

УДК 669.15

В. В. СТОЛЯРОВ, Р. З. ВАЛИЕВ

## НАНОСТРУКТУРЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

На ряде модельных и промышленных сплавов на основе железа, алюминия и титана исследованы особенности наноструктуры и фазовых превращений после интенсивной пластической деформации и нагрева. Показано, что в наноструктурном состоянии сплавы могут проявлять очень высокую прочность, высокоскоростную сверхпластичность, а также рекордные значения коэрцитивности. Рассмотрены особенности изготовления и некоторые направления практического использования наноструктурных материалов, реализованные для магнитного и титанового сплавов. *Интенсивная пластическая деформация; наноструктура; магнитные свойства*

### ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурные материалы привлекают к себе внимание исследователей как материалы с уникальными свойствами. Так, в наноструктурных материалах обнаружены повышенная диффузионная активность, значительное изменение механических, магнитных и других физических свойств по сравнению с крупнокристаллическими материалами [1, 2]. Кроме того, в наноматериалах изменяются фундаментальные параметры, обычно являющиеся структурно нечувствительными: температуры Кюри и Дебая, модули упругости, намагниченность насыщения [1]. В таких материалах обнаружены перспективные инженерные свойства, как, например, сверхпрочность и повышенные усталостные характеристики [3], низкотемпературная и высокоскоростная сверхпластичность [4], высокая коэрцитивность [5], что перспективно для их практического использования.

В последнее время исследование материалов с нанокристаллической структурой получило большое развитие благодаря новым деформационно-термическим методам, которые в сравнении с традиционными методами получения наноматериалов, такими, как консолидация в инертном газе, синтез химическими методами и др., имеют ряд преимуществ. Одним из наиболее перспективных направлений в создании массивных наноструктурных материалов является использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД), т.е. больших деформаций, под высоким приложенным давлением [1, 5–7]. Такие методы ИПД, как сдвиг под давлением,

равноканально-угловое (РКУ) прессование, были использованы для различных чистых металлов и твердых растворов на их основе. Однако особый научный и практический интерес представляют промышленные наноструктурные сплавы, поскольку в них можно сформировать неравновесные структурно-фазовые состояния [10, 11]. Цель настоящей работы — продемонстрировать структурные особенности, необычные свойства и перспективы применения наноструктурных промышленных сплавов, полученных ИПД.

### 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследованы алюминиевый (Al-11%вес. Fe), титановые (BT1-0 и BT6) и магнитотвердый (на основе соединения  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ ) сплавы. Метастабильные структурные состояния в сплавах получали ИПД кручением ( $\epsilon = 6$ ) под высоким давлением ( $P = 6$  ГПа) на образцах-дисках диаметром 10 мм и толщиной 0,3–0,4 мм при комнатной температуре или теплым РКУ прессованием массивных прутков диаметром 20–60 мм и длиной 100–250 мм [7], схема которого приведена на рис. 1.

### 2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ СПЛАВОВ

ИПД кручением эвтектического сплава Al-11 вес.% Fe с дендритной структурой и отсутствием растворимости формирует зеренную наноструктуру ( $d_3 = 100$  нм) и способствует растворению железа в алюминии до 2,24 вес.% [12].

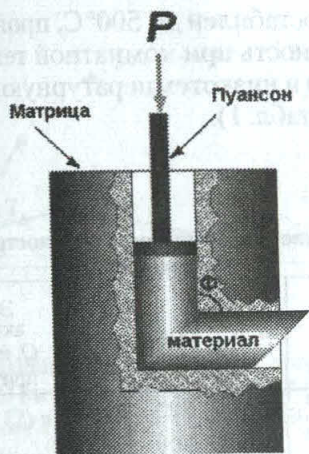


Рис. 1. Схема РКУ прессования

Последующее старение деформированного сплава при 100°C приводит к незначительному росту зерен, появлению прерывистого контраста на дислокациях и границах зерен (ГЗ), связанного с наночастицами второй фазы, и резкому повышению микротвердости (рис. 2). В сплаве с меньшим содержанием железа Al-5 вес.%Fe, но предварительно подвергнутом быстрой закалке из расплава, использование ИПД и последующего старения позволило достичь максимально высокой прочности при растяжении 750 МПа [13]. Аналогичные эффекты старения, связанные с образованием и распадом пересыщенных твердых растворов, наблюдались и в других сплавах на основе алюминия [14].

