

PACS: 62.20.-x, 81.40.-z

Р.З. Валиев

## СОЗДАНИЕ ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ В ТЕХНИКЕ И МЕДИЦИНЕ

Уфимский государственный авиационный технический университет  
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 45000, Россия

*Представлены результаты исследований режимов интенсивных пластических деформаций (ИПД) для создания наноструктурных (НС) металлов и сплавов. Рассмотрены особенности наноструктуры материалов, прошедших ИПД-обработку, обеспечивающие оптимизацию их свойств.*

### Введение

Последние годы ознаменовались растущим интересом к развитию методов ИПД для получения НС-металлов и сплавов, обладающих уникальными свойствами [1–4]. Данный подход основан на использовании ИПД как способа обработки металлов в условиях высоких приложенных давлений для измельчения их микроструктуры до наноразмеров [4]. ИПД-обработка направлена на получение однородных наноструктур по всему объему образца. Наноструктуры могут быть сформированы как в чистых металлах, так и в сплавах (включая промышленные).

Известно, что ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы могут быть определены как поликристаллы с очень малым размером зерна, где средний его размер составляет менее одного микрона, т.е. относится к субмикронному (100–1000 nm) или нанокристаллическому (< 100 nm) диапазонам. Кроме того, в ИПД-материалах внутри зерен, как правило, содержатся дислокационные субструктуры с размерами элементов в нанодиапазоне. Поэтому УМЗ-металлы и сплавы, полученные методами ИПД, обычно относят к классу объемных НС-материалов [1,4].

Первые работы по получению УМЗ-структуры при помощи методов ИПД были проведены в начале 90-х годов [5,6]. Тогда нами были применены два метода ИПД: кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование (РКУП), которые получили значительное развитие и международное признание [1,4]. Исследования проводились на чистых металлах (Cu,

Ni, Ti, Fe), а позднее и на сплавах (на основе Al, Mg, Ti и сталей). Полученные результаты позволяют выделить и обосновать несколько правил обработки методами ИПД, необходимых для формирования УМЗ-структуры в металлических материалах и обеспечивающих достижение их улучшенных свойств. Эти основные правила относятся как к выбору режимов и маршрутов обработки ИПД, так и к исследуемому материалу.

Данная работа рассматривает указанные направления обработки ИПД и представляет новые результаты ее развития.

### Основные правила измельчения зерен методами ИПД

Для использования методов ИПД с целью получения УМЗ-металлов и сплавов с преимущественно большеугловыми границами зерен выделим пять правил обработки для измельчения зерен. Четыре из них связаны с требованиями к режимам и маршрутам ИПД-методов, а пятое относится к природе исследуемого материала. Кратко рассмотрим эти правила (более подробное описание режимов и маршрутов ИПД-обработки можно найти в последних книгах и обзорах по данной тематике [1,7,8]).

1. Весьма важным требованием к обработке методами ИПД является проведение деформирования при низких температурах (как правило, меньше  $0.4T_m$ ). Только в этих условиях возможно достижение высокой плотности дислокаций  $10^{14} \text{ м}^{-2}$  и выше вплоть до предельных значений  $10^{16}-10^{17} \text{ м}^{-2}$  [1,9], что необходимо для формирования УМЗ-структуры. Повышение температуры обработки ведет к резкому уменьшению плотности дислокаций и увеличению ( $> 1 \text{ мкм}$ ) размера зерен.

2. Степень деформации при обработке (истинная деформация) должна превышать 6–8. Хотя сильное измельчение микроструктуры и достижение плотности дислокаций более  $10^{14} \text{ м}^{-2}$  происходят уже при деформации 1–2 [1], но формирование УМЗ-структуры с большеугловыми границами имеет место только при дальнейшем деформировании.

