzyskać strukturę o jeszcze większym rozdrobnieniu i większej jednorodności (rys. 1e). Średnia wielkość ziarna wynosiła 100 nm przy odchyleniu standardowym 40.

Na wykresie rozkładu wielkości ziaren (rys. 2) zaobserwować można wyraźne przesunięcie ziaren w stronę mniejszych wielkości, w porównaniu do kombinacji ECAP+HE. Dodatkowo dla stanu po kombinacji HE+ECAP+HE, przeprowadzono obserwacje przekrojów wzdłużnych próbek. Mikrostruktura na przekrojach wzdłużnych wykazuje wyraźną pasmowość. Grubość obserwowanych pasm odpowiada średniej wielkości ziarna na przekroju poprzecznym i wynosi około 100 nm. Uzyskano zatem jednorodny materiał nanokrystaliczny o dwuwymiarowym charakterze struktury.

### B. Ewolucja właściwości mechanicznych

Charakterystyka wytrzymałościowa dla wszystkich stanów po procesach SPD została wyznaczona w standardowych testach statycznego rozciągania. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 2. Obserwuje się, wraz ze zmianą stopnia odkształcenia, wyraźny wzrost parametrów wytrzymałościowych. Wyjątek stanowi proces ECAP, gdzie mimo blisko dwukrotnie wyższego odkształcenia (w porównaniu do czystego HE) obserwujemy niższe wartości granicy plastyczności i wytrzymałości.

Tablica 2. Właściwości mechaniczne niklu po badanych technikach deformacji w odniesieniu do stanu wyjściowego

Table 2. Mechanical properties of nickel at initial state and after the various deformation path

Stan	Odkształcenie	Rm [MPa]	R0.2 [MPa]	$\epsilon$ [%]
Wyjściowy	0	320	270	38
HE	4.6	946	926	15.0
ECAP	8	780	630	20
ECAP+HE	11.2	1200	1120	9.5
HE+ECAP+HE	12.3	1255	1180	11

Podczas, gdy po wyciskaniu granica plastyczności wzrasta o 240%, po procesie ECAP zaledwie o 130%. Może to być spowodowane odmienną charakterystyką obu procesów. Oprócz podstawowej różnicy dotyczącej rozkładu naprężeń podczas obu procesów, istotna jest także szybkość wyciskania, o dwa rzędy wielkości

większa w odniesieniu do procesu ECAP. Oba czynniki mają istotny wpływ na strukturę otrzymywanych materiałów. Gwałtowny wzrost wytrzymałości obserwujemy po połączeniu technik ECAP+HE. W tym przypadku wzrost granicy plastyczności wynosi  $\sim 320\%$ . Połączenie technik HE+ECAP+HE prowadzi do nieznacznego dalszego wzrostu parametrów wytrzymałościowych. Mimo bardzo wysokiej granicy plastyczności badany materiał charakteryzuje się wciąż relatywnie dużym zapasem plastyczności. W końcowej próbce po deformacji z odkształceniem 12.3 wydłużenie jest na poziomie 11%.

W tabelicy 3 przedstawiono właściwości niklu, uzyskane na drodze innych technik deformacji oraz właściwości nadstopu niklu „INCONEL”. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego widać, że proces wyciskania hydrostatycznego w połączeniu techniką ECAP prowadzi do otrzymywania niklu o właściwościach porównywalnych, a nawet nieznacznie wyższych w odniesieniu do innych stosowanych kombinacji SPD. Najwyższa wartość granicy plastyczności wynosi 1200 MPa po kombinacji ECAP+CR+HPT [8], której towarzyszy wydłużenie na poziomie 6%. Po przeprowadzonej przez autorów kombinacji HE+ECAP+HE wydłużenie jest blisko dwukrotnie wyższe. Ponadto, uzyskany produkt charakteryzuje się znacznie większą objętością w porównaniu do materiałów po procesach HPT. Warto zwrócić uwagę, że uzyskany materiał, czysty nanokrystaliczny nikiel, posiada właściwości na poziomie handlowego nadstopu na osnowie niklu (INCONEL) [17].