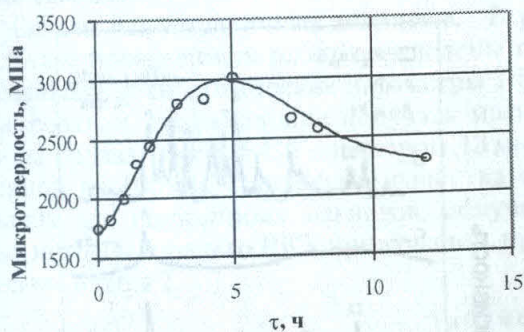
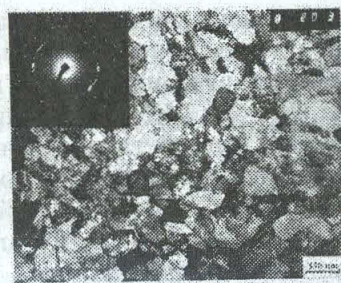
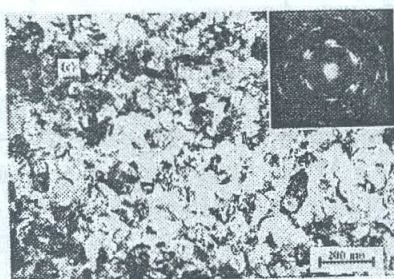


Рис. 2. Эффект старения в наноструктурном сплаве Al-11%Fe

Деформированный теплым РКУ прессованием (рис. 3, а) или кручением (рис. 3, б) титановый сплав ВТ1-0 имеет принципиально разные микроструктуры, отличающиеся как размером зерен (150 и 80 нм, соответственно), так и характером границ зерен (ГЗ). Если в первом случае структура является фрагментированной с большой долей равновесных малугловых ГЗ, то после кручения ГЗ имеют высокую степень неравновесности и преимущественно большеугловую ориентировку.

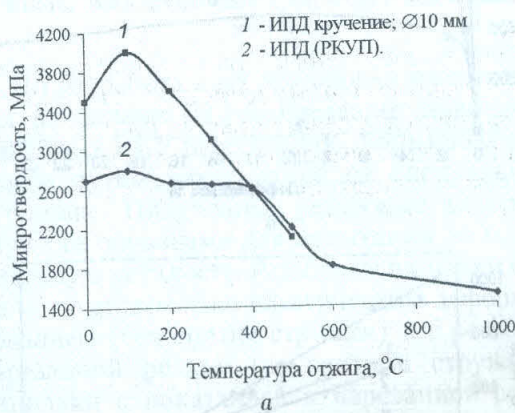


а

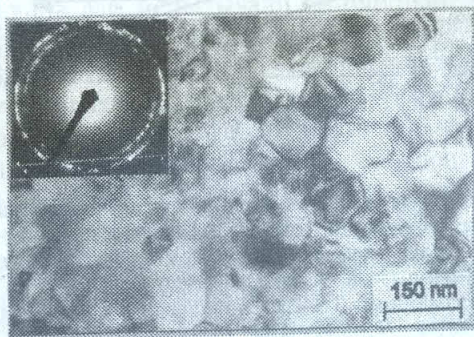


б

Рис. 3. Микроструктуры сплава ВТ1-0 после РКУП (а) и кручения (б)



а



б

Рис. 4. Термическая стабильность сильнодеформированного сплава ВТ1-0 (а) и микроструктура сплава ВТ6 (б) после ИПД кручением и низкотемпературного отжига

Различие в структурных состояниях сплава, полученного разными методами ИПД,

приводит и к разной термической стабильности (рис. 4, а), температура которой для деформированного кручением сплава на 200 и 500°C ниже, чем для РКУП и крупнозернистого состояний, соответственно. Видно также, что сильнодеформированный кручением сплав (кривая 1) проявляет сильный эффект старения, практически отсутствующий при использовании метода РКУП.

Исследование механических свойств [3, 7] показало, что формирующееся в результате РКУ прессования высокопрочное состояние в массивных образцах сплава ВТ1-0 характеризуется рекордно высокими значениями статической ( $> 1150$  МПа) и усталостной ( $> 500$  МПа) прочности при удовлетворительной пластичности (рис. 5).