3. Для эффективной ИПД-обработки важны высокие ( $> 1 \text{ ГПа}$ ) гидростатические давления, которые способствуют повышению деформируемости обрабатываемого материала и, следовательно, обеспечивают целостность заготовок даже после очень больших деформаций [4,7]. Кроме того, давление оказывает влияние на диффузию и таким образом сдерживает аннигиляцию дефектов кристаллической решетки при деформации [10].

4. Формирование равноосных ультрамелких зерен зависит от турбулентности течения металла. На макроуровне турбулентность связана с немонотонным характером деформации. Например, при РКУП маршрут *Bc*, при котором заготовка переворачивается на  $90^\circ$ , существенно более эффективен для измельчения зерен в сравнении с маршрутом *C*, при котором положение заготовки между проходами не меняется [7]. На микроуровне турбулентность выражена вращением и перемещением зерен [11].

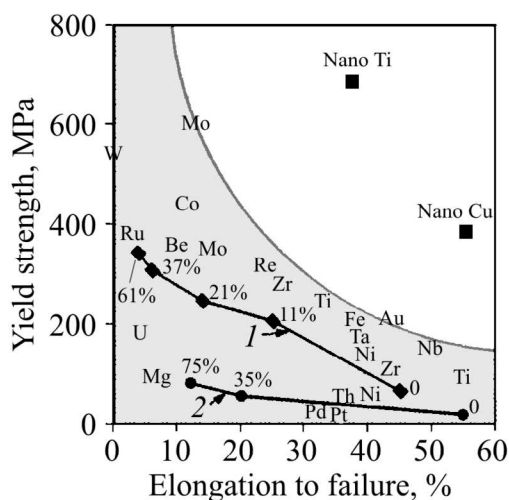
5. Измельчение зерен также связано с атомной структурой материала. Упорядочение сплавов или снижение энергии дефекта упаковки (ЭДУ) при

прочих равных условиях способствует повышению плотности накопленных дислокаций и значительно снижает размер получаемых зерен [1]. Например, в сплаве Pd–20% Ag, имеющем ЭДУ = 125 мДж/м<sup>2</sup>, и в чистом Pd (ЭДУ = 190 мДж/м<sup>2</sup>) после ИПД кручением 5 оборотов при давлении 6 ГПа размер зерен получается соответственно 150 и 240 нм [12].

Предложенные правила, по нашему мнению, являются необходимым и достаточным условием для эффективного измельчения зерен во время ИПД-обработки.

### 3. Повышенные свойства наноматериалов, полученных методами ИПД

В течение последнего десятилетия был выполнен целый ряд работ, свидетельствующих, что измельчение зерен до наноразмеров приводит к значительному повышению прочности различных металлов и сплавов, однако данные материалы обычно демонстрируют низкие показатели пластичности при испытаниях на растяжение [1,13]. Как известно, похожая тенденция наблюдается также у металлов, подвергнутых большой холодной деформации, например, прокаткой, экструзией, вытяжкой. Прочность и пластичность – основные механические характеристики любого материала, но обычно их показатели находятся в обратной пропорциональной зависимости. Так, материалы могут быть либо прочными, либо пластичными, но редко демонстрируют одновременно высокие показатели обоих свойств.



**Рис. 1.** Необычное сочетание прочности и пластичности в наноструктурных меди и титане (■) в сравнении с крупнозернистыми аналогами [16]. Линии 1 и 2 показывают тенденцию снижения пластичности и повышения предела текучести соответственно меди и алюминия при холодной прокатке на различные степени деформации (величины обжатия в % указаны у соответствующих точек)

Причина этого явления имеет фундаментальную природу. Как уже обсуждалось более подробно [13,14], механизмы пластической деформации, связанные с генерацией и движением дислокаций, могут не действовать в наноматериалах. Данная закономерность, как правило, справедлива и для материалов после ИПД-обработки. Так, большинство УМЗ-материалов обладает относительно низкой пластичностью при значительно более высоких показателях прочности, чем их крупнозернистые аналоги. Необходимо отметить, что обработка ИПД ведет к снижению пластичности, которая обычно бывает ниже, чем в этих же материалах после традиционных способов обработки, таких как прокатка, волочение и экструзия [15]. Недавние открытия необычайно высокой прочности и пластичности сразу в нескольких объемных НС-металлах представляют осо-

бый интерес (рис. 1) [14,16–19]. Поэтому далее будут рассмотрены более подробно подходы, которые были использованы в данных исследованиях.

