

УДК 669.15

Р. З. ВАЛИЕВ, Д. В. ГУНДЕРОВ, М. Ю. МУРАШКИН, И. П. СЕМЕНОВА

## ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ С УНИКАЛЬНЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Несмотря на большие перспективы, до недавнего времени вопрос использования наноструктурных (НС) металлов и сплавов в качестве конструкционных и функциональных материалов нового поколения оставался спорным. Только в последние годы наметился прорыв в этой области, связанный как с разработкой новых путей получения объемных НС материалов, так и с исследованием механизмов, приводящих к достижению в них новых свойств. Хотя глубокое понимание этих механизмов остается предметом фундаментальных исследований, опытно-промышленные изделия для медицины и микроустройств скоро могут появиться на рынке. В данной статье представлены новые концепции и принципы использования интенсивной пластической деформации (ИПД) для получения объемных НС металлов и промышленных сплавов с перспективными свойствами. Особое внимание уделяется анализу влияния микроструктурных характеристик на свойства, а также приведены первые примеры успешного применения НС материалов, полученных ИПД. *Объемные наноструктурные материалы; интенсивная пластическая деформация; ультрамелкозернистая структура; неравновесные границы зерен; механические свойства; прочность; пластичность; усталость*

### ВВЕДЕНИЕ

Прошло более 20 лет с тех пор, как профессор Гляйтер из Германии представил первые концепции разработки наноструктурных (НС) материалов (т.е. ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов с размером зерен  $\leq 100$  нм), обладающих особыми свойствами [1]. С тех пор получение НС материалов и исследования их свойств получили бурное развитие благодаря большому интересу к этой научно и технически важной теме. Первоначальная идея Гляйтера состояла в том, что, ввиду очень малого размера зерен, НС материалы содержат чрезвычайно большую долю границ зерен с особой атомной структурой. Предполагалось, что в результате этих особенностей строения наноматериалы должны обладать необычными свойствами [2]. В частности, ожидалось, что такие материалы должны демонстрировать очень высокую твердость, прочность, ударную вязкость, усталостную стойкость и износостойкость. Казалось, что наноструктурирование может привести к революционному использованию наноматериалов во многих функциональных и кон-

струкционных изделиях. Однако эти интересные перспективы были поставлены под сомнение. Многочисленные исследования [3–5] показали, что, хотя НС материалы действительно демонстрировали высокую прочность и твердость, они обычно были хрупкими и имели очень низкую пластичность, что создавало непреодолимые препятствия для их использования в изделиях. Говоря о причинах низкой пластичности наноматериалов, многие исследователи указывают на недостатки их получения, основанного на компактировании нанопорошков, проводимого с использованием различных методов [4, 5]. Как правило, наноматериалы, полученные компактированием, имеют остаточную пористость, загрязнения и небольшие геометрические размеры — все это и приводит к снижению их пластичности. Другая возможная причина имеет фундаментальную природу и состоит в том, что механизм пластической деформации, связанный с генерацией и движением дислокаций, может не действовать в зернах нанометрического размера. В этой связи недавнее открытие проявления необычайно высокой прочности и пластичности сразу в нескольких метал-

лах имеющих НС строение представляют особый интерес [6–9]. Однако различные наноматериалы обладают специфичными микроструктурными особенностями, тесно связанными с методами и режимами их обработки. Поэтому далее будут рассмотрены методы и принципы обработки, структурные характеристики и механические свойства полученных объемных НС материалов.

### 1. МЕТОДЫ И ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как уже отмечалось выше, в ранних исследованиях НС материалы формировали методом компактирования нанопорошков, полученных с помощью конденсации в среде инертного газа [1, 2]. Данный метод позволяет получать заготовки с ультрамелким зерном с размером до 10 нм. Однако данный метод имеет известные ограничения — небольшие геометрические размеры образца (диаметром до 10 мм и толщиной до 1 мм) и значительную остаточную пористость. Высокая остаточная пористость и загрязнения — это недостатки, присущие также образцам, полученным консолидацией нанопорошков, изготовленных шаровым размолотом или механическим легированием [5].

В последние годы наметился все возрастающий интерес к новому подходу в получении объемных наноструктурных металлов и сплавов, который является альтернативой компактированию. Этот подход основан на измельчении микроструктуры в объемных заготовках с использованием интенсивной пластической деформации (ИПД). Сущность метода заключается в том, что при ИПД материалы подвергаются большим деформациям в условиях высоких приложенных давлений [10]. Заготовки из материалов, обработанные методами ИПД, обладают 100%-ной плотностью, а их большие геометрические размеры позволяют проводить тщательные исследования механических и физических свойств. В этой связи получение объемных заготовок с ультрамелкозернистым (УМЗ) строением из различных металлов и сплавов используя методы ИПД, становится одним из наиболее активно развивающихся направлений в области наноматериалов [11, 12].

С тех пор, как были проведены пионерские работы [13,14] по получению УМЗ структур путем обработки ИПД, два метода, позволяющие ее осуществлять, привлекли к себе особое внимание и в последнее время получи-

ли дальнейшее развитие. К этим методам относятся: интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением и равноканальное угловое прессование.

**Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК)** — это метод ИПД, при котором образец, обычно имеющий форму диска диаметром 10–20 и толщиной 0,3–1,0 мм, подвергается деформации кручением в условиях высокого приложенного гидростатического давления [14]. Образец помещается внутрь полости, выполненной в нижнем бойке, и к нему прилагается гидростатическое давление ( $P$ ) величиной от 1 до 7 ГПа. Пластическая деформация кручением образца осуществляется за счет вращения одного из бойков (рис. 1) [13, 15].

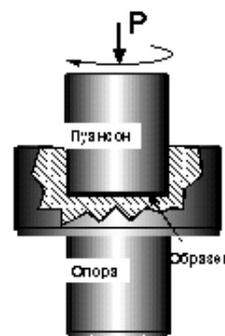


Рис. 1. Принципиальная схема метода ИПДК

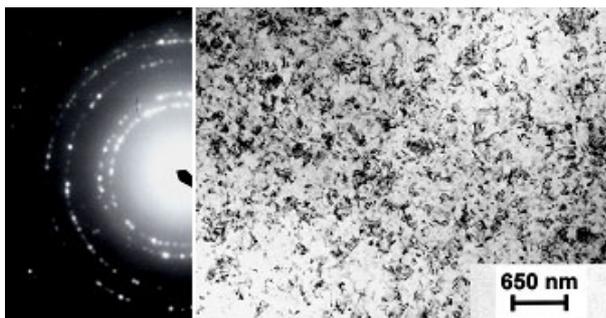
Если в процессе ИПДК не происходит истечения материала образца из полости, толщина диска остается постоянной, и истинная деформация кручением,  $\gamma$ , определяется как

$$\gamma = (r/h)\varphi, \quad (1)$$

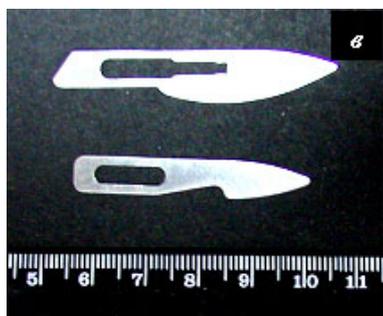
где  $r$  — расстояние от центра диска,  $h$  — толщина образца, а  $\varphi$  — угол кручения в радианах. Имеется также модифицированное соотношение для случаев, когда в процессе ИПДК происходит истечение материала из полости с образованием заусенца, сопровождающееся уменьшением величины  $h$  [14]. Для сравнения с другими методами ИПД истинная эквивалентная деформация  $\varepsilon$  может быть рассчитана, используя соотношение

$$\varepsilon = (l/a)\gamma, \quad (2)$$

где коэффициент  $a$  либо принимает значения из критерия пластического течения (где  $a = \sqrt{3}$  по фон Мизесу) или из теории Тейлора для поликристаллов (где  $a = 1,65$ , для бесструктурных металлов с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, понижается до более низких значений при непрерывной деформации).



