

# Структурная однородность нанокристаллического титана VT1-0. Низкотемпературные микромеханические свойства

А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: lubenets@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 30 марта 2012 г.

В интервале температур 77–300 К измерена микротвердость образцов титана VT1-0 с размером зерна от 35 нм до 10 мкм. Показано, что нанокристаллические образцы, полученные прокаткой при низкой температуре, достаточно однородны, а их структура устойчива по отношению к термическим и механическим воздействиям. Взаимосвязь между микротвердостью и размером зерна хорошо описывается соотношением Холла–Петча, параметры которого зависят от температуры. Данные по температурной зависимости микротвердости и коэффициента Холла–Петча указывают на термоактивированный характер и дислокационную природу микропластической деформации независимо от размера зерна.

В інтервалі температур 77–300 К виміряно мікротвердість зразків титану VT1-0 з розміром зерна від 35 нм до 10 мкм. Показано, що нанокристалічні зразки титану VT1-0, одержані вальцюванням при низькій температурі, досить однорідні, а їхня структура стійка відносно термічного та механічного впливу. Зв'язок між мікротвердістю і розміром зерна добре описується співвідношенням Холла–Петча, параметри якого залежать від температури. Дані з температурної залежності мікротвердості та коефіцієнта Холла–Петча свідчать про термоактивований характер і дислокаційну природу мікропластичної деформації титану незалежно від розміру зерна.

PACS: 81.40.Ef Холодная обработка, деформационное упрочнение; отжиг, последеформационный отжиг; закалка с последующим возвратом и кристаллизация;  
62.20.Qr Трение, трибология и твердость;  
68.35.Gy Механические свойства; поверхностная деформация.

Ключевые слова: титан VT1-0, прокатка при низкой температуре, нанокристаллический титан, однородность структуры, микротвердость, соотношение Холла–Петча, термически активированная пластичность.

## 1. Введение

Ультрамелкозернистые и нанокристаллические материалы проявляют улучшенные физические свойства, в частности, более высокую, чем обычные поликристаллы, механическую прочность. В последние годы было предложено несколько способов получения металлов с нанометровым размером зерна [1], но в ограниченных количествах. Жесткие методы интенсивной пластической деформации титана технической чистоты (многократная ковка, равноканальное угловое прессование (РКУП), РКУП + прокатка, кручение под высоким давлением) при комнатной температуре обеспечивают средний размер зерна порядка 100 нм [2].

При обработке титана в режиме так называемой холодной прокатки (температура 293 К) до деформации порядка –80% в центральных областях макроскопических полос сдвига формируется зерно диаметром ~70 нм [3,4]. Более перспективным методом синтеза нанокристаллического (НК) состояния титана (и, по видимому, других низкосимметричных металлов) в макроскопических объемах является недавно предложенный сравнительно простой метод криопробатки. Деформация при температуре ~100 К при степенях сжатия до –80% позволила получить титан марки VT1-0 с чрезвычайно мелким практически равноосным зерном среднего диаметра  $d \approx 35$  нм [5]. Значительное уменьшение размера зерна при криомеханической об-

работке обусловлено двойникованием, активность которого при умеренной деформации увеличивается с понижением температуры [6].

В связи с возможностью синтеза НК состояния методом, предложенным в [5], возникает необходимость в изучении влияния на качество проката не только режима механотермической обработки, но и чистоты титана с целью получения материала с высокими структурными и механическими характеристиками. Поскольку химическая чистота титана влияет на активность систем скольжения и двойникования в процессе пластической деформации [6,7], микроструктура и механические характеристики криопрокатанных образцов должны зависеть от концентрации примесей внедрения. В [8] методом микроиндентирования нами было показано, что в случае чистого титана формирующаяся в процессе криомеханической обработки структура НК образцов достаточно однородна. Небольшое различие средних значений микротвердости  $H_V$  и стандартного отклонения  $s_d$  в измерениях на плоскости прокатки и на торцевой плоскости, перпендикулярной направлению прокатки, обусловлено, очевидно, наличием текстуры, возникающей при таком способе деформации. В настоящей работе измерена микротвердость монокристалла наиболее чистого йодидного титана, методом микроиндентирования исследованы структурная однородность образцов НК титана BT1-0 после криопрокатки и после отжига и реакция НК структуры на значительную пластическую деформацию растяжением, изучена зависимость микротвердости от размера зерна в интервале 35 нм–10 мкм и от температуры в интервале 77–300 К. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными, проанализировано влияние на микромеханические свойства чистоты титана и ориентации кристаллов.

## 2. Объект и методика экспериментов

Основным объектом исследования был листовой титан технической чистоты BT1-0, химический состав которого приведен в [8] (см. табл. 1). Образцы титана BT1-0 имели размер зерна в пределах от 35 нм до 10 мкм. НК титан BT1-0 получен прокаткой при температуре, близкой к температуре жидкого азота [5], до относительной деформации  $\epsilon = \Delta h/h_0 \approx -0,86$  ( $e = \ln(h/h_0) = -2$ ;  $\Delta h = h - h_0$ ,  $h_0$  и  $h$  — толщины пластины перед и после прокатки). Согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии, средний размер зерна после криопрокатки составил  $d \approx 35$  нм. Последующий отжиг в вакууме НК титана при температурах 525, 725 и 943 К в течение 45 мин позволил получить образцы со средним размером зерна 43 нм, 70 нм и 2 мкм соответственно [3,5]. Образцы, приготовленные из исходного листа (заводская поставка) BT1-0, имели размер зерна  $\sim 10$  мкм.

Таблица 1. Твердость титана в зависимости от чистоты, структурного состояния и плоскости индентирования (температура комнатная)

Материал, метод измерения	Размер зерна	Плоскость индентирования	Твердость, ГПа		Ссылка
			нагрузка на индентор		
			50 мН	1,5 Н	
Микроиндентирование Йодидный титан	монокристалл	(0001)	1,35	0,6	Данная работа
BT1-0	10 мкм 43 нм 35 нм		2,2 3,1 3,25	1,5 3 3,15	Данная работа
Чистый титан	35 нм		3,4	3,1	Данная работа
Наноиндентирование CP-Ti (технической чистоты)	60 мкм	(0001) (10 $\bar{1}0$ )	2,73 1,34	2,04*	[10]
Чистый титан	монокристалл	(0001) (10 $\bar{1}0$ )	1,6 1,87	2,11*	[11]

\* Средняя твердость поликристалла

Данные о химическом составе йодидного титана, на монокристаллах которого в данной работе были проведены отдельные эксперименты, а также чистого титана приведены в работе [8].

Для измерения микротвердости высокочистого титана несколько монокристалльных образований были отделены механическим путем от поликристаллического прутка, полученного методом диссоциации йодида титана. Фрагмент прутка показан на рис. 1. Микротвердость измеряли путем индентирования габитус-

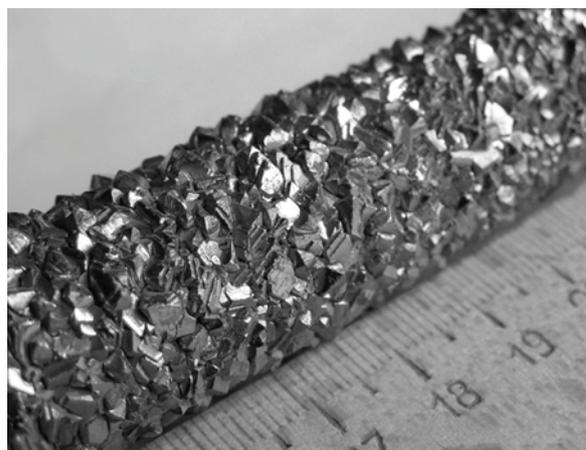


Рис. 1. Фрагмент прутка йодидного титана, полученного осаждением из газовой фазы. Пруток состоит из отдельных сросшихся монокристалльных образований, габитусные плоскости которых являются отражающими плоскостями.