В основе необычного повышения прочности и пластичности НС-металлов и сплавов, полученных ИПД, лежат выявленные деформационные механизмы, способствующие стабильности пластического течения и затрудняющие локализацию деформации [1,14,20].

Как известно, для подавления локализации деформации важными являются деформационное упрочнение и деформационно-скоростная чувствительность [21].

В работе [18] показано, что значительное деформационное упрочнение может быть получено при создании так называемых «бимодальных» структур. Например, в меди была сформирована «бимодальная» структура, состоящая из микронных зерен (с объемной фракцией примерно 25%), находящихся в нанокристаллической матрице. Материал продемонстрировал необычайно высокую пластичность, сохранив при этом высокую прочность. Причина такого поведения заключалась в том, что в то время как нанокристаллические зерна обеспечивали прочность, зерна большего размера были ответственны за проявления деформационной пластичности материала.

Другой подход к решению проблемы достижения высокой прочности и пластичности [13,17] основан на образовании дисперсных частиц вторичной фазы в металлической НС-матрице, которые видоизменяют распространение полосы скольжения в процессе деформации, увеличивая таким образом пластичность. Однако необходимы систематические исследования влияния природы вторичных фаз для оптимизации механических свойств.

Еще один подход связан с разработкой нового направления – управления структурой границ зерен в УМЗ-металлах (зернограничной инженерией) [14,22]. Одним из способов здесь является использование для упрочнения наноразмерных двойников вместо нанозерен [23,24]. Предполагается, что когерентные двойниковые границы служат эффективным барьером в блокировании дислокаций вследствие подавления динамического возврата, который обычно происходит в высокоугловых границах зерен или дислокационных ячейках.

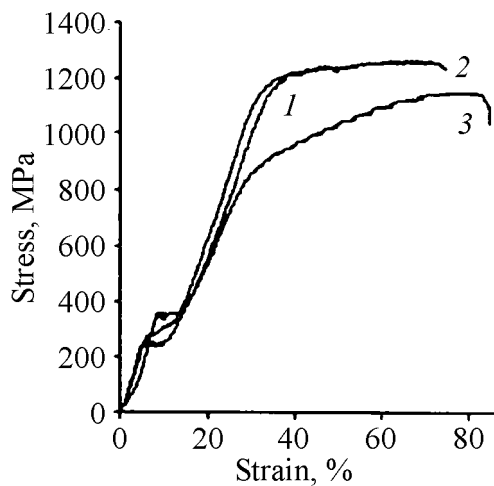


**Рис. 2.** Микроструктура сплава  $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$  после проведения 8 проходов РКУП при  $450^{\circ}C$  [30]

Похожее явление наблюдают при пластичности, обусловленной мартенситными превращениями, что достаточно хорошо изучено для обычных металлов и сплавов. Данный деформационный механизм осуществляется и в случае УМЗ-структуры, полученной РКУП, с размерами зерен в несколько сотен нанометров [25,26] (рис. 2). Согласно результатам наших исследований [27–30], деформационно-индуцированное мартенситное

превращение при испытаниях на растяжение может активно происходить в УМЗ-сплавах TiNi.

При сравнении с исходной крупнозернистой структурой ИПД-обработка приводит к значительным изменениям механических свойств никелида титана, включая повышение показателей деформационного упрочнения, пределов текучести и прочности. Например, исходная прочность сплава TiNi повышалась с увеличением числа РКУП-проходов при температуре 450°C, достигнув своего максимума в 1250 МПа после 8 проходов, в то время как предел текучести увеличился более чем в два раза, достигнув максимального показателя в 1150 МПа (рис. 3). Важно отметить, что максимальный предел прочности сплава TiNi на 30% выше, и предел текучести в два раза больше, чем у крупнозернистых аналогов [30].