**Рис. 2.** Картина электронной дифракции и микроструктура, полученные в заготовке алюминиевого сплава 1570 диаметром 20 мм после обработки ИПДК при  $P = 6$  ГПа и количестве оборотов 5



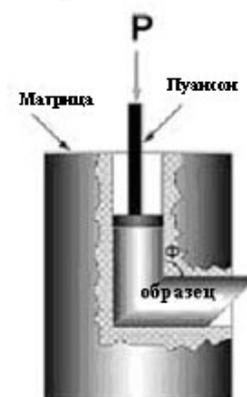
**Рис. 3.** Новая установка для обработки ИПДК (а) образцов диаметром до 35 и толщиной до 1,5 мм (б) и опытные изделия — сменные лезвия для хирургических скальпелей, изготовленные из высокопрочного НС титанового сплава (в)

При проведении ИПДК существенное измельчение структуры металлов и сплавов наблюдается при деформации уже в пол- или один полный оборот. Однако для получения однородной микроструктуры со средним размером зерна около 100 нм и менее необходима деформация в несколько оборотов (рис. 2).

Важная роль приложенного давления в процессе формирования более однородного НС состояния во время обработки ИПДК была продемонстрирована в недавнем исследовании, проведенном на чистом никеле [15].

В последнее время в ИФПМ НИЧ УГАТУ была сконструирована и изготовлена установка ИПДК (рис. 3, а), позволяющая обрабатывать данным методом более крупные объемные образцы (рис. 3, б), размер которых позволяет не только существенно расширить возможности исследований НС материалов, но и открывает перспективы изготовления из них реальных изделий (рис. 3, в).

**Равноканальное угловое прессование (РКУП)** [10, 16] на настоящий момент является наиболее применяемым методом ИПД. Как показано на рис. 4, имеющий форму прутка круглого или квадратного сечения образец прессуется в матрице через сопрягающиеся под определенным углом каналы. Деформация сдвигом происходит, когда заготовка проходит через зону пересечения каналов. Так как размеры заготовки в поперечном сечении не изменяются, прессование может производиться многократно с целью достижения исключительно высоких степеней деформации.



**Рис. 4.** Принципиальная схема метода РКУП

Величина эквивалентной деформации  $\epsilon$ , реализуемой в процессе РКУП, определяется соотношением, включающим угол сопряжения между двумя каналами  $\Phi$ , и углом, представляющим собой внешний радиус сопряжения, где пересекаются две части канала  $\Psi$ . Это

соотношение выглядит следующим образом [17]:

$$\varepsilon = (N/\sqrt{3})[2 \cot \{(\Phi/2) + (\Psi/2) + \Psi \operatorname{cosec} \{(\Phi/2) + (\Psi/2)\}], \quad (3)$$

где  $N$  — это число циклов прессования. Чаще всего каждый проход придает обрабатываемой заготовке  $\varepsilon$  величиной 1–1,16.

В процессе многократно повторяющихся циклов прессования, в заготовке накапливается деформация сдвигом, что в результате приводит к формированию в материале однородной УМЗ структуры.

В процессе РКУП в обрабатываемых материалах могут быть задействованы различные системы скольжения за счет вращения заготовки вокруг ее продольной оси между каждым проходом [10]. На практике осуществляют четыре основных маршрута прессования: маршрут А — без вращения заготовки, маршруты В<sub>А</sub> и В<sub>С</sub>, предполагающие вращение на 90° в разных направлениях или в одном направлении соответственно, и маршрут С, предполагающий вращение на 180° [16]. В работах [10, 17] экспериментально показано, что при использовании оснастки с углом пересечения каналов  $\Phi = 90^\circ$ , реализация маршрута В<sub>С</sub> наиболее эффективно для формирования УМЗ структуры, состоящей из однородных и равноосных зерен, имеющих границы с высокими углами разориентации.

Среди новых направлений в развитии метода РКУП — обработка труднодеформируемых материалов, которая может быть осуществлена при использовании противодействия или за счет увеличения угла пересечения каналов ( $\Phi > 90^\circ$ ). Экспериментальное и теоретическое моделирование процесса РКУП, связанное с исследованиями напряженно-деформированного состояния, контактных напряжений и условий трения [10, 18], позволило сконструировать оснастки для получения больших по размеру заготовок из различных металлов, включая труднодеформируемый титан и его сплавы [19, 20], с однородной УМЗ структурой. Были успешно обработаны заготовки титана диаметром до 60 мм и длиной 200 мм. Для более эффективного получения штучных/мерных заготовок с УМЗ структурой разработан модифицированный метод РКУП в параллельных каналах [21, 22]. Другим новым направлением, активно развиваемым в ИФПМ НИЧ УГАТУ, является получение длинномерных полуфабрикатов (прутков, листов) с использованием непрерывного РКУП или РКУП в

сочетании с другими методами термомеханической обработки (рис. 5) [21–24]. Это важный шаг для успешной коммерциализации наноструктурных металлов.