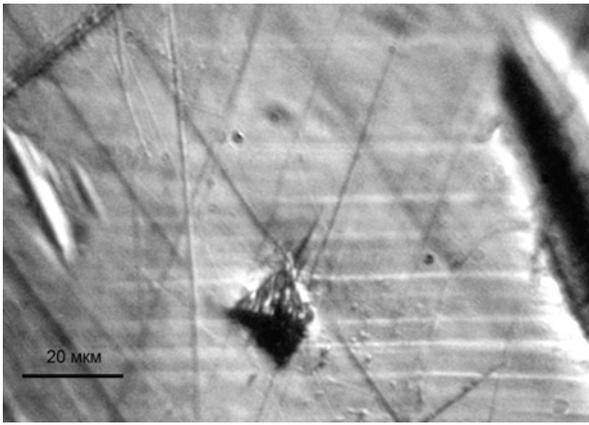


Рис. 2. Линии скольжения на плоскости габитуса, близкой к базисной плоскости (0001), в монокристалле йодидного титана. Внизу — отпечаток индентора.

ной плоскости монокристалла. Ориентация этой плоскости близка к базисной плоскости (0001). Об этом свидетельствует взаимное расположение линий скольжения, которые хорошо видны на рис. 2. Углы, образованные пересекающимися линиями скольжения, близки к  $60^\circ$ , что согласуется с представлением о том, что основными плоскостями скольжения в титане являются плоскости призмы  $\{10\bar{1}0\}$ . На небольшое отклонение габитусной плоскости от плоскости базиса указывает некоторое отклонение углов между пересекающимися линиями скольжения от  $60^\circ$ , несимметричная форма отпечатка индентора, а также наличие ступенек скольжения на габитусной плоскости. При совпадении плоскости наблюдения с базисной, в которой лежит направление скольжения  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ , ступеньки должны отсутствовать.

Методика приготовления поверхности поликристаллических образцов и измерения микротвердости в интервале температур 77–300 К подробно описана в [8].

Форма отпечатков индентора, нанесенных на поверхность НК образцов титана ВТ1-0, заметно отличается от квадратной, а диагонали отпечатков имеют разную длину (рис. 3). При фиксированной ориентации индентора отношение длин диагоналей  $d_1/d_2$  было примерно постоянным на всей плоскости индентирования, параллельной плоскости прокатки. Величина отношения  $d_1/d_2$  зависела от размера зерна. Наибольшее различие диагоналей достигало 14% и наблюдалось на НК образце с зерном  $d = 70$  нм при положении одной из диагоналей отпечатка, параллельном направлению прокатки (рис. 3, снимок 1).

Эти наблюдения свидетельствуют об анизотропии микромеханических свойств НК титана ВТ1-0. Анизотропию кристаллов при измерении методом микровдавливания принято оценивать двумя способами [9]: 1) по различию максимальной и минимальной диагоналей отпечатков, сделанных на одной определенной грани, плоскости спайности или произвольном срезе кристалла (анизотропия I рода), и 2) по различию твердости для разных граней или срезов (анизотропия II рода). В случае НК титана ВТ1-0 максимальный коэффициент анизотропии I рода  $K_I = (d_{\max}/d_{\min})^2$  оказался равным  $\sim 1,35$ . При индентировании чистого НК титана [8] анизотропия микротвердости первого рода не выявлена. Разная форма отпечатков в чистом НК титане и НК титане ВТ1-0 указывает на отличие текстур, формирующихся в результате криопротатки этих материалов. Что касается крупнозернистых (КЗ) образцов, то форма отпечатков на поверхности титана ВТ1-0 зависела от ориентации зерен, на которые попадал укол индентора.

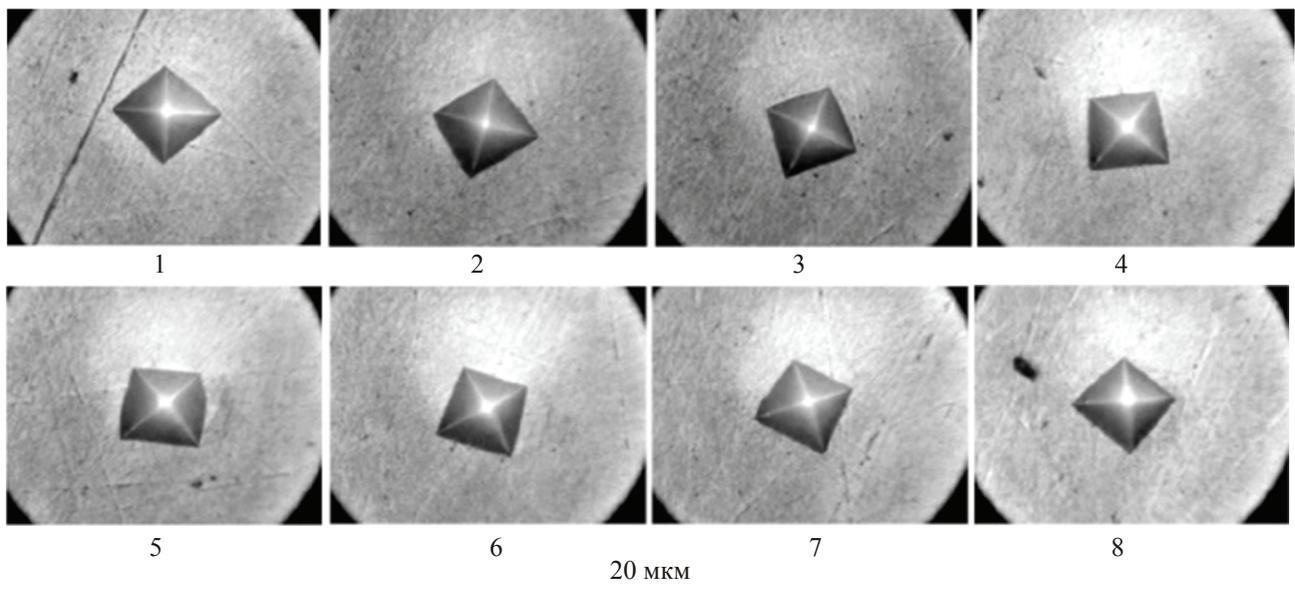


Рис. 3. Отпечатки индентора на полированной поверхности образца НК титана ВТ1-0 с размером зерна  $d = 70$  нм, полученные при нагрузке на индентор  $P = 2,2$  Н. Снимки 1–8 соответствуют разным азимутальным ориентациям диагонали отпечатка.

Для изучения структурной однородности НК титана на полированные поверхности образцов, параллельные плоскости прокатки, наносили отпечатки в двух взаимно перпендикулярных направлениях, одно из которых совпадало с направлением прокатки. На некоторых образцах измерение микротвердости проводили на трех взаимно перпендикулярных плоскостях: на плоскости прокатки, на торцевой плоскости, перпендикулярной направлению прокатки, и на плоскости, параллельной направлению прокатки.

