

УДК 669.017:539.4

РАЗВИТИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТЫКЕ НАУК

Р. З. ВАЛИЕВ, Р. К. ИСЛАМГАЛИЕВ

УГАТУ, Институт физики перспективных материалов
Тел: (3472) 23 52 44 E-mail: rih@mail.rb.ru

Аннотация: Рассматриваются достижения и проблемы в исследованиях наноструктурных металлов и сплавов, полученных методами интенсивной пластической деформации. Основное внимание уделено перспективам практического использования этих новых материалов. В частности, повышенный интерес вызывает применение наноструктурного титана в качестве имплантантов и материалов для медицинского инструмента в травматологии, ортопедии и стоматологии. Другим важным примером является достижение очень высоких значений коэрцитивной силы 2240 кА/м в наноструктурных сплавах системы Rг-Fe-B. Особый интерес представляют повышенные сверхпластические свойства наноструктурного алюминиевого сплава 1420, в котором наблюдали удлинение до разрушения около 1200% при очень высокой скорости деформации 10^{-1} с^{-1} и относительно низкой температуре 400° С.

Ключевые слова: наноструктурные материалы; интенсивная пластическая деформация

«Когда я думаю о будущем космических кораблей и размышляю о факторах, способных повысить эффективность их работы, то прихожу к выводу, что ни мощность механических систем, ни электрическое обеспечение систем управления кораблей не могут сравниться с таким важным вопросом, как правильный выбор материалов, достижение их качественно нового уровня.»

*Майк Маккалий,
вице-президент НАСА,
ответственный руководитель
совместных космических программ.*

Создание новых перспективных материалов традиционно опирается на достижения физики и механики твердого тела, химии и разработок в области новых технологий. Можно привести много примеров, когда достижения фундаментальных наук приводили к разработке новых материалов с качественно новым уровнем свойств. Ниже пойдет речь об одном таком интересном примере — развитии в УГАТУ нового научного направления в физическом материаловедении, связанного с разработкой и исследованиями наноструктурных материалов (НСМ). Выпуск нового научного журнала «Nanostructured Ma-

terials», проведение нескольких международных конференций в год, публикации сотен статей демонстрируют возрастающий интерес в последние годы к данной тематике как в нашей стране, так и за рубежом. Этот интерес обусловлен обнаружением ряда уникальных физических свойств НСМ, в том числе, например, рекордных магнитного гистерезиса, гигантского магнитосопротивления и т. д., а также весьма привлекательных механических свойств.

Среди различных методов получения объемных НСМ в последние годы получил известность новый подход, развитый уфимскими учеными. Этот подход к получению нано- и субмикроструктурных металлов и сплавов, названный нами интенсивной пластической деформацией (ИПД), включает в себя проведение больших деформаций материалов под высоким приложенным давлением при относительно низких температурах (обычно меньше $0,4 T_{пл.}$) [1]. Существенное измельчение микроструктуры при пластических деформациях, например, вытяжке или прокатке, было обнаружено довольно давно, однако эти методы приводят обычно к получению ячеистых структур с малоугловыми граница-

ми раздела. ИПД же может формировать наноструктуры, имеющие высокоугловые границы зерен. Для этой цели были использованы и развиты специальные методы механического деформирования, такие как деформация кручением под высоким давлением, равноканально-угловое (РКУ) прессование и другие (рис. 1). Важным достоинством НСМ, полученных методами ИПД, является возможность получения больших объемных образцов из различных металлов и сплавов, включая промышленные сплавы. Это дает возможность всесторонне исследовать их свойства, а также наметить пути их практического использования.