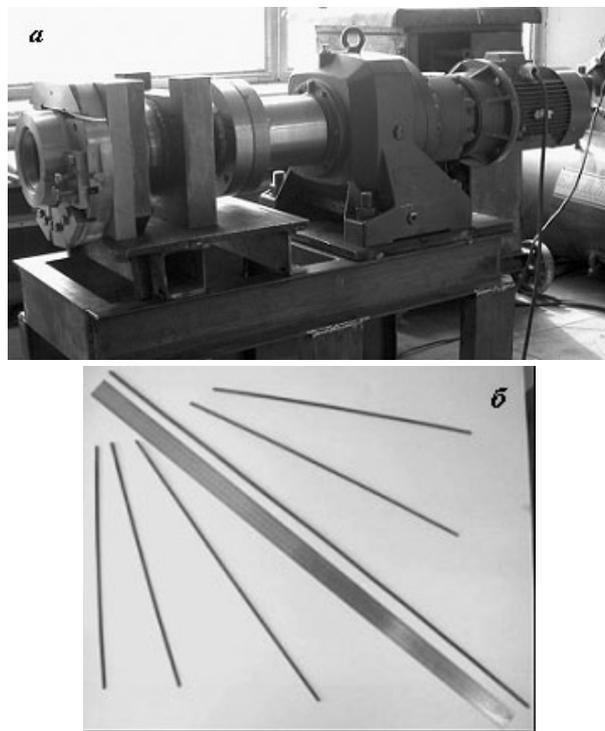
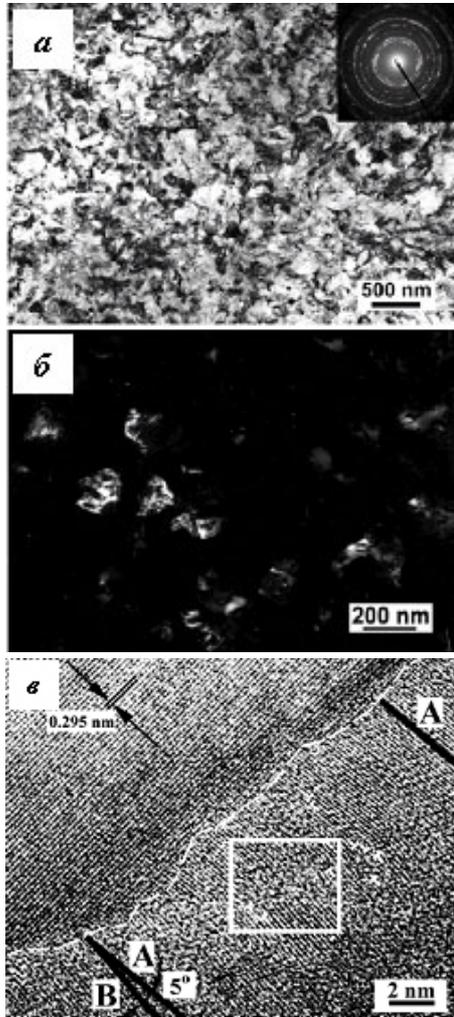


Рис. 5. Общий вид установки для непрерывного РКУП по схеме «конформ» (а) для производства длинномерных заготовок (б)

Сильное измельчение микроструктуры в процессе РКУП, как правило, достигается уже при деформации за один или за несколько проходов как в чистых металлах, так и в сплавах. Но получение однородных УМЗ структур, используя этот метод, все еще остается специальной технологической проблемой. При ее решении должны быть учтены особенности обрабатываемого материала, определены оптимальные маршруты и режимы его обработки, а также проведена оптимизация геометрии деформирующего инструмента оснастки.

Размер и форма ультрамелких зерен являются очень важными, но не единственными характеристиками структуры металлов, полученных ИПД. **Структура границ зерен** — это важнейшая характеристика для достижения новых свойств. В результате проведенных исследований УМЗ материалов, полученных методами ИПД, было показано, что уровень их свойств весьма существенно зависит от состояния границ зерен (ГЗ) и что наилучший комплекс свойств достигается в УМЗ

материалах при наличии в структуре **неравновесных** ГЗ, имеющих высокоугловые разориентации [13, 25]. Также было установлено, что ГЗ такого типа формируются только при больших накопленных деформациях  $\varepsilon \geq 6-8$ .

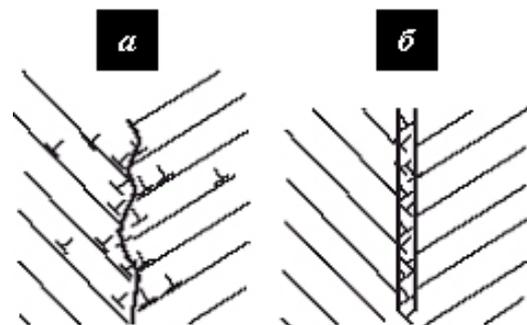


**Рис. 6.** Характерные примеры УМЗ структуры титана, обработанного методом ИПД: (а) светлопольное изображение на просвет с микродифракционной электронограммой; (б) темнопольное изображение на просвет; (в) микрофотография высокого разрешения, демонстрирующая сильно искривленную границу зерна в металле после обработки ИПД. Искривления вызваны искажениями кристаллической решетки и отклонением в угле разориентировки (см. область с белым прямоугольником и позиции линий А, А, В)

Современные электронно-микроскопические методы, такие как микроскопия в режиме прямого разрешения или в обратных отраженных электронах, предоставляют сведения о существовании 70–80% высокоугловых границ в микроструктуре образцов, подвергнутых многократному РКУП или ИПДК в пять и более оборотов при относительно низких температурах (обычно ниже  $0,3T_{пл}$ ) [12, 19, 26].

Среди других важных характеристик микроструктуры металлов обработанных ИПД, особое внимание должно быть уделено исследованию их кристаллографической текстуры [27] и существованию высоких внутренних напряжений, вызванных высокой плотностью дефектов внутри кристаллов и на их границах [10]. Образование неравновесных ГЗ, содержащих многочисленные зернограницные дефекты — прямое следствие интенсивной деформации, но оно может контролироваться последующими отжигами и/или специальными термомеханическими обработками. Например, анализ микроструктуры УМЗ титана, полученного ИПД [28], методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показал, что ГЗ искажены и содержат многочисленные дефекты (рис.6). Более того, существует отклонение в угле разориентировки вдоль одной и той же границы примерно на  $5^\circ$ , которое возможно как результат существования дисклинации в границе.

Наблюдения структуры ГЗ при отжиге при температурах  $250-300^\circ\text{C}$  (до температуры начала роста зерен) показали перераспределение дислокаций: они направлены из объема зерна к области возле ГЗ. Схематическая иллюстрация изменения дефектной структуры представлена на рис. 6 [25]. Схема, приведенная на рис. 7, наглядно показывает, что хотя общая плотность дислокаций в процессе низкотемпературных отжигов понижается, их локальная плотность на ГЗ может возрасти, тем самым увеличивая неравновесность границы. Все это может иметь большое влияние на процессы, протекающие в границах зерен, такие как проскальзывание, диффузия и взаимодействие с решеточными дислокациями [29].



**Рис. 7.** Вид границ зерен в УМЗ титане: (а) дислокационная структура в приграничной области после ИПД; (б) дислокационная структура после ИПД и низкотемпературного отжига, ведущего к образованию неравновесных ГЗ

Таким образом, недавние исследования показали, что УМЗ металлы, образованные при ИПД, обладают сложной комплексной микроструктурой, и их микроструктурные характеристики зависят от особенностей проведения ИПД, последующих отжигов и термомеханических воздействий. Эти особенности нужно учитывать при получении объемных наноструктурных материалов с улучшенными свойствами.