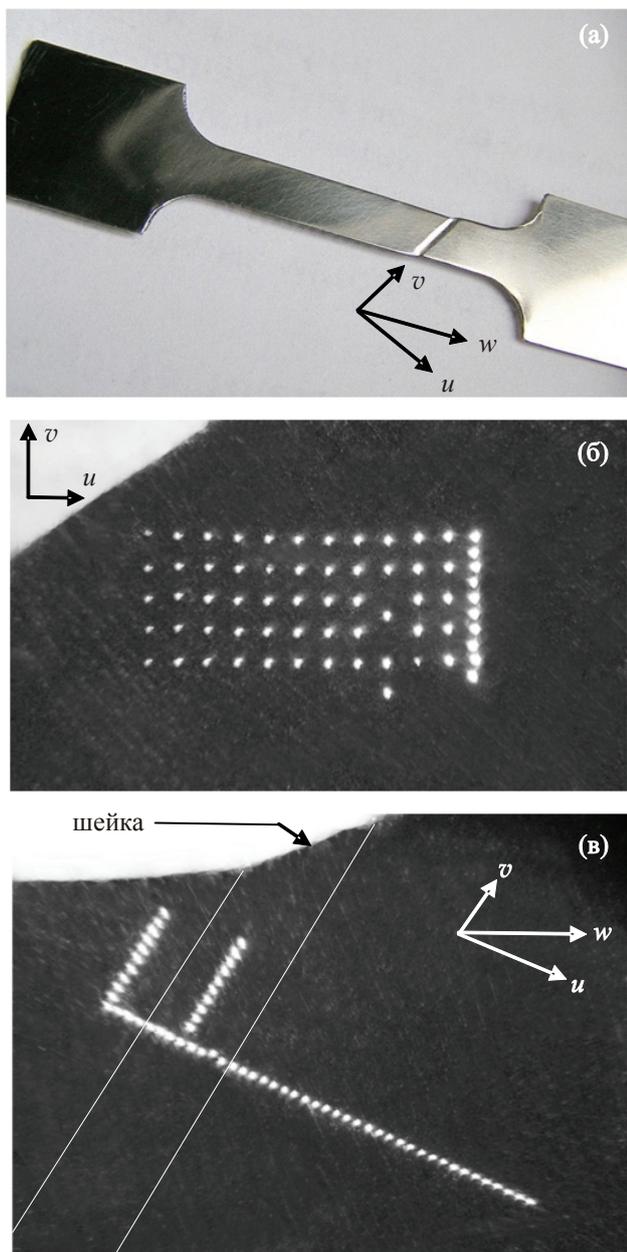


Рис. 4. Общий вид образца НК титана BT1-0 после растяжения при комнатной температуре (а). Отпечатки нанесены на полированную поверхность образца при разных нагрузках от 0,1 до 2,2 Н вдали от шейки (б) и при нагрузке  $P = 2,2$  Н (в) вдоль и перпендикулярно направлению шейки (область между тонкими белыми линиями). Расстояние между отпечатками  $\sim 100$  мкм.

На деформированном растяжением с постоянной скоростью НК образце (см. рис. 4(а)) микротвердость измеряли вдоль оси образца, исключая область шейки. Затем был вырезан участок рабочей части образца, включающий шейку. Поверхностный слой этого участка сошлифован и отполирован для получения плоской гладкой поверхности, пригодной для измерения микротвердости. На поверхность данного участка нанесены отпечатки в трех направлениях: два ряда в направлении, параллельном шейке (ось  $v$ ), и один ряд в направлении, перпендикулярном направлению шейки (ось  $u$ ) (рис. 4(в)), и один ряд вдоль оси образца  $w$ . Кроме того, на поверхность вырезанного участка вдали от шейки наносили по пять отпечатков при нагрузках от 0,1 до 2,2 Н с целью определения зависимости микротвердости от нагрузки  $H_T(P)$  (рис. 4(б)).

### 3. Результаты экспериментов и обсуждение

#### 3.1. Влияние на микротвердость чистоты, структурного состояния образцов и кристаллографической ориентации плоскости индентирования

На рис. 5 и в табл. 1 приведены результаты измерений микротвердости титана разной чистоты:

— наиболее чистый йодидный титан — монокристалл, плоскость индентирования близка к базисной (0001), каждая точка на кривой 1 отвечает одному отпечатку индентора;

— титан BT1-0 — поликристалл крупнозернистый с размером зерна  $\sim 10$  мкм (кривая 2) и нанокристаллический (кривая 3) с размером зерна  $\sim 43$  нм;

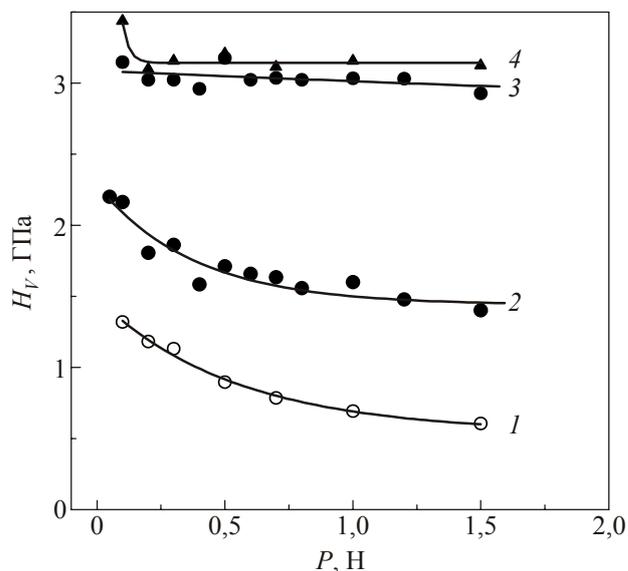


Рис. 5. Зависимость микротвердости монокристалла йодидного титана (1) и поликристаллов титана BT1-0 с размерами зерна  $d = 10$  мкм (2) и 43 нм (3) и чистого титана с размером зерна  $d = 35$  нм (4) от величины нагрузки на индентор. Значения микротвердости для титана BT1-0 вычислены по меньшей диагонали.

— чистый титан — поликристалл нанокристаллический с размером зерна  $\sim 35$  нм (кривая 4) [8]. В случае поликристаллического титана каждая точка на кривых 2–4 отвечает среднему значению микротвердости, определенному по 10 отпечаткам; отклонение от среднего значения достигало 10–15%.

Приведенные результаты, а также данные [10,11] (см. табл. 1) показывают, что примеси внедрения азот и кислород оказывают сильное влияние на микромеханические свойства титана. Йодидный титан наиболее мягкий: при нагрузке на индентор 50 мН  $H_V \approx 1,35$  ГПа, а при нагрузке 1,5 Н  $H_V \approx 0,6$  ГПа (величина, близкая к истинной микротвердости, не зависящая от нагрузки на индентор при  $P > 1,5$  Н). Истинная микротвердость титана ВТ1-0 равна  $\sim 1,5$  ГПа, что в 2,5 раза выше микротвердости йодидного титана. С уменьшением нагрузки на индентор различие в значениях  $H_V$  уменьшается и при 50 мН составляет 1,7 раза. В действительности различие в твердости этих материалов может быть иным, поскольку в случае поликристаллического титана ВТ1-0 на среднюю величину микротвердости влияют межзеренные границы и зерна разной кристаллографической ориентации, которые попадают под индентор при измерении средней величины сопротивления микродавливанию.