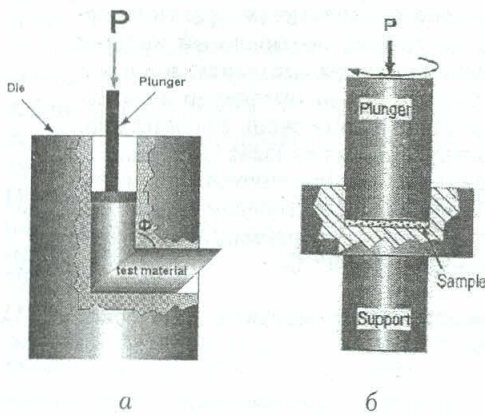


Рис. 1. Принципы методов интенсивной пластической деформации: а — кручение под высоким давлением; б — РКУ прессование

Недавние исследования показали, что в НСМ, полученных ИПД, многие из исследованных свойств, существенно отличаются от свойств соответствующих крупнокристаллических материалов. В частности, установлено, что в них могут быть изменены даже фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные параметры, такие как температуры Кюри и Дебая, упругие модули, намагниченность насыщения и др. Большой интерес также вызывает значительный рост инженерных свойств, таких как: сверхпрочность, сверхпластичность, повышенная демпфирующая способность, а также проявление перспективных для использования оптических и магнитных свойств. Характер необычных свойств обусловлен специфической микроструктурой, и это определяет необходимость тщательных структурных исследований НСМ. Для исследования их структуры нашли широкое применение такие взаимно дополняющие друг друга физические методы, как: просвечивающая электронная микроскопия, рентгено-

структурный анализ, мессбауэровская спектроскопия и др. Результаты этих исследований явились основой для оригинальных применений наноструктурных материалов.

Настоящая статья рассматривает достижения и проблемы в исследованиях НСМ, выполняемых сотрудниками ИФПМ УГАТУ в рамках тесной кооперации с учеными академических учреждений и вузов России, а также международного сотрудничества, где участвуют специалисты разных специальностей. Особое внимание уделено перспективам практического использования этих новых материалов.

Институт физики перспективных материалов — научно-исследовательское и учебное подразделение УГАТУ. Институт был организован в 1995 г. и в настоящее время имеет численность 24 человека. Из них 3 доктора физико-математических наук, 3 кандидата, 2 докторанта и 7 аспирантов и соискателей. Основной тематикой института является развитие методов получения наноструктурных материалов, проведение комплексной структурной аттестации НСМ, исследование необычных физико-механических свойств наноматериалов и изучение перспектив их практического использования.

Как известно, научная кооперация является характерной особенностью современного научного процесса. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, высокой стоимостью уникального исследовательского оборудования, вследствие чего многие оригинальные эксперименты делаются в центрах коллективного пользования. Во-вторых, кооперация часто существенно увеличивает эффективность научной работы. Для ИФПМ кооперация связана прежде всего с участием в проекте «Конструкционные наноструктурные материалы» Федеральной целевой программы «Интеграция». Этот проект является совместным с Институтом механики УНЦ РАН, Московским институтом стали и сплавов (технический университет) и Институтом металлургии и материаловедения РАН (Москва). Данный проект направлен на повышение эффективности научных исследований и качества обучения на основе совместных работ по физике, механике и технологии конструкционных наноструктурных материалов, по их исследованию и применению, реализации полученных результатов в учебном процессе, подготовке научных и научно-педагогических кадров. В самом УГАТУ наряду с сотрудниками ИФПМ активное участие принимают кафедры общей химии, машин и об-

работки металлов давлением, сопротивления материалов.

В последние годы в России сложилась сеть исследовательских центров, занимающихся проблемой наноструктурных материалов из Уфы, Томска, Екатеринбурга, Москвы, Санкт-Петербурга. Пионерские работы исследователей ИФПМ прежде всего связаны с изучением наноструктурных металлов и сплавов, полученных интенсивной пластической деформацией. Важную роль для развития тематики играет международная научная кооперация. Международное сотрудничество становится важным элементом российской науки. По данным газеты «Поиск», в среднем по России 20% финансирования на науку связано с международными источниками. Для ИФПМ эта цифра существенно выше, но роль международных связей не только в обеспечении финансовых ресурсов. Наноструктурные материалы являются весьма сложным объектом, требующим для их исследования уникальных и прецизионных методов. К сожалению, кризис в стране привел к тому, что экспериментальный научный парк почти не обновляется. В этой связи развитие международного сотрудничества позволяет обеспечить выход на самое современное экспериментальное оборудование. Кроме того, участие в международных научных проектах, в частности с Лос-Аламосской национальной лабораторией, Европейским научным материаловедческим центром является важным источником финансовой поддержки не только для ИФПМ, но и для ряда кафедр УГАТУ. Еще одно важное направление международного сотрудничества — совместные публикации. За последние 3 года сотрудниками института совместно с учеными из США, Японии, Франции, Германии опубликовано более 30 научных статей в ведущих научных журналах.