## 2. ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИПД

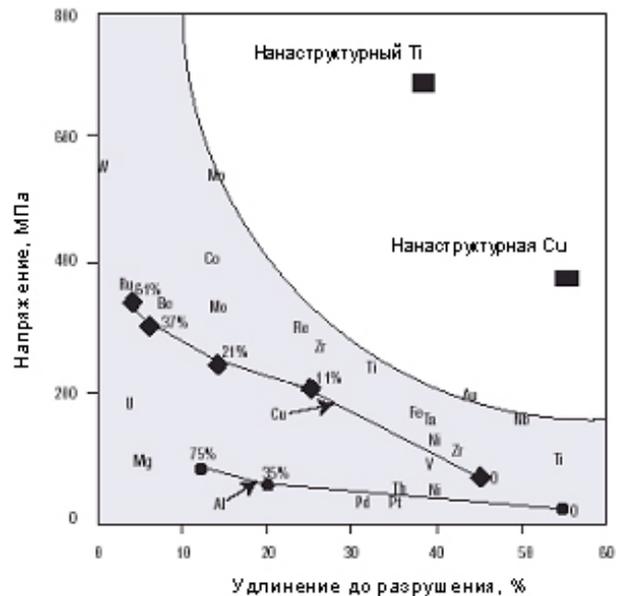
Хорошо известно, что измельчение зерен способствует увеличению твердости и прочности металлических материалов. Таким образом, можно ожидать, что НС материалы должны обладать высокой прочностью. Более того, введение высокой плотности дислокаций в наноматериалы ИПД может привести к еще большему их упрочнению. Однако обычно это приводит к снижению пластичности.

Прочность и пластичность — основные механические характеристики любого материала. Материалы могут быть прочными или пластичными, и, как правило, не обладают высоким уровнем обоих характеристик одновременно. Недавние исследования показали, что наноструктурирование материалов может привести к уникальному сочетанию особо высокой прочности и пластичности (рис. 8) [6–9]. Объяснение этого феномена требует разработки новых оригинальных подходов.

Один из подходов недавно был предложен в работе [8]. Авторы получили наноструктурное состояние в меди, подвергнув ее прокатке при криогенной температуре — температуре жидкого азота, и последующему отжигу при температуре  $\sim 175^\circ\text{C}$ . В результате в материале была сформирована «бимодальная» структура с микронным размером кристаллитов (с объемной долей  $\sim 25\%$ ), окруженных зернами нанометрических размеров. Материал продемонстрировал высокую пластичность и также сохранил прочность. Такое поведение материала было объяснено тем, что пока нанокристаллические зерна обеспечивают прочность, зерна большего размера отвечают за деформацию растяжением. Аналогичные результаты, подтверждающие эффективность формирования «бимодальной» структуры были получены при исследовании цинка [30], меди [31] и алюминиевого сплава [32]. Более того, исследования меди [31] показали, что такой тип УМЗ структуры может повы-

сить пластичность не только в процессе испытаний на растяжение, но также и при циклическом нагружении. Это наблюдение весьма важно для повышения усталостных свойств металлических материалов.

Второй подход к достижению высокой прочности и пластичности наноматериалов продемонстрирован в работе [4]. Он основан на образовании дисперсных частиц вторичных фаз в наноструктурной металлической матрице, которые видоизменяют распространение полосы скольжения в процессе деформации, таким образом, увеличивая пластичность. В настоящее время уже начаты систематические исследования влияния природы частиц вторичных фаз, изменения их размеров и распределения на механические характеристики промышленных НС сплавов, с тем, чтобы оптимизировать технологические режимы их обработки и получения.



**Рис. 8.** Прочность и пластичность НС меди и титана в сравнении с крупнозернистыми аналогами и другими материалами, а также алюминием и медью после традиционной холодной прокатки, которая повышает их предел текучести, но уменьшает пластичность (приведены две линии, показывающие эту тенденцию в меди и алюминии, а отметки % указывают на процентную долю прокатки)

Третий подход к решению проблемы достижения высоких значений прочности и пластичности является наиболее универсальным, так как его можно реализовывать как в чистых металлах, так и в промышленных сплавах. Этот подход основан на формировании наноструктуры, состоящей преимущественно из зерен, имеющих неравновесные

границы с высокоугловой разориентацией. В работах [6, 10] было показано, что формирование границ такого типа облегчает протекание процессов зернограницного проскальзывания (ЗГП) в ходе пластической деформации.

Важность структуры большеугловых ГЗ была подтверждена в работе [6], в которой исследовалось механическое поведение металлов, подвергнутых ИПД различной величины, и, как следствие, привело к формированию ГЗ разного типа. Как указывалось выше, процесс ЗГП может протекать легче, если в структуре материала присутствуют неравновесные границы. Недавние исследования наноструктурного титана показали, что помимо величины деформации большое влияние на состояние ГЗ и механическое поведение материала оказывает температурный режим проведения последующего отжига [28]. Так, отжиг при 300°С привел к значительному увеличению прочности НС титана одновременно с увеличением его пластичности, по сравнению с состоянием после ИПД и отжига при более высоких температурах. Рост прочности и пластичности объясняется влиянием скорости деформации на напряжения пластического течения. О значительной роли скорости деформации на прочность и пластичность в наноматериалах сообщалось и в других работах [6, 10, 33]. Большое влияние скорости деформации указывает на вязкое течение и играет ключевую роль в сверхпластичности НС материалов [34]. С другой стороны, это также ассоциируется с развитием проскальзывания по ГЗ. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с недавними результатами компьютерного моделирования и исследованиями механизмов деформации в нанометаллах. Использование моделирования обеспечило полноценное понимание деформационного поведения нанометаллов [35–37].

Для крупнокристаллических металлов дислокационное скольжение и образование двойников являются основными хорошо известными механизмами деформации. Но результаты компьютерного моделирования показывают, что ультрамелкие зерна вызывают развитие специфичных механизмов деформации, таких как ЗГП или зарождение частичных дислокаций [36–39]. Более того, сдвиг может иметь кооперативный (групповой) характер, схожий с тем, что был обнаружен в ранних исследованиях сверхпластичности материалов [40–43]. Необходимо отметить, что недавние исследования механизмов деформации в наноструктурных материалах

подтвердили ряд результатов компьютерного моделирования [28, 44, 45].

Однако существует вопрос: почему в наноструктурных материалах происходит ЗГП при относительно низких температурах, особенно в материалах, полученных при ИПД? Зернограницное проскальзывание — это процесс, контролируемый диффузией, который обычно наблюдается при высоких температурах. Объяснением может являться то, что диффузия в УМЗ материалах с неравновесными ГЗ происходит быстрее. Эксперименты показали, что коэффициент диффузии в УМЗ материалах, полученных при ИПД, значительно выше (на 2–3 порядка), и это связано именно с неравновесностью ГЗ [46, 47]. Возможно, проскальзывание по ГЗ в УМЗ металлах происходит легче в процессе деформирования даже при низких температурах, обуславливая большую пластичность. Хорошо известно, что активизация ЗГП в наноструктурных металлах может привести к проявлению ими сверхпластичного поведения при относительно низких температурах [48].

Первостепенное значение для повышения сопротивления усталости и трещиностойкости имеет обработка наноматериалов с целью увеличения их прочности и пластичности [31, 49, 50]. В наноматериалах наблюдается необычное увеличение как малоциклового, так и многоциклового усталости: существует теоретическое объяснение и первое экспериментальное доказательство этого интересного феномена [49, 50]. Обнаруженное повышение усталостной прочности в УМЗ и наноструктурных материалах вполне ожидаемо и имеет много общего с влиянием размера зерна/субзерна на напряжение течения, которое выражается соотношением Холла–Петча [51]. При этом, очевидно, что границы зерен также играют существенную роль в усталостном поведении таких материалов. С одной стороны, ГЗ могут быть эффективными барьерами для развития процессов скольжения, тем самым способствуют повышению напряжения течения. С другой стороны, они могут стать причиной концентрации напряжений, ранней локализации деформации и разрушения [52]. Поэтому управление свойствами ГЗ позволяет управлять свойствами материала, в том числе, усталостными. Например, улучшения усталостных характеристик НС титана можно добиться за счет повышения пластичности в сочетании с высокой прочностью путем варьирования параметрами проводимой после ИПД термомеханической обработки.

