

# ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Е. В. ШОРОХОВ

Последние 10–15 лет в материаловедении пристальное внимание уделяется объемным наноструктурным материалам. Большой вклад в развитие этого направления внесли В. М. Сегал, В. И. Копылов, Р. З. Валиев, Р. Р. Мулюков, Ю. Р. Колобов, И. В. Александров, С. В. Добаткин, Я. Е. Бейгельзимер и многие другие ученые из научных центров Минска, Уфы, Томска, Белгорода, Москвы, Екатеринбурга, Донецка. Интерес к объемным наноструктурным материалам возник после того, как было обнаружено, что эти материалы, получаемые методами интенсивной пластической деформации, обладают целым рядом уникальных физических и механических свойств. Так, в результате измельчения зерна в металлах меняются такие структурно независимые характеристики, как температура Кюри, модуль упругости, коэффициент диффузии, намагниченность насыщения. В несколько раз повышается прочность, износостойкость, радиационная и циклическая стойкость, отмечается низкотемпературная и высокоскоростная сверхпластичность (Р. З. Валиев, И. В. Александров «Объемные наноструктурные металлические материалы», М.: «Академкнига», 2007).

О том, что измельчение зерна приводит к повышению прочности, известно давно, как и то, что при этом резко падают пластические свойства. Парадоксальной особенностью материа-

лов, полученных методами интенсивной пластической деформации, является сочетание у них высокой прочности и хорошей пластичности. Наглядно это демонстрирует рис. 1, приведенный Р. З. Валиевым в журнале «Nature». Из него видно (пример меди и алюминия), что получить высокую прочность в материале можно и другими способами, например, прокаткой, однако при этом теряется пластичность. Наноструктурные же титан и медь демонстрируют высокие значения обоих этих параметров.

Наноматериалы получают и другими способами — вакуумным осаждением частиц, химическими методами, компактированием нанопорошков. Но эти способы либо не дают возможности получить большие заготовки, либо, как при компактировании нанопорошков, сформировать однородную, беспористую структуру с большеугловыми границами. Отметим, что именно границы зерен, согласно существующим представлениям, играют определяющую роль в формировании свойств объемных наноструктурных материалов. Современные исследования по совершенствованию этих материалов во многом основываются на инженерии границ зерен и установлении связи со способами их получения. Поэтому методы интенсивной пластической деформации постоянно совершенствуются, с учетом новых разработок их количество уже пере-

валило за два десятка. Приведем здесь наиболее известные.

В методе равноканального углового прессования, разработанном В. М. Сегалом и сотрудниками, процесс деформации образца осуществляется при его движении в каналах, пересекающихся под углом 90°. Давление на образец передается с помощью пресса (рис. 2). Изменение структуры происходит в условиях действия давления и сдвига. Большие де-

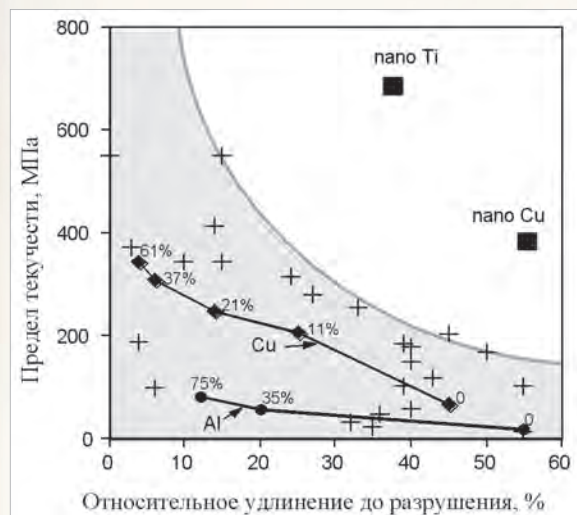


Рис. 1. Прочностные свойства крупнокристаллических и ультрамелкозернистых металлов

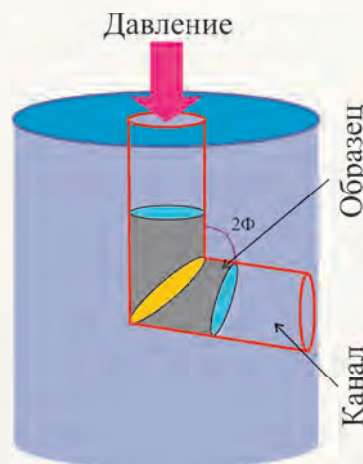


Рис. 2. Равноканальное угловое прессование

формации в материале накапливаются за счет многократного повтора операции с разворотом образцов вокруг оси.