Обнаружение уникальных свойств наноструктурных материалов открывает перспективы широкого их практического применения. В частности, особый интерес представляет применение наноструктурных металлов в качестве имплантантов и материалов для медицинского инструмента в травматологии, ортопедии и стоматологии.

Известно, что проблема оснащения травматологов ортопедических и травматологических центров и клиник нашей республики качественными имплантантами, инструментарием и т. д. стоит весьма остро. Всего в РБ в год получают лечение около 35 тысяч больных ортопедотравматологического про-

филя, которым проводится до 16000 операций. Необходимость найти более надежные материалы для замены поврежденных частей тела человека увеличивается с ростом количества как молодых, так и более старых реципиентов. Современная хирургия и стоматология нуждаются в металлах и сплавах с высокой химической инертностью и адекватной механической прочностью.

В последнее время в этих целях начали использоваться легкие и прочные титановые сплавы. Однако решение оптимального соотношения прочностных характеристик, которыми обладают легированные марки титановых сплавов, с максимальной биологической совместимостью (чему полностью соответствует чистый Ti) является одной из важнейших нерешенных проблем.

Необычное решение этой задачи было недавно предложено специалистами ИФПМ и НКГБ «Искра» на основе использования наноструктурного Ti [2]. Наиболее широкие перспективы имеет применение наноструктурного биологически чистого Ti в качестве имплантантов. Это, во-первых, эндопротезы суставов, во-вторых, специальные пластины для выполнения стабильно-функционального остеосинтеза трубчатых костей, позвоночника и, наконец, специальные имплантанты для стоматологических целей.

Перспективность наноструктурного Ti для имплантантологии объясняется тем, что он обладает рядом преимуществ. Эксперименты, а также электронно-микроскопические наблюдения свидетельствуют о практической полной биологической совместимости Ti и некоторых его сплавов с живой тканью [3]. В отличие от нержавеющей сталей и кобальтовых сплавов, часто используемых в медицине, применение титана не вызывает аллергических реакций. Ti очень мало ионизирует в физиологических растворах (2–6 А/кв.см. в год). Продукты его коррозии не токсичны. Кроме того, они обычно не распространяются по всему организму, концентрируясь вблизи имплантанта. Наряду с этим высокая удельная прочность и низкий модуль упругости наноструктурного Ti являются весьма благоприятным сочетанием свойств при использовании в ортопедии и травматологии. В отличие от нержавеющей сталей и кобальтовых сплавов, многоцикловые характеристики Ti не понижаются при контакте с солевыми средами, включая физиологические растворы (0,9 %NaCl). Новые свойства НСМ также могут быть использованы для наружной фиксации и управления положением костей или их

фрагментов при травмоортопедических операциях.

При этом, на наш взгляд, весьма перспективно применение сверхпрочных алюминиевых сплавов с наноструктурой в качестве несущих конструкций травматологических аппаратов и в устройствах наружного назначения (рис. 2).

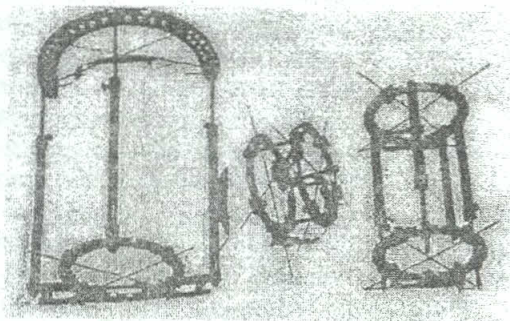


Рис. 2. Конструкционно-дистракционный аппарат для использования в травматологии

Полученный в алюминиевых наноструктурных сплавах высокий комплекс физико-механических эксплуатационных свойств может быть использован при изготовлении комплектов унифицированных деталей, собираемых в аппараты различной конфигурации и сложности в зависимости от лечебных задач. В травматологии комплект может быть использован для выравнивания и удержания костей или их фрагментов при вывихах. В ортопедии комплект может быть использован для замены удаленных костей, изменения их формы, устранении порочных положений конечностей, ограничения подвижности суставов.