Tablica 3. Zestawienie danych literaturowych niklu po SPD, w porównaniu do właściwości handlowego nadstopu niklu INCONEL

Table 3. Literature data for nickel after various SPD processes compared to commercial Inconel Ni-alloy

Stan	Rm [MPa]	R0.2 [MPa]	$\epsilon$ [%]
ECAP+CR [8]	890	630	12
ECAP+CR+HPT [8]	1270	1200	6
HPT [2]	1100	-	11
„INCONEL” [17]	1280	993	19

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Gwałtowny wzrost właściwości wytrzymałościowych w badanym materiale jest związany z silnym rozdrobnieniem mikrostruktury do poziomu nanometrycznego. Najwyższe właściwości mechaniczne otrzymano po kombinacji procesów HE+ECAP+HE ( $R_{0.2} = 1180$  MPa,  $R_m = 1255$  MPa), co wiązało się z rozdrobnieniem struktury poziomu 100 nm. Wytworzony materiał charakteryzował się dwuwymiarowością struktury w postaci równoosiowych nanokrystalicznych ziaren na przekroju poprzecznym próbki i wydłużonych ziaren w postaci pasm o grubości 100 nm na przekroju wzdłużnym.

Cechą charakterystyczną materiałów o strukturze nanokrystalicznej po procesach SPD jest też relatywnie wysoki zapas plastyczności. Po wyżej wymienionej kombinacji wydłużenie wynosiło 11%. Zastosowanie procesu wyciskania hydrostatycznego indywidualnie, mimo dużej niejednorodności mikrostruktury doprowadziło do otrzymania materiału o znacznie wyższych właściwościach mechanicznych w porównaniu do niklu po procesie ECAP. Efektem badań jest technologia pozwalająca otrzymać nanostrukturalny nikiel charakteryzujący się właściwościami porównywalnymi z powszechnie stosowanymi technikami SPD (HPT, ECAP), ale w znacznie większej objętości. Materiał taki może znaleźć zastosowanie w mikroukładach mechanicznych (MEMS).

Prace były realizowane w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Informatyzacji nr 3 T08A 062 29.

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

#### LITERATURA

- [1] R. Valiev, Nanostructuring of Metals by Severe Plastic Deformation for Advanced Properties. *Nature*, 3 (2004) 511-515.
- [2] G.V. Nurislamowa, R.K. Islamgaliev and R.Z. Valiev, Microstructure and Mechanical Properties of Pure Nickel Processed by Severe Plastic Deformation. *Materials Science Forum* 503-504 (2006) 579-584.
- [3] M. Kulczyk, W. Pachla, A. Swiderska-Sroda, N. Krasilnikov, R. Diduszko, A. Mazur, W. Lojkowski and K.J. Kurzydłowski, Combination of ECAP and Hydrostatic Extrusion for UFG Microstructure Generation in Nickel. In: *Proc. EMRS2005* (2006) accepted
- [4] V.M. Segal, Materials Processing by Simple Shear. *Materials Science and Engineering*, A197 (1995) 157-164
- [5] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov: *Progress in Materials Science, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*. 45 (2000) 103-189
- [6] A.P. Zhilyaev, B.-K. Kim, J.A. Szpunar, M.D. Baro and T. G. Langdon, The microstructural characteristics of ultrafine-grained nickel. *Materials Science and Engineering*, A391 (2005) 377-389
- [7] E. Schafner and R. Pippan: *Materials Science and Engineering, Effect of thermal treatment on microstructure in high pressure torsion (HPT) deformed nickel*. A387-389 (2004), p. 799-798
- [8] N. Krasilnikov, W. Lojkowski, Z. Pakielka and R. Valiev, Tensile strength and ductility of ultrafine-grained nickel processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering*, A397 (2005), 330-337
- [9] M. Lewandowska, H. Garbacz, W. Pachla, A. Mazur and K.J. Kurzydłowski: *Solid State Phenomena*, 101-102 (2005), p. 65
- [10] M. Lewandowska, H. Garbacz, W. Pachla, A. Mazur and K.J. Kurzydłowski: *Materials Science Poland*, vol 23 No. 02 (2005), p. 279
- [11] M. Kulczyk, W. Pachla, A. Świdorska-Środa, M. Suś-Ryszkowska, A. Mazur, K.J. Kurzydłowski “Nano- and Ultra-fine grained Structures in Iron and Nickel induced by Hydrostatic Extrusion” *Proceedings of The 9th International ESAFORM Conference on Material Forming*, University of Strathclyde, Glasgow, UK, APRIL 26-28 2006, 2006
- [12] D.J. Young: *MRS Bulletin*, April (2001), p. 331
- [13] M. P. de Boer and T.M. Mayer: *MRS Bullutin*, April (2001), p. 302
- [14] www.matweb.com