При уменьшении диаметра зерна от 10 мкм до нанометровых размеров микротвердость титана ВТ1-0 увеличилась в два раза. Чистый НК титан и титан марки ВТ1-0 при одинаковых или близких размерах зерен 35 и 43 нм соответственно (см. рис. 5, табл. 1 и рис. 6) имеют практически одинаковую микротвердость, так же как и поликристаллические образцы с обычным размером зерна имеют близкие значения предела текучести [11] (различие не больше 13%). В то же время

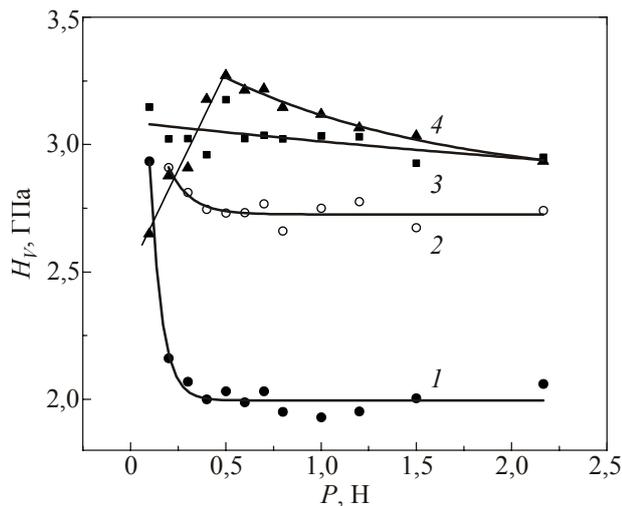


Рис. 6. Зависимость микротвердости, вычисленной по меньшей диагонали отпечатка, от величины нагрузки на индентор для образцов титана ВТ1-0 с размерами зерна  $d = 2$  мкм (1), 70 нм (2), 43 нм (3) и 35 нм (4).  $T \approx 300$  К.

предел текучести этих материалов при комнатной температуре примерно в 3 раза выше предела текучести наиболее чистого йодидного титана [12]. Это сопоставимо с разницей в 2,5 раза в микротвердости крупнозернистого титана ВТ1-0 и монокристалла йодидного титана.

Твердость, как и другие механические свойства твердых тел, характеристика анизотропная. Имеющиеся данные по титану показывают, что характер анизотропии второго рода зависит от его чистоты. В [10] (см. табл. 1) методом наноиндентирования поликристаллического образца установлено, что твердость  $\alpha$ -Ti технической чистоты (CP-Ti, аналог титана ВТ1-0) сильно чувствительна к кристаллографической ориентации зерна относительно направления индентирования. При нагрузке на индентор 50 мН наибольшая твердость  $\sim 2,73$  ГПа наблюдалась при индентировании плоскости базиса (0001), а наименьшая  $\sim 1,34$  ГПа — при индентировании плоскости призмы (10  $\bar{1}$  0); усредненная твердость поликристалла составляла  $\sim 2,04$  ГПа. Тенденция к уменьшению твердости титана CP-Ti с увеличением угла между направлением [0001] и нормалью к плоскости индентирования отмечена также в [13,14]. Эксперименты по наноиндентированию монокристаллов чистого титана [11] (см. табл. 1) показали, что более мягкой была плоскость базиса  $\sim 1,6$  ГПа по сравнению с плоскостью призмы  $\sim 1,87$  ГПа, а средняя твердость поликристаллического образца составляла  $\sim 2,14$  ГПа, что сравнимо с твердостью CP-Ti [10]. Таким образом, из данных работ [9,10,12,13] следует, что в чистом титане меньшее значение твердости наблюдается при индентировании плоскости базиса (0001), а в примесном — плоскости призмы (10  $\bar{1}$  0).

Характер и степень анизотропии твердости второго рода титана определяется по крайней мере двумя факторами: влиянием чистоты на активность систем скольжения, на что было обращено внимание в [10], и на механизм пластической деформации (смена механизма Пайерлса в чистом титане на преодоление дислокациями примесных барьеров в титане ВТ1-0), что было установлено в [12].

Сравнение данных табл. 1 показывает, что наиболее мягкими являются монокристаллы йодидного титана. В то же время средняя твердость крупнокристаллического титана при нагрузке на индентор 50 мН мало зависит от чистоты: титан CP-Ti —  $H_V \approx 2,04$  ГПа [10], чистый титан —  $H_V \approx 2,11$  ГПа [11], ВТ1-0 —  $H_V \approx 2,2$  ГПа (данная работа). В нанокристаллическом состоянии упрочняющий эффект примеси практически не проявляется, высокая твердость определяется главным образом особенностями микроструктуры (рис. 5).

При прокатке металлов с гексагональной решеткой сжимающие напряжения чаще всего стремятся повернуть плоскость легкого скольжения параллельно плоскости обрабатываемого листа [15]. Следовательно,

сильная зависимость анизотропии микротвердости титана от чистоты, которая обусловлена влиянием примесей на относительную жесткость базисной и призматической плоскостей и, возможно, на изменение системы легкого скольжения, должна проявиться в характере текстуры, в особенностях микроструктуры (размер зерна, разориентация зерен, структура межзеренных границ) и ее однородности в прокатанных образцах.

### 3.2. Характеризация структуры титана ВТ1-0 после криопрокатки и отжига НК образцов методом микроиндентирования

Для определения истинного значения микротвердости материала и области нагрузок, отвечающих условию  $H_V(P) = \text{const}$ , изучены зависимости микротвердости от величины нагрузки на индентор. Результаты измерений при комнатной температуре для образцов титана ВТ1-0 с разным размером зерна показаны на рис. 6. Руководствуясь приведенными зависимостями  $H_V(P)$ , дальнейшие эксперименты проводили при нагрузке на индентор 1,5 или 2,2 Н.

Размерный эффект при индентировании, состоящий в том, что твердость, измеряемая при микро- или наноиндентировании, увеличивается или проявляет другие особенности с уменьшением нагрузки на индентор, может быть обусловлен не только инструментальными

ошибками, но и различными реальными физическими причинами, одной из которых может быть градиент механических свойств по глубине образца (обсуждение этого вопроса см. в [8] и в специальной литературе, цитированной в [8]). На рис. 6 видно, что для всех образцов зависимость  $H_V(P)$  существенна при нагрузках  $P \leq 0,5$  Н. После детальных исследований на чистом титане [8] и особенно на алюминии [16] можно утверждать, что кривая 4 с максимумом на рис. 6 в случае НК титана ВТ1-0 с самым мелким зерном 35 нм отражает факт структурной неоднородности образца на небольшую глубину до 5–6 мкм. Эта неоднородность, очевидно, может быть связана как с прокаткой (поверхностный слой заготовки имеет более высокую температуру, чем ее центральная часть, за счет контакта с валками), так и с разупрочнением поверхностного слоя при шлифовке и полировке образца перед измерением микротвердости. Образцы с более крупным зерном проявляли обычную зависимость микротвердости от нагрузки, как на рис. 5.

Для характеристики структурного состояния НК титана ВТ1-0 из криопрокатанной пластины были вырезаны образцы размерами 9×15 мм, часть из которых отжигали при разных температурах (см. разд. 2) с целью увеличения размера зерна.