Однако внедрение новых НСМ в медицине требует не только анализа физико-механических свойств, но и всесторонних медико-биологических исследований, а также проведения клинических испытаний. В этой связи в настоящее время стало необходимым и возможным объединение усилий ученых разного профиля — физиков, механиков и медиков для разработки новых видов имплантатов и других изделий из НСМ для медицинских нужд.

Другим важным научным направлением является исследование структуры и магнитных свойств наноструктурных ферромагнетиков. Как уже упоминалось, формирование наноструктур приводит как к изменению фундаментальных магнитных характеристик металлов, таких как намагниченность насыщения и температура Кюри, так и к повышению коэрцитивной силы. В этой связи особый

интерес представляют повышенные магнитные свойства сплавов системы $\text{Nd}(\text{Pr})\text{-Fe-B}$, основная фаза которой $\text{Pr}(\text{Nd})2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет высокое поле магнитокристаллической анизотропии (более 4000 кА/м). Вследствие этого указанные сплавы находят широкое применение для изготовления магнитов с высокой магнитной энергией методами порошковой металлургии и быстрой закалки.

Проведенные в ИФПМ исследования показали, что после интенсивной пластической деформации кручением в сплаве $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.5}\text{B}_{5}\text{Cu}_{1.5}$ наблюдается сильное измельчение структуры с размером зерен основной фазы менее 300 нм [4], а с повышением степени интенсивной пластической деформации удается даже достичь полной аморфизации структуры. При этом коэрцитивная сила сильно зависит от структурных особенностей полученных образцов. В частности, наноструктурный сплав $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.5}\text{B}_{5}\text{Cu}_{1.5}$, полученный закалкой с последующей деформацией кручением и старением при температуре 873 К, демонстрирует рекордное значение коэрцитивной силы 2240 кА/м. Эти результаты свидетельствуют об эффективности метода интенсивной пластической деформации для формирования метастабильных наноструктурных состояний в сплавах системы Pr-Fe-B , демонстрирующих очень высокие значения коэрцитивной силы.

Еще одним важным научным направлением в ИФПМ является физика прочности и пластичности НСМ. В частности, особый интерес вызывают повышенные сверхпластические свойства наноструктурных металлов и сплавов. Сверхпластичность материалов — это явление чрезвычайно высокой пластичности, составляющей сотни и тысячи процентов удлинения при растяжении (наиболее «жесткой» схеме механических испытаний) и наблюдающееся в поликристаллических сплавах с размером зерен (кристаллитов) обычно менее 10 микрон и при деформировании в определенном температурно-скоростном интервале, как правило, $T = 0,5-0,6 T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ — температура плавления) при скоростях деформации $10^{-4}-10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Исходя из уравнения состояния сверхпластического течения, можно ожидать в наноструктурных сплавах реализации сверхпластичности при относительно низких температурах ($0,2-0,3 T_{\text{пл}}$) и/или высоких скоростях деформации ($10^{-2}-10^2 \text{ с}^{-1}$). Еще одним важным вопросом в исследованиях сверхпластичности наноструктурных сплавов является

ся возможность зарождения и движения дислокаций, поскольку в нанозернах ожидается пространственное ограничение обычных источников дислокаций типа Франка-Рида. Развитие методов ИПД, а также разработка устройств для испытаний на растяжение образцов с малыми размерами позволили лишь недавно приступить к систематическому экспериментальному изучению деформационного поведения наноструктурных материалов при повышенных температурах [5–7].

Рассмотрим ниже характерные особенности сверхпластического поведения промышленного алюминиевого сплава 1420 (Al-5,5%Mg-2,2%Li-0,12%Zr), для которого в микроструктурном состоянии с размером зерен 5 мкм оптимальными условиями сверхпластичности являются температура 450° С, скорость деформации $4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и параметр скоростной чувствительности напряжения течения 0,5.