Интересен тот факт, что формирование УМЗ структуры в материалах, полученных при ИПД, может также привести к появлению многофункциональных свойств. Например, наноструктурный сплав никелида титана [53] демонстрирует необычное сочетание высоких механических и функциональных свойств: сверхупругости и эффекта памяти формы. Подобное сочетание свойств делает данный сплав в наноструктурном состоянии в принципе отличным от его крупнозернистого аналога. Формирование многофункциональных материалов становится новым направлением в науке наноматериалов, полученных ИПД.

### 3. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поиски путей улучшения комплекса свойств объемных НС металлов и сплавов весьма важны для их перспективных применений, так как рынки для их использования существуют фактически в каждой отрасли промышленности, где высокие механические свойства (в особенности прочность, удельная прочность и усталостная долговечность) являются решающими. Анализ, проведенный компанией «Металликум», специализирующейся на внедрении наноматериалов, показал существование свыше 100 специфических рынков их применения, предназначенных для авиационно-космической отрасли, транспорта, медицинских приборов, спортивных товаров, пищевых продуктов, химического производства, электроники и оборонной отрасли [54].

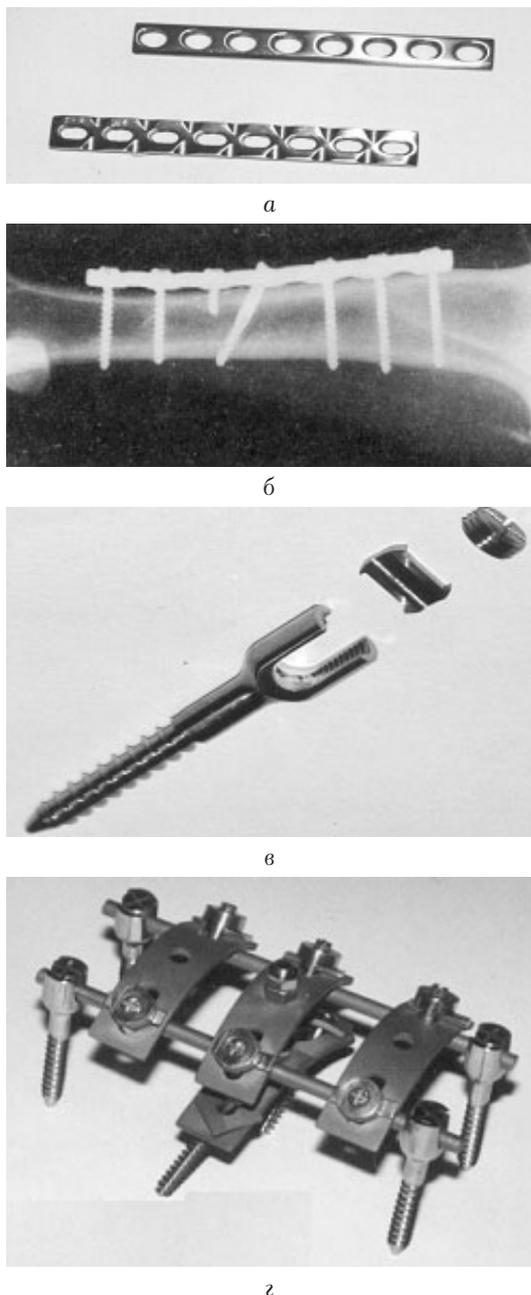
Одним из перспективных направлений, развиваемых сегодня, является разработка особо прочных наноструктурных легких сплавов на основе алюминия, титана и магния, предназначенных для медицинской, автомобильной и авиационно-космической промышленности.

В недавних исследованиях было показано, что достижение повышенного уровня свойств в УМЗ алюминиевых сплавах возможно, применяя ИПД в сочетании с традиционными видами термической и/или термомеханической обработки, реализуя за счет этого дополнительные механизмы их упрочнения, такие как твердорастворное и дислокационное упрочнение, а также упрочнение, вызванное дисперсными выделениями вторых фаз. Так, в работе [55], было показано, что используя обработку ИПД, осуществленную РКУП в со-

четании с изотермической прокаткой, можно получать заготовки в виде листов из термически неупрочняемого сплава 1560 системы Al-Mg-Mn с уровнем предела текучести и прочности 540 и 635 МПа, соответственно, аналогичным наблюдаемому в высокопрочных термически упрочняемых алюминиевых сплавах системы Al-Zn-Mg-Cu в состоянии максимального упрочнения. Также была исследована возможность дополнительной обработки заготовок термически упрочняемого сплава AA6061, подвергнутых РКУП, старением и холодной прокаткой [56]. Было установлено, что в результате проведения такой комбинированной обработки условный предел текучести и прочности заготовок сплава достигает 475 и 500 МПа соответственно, а величина относительного удлинения до разрушения снижается незначительно и составляет 8 %. В обоих исследованных УМЗ сплавах прочностные свойства превышают на 30–70% аналогичные свойства сплавов после традиционно используемых методов обработки, а пластичность остается на достаточно высоком уровне. Аналогичный прирост прочности при сохранении пластичности как при комнатной, так и при повышенной температуре (~ 150°C) — температуре эксплуатации — демонстрирует и жаропрочный алюминиевый сплав АК4-1 в УМЗ состоянии после обработки РКУП и последующего старения. В работах [57, 58] на примере алюминиевого сплава 5083 было показано, что оптимизированные режимы термической обработки, проводимой после РКУП, позволяют сформировать в нем УМЗ состояние, обеспечивающее формирование в материале уникального комплекса свойств. При сохранении высокой прочности, характеристики пластичности и трещиностойкости обработанного ИПД материала повышаются почти в 2 раза и достигают уровня, характерного для исходного крупнозернистого состояния.

В настоящее время одновременно с исследованиями ведется интенсивная работа, направленная на получение изделий из УМЗ алюминиевых сплавов, таких как авиационный крепеж, а также пилотных изделий для авиационной промышленности. Также начаты исследования направленные на определение потенциала применения металлов и сплавов с УМЗ строением при криогенных температурах [59, 60]. Активно проводятся исследования, направленные на получение и использование НС материалов для авиационных двигателей нового поколения [61, 62], а также при изготовлении деталей сложной

конфигурации в условиях сверхпластичности [63].



**Рис. 9.** Медицинские импланты, изготовленные из наноструктурного титана: (а, б) импланты для остеосинтеза, (в) конусообразный винт для выправления позвоночника, (г) устройство для коррекции и восстановления позвоночника

Из широкого спектра возможных применений НС металлов особое внимание уделяется медико-биологическим имплантам (рис. 9). Высокие прочностные и усталостные свойства являются основными техническими требованиями для таких материалов, в особенности титана и его сплавов [64], которые имеют отличную биологическую совместимость и высокие биомеханические свойства.