Результаты измерений на плоскости прокатки ( $x, y$ ) показаны на рис. 7. Видно, что систематическая зави-

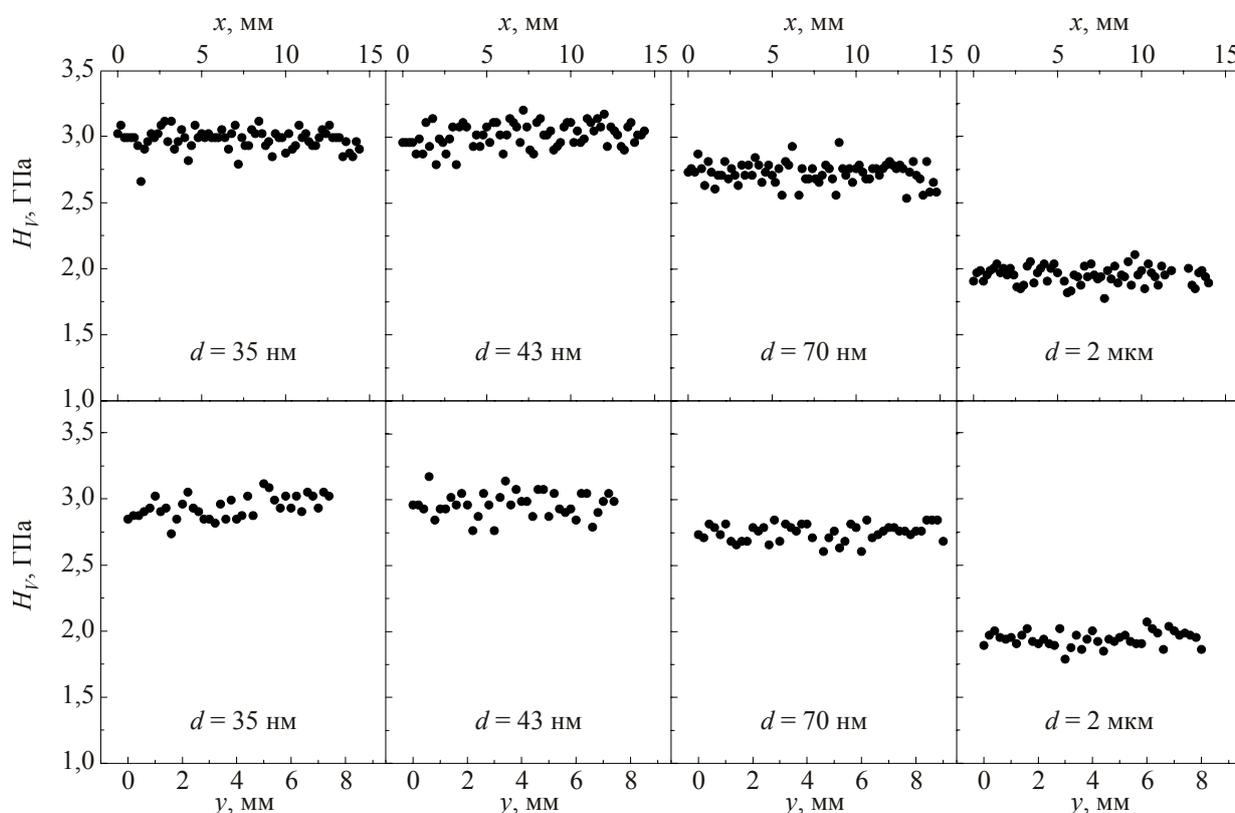


Рис. 7. Изменение микротвердости образцов титана ВТ1-0 с разным размером зерна в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости прокатки.  $T \approx 290$  К,  $P = 1,5$  Н.

симось микротвердости от координаты индентирования отсутствует, а ее отклонение от среднего значения носит случайный характер. Для количественной характеристики однородности микромеханических свойств НК титана построены гистограммы значений микротвердости (рис. 8) для всех криопрокатанных НК и отожженных после прокатки образцов, а также для исходного образца с  $d = 10$  мкм, и вычислены статистические характеристики, которые приведены в табл. 2. Отметим близкие значения выборочных характеристик микротвердости для всех НК образцов и сильное уменьшение средней величины микротвердости в крупнозернистом образце с размером зерна  $d = 2$  мкм. Несмотря на значительное уменьшение средней величины микротвердости, стандартное отклонение для данного образца оказалось близким к  $s_d$  для НК образцов. Большое увеличение (почти в два раза) стандартного отклонения по сравнению с НК образцами наблюдалось также для крупнозернистого образца с  $d = 10$  мкм. Это может быть обусловлено анизотропией микротвердости второго рода, т.е. зависимостью микротвердости от кристаллографической ориентации зерен, на которые попадал отпечаток индентора.

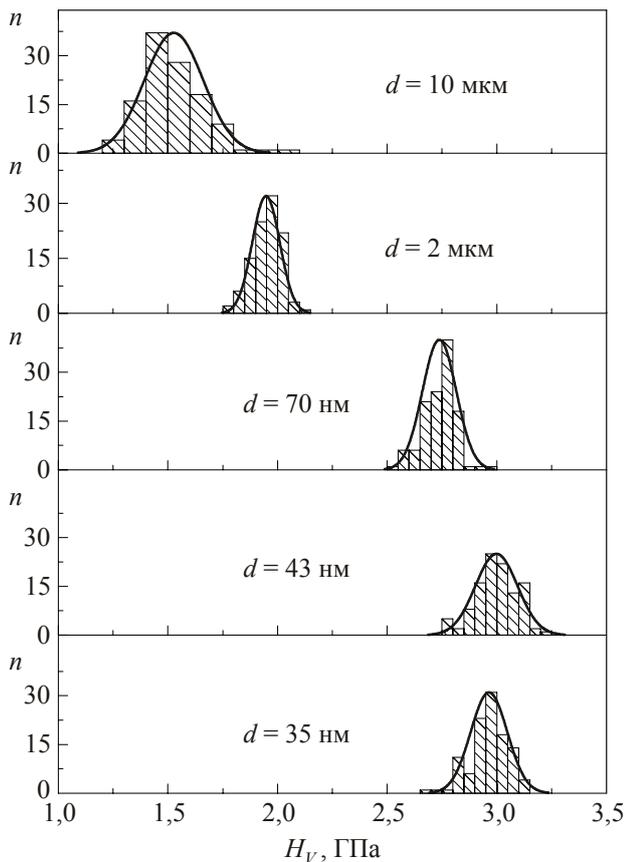


Рис. 8. Гистограммы микротвердости, измеренной на плоскости прокатки образцов титана ВТ1-0 при нагрузке на индентор  $P = 1,5$  Н. Кривые отвечают нормальному распределению.