ИПД кручением закаленного алюминиевого сплава 1420 привела не только к сильному измельчению зерен до 70 нм, но и к формированию неравновесной дефектной структуры, ассоциируемой с высоким уровнем упругих напряжений, значительными искажениями кристаллической решетки и повышенной плотностью зернограничных дислокаций [1]. После дополнительного отжига при температуре 300° С наблюдали начало роста зерен, хотя средний размер оставался все еще меньше 300 нм (рис. 3, а). Для сравнения в образцах, подвергнутых РКУ прессованию при температуре 370° С, был выявлен несколько больший средний размер зерен матрицы — до 1 мкм (рис. 3, б). Вместе с тем в структуре обоих типов образцов наблюдали близкий фазовый состав. В частности, в них были выявлены частицы Т-фазы Al_2LiMg , которая часто встречается в сплавах системы Al-Mg-Li после нагрева до температур выше 200° С.

Из рис. 4 видно, что оба типа образцов демонстрируют однородное удлинение в зоне растяжения и отсутствие образования шейки, что является типичной особенностью сверхпластического поведения. При этом оптимальные режимы сверхпластической деформации смещаются в сторону более низких температур и более высоких скоростей по сравнению с микроструктурными образцами с размером зерен около 5 мкм. Так, образцы, подвергнутые ИПД кручением, проявили удлинение до разрушения около 900% при температуре 300° С и скорости деформации $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. В другом случае в образцах после РКУ прессования было выяв-

лено удлинение около 1500% при температуре испытаний 400° С и скорости деформации $1,2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Высокие сверхпластические свойства наблюдали даже при скорости $1,2 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, при которой образцы продемонстрировали удлинение 1200%. Параметр скоростной чувствительности напряжения течения, определенный методом переключения скоростей, имел повышенные значения 0,40–0,45 только для оптимальных режимов сверхпластичности РКУ образцов (температура 400° С, скорость деформации $1,2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) и зависел от степени деформации. При других скоростях деформации величины параметра скоростной чувствительности были значительно меньше и не превышали 0,25, хотя удлинения до разрушения были велики. Отметим, что пониженные значения параметра скоростной чувствительности напряжения течения (около 0,33) были характерны также для образцов, полученных ИПД кручением.

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют, что важным условием проявления повышенной сверхпластичности в алюминиевом сплаве 1420 является формирование не только малого размера зерна, но и преимущественно высокоугловых границ и определенного фазового состава. В свою очередь оптимизация структуры сплавов может быть достигнута совершенствованием температурно-скоростных режимов и маршрутов интенсивной пластической деформации.

С практической точки зрения формирование наноструктур в промышленных сплавах позволяет существенно повысить скорости формообразования в условиях высокоскоростной сверхпластичности, что является чрезвычайно привлекательным для получения легких изделий сложной формы в авиационной и автомобильной промышленности.

Таким образом, представленные результаты демонстрируют, что наноструктурные металлы и сплавы могут быть успешно получены с использованием методов интенсивной пластической деформации. При этом структура полученных образцов характеризуется не только наличием чрезвычайно мелкого зерна, но и специфической дефектной структурой, ассоциируемой с высоким уровнем упругих напряжений, значительными искажениями кристаллической решетки и повышенной плотностью зернограничных дислокаций. На основе этих представлений удастся развить подходы к пониманию физической природы уникальных свойств наноструктур-