Метод кручения под давлением (рис. 3), предложенный в Институте физики металлов УрО РАН из Екатеринбурга (Н. А. Левит и др.), явился продолжением работ Бриджмена, в которых использовалась осадка образца и его последующее кручение. Размер образцов в этом методе небольшой: толщина  $\sim 1$  мм и диаметр  $\sim 10$  мм. Процесс осуществляется при давлениях до 10 ГПа и с числом оборотов, обеспечивающим измельчение структуры до нанометрических размеров.

В методе винтовой экструзии (рис. 4), разработанном Я. Е. Бейгельзимером, И. Н. Варухиным и др., совмещается процесс экструзии и ин-

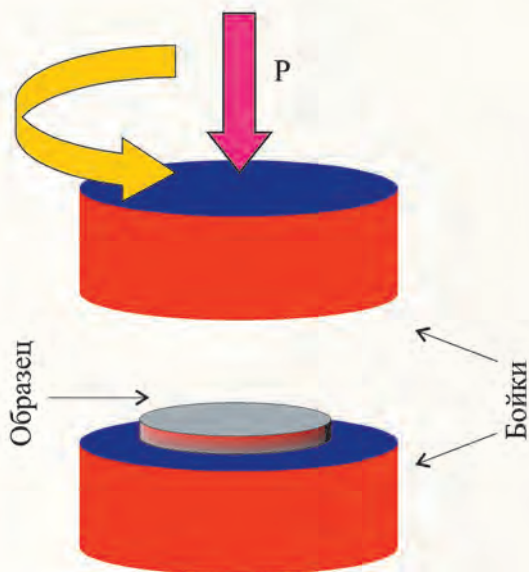


Рис. 3. Интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением

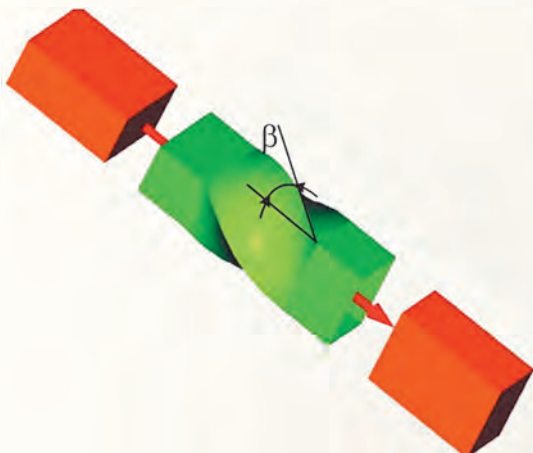


Рис. 4. Схема процесса винтовой экструзии

тенсивной пластической деформации. При этом заготовка продавливается через оснастку, осью которой является винтовая линия.

При всесторонней изотермической ковке (рис. 5) (Г. А. Салицев) фрагментация зерен достигается за счет деформирования материала по различным направлениям при заданной температуре. Уменьшение размерности зерна происходит циклически, шаг за шагом, при понижающейся температуре. Для этих целей используется стандартное кузнечно-прессовое оборудо-

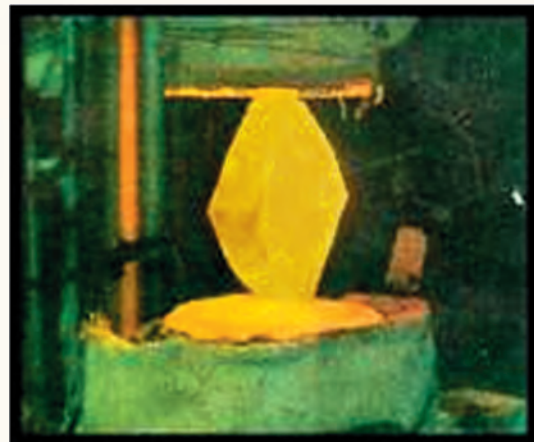


Рис. 5. Всесторонняя изотермическая ковка

вание. Характерный размер зерен, получаемых с помощью этих методов, составляет от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров.