Таблица 2. Выборочные характеристики микротвердости технического титана с разным размером зерна (микротвердость вычислена по меньшей диагонали)

Размер зерна	Объем выборки $n$	Выборочное среднее $\bar{H}_V$ , ГПа	Стандартное отклонение $s_d$ , ГПа	Стандартная ошибка среднего $s_e$ , ГПа	Коэффициент вариации $s_d/\bar{H}_V$ , %
35 нм	110	2,964	0,0838	0,0080	2,83
43 нм	110	2,883	0,0923	0,0088	3,20
70 нм	119	2,738	0,0772	0,0071	2,82
2 мкм	106	1,947	0,0626	0,0061	3,21
10 мкм	115	1,530	0,1345	0,0125	8,81

Примечание:  $n$  — количество измерений величины  $H_V$  (количество отпечатков индентора),

$$\bar{H}_V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n H_{Vi}, \quad s_d^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (H_{Vi} - \bar{H}_V)^2, \quad s_e = \frac{s_d}{\sqrt{n}}.$$

Измерения микротвердости на двух других гранях, перпендикулярных плоскости прокатки, показали, что средние значения микротвердости и величина стандартного отклонения для  $H_V$  близки к значениям, полученным на плоскости прокатки. В случае НК образцов чистого титана в измерениях на разных срезах обнаружено небольшое, но заметное различие  $H_V$  и  $s_d$  [8]. Эти результаты, а также наблюдавшаяся в титане ВТ1-0 анизотропия первого рода и ее отсутствие в чистом титане указывают на отличие текстур, формирующихся при криопротатке данных материалов. Для вывода о конкретном виде текстуры нужны дополнительные исследования методом рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, метод криопротатки обеспечивает получение качественных структурно изотропных высокопрочных заготовок НК титана ВТ1-0, пригодных для практического использования.

### 3.3. Устойчивость НК структуры. Влияние деформации растяжением НК образца на микротвердость

Важным свойством НК материала, характеризующим его качество, является устойчивость структуры по отношению к внешним воздействиям, в частности к механической обработке. Ниже описаны результаты изучения влияния одноосного растяжения НК образца до высокой степени деформации с образованием шейки на микротвердость вне и в области шейки. Из прокатанной при низкой температуре пластины титана НК ВТ1-0 (средний размер зерна  $\sim 35$  нм) толщиной 0,55 мм путем холодной штамповки приготовлен образец размерами  $5 \times 25$  мм в рабочей части для деформа-

цию растяжением. Этот образец растянут при комнатной температуре с постоянной скоростью  $\dot{\epsilon} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  до образования шейки. Деформация в шейке составила примерно 100%. Общий вид деформированного образца показан на рис. 4(а).

Вдали от шейки в интервале нагрузок на индентор 0,1–2,2 Н измерена микротвердость. В пределах разброса значений микротвердость не зависела от нагрузки. Дальнейшие исследования выполнены при  $P = 2,2 \text{ Н}$ . На рис. 9(а) показано изменение микротвердости вдоль рабочей части образца  $w$ . Видно, что систематическая зависимость микротвердости от координаты отсутствует, а отклонение значений  $H_V$  от среднего значения носит случайный характер. На рис. 9(б) и рис. 9(в) приведены зависимости микротвердости данного образца от координат  $v$  и  $u$  вдоль и поперек шейки. Значения микротвердости, измеренной в области шейки вдоль (кривая 1 на рис. 9(б)) и поперек нее (рис. 9(в)) примерно на 10% превышают вели-

чину микротвердости в области, прилегающей к шейке (кривая 2 на рис. 9(б)).

Таким образом, слабое изменение микротвердости после достаточно большой деформации растяжением (~100%) может свидетельствовать об устойчивости НК состояния титана VT1-0, полученного путем криопротекции.

### 3.4. Температурная зависимость микротвердости

При понижении температуры от комнатной до 77 К микротвердость образцов титана VT1-0 с зерном микро- и нанометровых размеров увеличивается примерно на 50–70% (см. рис. 10). Это качественно согласуется с данными, полученными ранее на образцах чистого титана [8], и указывает на термоактивированный характер пластической деформации под действием сосредоточенной силы. Однако в отличие от чистого титана зависимости  $H_V(T)$ , за исключением данных для образца с размером зерна ~2 мкм, заметно отклоняются от линейных. Такое поведение может быть обусловлено нелинейной зависимостью энергии активации пластического течения НК образцов титана VT1-0 от напряжения. Простые оценки величины активационного объема, по аналогии с [8], дали значения  $\gamma \approx 14b^3$  для КЗ образца и  $\gamma \approx 8b^3$  для НК образцов ( $b = 2,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  — вектор Бюргера призматической или базисной дислокации), т.е. того же порядка, что и для чистого титана. Почти двукратное уменьшение величины активационного объема в результате уменьшения величины зерна может свидетельствовать о смене контролирующего дислокационного механизма. Сопоставление полученных данных с результатами системного исследования механизмов пластичности титана с различной концентрацией кислорода [12] позволяют заключить,

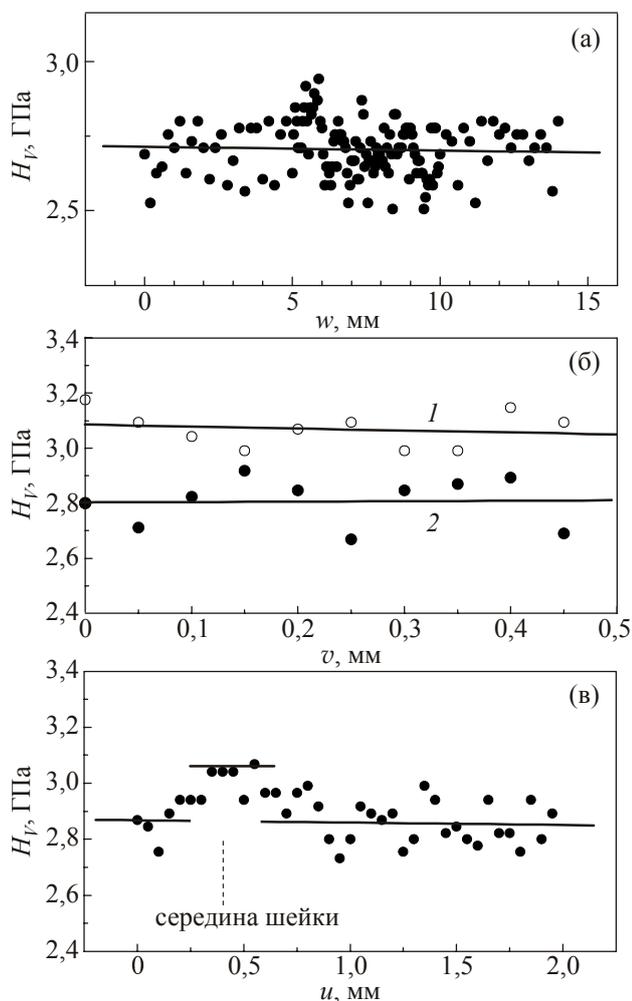


Рис. 9. Зависимость микротвердости деформированного образца НК титана VT1-0 от координаты вдоль оси образца  $w$  (а); вдоль направления шейки  $v$  (б): 1 — область шейки, 2 — вдали от шейки; вдоль оси  $u$ , перпендикулярной направлению шейки (в).

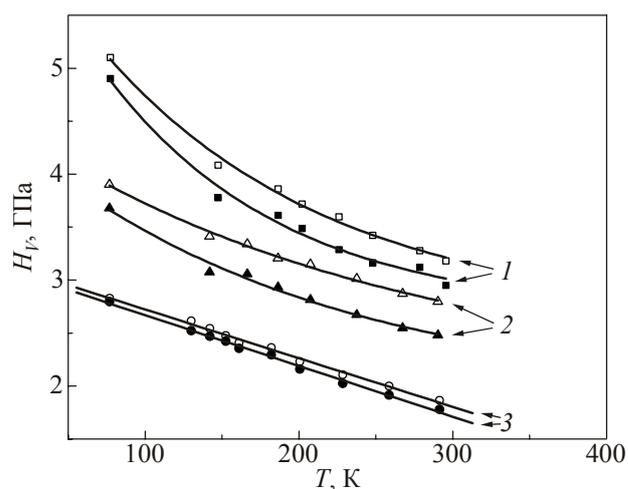


Рис. 10. Температурная зависимость микротвердости образцов титана VT1-0 с размерами зерна  $d = 43 \text{ нм}$  (1),  $70 \text{ нм}$  (2),  $2 \text{ мкм}$  (3). Пустые и полные значки отвечают микротвердости, рассчитанной по меньшей и большей диагоналям отпечатка соответственно.  $P = 2,2 \text{ Н}$ .