Например, для выправления костей целесообразно использование пластин, полученных из НС титана (рис. 9, а), а также хирургических инструментов. Эти изделия, наряду с высокой прочностью, должны иметь высокую способность сопротивляться изгибу и достаточную пластичность. Были проанализированы различные конструкции имплантов для соединения костей (рис. 9, б). Это привело к конструированию и разработке серии наноструктурных титановых имплантов (рис. 9, в, г).

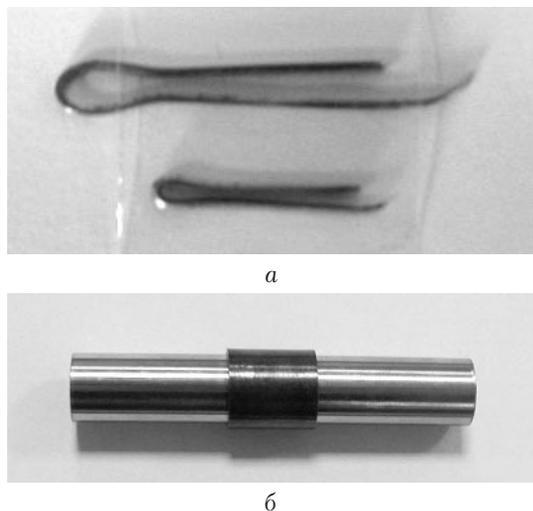
К настоящему времени выявлены некоторые преимущества наноструктурного титана [65]: высокая статическая прочность ( $\sigma_B \geq 1000$  МПа) и сопротивление усталости — более чем 500 МПа при  $2 \cdot 10^7$  циклах, а также отличная биологическая совместимость.

Большие перспективы применения ИПД для повышения механических и функциональных свойств выявлены для группы металлических сплавов с термоупругими мартенситными превращениями и эффектами памяти формы (ЭПФ), среди которых особенно выделяются сплавы никелида титана — TiNi (нитинол) [66]. Эти сплавы имеют большой потенциал для применения в технике и медицине в качестве имплантируемых в организм и длительно функционирующих материалов [67].

В серии работ, проведенных коллективом ИФПМ УГАТУ в кооперации с научными центрами Екатеринбург, Москвы и Томска [49, 66–72], были изучены закономерности трансформации структуры и свойств сплавов TiNi, подвергнутых ИПД и последующей термической обработке. Исследования показали, что TiNi с УМЗ строением, сформированным в процессе ИПД, обладают повышенными характеристиками ЭПФ (обратимой деформацией  $\varepsilon_r$ , ответственной за эффекты сверхупругости и памяти формы), повышенным реактивным напряжением  $\sigma_r$  (ответственным за силовые возможности при реализации эффекта памяти формы), и демонстрируют необычное сочетание высокой прочности и пластичности [68–72]. Это делает их весьма перспективными для практического применения [73].

Областью, где функциональность и надежность применяемых инструментов имеют решающее значение, является медицина, в которой нитинол находит широкое применение, и незаменим при изготовлении некоторых имплантов и устройств. Использование УМЗ сплавов TiNi при изготовлении различных медицинских устройств дает ряд пре-

имуществ, включая значительное уменьшение размеров и веса конструкций, а также повышение их надежности, вследствие повышенных прочностных свойств, силовых характеристик ЭПФ и сверхэластичности.



**Рис. 10.** Клипса из УМЗ TiNi, для клипирования кровеносных сосудов при лапароскопических операциях (а) и муфта для разборного термомеханического соединения деталей и элементов конструкций (б)

Примером практического применения УМЗ сплава TiNi является устройство для клипирования кровеносных сосудов, трубчатых структур и мягкоэластичных тканей, предназначенное для остановки кровотечения при лапароскопических операциях. Клипса из УМЗ TiNi имеет в два раза большие величины обратимого ЭПФ и максимального расчетного усилия, развиваемого при срабатывании клипсы, по сравнению с клипсой из крупнозернистого материала (рис. 10, а). Другим примером применения УМЗ сплавов с эффектом памяти формы является муфта из сплава TiNi с добавками Fe, предназначенная для обеспечения повышенной герметичности при стыковке трубопроводов и деталей, работающих в условиях высоких давлений (рис. 10, б). Муфты, изготовленные из УМЗ сплавов Ti-Ni-Fe, отличаются повышенной прочностью и герметичностью при воздействии осевых нагрузок, крутящего момента и внутреннего давления. На разработанную муфту из УМЗ TiNi подана заявка на патент [74].

Также важно отметить, что применению в медицине НС и УМЗ материалов с уникальным комплексом служебных свойств способствует и «социальный эффект», который выражается в повышении качества оперативных вмешательств, уменьшении их травматично-

сти и, следовательно, существенном сокращении периода реабилитации пациента.

## ВЫВОДЫ

Прогресс, достигнутый в получении объемных наноструктурных металлических материалов методами интенсивной пластической деформации и в понимании их деформационных механизмов, позволяет лучше представить перспективы использования наноматериалов для конструкционных и функциональных применений.

Структура УМЗ материалов, полученных методами ИПД, является комплексной и тесно связана с техническими параметрами обработки, ее маршрутами и режимами. Формирование специфичных наноструктур (например, с бимодальным распределением зерен или ультрамелкими зернами с большеугловыми и неравновесными границами) может обеспечивать уникальное сочетание физико-механических свойств, таких как очень высокая прочность и пластичность, высокая усталостная долговечность, износостойкость. Эти свойства особенно важны для наноструктурных металлов и сплавов, которые образуют новое поколение перспективных конструкционных и функциональных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Gleiter, H.** // Proc. 2nd Riso Int. Symp. Metallurgy and Materials Science / eds. N. Hansen, A. Horswell, T. Leffers, H. Lidholt. Roskilde, Denmark : Riso National Laboratory, 1981. P. 15–21.
2. **Gleiter, H.** Nanocrystalline materials / H. Gleiter // Prog. Mater. Sci. 1989. 33. P. 223–330.
3. **Weertman, J. R.** Mechanical properties of nanocrystalline materials / J. I. Weertman // Mater. Sci. Eng. A. 1993. 166. P. 161–171.
4. **Koch, C. C.** Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultra-fine grained metals / C. C. Koch // Scripta Mater. 2003. 49. P. 657–662.
5. **Morris, D. G.** Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials / D. G. Morris. Uetikon-Zürich. Trans. Tech. Publ., 1998.
6. **Valiev, R. Z.** Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe // J. Mater. Res. 2002. 17. P. 5–8.
7. **Valiev, R. Z.** Nanomaterial advantage / R. Z. Valiev // Nature. 2002. 419. P. 887–889.
8. **Wang, Y.** High tensile ductility in a nanostructured metal / Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma // Nature. 2002. 419. P. 912–915.
9. **Wang, Y. M.** Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal / Y. M. Wang, E. Ma // Acta Mater. 2004. 52. P. 1699–1709.
10. **Валиев, Р. З.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией /

- Р. З. Валиев, И. В. Александров. М. : Логос, 2000. 272 с.
11. **Zhu, Y. T.** Ultra-fine Grained Materials (Minerals, Metals and Materials Society) / Y. T. Zhu [et al.]. Warrendale, PA, 2002. II; 2004. III.
  12. **Zehetbauer, M.** (eds.) // *Adv. Eng. Mater.* 5: special issue on nanomaterials by severe plastic deformation (SPD). 2003.
  13. **Валиев, Р. З.** Структура и свойства металлических материалов с субмикроструктурной структурой / Р. З. Валиев, А. В. Корзников, Р. Р. Мулюков // *ФММ.* 1992. Т. 2, № 6. С. 70–86.
  14. **Valiev, R. Z.** Plastic deformation of alloys with submicro-grained structure / R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov, N. K. Tsenev // *Mater. Sci. Eng. A.* 1991. 137. P. 35–40.
  15. **Zhilyaev, A. P.** Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion / A. P. Zhilyaev [et al.] // *Scripta Mater.* 2001. 44. P. 2753–2758.
  16. **Сегал, В. М.** Пластическая обработка металлов простым сдвигом / В. М. Сегал, В. И. Резников, Ф. Е. Дробышевский, В. И. Копылов // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1981. № 1. С. 115–123.
  17. **Langdon, T. G.** Using equal-channel angular pressing for refining grain size / T. G. Langdon, M. Furukawa, M. Nemoto, Z. Horita // *JOM.* 2000. 52, 4. P. 30–33.
  18. **Zhernakov, V. S.** A numerical modelling and investigations of flow stress and grain refinement during equal-channel angular pressing / V. S. Zhernakov, [et al.] // *Scripta Mater.* 2001. 44. P. 1765–1769.
  19. **Stolyarov, V. V.** Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti / V. V. Stolyarov, [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. 299. P. 59–67.
  20. **Латыш, В. В.** Влияние интенсивной пластической деформации и термомеханической обработки на структуру и свойства титана / В. В. Латыш, И. П. Семенова, Г. Х. Салимгареева, Р. З. Валиев // *МирТОН.* 2005. № 11. С. 31–34.
  21. **Raab, G. I.** Plastic flow at equal channel angular processing in parallel channels / G. I. Raab // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. 410–411. P. 230–233.
  22. **Рааб, Г. И.** Развитие методов интенсивной пластической деформации для получения объемных ультрамелкозернистых материалов / Г. И. Рааб // *Вестник УГАТУ.* 2004. № 3 (11). С. 67–75.
  23. **Латыш, В. В.** Структура и механические свойства титановых длинномерных полуфабрикатов, полученных интенсивной пластической деформацией / В. В. Латыш, И. П. Семенова, Г. Х. Салимгареева, Р. З. Валиев // *Физика техника высоких давлений.* 2005. Т. 15, № 1. С. 81–85.
  24. **Latysh, V. V.** Microstructure and properties of Ti rods produced by multi-step SPD / V. V. Latysh, [et al.] // *Proc. of the 3th Int. Conf. on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation.* Fukuoka, Japan, 2005. P. 763–768.
  25. **Valiev, R. Z.** Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties / R. Z. Valiev // *Nature Mater.* 2004. 3. P. 511–516.
  26. **Zhilyaev, A. P.** Orientation imaging microscopy of ultrafine-grained nickel / A. P. Zhilyaev // *Scripta Mater.* 2002. 46. P. 575–580.
  27. **Александров, И. В.** Рентгеноструктурные исследования ультрамелкозернистых металлов, полученных равноканальным угловым прессованием / И. В. Александров, А. П. Кильмаматов, Р. З. Валиев // *Металлы.* 2004. Т. 1. С. 63–71.
  28. **Valiev, R. Z.** The effect of annealing on tensile deformation behaviour of nanostructured SPD titanium / R. Z. Valiev, A. V. Sergueeva, A. K. Mukherjee // *Scripta Mater.* 2003. 49. P. 669–674.
  29. **Nazarov, A. A.** On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries / A. A. Nazarov, A. E. Romanov, R. Z. Valiev // *Acta Metall. Mater.* 1993. 41. P. 1033–1040.
  30. **Zhang, X.** Studies of deformation mechanisms in ultra-fine-grained and nanostructured Zn / X. Zhang, [et al.] // *Acta Mater.* 2002. 50. P. 4823–4830.
  31. **Mughrabi, H.** Annealing treatments to enhance thermal and mechanical stability of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation / H. Mughrabi, H. W. Höppel, M. Kautz, R. Z. Valiev // *Z. Metallkunde.* 2003. 94. P. 1079–1083.
  32. **Park, Y. S.** Microstructural investigation of nanocrystalline bulk Al-Mg alloy fabricated by cryomilling and extrusion / Y. S. Park, K. H. Chung, N. J. Kim, E. J. Lavernia // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. 374. P. 211–216.
  33. **Valiev, R. Z.** Deformation behaviour of ultra-fine-grained copper / R. Z. Valiev, [et al.] // *Acta Metall. Mater.* 1994. 42. P. 2467–2475.
  34. **Nie, T. G.** Superplasticity in Metals and Ceramics / T. G. Nie, J. Wadsworth, O. D. Sherby. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997.
  35. **Van Swygenhoven, H.** Grain boundaries and dislocations / H. Van Swygenhoven // *Science.* 2002. 296. P. 66–67.
  36. **Yamakov, V.** Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular dynamics simulation / V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee, H. Gleiter // *Nature Mater.* 2002. 1. P. 45–49.
  37. **Schiotz, J.** A maximum in the strength of nanocrystalline copper / J. Schiotz, K. W. Jacobsen // *Science.* 2003. 301. P. 1357–1359.
  38. **Budrovic, Z.** Plastic deformation with reversible peak broadening in nanocrystalline nickel / Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, P. Van Petegem, B. Schmitt // *Science.* 2004. 304. P. 273–276.
  39. **Van Swygenhoven, H.** Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals / H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, A. G. Froseth // *Nature Mater.* 2004. 3. P. 399–403.
  40. **Zelin M. G.** On the microstructural aspects of the nonhomogeneity of superplastic deformation at the level of grain groups / M. G. Zelin [et al.] // *Acta Metall. Mater.* 1994. 42. P. 119–126.
  41. **Astanin, V. V.** Cooperative grain boundary sliding under superplastic flow / V. V. Astanin, O. A. Kaibyshev, S. N. Faizova // *Scripta. Met.* 1991. V. 25, 12. P. 2663–2668.
  42. **Astanin, V. V.** The role of deformation localization in superplastic flow / V. V. Astanin, O. A. Kaibyshev, S. N. Faizova // *Acta Met.* 1994. V. 42, 8. P. 2617–2622.
  43. **Hahn, H.** / H. Hahn, K. A. Padmanaban // *Phil. Mag. B.* 1997. 76. P. 559.
  44. **Chen, M.** Deformation twinning in nanocrystalline aluminum / M. Chen [et al.] // *Science.* 2003. 300. P. 1275–1277.