Отметим, что в известных методах интенсивной пластической деформации трансформация крупнозернистой структуры в ультрамелкозернистую, как правило, проходит при движении исследуемого образца в оснастке со скоростью порядка нескольких миллиметров в секунду. Ограничения по скорости деформирования естественным образом связаны с применяемым оборудованием — прессами, валками и т. д. Низкоскоростные режимы интенсивной пластической деформации возникли исторически, и практически все современные разработки по получению ультрамелкозернистых материалов находятся в этом узком скоростном диапазоне. Сейчас, для дальнейшего развития методов интенсивной пластической деформации, актуальной задачей стало повышение их производительности. Во ВНИИТФ с этой целью на основе схемы равноканального углового прессования был разработан и запатентован высокоскоростной способ формирования в металлах ультрамелкозернистой структуры. Он позволяет создавать большие деформации в материале за счет использования



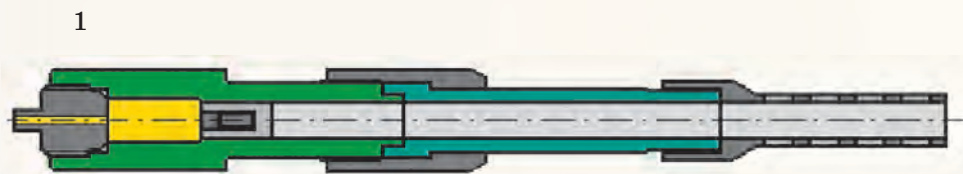


Рис. 6. Схема динамического деформирования материала:  
1 — устройство нагружения (пушка), 2 — матрица

импульсных источников энергии — пороховых газов, продуктов взрыва, электромагнитной энергии. Этот способ применялся для получения ультрамелкозернистых структур в титане ВТ1-0, меди М1 и алюминиевом сплаве В95. Творческий подход коллектива исследователей (И. Н. Жгилев, Н. Е. Забабахин, Н. П. Оглезнева, П. А. Насонов, А. А. Ушаков, В. И. Абрамов) обеспечил практическую реализацию этого метода.

В экспериментах исследуемые образцы разгонялись с помощью пушки до скорости нескольких сотен метров в секунду и направлялись в матрицу с пересекающимися под углом  $90^\circ$  каналами (рис. 6).

Использовались образцы диаметром 16 мм и длиной 65 мм. Исходный размер зерна в исследуемых материалах был в меди 100 мкм, в титане — 10 мкм и в алюминиевом сплаве — до 20 мкм. Деформация материалов происходила со скоростью  $10^4$ – $10^5$  с<sup>-1</sup>. В опытах давление в области пересечения каналов составляло

3–7 ГПа. Характерное время протекания процесса деформирования было от нескольких сот микросекунд до миллисекунды. Пример образца из алюминиевого сплава В95 представлен на рис. 7

Моделирование процесса деформирования образцов при их движении по пересекающимся каналам проводилось А. В. Абрамовым и И. В. Минаевым с использованием метода конечных элементов. В задачу расчетов входило определение кинематических параметров образца и его напряженно-деформационного состояния в процессе нагружения. Оценивались остаточные деформации образца и матрицы. Выяснялось влияние внутреннего и внешнего углов каналов на текущие характеристики образца.