что механизм пластической деформации при индентировании в данном КЗ материале связан с преодолением дислокациями локальных барьеров примесного характера, а в НК титане возможно подключение дислокационных процессов на границе кристаллитов двойниковой природы [17].

Анизотропия микротвердости первого рода, регистрируемая в виде отклонения формы остаточного отпечатка индентора Виккерса от квадратной, сохраняется во всем интервале температур от 77 до 300 К. На рис. 10 приведены температурные зависимости микротвердости, рассчитанной как по большей ( $d_{\max}$ ), так и по меньшей ( $d_{\min}$ ) диагоналям отпечатка. Значения  $H_V$  наиболее сильно отличаются для образца с  $d = 70$  нм. Отметим, что эти образцы характеризуются наибольшей дисперсией размеров зерен [5]. Среди основной доли зерен нанометрового размера около 20% составляют зерна субмикронного размера, в пределах которых вероятны иные активные деформационные моды и дислокационные механизмы пластического течения [12,17], что может быть причиной неоднородности локальной деформации под индентором. Обратим внимание на следующую особенность зависимостей микротвердости от температуры. Отпечатки индентора при постоянной нагрузке на индентор, уменьшаясь по размеру с понижением температуры, изменяются по форме таким образом, что разница

$$\Delta H_V = A \left( \frac{1}{d_{\min}^2} - \frac{1}{d_{\max}^2} \right),$$

где  $A = 1,854P$ , и отношение  $H_V(d_2)/H_V(d_1) = (d_{\max}/d_{\min})^2 = K_1$  тоже уменьшаются с понижением температуры. Изменение формы отпечатка означает, что локальная пластическая деформация под индентором при низкой температуре протекает более однородно, становится менее чувствительной к текстуре прокатки. Это можно связать с активизацией второй деформационной моды, двойникования, которое при более высокой температуре не действовало или вносило малый вклад в общую деформацию. Известен макроскопический эффект повышения однородности деформации и, соответственно, повышения пластичности при растяжении КЗ титана ВТ1-0 при низких температурах в результате активизации двойникования; при этом скольжение происходило лишь по одной, призматической, системе [6].

Таким образом, температурная зависимость микротвердости титана ВТ1-0 с размером зерна, изменяющимся от микрометровых до нанометровых значений, отражает сложный дислокационно-кинетический процесс, протекающий под индентором, который включает как внутризеренное скольжение, так и дислокационные процессы на границах зерен.

### 3.5. Соотношение Холла–Петча

Зернограничное упрочнение титана ВТ1-0 с размером зерна 35 нм, 43 нм, 70 нм, 2 мкм и 10 мкм в изученном интервале температур хорошо описывается эмпирическим соотношением Холла–Петча:

$$H_V = H_{V0} + K_H d^{-1/2},$$

где  $K_H$  и  $H_{V0}$  — параметры соотношения. На рис. 11 показаны зависимости микротвердости титана ВТ1-0 от размера зерна при двух температурах 77 и 300 К в координатах Холла–Петча, а на рис. 12 и 13 приведены зависимости от температуры параметров соотношения Холла–Петча  $H_{V0}$  и коэффициента  $K_H$ . Графики построены по значениям микротвердости, рассчитанным по большей диагонали отпечатка. Зависимость  $H_{V0}(T)$  типична для термоактивированного процесса пластической деформации и подобна наблюдаемой для крупнозернистого поликристалла с размером зерна 10 мкм (рис. 12). Параметр  $H_{V0}$  меньше значения микротвердости поликристалла с размером зерна 10 мкм и может рассматриваться как твердость монокристалла. Коэффициент Холла–Петча при понижении температуры от комнатной до 77 К увеличился в 1,6 раза от 0,26 до 0,42 МПа·м<sup>1/2</sup>. Рост коэффициента Холла–Петча  $K_H$  в 1,5 раза в этом же интервале температур наблюдался нами ранее в алюминии [16], а также в 1,2 раза в меди при анализе зависимости предела текучести от размера зерна и температуры [18].

Эти результаты показывают, что коэффициент Холла–Петча не является постоянной величиной, характерной для каждого материала, а его зависимость от температуры определяется не только модулем упруго-

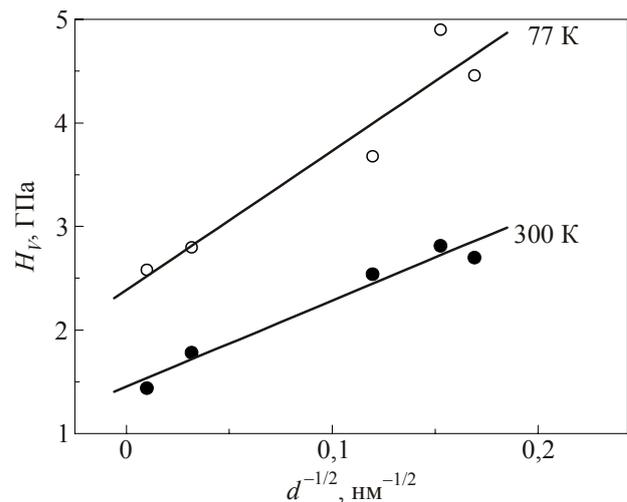


Рис. 11. Зависимость микротвердости от размера зерна в координатах Холла–Петча. Микротвердость рассчитана по большей диагонали. Титан ВТ1-0,  $P = 2,2$  Н.

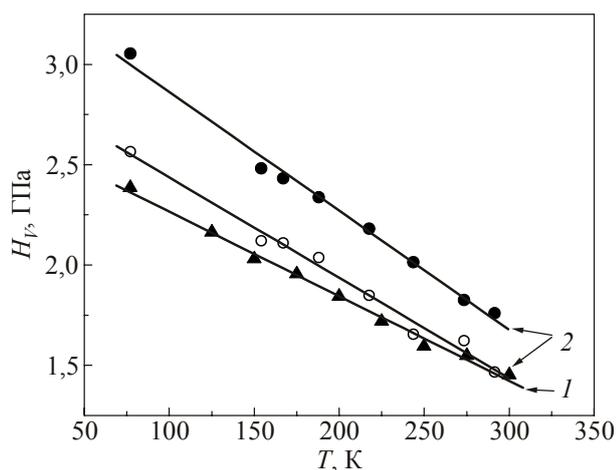


Рис. 12. Температурная зависимость параметра  $H_{V0}$  в соотношении Холла–Петча (1) и микротвердости титана VT1-0 с размером зерна 10 мкм (2), рассчитанной по большей (пустые символы) и меньшей (полные символы) диагонали отпечатка индентора.

сти, как это следует из теоретических моделей, в которых рассматривалась пластическая деформация поликристаллов [19,20]. В частности, в титане VT1-0 модуль упругости при понижении температуры от 300 до 77 К изменяется всего лишь на 10% [21,22], в то время как коэффициент  $K_H$  возрос на 60%.