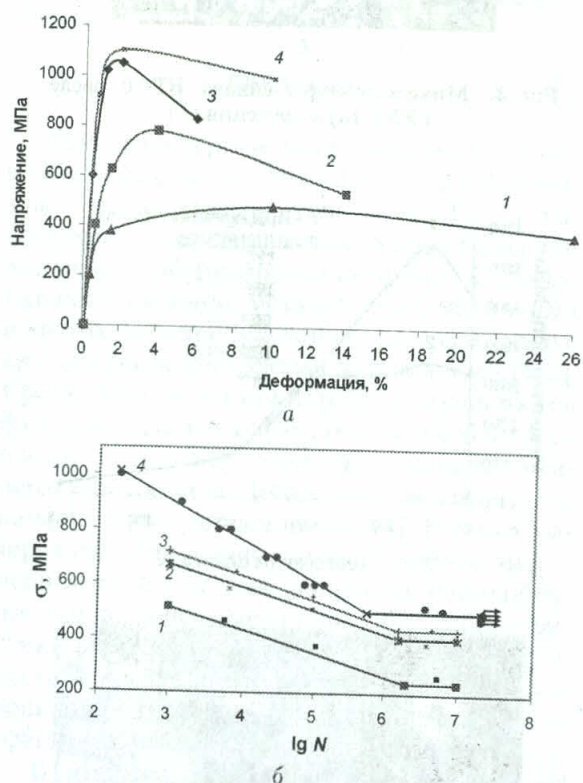


Рис. 5. Кривые напряжение–деформация при растяжении (а) и усталостные кривые при изгибе с вращением (б) сплава ВТ1-0 в различных состояниях: 1 — крупнозернистое; 2 — РКУ прессованное; 3 — РКУ прессование + холодная прокатка; 4 — состояние 3 после низкотемпературного отжига

Исследование структуры и фазового состава [11, 15] в титановом ( $\alpha + \beta$ ) сплаве ВТ6 показали, что ИПД кручением приводит к растворению  $\beta$ -фазы и образованию наноструктурного пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора (рис. 4, б). В деформированном состоянии после низкотемпературного отпуска

сплав термостабилен до 500°C, проявляет высокую прочность при комнатной температуре (1750 МПа) и низкотемпературную сверхпластичность (табл. 1).

Таблица 1

Параметры сверхпластичности в наноструктурном сплаве ВТ6

$T_{\text{деф.}}$ , °C	$\dot{\epsilon}$ , с <sup>-1</sup>	$\delta$ %	$\sigma_{0.1}$ , МПа	$m$	Энергия активации $Q$ , кДж/моль при 150 МПа
650	$10^{-2}$	260	320	0.15	345
	$10^{-3}$	390	200	0.20	
	$10^{-4}$	530	70	0.46	

Роль ИПД кручением [2, 5, 6, 9] и РКУ прессованием [17, 18] в магнитном поведении материалов изучена на примере сплава  $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ . Показано, что ИПД последовательно приводит к измельчению структуры, растворению и аморфизации основной фазы (рис. 6). Уже при небольших степенях ИПД кручением в сплаве формируется высококоэрцитивное состояние. С повышением степени деформации коэрцитивная сила  $H_c$  достигает максимума и затем плавно снижается (рис. 7). Дополнительный отжиг почти на порядок повышает коэрцитивную силу, которая достигает чрезвычайно высокого уровня 2240 кА/м.

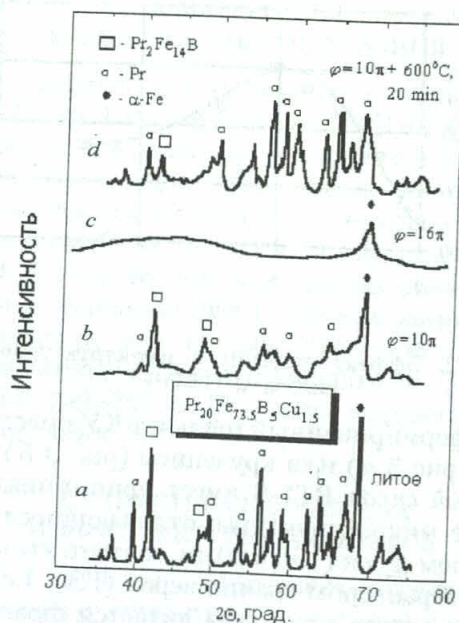


Рис. 6. Дифрактограммы сплава  $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$  в литом (а), деформированном (б, с) и отожженном при 600°C — 20 мин (д) состояниях