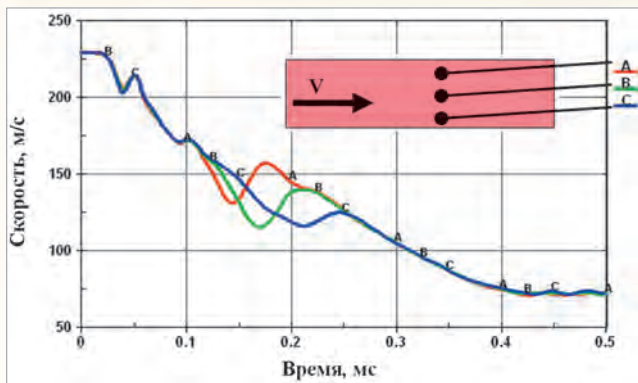
В качестве примера приведем результаты решения одной из задач для меди с начальной скоростью образца 250 м/с. В расчетах использовалась упруго-пластическая модель материала Джонсона – Кука. Уравнение состояния меди взято в форме Ми – Грюнайзена. Начальная постановка численного эксперимента соответствует рис. 6. На рис. 8 приводятся результаты расчетов скоростей и напряжений.

Эти характеристики отслеживались для трех точек, выбранных в среднем сечении образца (вставка, рис. 8,а).

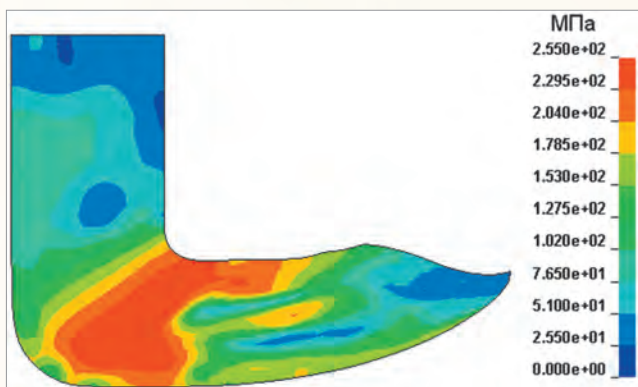
Из расчетов следует, что наибольшие градиенты напряжений и деформаций возникают в области пересечения каналов. Отмечается неоднородность напряжений по сечению образца. По результатам расчетов был сделан ряд полезных выводов. В частности, о необходимости формирования в экспериментах однородной структуры в образце за счет многократного повторного нагружения. Варьирование угла  $\phi$  показало, что максимальные значения деформации реализуются при углах  $90$ – $110^\circ$ . Нижний порог скорости, при



Рис. 7. Образец из алюминиевого сплава В95 до и после нагружения



а



б

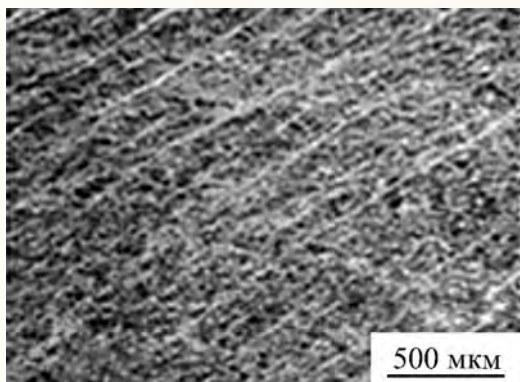
Рис. 8. а — скорости исследуемых точек образца. Точка А — точка, ближайшая к внутреннему углу поворота; б — распределение сдвиговых напряжений в образце на момент времени, соответствующий прохождению половины длины образца

которой обеспечивается прохождение образцов по каналам, сравнительно небольшой. Для исследуемых материалов он составляет 200–300 м/с. Матрица в широком диапазоне скоростей нахо-

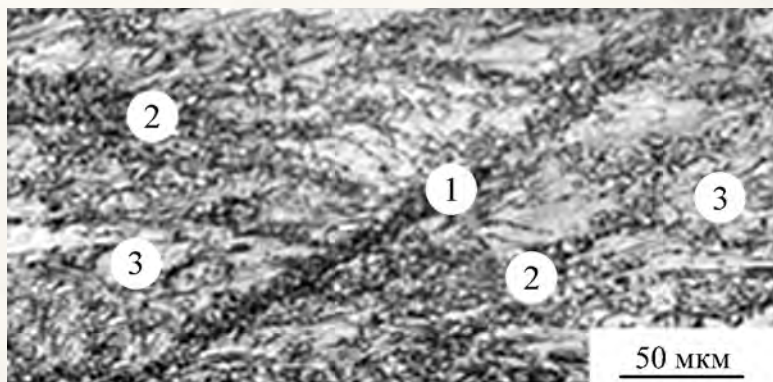
дится в упругом состоянии, что позволяет многократно ее использовать.