**Рис. 3.** Кривые растяжения и деформации образцов из сплава  $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$  после РКУП (8 проходов) при 450°C (кривая 1) и после РКУП с последующим отжигом в течение 1 h при температурах 500 (кривая 2) и 600°C (кривая 3) [30]

РКУП с последующим отжигом при температуре 500°C в течение одного часа сопровождается незначительным возвратом микроструктуры без роста зерен, что приводит к повышению пластичности с удлинением (60%) до разрушения при несущественных изменениях показателей прочности (кривая 2 на рис. 3). Такие высокие показатели прочности и пластичности УМЗ-сплавов наблюдаются вследствие деформационно-индуцированного мартенситного превращения, которое происходит в начале деформации. Испытания на растяжение при повышенных температурах, где подавляется мартенситная трансформация, приводят к снижению пластичности.

Изучение скорости деформационного упрочнения является альтернативным подходом к улучшению пластичности. Например, было показано [14,16], что формирование УМЗ-структур с большеугловыми и неравновесными границами зерен может обеспечивать процессы зернограничного проскальзывания. Известно, что зернограничное проскальзывание, вызывающее повышение пластичности, обычно не развивается на малоугловых границах зерен. Важность структуры большеугловых границ зерен была также подтверждена в работе [16], где мы исследовали механическое поведение металлов, подвергнутых различной степени ИПД, которая обеспечила форми-

рование границ разного типа. Как уже отмечалось, проскальзывание происходит с большей вероятностью, когда в структуре есть неравновесные границы. Другим примером, обнаруженным недавно на образцах наноструктурного титана, подвергнутого обработке ИПД кручением, является необычное влияние температуры отжига на механическое поведение металла [19]. Так, кратковременный отжиг при температуре 300°C привел к заметному повышению прочности, при этом пластичность была выше, чем у аналогичного материала после ИПД кручением и отжига при более высокой температуре. Улучшение показателей прочности и пластичности в данном эксперименте связано с повышением скоростной чувствительности, отмеченным и в других работах, посвященных исследованию прочности и пластичности наноматериалов [1,16,31].

Как известно, повышенная скоростная чувствительность указывает на вязкое течение и играет ключевую роль в сверхпластичности НС-материалов [32]. С другой стороны, это также ассоциируется с развитием проскальзывания по границам зерен, которое находится в прямой зависимости от зернограницной структуры. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с недавними результатами компьютерного моделирования и исследованиями механизмов деформации в нанометаллах [33–35]. 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 зернограницное проскальзывание или зарождение частичных дислокаций [34–37]. Более того, сдвиг может иметь кооперативный (групповой) характер, сходный с тем, что был обнаружен в ранних исследованиях сверхпластичности материалов [38,39]. Необходимо отметить, что недавние исследования механизмов деформации в НС-материалах подтвердили ряд результатов компьютерного моделирования [19,40,41].

Однако существует вопрос: почему в НС-материалах происходит зернограницное проскальзывание при относительно низких температурах, особенно в материалах, полученных методами ИПД? Объяснением может являться то, что диффузия в УМЗ-материалах с неравновесными границами зерен происходит значительно быстрее. Эксперименты показали, что коэффициент диффузии в УМЗ-материалах, полученных ИПД, значительно (на 2–3 порядка) выше, и это связано именно с неравновесностью границ [42,43]. Поэтому зернограницное проскальзывание в УМЗ-металлах происходит легче в процессе деформирования даже при низких температурах, обуславливая большую пластичность. Как известно, активизация проскальзывания в НС-металлах может привести к сверхпластичности при относительно низких температурах [44].