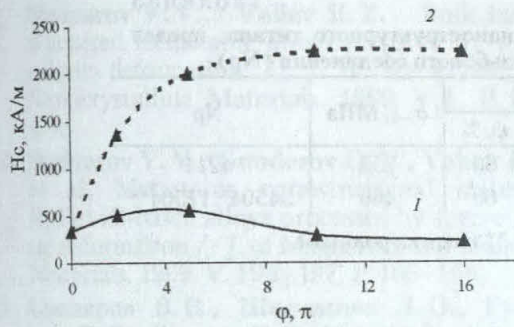


Рис. 7. Влияние деформации на коэрцитивную силу до (1) и после отжига при 600°С – 20 мин (2) в сплаве Pr<sub>20</sub>Fe<sub>73.5</sub>B<sub>5</sub>Cu<sub>1.5</sub>

Применение метода РКУП сплава при температурах существования жидкофазной эвтектики уже после одного прохода позволило получить структуру с размером зерен 3–5 мкм и реализовать высокие гистерезисные свойства на массивных образцах (H<sub>c</sub> = 1400 кА/м и B<sub>r</sub> = 0,9 Тл).

### 3. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представленные выше результаты свидетельствуют о высоком потенциале ультрамелкозернистых (УМЗ) метастабильных сплавов с точки зрения их практического применения. Ниже рассмотрены особенности изготовления и некоторые направления практического использования УМЗ материалов, реализованные на примере ряда магнитных и титанового сплавов.

**Сплавы для постоянных магнитов.** В результате проведенных работ определены оптимальные технологические параметры РКУ прессования, позволяющие получать магниты из сплава Pr-Fe-B-Cu диаметром 13 мм и длиной до 100 мм. Служебные свойства образцов для постоянных магнитов, полученных методом горячего РКУ прессования, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Служебные свойства магнитов из сплава Pr<sub>20</sub>Fe<sub>73.5</sub>B<sub>5</sub>Cu<sub>1.5</sub>

Характеристики	Горячая деформация	РКУП
Коэрцитивная сила H <sub>c</sub> , кА/м	800	1640
Остаточная индукция B <sub>r</sub> , Тл	1,0	0,9

Примером возможного практического применения наноструктурных материалов являются высокопрочные резьбовые изделия, широко используемые в авиа- и автомобилестроении. Элементы резьбы являются концентраторами напряжений, которые обычно лимитируют свойства. Одной из проблем

здесь является создание легкого высокопрочного материала для крепежных изделий (болты, гайки, заклепки). К материалу таких изделий, помимо повышенных требований к прочностным свойствам, предъявляются высокие требования к долговечности при циклических нагрузках. Особенно важно это требование для резьбовых соединений. В связи с этим высокопрочный титан был опробован как материал для резьбовых шпилек [19], показанных на рис. 8.

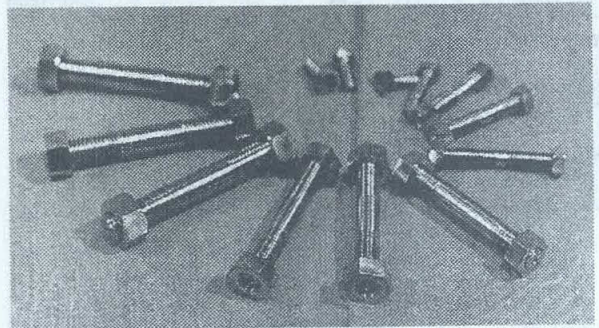


Рис. 8. Высокопрочный крепеж из УМЗ сплава VT1-0

По разработанной технологии на заготовках из сплава VT1-0, предварительно подвергнутых РКУ прессованию, формировалась резьба путем накатывания на специальной установке. Полученные резьбовые шпильки служили образцами для испытаний на малоцикловую усталость. Резьбовые шпильки были получены только пластическим деформированием (без снятия стружки) и с резьбой, нарезанной резцом (со снятием стружки). Шпильки с накатанной и нарезанной резьбой типа М6 испытывали на специализированной испытательной машине. В табл. 3 даны результаты механических испытаний как самого материала, так и изделия с резьбой, изготовленного из обычного крупнозернистого и наноструктурного титана для сравнения.

Видно, что формирование наноструктуры в шпильке из титана позволяет существенно повысить циклическую долговечность резьбы в малоцикловой области.

Другим примером возможного применения УМЗ титана является изготовление из него изделий медицинского назначения — имплантантов, протезов и инструмента. Например, замена легированных титановых сплавов на УМЗ титан позволит решить проблему оптимального соотношения высоких прочностных характеристик, максимальной биологической совместимости и минимальной стоимости имплантантов (рис. 9).