При анализе полученных в экспериментах образцов стало ясно, что необходимо развивать новые подходы и взгляды для объяснения структурных особенностей металлов на мезо (нано) уровне. Фундаментальные исследования с применением современных методов металлографии и электронной микроскопии были проведены в Институте физики металлов УрО РАН г. Екатеринбург коллективом ученых: В. И. Зельдовичем, И. Г. Бродовой, И. В. Хомской, Н. Ю. Фроловой, А. Э. Хейфецем, И. Г. Ширинкиной, Т. И. Яблонских, В. В. Астафьевым, О. В. Антоновой, В. М. Гундыревым.

**Титан.** Получено, что высокоскоростная деформация титана в условиях комнатных температур приводит к измельчению зерна до размеров ~500 нм и повышению вдвое его прочностных характеристик. При этом сохраняется хорошая пластичность. В то же время в образцах отмечено появление множественных, регулярных трещин. Разрушение титана при комнатных температурах наблюдалось и при равноканальном угловом прессовании. Были проведены исследования по установлению причин образования трещин в наших экспериментах. Оказалось, что появлению трещин в материале предшествует локализация деформаций с образованием полос адиабатического сдвига. При действии растягивающих напряжений по ним начинается разрушение. Для исключения трещин были проведены опыты с нагретыми до 500 °С образцами. Получены сплошные образцы. В опытах они нагружались однократно с начальной скоростью 300 м/с. Металлографический анализ показал образование в них дуплексной структуры, состо-



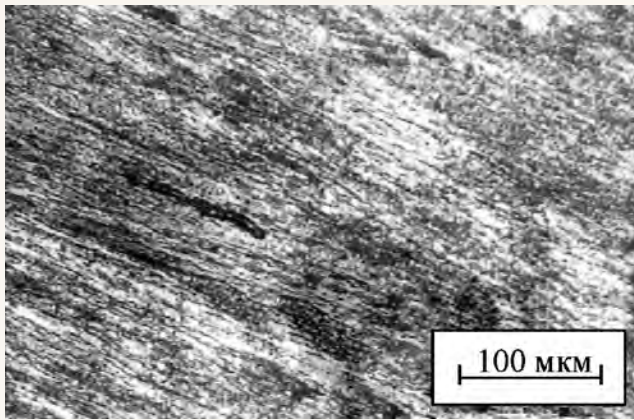
а



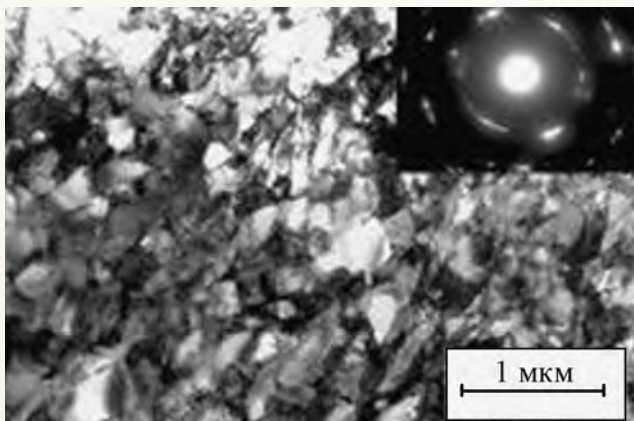
б

Рис. 9. а — микроструктура центральной части образца; б — дуплексная микроструктура. Протяженные наклонные полосы локальной деформации с рекристаллизованными зернами (1), короткие цепочки рекристаллизованных зерен (2) и области деформированной структуры (3)