Создание наноструктур в материалах с целью увеличения их прочности и пластичности имеет первостепенное значение для повышения их сопротив-

ления усталости и трещиностойкости [45–47]. В наноматериалах наблюдается необычное увеличение как мало-, так и многоциклового усталости. Существуют теоретические объяснения и первые экспериментальные доказательства этого интересного феномена [22,46,47].

Таким образом, повышенные деформационное упрочнение и скоростная чувствительность напряжения течения одинаково важны для реализации высокой прочности и пластичности УМЗ-металлов, полученных методами ИПД.

### Выводы

На основании результатов наших недавних исследований особенностей микроструктуры и свойств УМЗ-металлов в данной статье рассмотрены новые направления получения объемных наноструктурных материалов методами ИПД. При изучении закономерностей измельчения зерен важный акцент делается на требования для маршрутов и режимов ИПД-обработки с целью получения перспективных свойств УМЗ-металлов. Более того, последние результаты показывают, что дизайн границ зерен посредством формирования мало- и большеугловых границ, а также создание специальных, произвольных или неравновесных границ зерен должны далее детально разрабатываться с целью получения объемных НС-материалов с улучшенными свойствами. Данное положение соответствует пионерской гипотезе профессора Гляйттера, утверждающей, что свойства наноматериалов определяются состоянием внутренних поверхностей раздела [48]. Поэтому исследования атомной структуры и свойств границ зерен должны явиться приоритетной исследовательской задачей при реализации уникального потенциала УМЗ-материалов.

Данная работа была проведена при поддержке программ Министерства образования и науки РФ, Российского фонда фундаментальных исследований, а также DOE NIS-IPP программы (США). Автор выражает глубокую признательность коллегам и сотрудникам, участвующим в данной работе и упомянутым в списке литературы.

1. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
2. *T.G. Langdon, M. Furukawa, M. Nemoto, Z. Horita*, JOM **52**, 30 (2000).
3. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков*, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
4. *R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu*, JOM **58**, 33 (2006).
5. *R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev*, Mater. Sci. Eng. **A137**, 35 (1991).
6. *R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov*, Mater. Sci. Eng. **A186**, 141 (1993).
7. *R.Z. Valiev, T.G. Langdon*, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).