45. **Liao, X. Z.** Deformation mechanism in nanocrystalline Al: Partial dislocation slip / X. Z. Liao [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2003. 83. P. 632–634.
46. **Kolobov, Yu. R.** Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel / Yu. R. Kolobov [et al.] // *Scripta Mater.* 2001. 44. P. 873–878.
47. **Würschum, R.** Diffusion in nanocrystalline metals and alloys—a status report / R. Würschum, S. Herth, U. Brossmann // *Adv. Eng. Mater.* 2003. 5. P. 365–372.
48. **McFadden, S. X.** Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys / S. X. McFadden, R. S. Mishra, R. Z. Valiev, A. P. Zhilyaev, A. K. Mukherjee // *Nature.* 1999. 398. P. 684–686.
49. **Höppel, H. W.** Microstructural study of the parameters governing coarsening and cyclic softening in fatigue ultrafine-grained copper / H. W. Höppel, Z. M. Zhou, H. Mughrabi, R. Z. Valiev // *Phil. Mag. A* 2002. 82. P. 1781–1794.
50. **Vinogradov, A. Yu.** Fatigue of severe deformed metals / A. Yu. Vinogradov, S. Hashimoto // *Adv. Eng. Mater.* 2003. 5. P. 351–358.
51. **Терентьев, В. Ф.** Усталостная прочность металлов и сплавов / В. Ф. Терентьев. М.: Интермет Инжиниринг. 2002. 287 с.
52. **Виноградов, А. Ю.** Усталость ультрамелкозернистых материалов, полученных равноканальным угловым прессованием / А. Ю. Виноградов, С. Хасимото // *Металлы.* 2004. № 1. С. 51–62.
53. **Pushin, V. G.** / V. G. Pushin [et al.] // *Ultrafine grained materials III. NC, USA*: TMS, Charlotte, 2004. P. 481–486.
54. **Lowe, T. C.** Commercialization of nanostructured metals produced by severe plastic deformation processing / T. C. Lowe, Y. T. Zhu // *Adv. Eng. Mater.* 2003. 5. P. 373–378.
55. **Маркушев, М. В.** Структура и свойства алюминиевого сплава 1560 после интенсивной пластической деформации угловым прессованием и прокаткой / М. В. Маркушев, М. Ю. Мурашкин // *Материаловедение.* 2004. № 8. С. 38–42.
56. **Murashkin, M. Yu.** Strength of commercial aluminum alloys after equal channel angular pressing (ecap) and post-ecap processing / M. Yu. Murashkin, M. V. Markushev, Yu. V. Ivanisenko, R. Z. Valiev // *Sol. State. Phenomena.* July 2006. V. 114. P. 91–96.
57. **Markushev, M. V.** Structure and properties of ultra-fine grained aluminium alloys produced by severe plastic deformation / M. V. Markushev, M. Yu. Murashkin, C. C. Bampton, D. A. Hardwick // *Mat. Sci. Eng. A.* 1997. A. 234–236. P. 927–931.
58. **Маркушев, М. В.** Прочность и трещиностойкость промышленных алюминиевых сплавов 1560 и 5083 системы Al-Mg-Mn после интенсивной пластической деформации угловым прессованием / М. В. Маркушев, М. Ю. Мурашкин // *ФММ.* 2004. Т. 98, № 2. С. 116–128.
59. **Бенгус, В. З.** Пластичность наноструктурного и поликристаллического титана при температурах 300, 77 и 4,2 К / В. З. Бенгус [и др.] // *Металлофизика новейшие технологии.* 2004. Т. 26, № 11. С. 1483–1492.
60. **Wang, Y.** Tough nanostructured metals at cryogenic temperatures / Y. Wang, E. Ma, R. Z. Valiev, Y. T. Zhu // *Adv. Mater.* 2004. 16. P. 328–331.
61. **Gell, M.** Applying nanostructured materials to future gas turbine engines / M. Gell // *JOM.* 1994. 46. P. 30–34.
62. **Semenova, I. P.** The effect of equal channel angular pressing on the structure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V alloy / I. P. Semenova, G. I. Raab, L. R. Saitova, R. Z. Valiev // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. A387-389. P. 805–808.
63. **Xu, C.** Using ECAP to achieve grain refinement, precipitate fragmentation and high strain rate superplasticity in a spray-cast aluminium alloy / C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, T. G. Langdon // *Acta Mater.* 2003. 51. P. 6139–6149.
64. **Stolyarov, V. V.** The development of nanostructured SPD Ti for medical application / V. V. Stolyarov, V. V. Latysh, R. Z. Valiev, Y. T. Zhu, T. C. Lowe [eds. : T. Lowe, R. Valiev] // *Proc. of the NATO ARW on Investigation and Applications of Severe Plastic Deformation (Moscow, 1999).* Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 367–372.
65. **Zhu, Y. T.** Ultrafine-grained titanium for medical implants : US Patent No. 6,399,215 / Y. T. Zhu, G. I. Raab, T. C. Lowe, R. Z. Valiev, V. V. Stolyarov, V. V. Latysh. 2002.
66. **Пушин, В. Г.** Предпереходные явления и мартенситные превращения / В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев, В. Н. Хачин. Екатеринбург : УрО РАН, 1998.
67. **Pushin, V. G.** Features of structure and phase transformation in shape memory TiNi-based alloys after severe plastic deformation / V. G. Pushin [et al.] // *Annales de Chimie-Science des Materiaux.* 2002. V. 27, № 3. P. 77–88.
68. **Pushin, V. G.** The nanostructured TiNi shape memory alloys: new properties and applications / V. G. Pushin, R. Z. Valiev // *Sol. Stat Phenomena.* 2003. V. 94. P. 12–21.
69. **Столяров, В. В.** Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, полученных равноканальным угловым прессованием / В. В. Столяров [и др.] // *ФММ.* 2005. Т. 100, № 6. С. 91.
70. **Пушин, В. Г.** Сочетание интенсивной пластической деформации и холодной прокатки для создания наноструктурных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы / В. Г. Пушин [и др.] // *Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов*: сб. тр. / [под ред. В. В. Устинова, Н. И. Носковой]. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. Т. 1. С. 133–146.
71. **Valiev, R. Z.** Nanocrystallization induced by severe plastic deformation of amorphous alloys / R. Z. Valiev, D. V. Gunderov, A. P. Zhilyaev, A. G. Popov, V. G. Pushin // *J. of Metastable and Nanocrystalline Materials.* 2004. V. 24–25. P. 7–12.
72. **Pushin, V. G.** Nanomaterials by severe plastic deformation / V. G. Pushin, R. Z. Valiev, Y. T. Zhu, S. D. Prokoshkin, D. V. Gunderov, L. I. Yurchenko [ed. by Zenji Horita] // *Proc. Conf. NanoSPD 3.* Fukuoka, Japan, September 22–26, 2005. P. 539–544.
73. **Пат. 2266973 РФ.** Способ получения УМЗ сплавов с эффектом памяти формы / В. В. Столяров, Р. З. Валиев, В. Г. Пушин, Е. А. Прокофьев, Г. И. Рааб, С. Д. Прокошкин, С. В. Добаткин, Д. В. Гундеров. [Опубл. 27.12.2005, Бюл. 36].
74. **Заявка на пат. РФ № 2006110279.** Заявл. 31.03.2006.