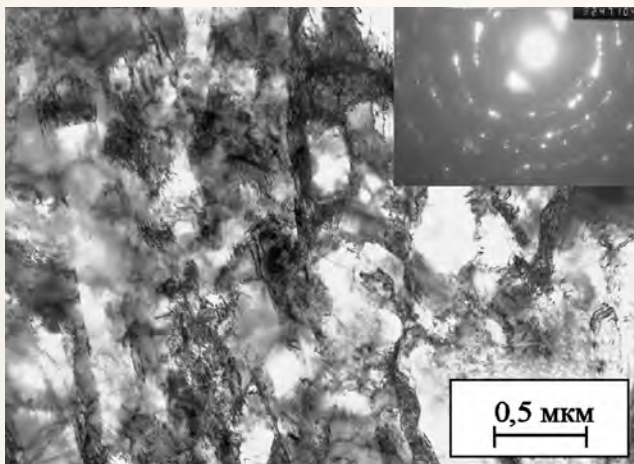




а



б



в

Рис. 10. а — волокнистая структура после 2-х проходов; б — дисперсные зерна вытянутой формы внутри волокон меди после 2-х проходов; в — дисперсные зерна-субзерна внутри волокон после 4-х проходов

ящей из смеси малых, рекристаллизованных зерен размером 2–3 мкм и деформированных зерен (рис. 9).

Отмечено, что рекристаллизованные зерна группируются в вытяженные полосы и короткие кластеры, располагающиеся между этими полосами. Анализ показал, что природа их образования тесным образом связана со сдвигами и ротацией зерен в процессе нагружения. Ожидается, что после четырех проходов образцов по каналам и при действии указанных механизмов релаксации и локализации напряжений произойдет дальнейшее измельчение структуры — вплоть до ультрамелкозернистой. Такой режим еще предстоит осуществить.

**Медь.** Были проведены исследования с медью при разных режимах нагружения. Первый образец подвергли прессованию в один проход. Получено, что основная часть образца имеет волокнистую структуру с толщиной волокон ~5–20 мкм. Степень деформации, которую можно оценить по удлинению волокон (зерен), составляет ~60 %. Второй образец подвергли динамическому канально-угловому прессованию в два прохода. Волокнистая структура основной части образца, которая была создана при первом проходе, при втором проходе претерпевает существенные изменения. Толщина волокон уменьшается до ~0,5–3,0 мкм, а исходные зерна настолько вытягиваются, что границы зерен не выявляются (рис. 10).

Дифракционный и темнопольный анализ показал, что тонкая структура волокон состоит из субмикродисперсных зерен размерами 50–100 нм, имеющих различные ориентировки. На электронограммах присутствует большое количество рефлексов, расположенных на концентрических окружностях, что свидетельствует о большеугловых разориентировках соседних кристаллитов (зерен). Микротвердость дисперсной структуры составляет 1980 МПа, что в 2 раза выше микротвердости исходной отожженной меди (960 МПа). Степень деформации в этой области превышает 80 %. Третий образец подвергли динамическому прессованию в четыре прохода. При увеличении числа проходов с двух до четырех структура становится более однородной и субмикрокристаллической во всех участках образца. Отмечено, что увеличение начальной скорости образца со 100 до 400 м/с не оказывает заметного влияния на характер формирования структуры меди и степень ее дисперсности.

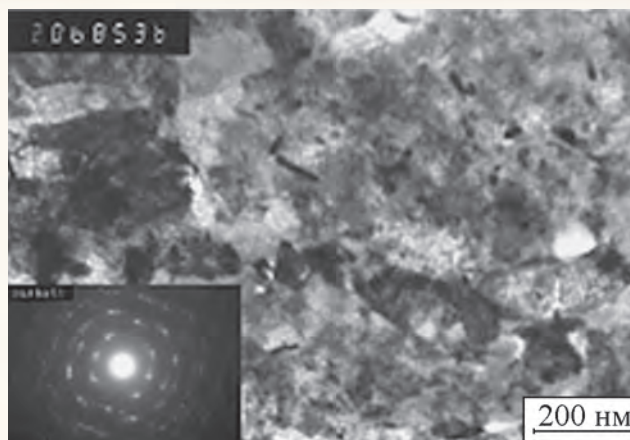
Установлено, что при динамическом прессовании существенное измельчение структуры меди (от 100 мкм до 100 нм) достигается уже при двух–четырёхкратном продавливании образца,

в отличие от статики, при которой для подобного измельчения требуется 8–12 проходов.