Таблица 3

Механические свойства крупнозернистого и наноструктурного титана, предел выносливости ( $\sigma_{-1}$ ) и долговечность резьбового соединения (Np)

Состояние	Механические свойства				$\sigma_{-1}$ , МПа	Np
	$\sigma_n$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %		
Крупнозернистое	460	400	27	60	255	4211
Наноструктурное	820	800	15	60	460	34504* 17504**

Примечания: \* нарезание резцом; \*\* накатка роликом.

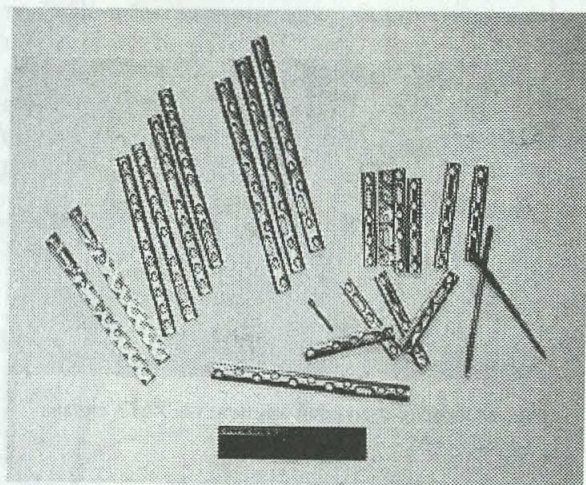


Рис. 9. Виды имплантантов наружного применения

Высокий уровень прочностных и усталостных свойств УМЗ наноструктурного титана, приближающегося к уровню свойств титановых сплавов, позволил приступить к разработке технологии получения ряда низко-модульных биосовместимых имплантантных материалов с различной областью применения (протезы тазобедренного и коленного суставов, ортопедические и зубные имплантанты, инструменты для фиксации травмированных участков).

Работы [16, 20–23] освещают дополнительные аспекты затронутых вопросов.

### ВЫВОДЫ

Интенсивная пластическая деформация является эффективным способом формирования УМЗ структур, включая наноструктуры, в объемных материалах промышленных метастабильных сплавов на основе титана, железа и алюминия.

Метастабильные наноструктурные сплавы, полученные ИПД, обладают повышенными физико-механическими свойствами, включая сверхпрочность, сверхпластичность, гистерезисные магнитные характеристики.

На примере наноструктурных магнитного и титанового сплавов показана возможность их применения как постоянных магнитов в различных технических устройствах и имплантантов в медицине.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 1999. 320 с.
2. Столяров В. В., Попов А. Г., Гундеров Д. В. и др. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и магнитные свойства сплава Pr-Fe-B-Cu // ФММ. 1997. № 2. С. 100–108.
3. Stolyarov V. V., Alexandrov I. V., Kolobov Yu. R. et al. Enhanced fatigue and tensile mechanical properties of titanium processed by severe plastic deformation // Proc. of the Seventh Int. Fatigue Congr. Beijing, China: Higher Education Press, 1999. V. 3. P. 1435–1440.
4. Sergueeva A. V., Stolyarov V. V., Valiev R. Z., Mukherjee A. K. Enhanced superplasticity in Ti-6Al-4V alloy processed by severe plastic deformation // Scripta. Mat. 2000. 43. P. 819–824.
5. Popov A. G., Gunderov D. V., Stolyarov V. V. Method of formation of high coercivity state in PrFeBCu-alloy // JMMM. 1996. V. 157/158. P. 33–34.
6. Stolyarov V. V., Gunderov D. V., Popov A. G., Gaviko V. S. The influence of severe plastic deformation on the structure and magnetic properties of the PrFeBCu alloy // Ann. Chim. France. 1996. 21. P. 515–520.
7. Stolyarov V. V., Latysh V. V., Valiev R. Z. et al. The development of nanostructured SPD Ti for medical application // Proc. of the NATO ARW on Investigation and Applications of Severe Plastic Deformation. Moscow: Kluwer Academic Publishers, 1999, 2000. P. 367–372.
8. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Stolyarov V. V. et al. Processing and mechanical properties of nanocrystalline alloys prepared by severe plastic deformation // Mat. Sci. Forum. 1998. V. 269–272. P. 969–974.