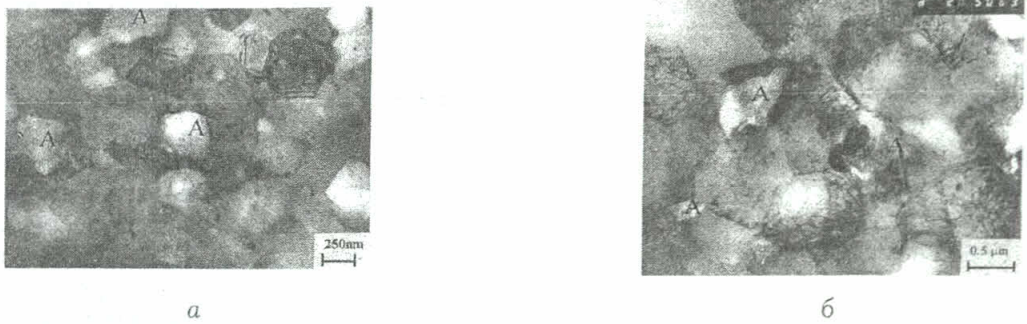


Рис. 3. Микроструктура сплава 1420 после ИПД кручением и отжига при 300 ° С в течение 5 мин (а) и после РКУ прессования (б). Символом А обозначены частицы Al_2LiMg фазы

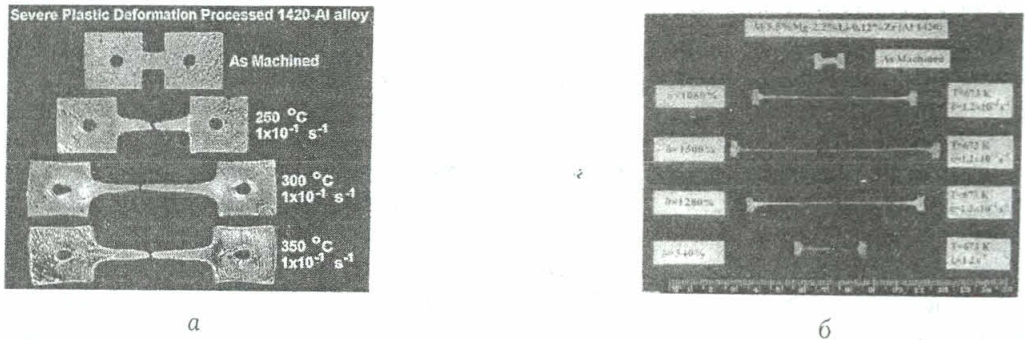


Рис. 4. Вид наноструктурных образцов сплава 1420, полученных ИПД кручением (а) и РКУ прессованием (б)

ных материалов и наметить перспективы их практического использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Progress in Materials Science. 2000. 45. P. 1–87.
2. Латыш В. В., Мухаметов Ф. Ф., Рааб Г. И., Валиев Р. З. Разработка и использование технологических методов получения нанокристаллического титана для ортопедии и травматологии // Актуальные вопросы ортопедии и травматологии. Уфа, 1997. С. 74–79.
3. Иголкин А. И. Титан в медицине // Титан. 1993. № 1. С. 86–89.
4. Столяров В. В., Попов А. Г., Гундарев Д. В. и др. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и магнитные свойства сплава Pr-Fe-B-Cu // Физика металлов и металловедение. 1997. № 2. С. 173–178.
5. Valiev R. Z., Salimonenko D. A., Tsenev N. K. et. al. Observations of high strain rate superplasticity in commercial aluminium alloys with ultrafine grain sizes // Scripta. Mater. 1997. 37. P. 1945–1950.
6. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K. Microstructural aspects of superplasticity in ultrafine grained alloys prepared by severe plastic deformation // Superplasticity and Superplastic Forming

(ed. A. K. Ghosh and T. R. Bieler). The Minerals, Metals & Materials Society, 1998. P. 117–126.

7. Salishchev G. A., Galeev R. M., Malisheva S. P., Valiakhmetov O. R. Low temperature superplasticity of submicrocrystalline titanium alloys // Materials Science Forum. 1997. Vol. 243–245. P. 585–590.

ОБ АВТОРАХ



Валиев Руслан Зуфарович, профессор, директор Института физики перспективных материалов УГАТУ. Закончил Уральский гос. тех. ун-т по спец. «Физика металлов» (1971). Д-р физ.-мат. наук в области физики твердого тела (1984). Исследования по физике прочности и наноструктурным материалам.



Исламгалиев Ринат Кадыхович, ведущий науч. сотр. Института физики перспективных материалов УГАТУ. Дипл. физик (БГУ, 1980). Д-р физ.-мат. наук в области физики твердого тела (1999). Исследования структуры и свойств наноструктурных материалов.