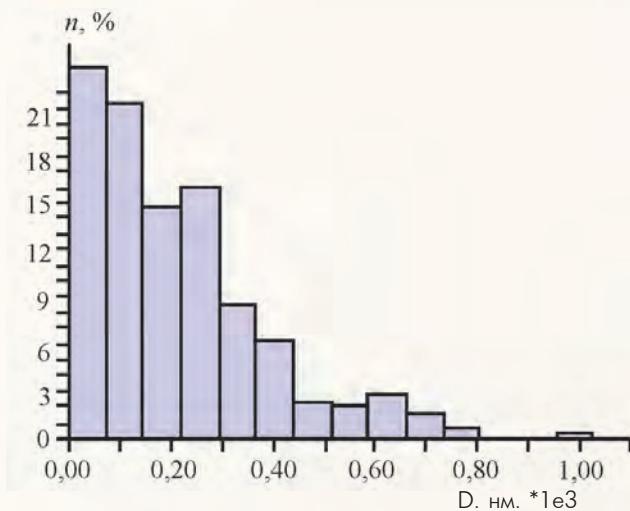
**Алюминиевый сплав В95.** Как показали проведенные многоплановые исследования, характер образования структур и механическое поведение алюминиевых сплавов при высокоскоростной деформации зависят от состава. Если в малолегированных композициях с ростом скорости деформации наблюдается последовательная смена структурообразования, обусловленная двумя механизмами диссипации упругой энергии, а именно пластической деформацией и динамической рекристаллизацией, то в многокомпонентных сплавах данный процесс протекает по другому сценарию. Так, по данным электронно-микроскопического анализа, структура образца из сплава В95 (Al-7075) после нагружения с двумя проходами (скорость ~150 м/с) образована кристаллитами, разделенными в основном большеугловыми неравновесными границами. Об этом свидетельствует кольцевая микродифракционная картина (рис. 11).

Неоднородный контраст внутри кристаллитов свидетельствует о высоком напряженном состоянии материала. Рассчитанный по темнопольным изображениям средний размер фрагментов структуры оказался в два раза меньше, чем в ранее исследованном малолегированном сплаве АМц. Согласно гистограмме (рис. 11,б), средняя величина фрагментов равна 200 нм. В структуре наблюдаются единичные образования и более 500 нм. Основную же объемную долю составляют элементы структуры величиной менее 200 нм. Одна из причин такой интенсивной фрагментации заключается в том, что основа сплава представляет собой пересыщенный легирующими элементами (Cu, Zn, Mg, Zr) Al-твердый раствор, который имеет высокую твердость — 750 МПа. Необходимо также учесть, что в данном термически упрочняемом сплаве, помимо твердорастворного упрочнения, важную роль играют дисперсные вторичные фазы, которые не только увеличивают твердость матрицы, но и препятствуют протеканию релаксационных процессов, таких, как рекристаллизация. Таким образом, образование ультрамикроскопической структуры происходит только за счет пластической деформации, протекающей в рамках дислокационной и дисклинационной моды.

Работа по этой теме ведется авторским коллективом с неослабевающим интересом. Видны большие перспективы использования объемных наноструктурных материалов в медицине, аэро-



а



б

Рис. 11. а — структура образца из сплава В95 после нагружения; б — гистограмма распределения фрагментов структуры по размерам

космической технике, автомобильной промышленности, в атомной энергетике, транспорте. Дальнейшее совершенствование динамических методов и изучение наноструктурных материалов позволяют рассчитывать на создание высокопроизводительных технологий получения объемных наноструктурных материалов и их широкое внедрение в практику.

**ШОРОХОВ Евгений Вениаминович** — старший научный сотрудник РФЯЦ-ВНИИТФ