9. **Stolyarov V. V., Valiev R. Z.** Bulk nanostructured metastable alloys prepared by severe plastic deformation // *J. of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 1999. V. 1. P. 185–190.
10. **Stolyarov V. V., Gunderov D. V., Valiev R. Z. et al.** Metastable nanostructured states in R2Fe14B-based alloys processed by severe plastic deformation // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. V. 196–197. P. 166–168.
11. **Столяров В. В., Шестакова Л. О., Гундеров Д. В., Валиев Р. З.** Метастабильные состояния в наноструктурных сплавах // Структура и свойства нанокристаллических материалов: Сб. тр. конф. Екатеринбург, 1999. С. 248–253.
12. **Senkov O. N., Stolyarov V. V., Liu J. et al.** Microstructure and microhardness of nanocrystalline Al-Fe alloys after severe plastic deformation and aging // *J. of NanoStructured Materials*. 1998. 10, 5. P. 691–698.
13. **Столяров В. В., Сошникова Е. П., Валиев Р. З. и др.** Механическое поведение быстрозакаленного сплава Al-5%Fe, подвергнутого интенсивной пластической деформации // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: Тез. докл. XV Уральск. шк. металловедов-термистов. 2000. С. 102.
14. **Stolyarov V. V., Latysh V. V., Shundalov V. A. et al.** Influence of severe plastic deformation on ageing effect of Al-Zn-Mg-Cu alloy // *Mater. Sci. Eng.* 1997. A 234–236. P. 339–342.
15. **Stolyarov V. V., Shestakova L. O., Valiev R. Z., Zhu Y. T.** Formation of metastable states in nanostructured Al- and Ti-based alloys by the SPTS technique // *Nanostructured Materials*. 1999. V. 12, 5–8. P. 923–926.
16. **Stolyarov V. V., Gunderov D. V., Popov A. G. et al.** Structure evolution and changes in magnetic properties of severe plastic deformed Nd(Pr)-Fe-B alloys during annealing // *J. of Alloys and Compounds*. 1998. 281. P. 69–71.
17. **Stolyarov V. V., Ermolenko A. S., Gunderov D. V. et al.** ECAP processing microstructure and hysteresis properties of ultrafine-grained Pr<sub>20</sub>Fe<sub>73.5</sub>B<sub>5</sub>Cu<sub>1.5</sub>-alloy // *Abstracts on 8th EMMA Conf. Kiev, 2000*. P. 245.
18. **Stolyarov V. V., Popov A. G., Gunderov D. V. et al.** Equal channel angular pressing for processing a high coercive state in Pr-Fe-B-Cu-alloys // *Abstracts of XIIIth Conf. on Permanent Magnets. Suzdal, 2000*. P. 123.
19. **Zhernakov V. S., Latysh V. V., Stolyarov V. V. et al.** // *Proc. of the Fourth Conf. on Nanostructured Materials (NANO-98)*. Stockholm, 1998.
20. **Stolyarov V. V., Zhu Y. T., Lowe T. C. et al.** A two step SPD processing of ultrafine-grained titanium // *NanoStructured Materials*. 1999. 11, 7. P. 947–954.
21. **Stolyarov V. V., Shestakova L. O., Zharikov A. I. et al.** Mechanical properties of nanostructured titanium alloys processed using severe plastic deformation // *Proc. of 9th Int. Conf. Titanium-99*. Moscow: Nauka, 2000. V. 1. P. 466–472.
22. **Valiev R. Z., Stolyarov V. V., Latysh V. V. et al.** Engineering of nanostructured titanium for structural application // *Proc. of Int. Conf. Titanium-99*. Moscow: Nauka, 2000. V. 3. P. 1569–1572.
23. **Колобов Ю. Р., Качин О. А., Сагымбаев Е. Е. и др.** Исследование структуры, механических и электрохимических свойств субмикроструктурного титана // *Изв. вузов. Физика*. 2000. 1. С. 77–85.

#### ОБ АВТОРАХ

**Столяров Владимир Владимирович**, вед. науч. сотр. ИФПМ, проф. каф. машин и технологии обработки металлов давлением УГАТУ. Дипл. инж.-металлофизик (МИФИ, 1970). Д-р техн. наук по металловедению и термической обработке металлов (защ. в ЮжУрГУ, 2000). Исследования в области наноструктурных материалов.



**Валиев Руслан Зуфарович**, проф., зав. каф. физики, науч. рук. Ин-та физики перспективных материалов УГАТУ. Дипл. инж.-металлург (Уральск. политехн. ин-т, 1971). Д-р физ.-мат. наук по физике твердого тела (защ. в Ин-те материаловедения АН СССР, 1984). Чл.-кор. АН РБ. Исследования по физике прочности и наноструктурным материалам.