8. *A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon*, Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
9. *T. Ungár, L. Balogh, Y.T. Zhu, Z. Horita, C. Xu, T.G. Langdon*, Mater. Sci. Eng. **A444**, 153 (2007).
10. *Advanced Engineering Materials, Special Issue on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (SPD)*, M.J. Zehetbauer (ed.), Vol. 5 (2003).
11. *M.Yu. Gutkin, I.A. Ovidko*, Appl. Phys. Lett. **87**, 251916-1 (2005).
12. *K. Yang, Yu. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, J. Markmann, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht*, to be submitted to Scripta Mater.
13. *C.C. Koch*, Scripta Mater. **49**, 657 (2003).
14. *R.Z. Valiev*, Nature Mater. **3**, 511 (2004).
15. *Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto, T.G. Langdon*, Metall. Mater. Trans. **A31**, 691 (2000).
16. *R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, Y.T. Zhu*, J. Mater. Res. **17**, 5 (2002).
17. *Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneko, T.G. Langdon*, Adv. Mater. **17**, 1599 (2005).
18. *Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma*, Nature **419**, 912 (2002).
19. *R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee*, Scripta Mater. **49**, 669 (2003).
20. *Y.M. Wang, E. Ma*, Acta Mater. **52**, 1699 (2004).
21. *E. Ma*, JOM **58**, 49 (2006).
22. *R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Forum **584–586**, 22 (2008).
23. *L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu*, Science **304**, 422 (2004).
24. *E. Ma, Y.M. Wang, Q.H. Lu, M.L. Sui, L. Lu, K. Lu*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4932 (2004).
25. *X. Wu, N. Tao, Y. Hong, J. Lu, K. Lu*, Scripta Mater. **52**, 547 (2005).
26. *Y. Ma, J.E. Jin, Y.K. Lee*, Scripta Mater. **52**, 1311 (2005).
27. *A.V. Sergueeva, C. Song, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee*, Mater. Sci. Eng. **A339**, 159 (2003).
28. *V.G. Pushin, R.Z. Valiev*, Solid State Phenom. **94**, 12 (2003).
29. *T. Waitz, V. Kazykhanov, H.P. Karnthaler*, Acta Mater. **52**, 137 (2004).
30. *R. Valiev, D. Gunderov, E. Prokofiev, V. Pushin, Y. Zhu*, Mater. Trans. **4**, 97 (2008).
31. *J. May, H.W. Höppel, M. Göken*, Scripta Mater. **53**, 189 (2005).
32. *T.G. Nieh, J. Wadsworth, O.D. Sherby*, Superplasticity in metals and ceramics, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
33. *H. Van Swygenhoven*, Science **296**, 66 (2002).
34. *V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter*, Nature Mater. **1**, 1 (2002).
35. *J. Schiøtz, K.W. Jacobsen*, Science **301**, 1357 (2003).
36. *Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, P. Van Petegem, B. Schmitt*, Science **304**, 237 (2004).
37. *H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A.G. Frøseth*, Nature Mater. **3**, 399 (2004).
38. *M.G. Zelin, N.A. Krasilnikov, R.Z. Valiev, M.W. Grabski, H.S. Yang, A.K. Mukherjee*, Acta Mater. **42**, 19 (1994).
39. *H. Hahn, K.A. Padmanabhan*, Phil. Mag. **B76**, 559 (1997).
40. *M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker, H. Sheng, Y. Wang, X. Cheng*, Science **300**, 1275 (2003).



41. X.Z. Liao, F. Zhou, E.J. Lavernia, D.W. He, Y.T. Zhu, Appl. Phys. Lett. **8**, 5062 (2003).
42. Yu.R. Kolobov, G.P. Grabovetskaya, M.B. Ivanov, A.P. Zhilyaev, R.Z. Valiev, Scripta Mater. **44**, 873 (2001).
43. R. Würschum, S. Herth, U. Brossmann, Adv. Eng. Mater. **5**, 365 (2003).
44. S.X. Mcfadden, R.S. Mishra, R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, A.K. Mukherjee, Nature **398**, 684 (1999).
45. H. Mughrabi, H.W. Höppel, Z. Metallkd. **94**, 1079 (2003).
46. H.W. Höppel, Z.M. Zhou, H. Mughrabi, R.Z. Valiev, Phil. Mag. **A82**, 1781 (2002).
47. A. Vinogradov, S. Hashimoto, Adv. Eng. Mater. **5**, 351 (2003).
48. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).

R.Z. Valiev

## CREATION OF BULK NANOSTRUCTURED MATERIALS BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHODS FOR INNOVATIVE APPLICATION IN ENGINEERING AND MEDICINE

Results are given of investigations of severe plastic deformation (SPD) regimes for the creation of nanostructured (NS) metals and alloys. Features of the SPD-processed material nanostructure that provide the optimization of properties have been studied.

**Fig. 1.** Paradoxical combination of strength and plasticity in nanostructured copper and titanium (■) as compared to coarse-grained analogues [16]. Lines 1 and 2 show the tendency of plasticity decreasing and yield strength increasing of copper and aluminium, respectively, under cold rolling to different degrees of deformation (reduction ratios, in %, stand near respective points)

**Fig. 2.** Microstructure of the  $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$  alloy after 8 ECAP passes at 450°C [30]

**Fig. 3.** Stress-strain curves in tension for the  $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$  alloy after 8 ECAP passes at 450°C (curve 1) and after ECAP followed by annealing for 1 h at temperatures of 500 (curve 2) and 600°C (curve 3) [30]