Такая зависимость коэффициента Холла–Петча от температуры, очевидно, свидетельствует о необходимости учета термической активации при анализе процесса передачи скольжения в поликристалле от зерна к зерну.

Выполнение соотношения Холла–Петча в интервале размеров зерен от микронных до нанометровых значений, качественное подобие зависимостей от температуры коэффициента  $K_H$  и микротвердости может свидетельствовать о действии единого механизма пла-

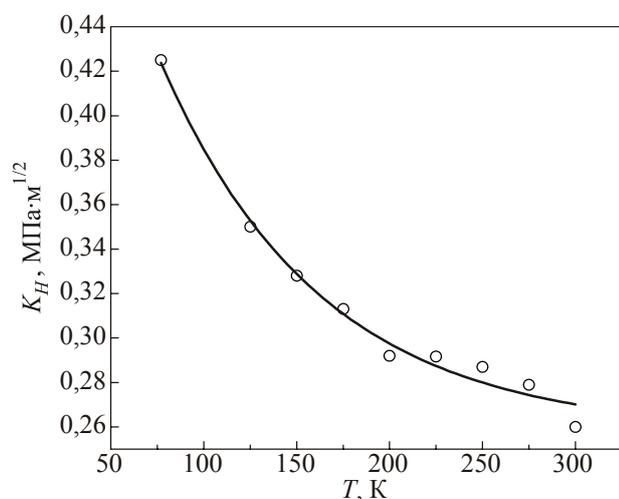


Рис. 13. Температурная зависимость коэффициента Холла–Петча  $K_H$  титана VT1-0.

стической деформации во всех образцах от НК до крупнозернистых.

## Выводы

1. В интервале 77–300 К изучена температурная зависимость микротвердости крупнозернистого и нанокристаллического титана технической чистоты VT1-0. Микротвердость монокристалла йодидного титана измерена на плоскости габитуса, близкой к базисной, при комнатной температуре.

2. Показано, что примеси внедрения сильно влияют на микротвердость монокристаллов и крупнозернистых поликристаллов титана: истинная твердость йодидного титана  $\sim 0,6$  ГПа в 2,5 раза меньше твердости титана VT1-0  $\sim 1,5$  ГПа. В нанокристаллическом состоянии чувствительность величины микротвердости к чистоте незначительна. В то же время наблюдалось влияние чистоты на анизотропию микротвердости НК титана, что связано, по-видимому, с разным характером и степенью текстуры, формирующейся в процессе приготовления НК образцов.

3. При понижении температуры от 300 до 77 К микротвердость титана VT1-0, независимо от размера зерна, возрастала примерно на 60%. Это свидетельствует о термоактивированном характере пластической деформации под индентором. Сопротивление микровдавливанию обусловлено, по-видимому, взаимодействием скользящих дислокаций с границами зерен, двойников и с локальными дефектами примесного и деформационного происхождения.

4. Зернограничное упрочнение хорошо описывается соотношением Холла–Петча. Параметры этого соотношения  $H_{V0}$  и  $K_H$  увеличиваются при понижении температуры гораздо сильнее, чем модуль упругости. Это означает, что передача скольжения через границу зерна не является чисто атермическим процессом.

5. Показано, что микроструктура НК титана VT1-0, полученного криопрокаткой, достаточно однородна. Однородность структуры, высокие механические характеристики, устойчивость микроструктуры к термическим и механическим воздействиям делают его перспективным для широкого практического использования.

Авторы выражают благодарность Н.В. Исаеву за полезное обсуждение работы и конструктивные замечания по тексту.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках проекта ГЦНТП «Нанотехнологии и наноматериалы» на 2010–2014 гг. и гранта НАН Украины для молодых ученых № 4-2012 (А.В.Р.).

1. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
2. D.K. Yang, P. Cizek, P.D. Hodgson, and C.E. Wen, *Acta Mater.* **58**, 4536 (2010).

3. И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *ФНТ* **37**, 1307 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1042 (2011)].
4. A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, and A.K. Mukherjee, *Scripta Mater.* **45**, 747 (2001).
5. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко, *ФНТ* **35**, 1160 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 905 (2009)].
6. V.A. Moskalenko, V.I. Startsev, and V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **20**, 503 (1980).
7. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, В.Н. Ковалева, В.Д. Нацик, *ФНТ* **28**, 1310 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 935 (2002)].
8. Л.С. Фоменко, А.В. Русякова, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко, *ФНТ* **36**, 809 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 645 (2010)].
9. В.К. Григорович, *Твердость и микротвердость металлов*, Наука, Москва (1976).
10. E. Merson, R. Bridson, and A. Braun, *J. Phys: Conference Series* **126**, 1 (2008).
11. F. Mante, G.R. Baran, and B. Lucas, *Biomaterials* **20** (11), 1051 (1999).
12. V.N. Kovaleva, V.A. Moskalenko, and V.D. Natsik, *Philos. Mag.* **A70**, 423 (1994).
13. Ichiro Shimizu and Naoya Tada, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* **57**, 249 (2008).
14. C. Zambaldi, Y. Yang, T.R. Bieler, and D. Raabe, *J. Mater. Res.* **27**, 356 (2012).
15. Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов*, Мир, Москва (1972).
16. Ю.З. Эстрин, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, С.Э. Шумилин, В.В. Пустовалов, *ФНТ* **34**, 975 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 771 (2008)].
17. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *Тезисы Междунар. конф. «HighMatTech»*, 19–23 октября 2009 г., Киев, Украина, Сборник материалов (2009), с. 196.
18. Y. Estrin, N.V. Isaev, S.V. Lubenets, S.V. Malykhin, A.T. Pugachov, V.V. Pustovalov, E.N. Reshetnyak, V.S. Fomenko, L.S. Fomenko, S.E. Shumilin, M. Janecsek, and R.J. Hellmig, *Acta Mater.* **54**, 5581 (2006).
19. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов*, Наукова думка, Киев (1975).
20. Г.А. Малыгин, *ФТТ* **49**, 961 (2007).
21. П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, Е.Н. Ватажук, В.А. Москаленко, *ФНТ* (готовится к печати).
22. Ю.А. Семеренко, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *The fourth Int. Conf. "Deformation & Fracture of Metals and Nanomaterials"*, 25–28 октября 2011 г., Москва, ИМЕТ РАН, Сборник материалов, с. 207.

## Structure homogeneity of nanocrystalline titanium VT1-0. Low-temperature micromechanical properties

A.V. Rusaikova, S.V. Lubenets,  
L.S. Fomenko, and V.A. Moskalenko

Microhardness of the titanium VT1-0 samples with a grain size of 35 nm to 10  $\mu\text{m}$  was measured over the temperature range 77–300 K. It is shown that the nanocrystalline samples produced by rolling at low temperature are sufficiently homogeneous and their structure is stable to thermal and mechanical effects. The interrelation between microhardness and grain size is described well by the Hall–Petch law the parameters of which depend on temperature. The temperature dependences of microhardness and Hall–Petch constant suggest that the microplastic deformation of titanium is of a thermally activated character and a dislocation nature no matter what the grain size is.

PACS: 81.40.Ef Cold working, work hardening; annealing, post-deformation annealing, quenching, tempering recovery, and crystallization; 62.20.Qp Friction, tribology, and hardness; 68.35.Gy Mechanical properties; surface strains.

Keywords: titanium VT1-0, rolling at low temperature, nanocrystalline titanium, homogeneity of structure, microhardness, Hall–Petch law, thermally activated plasticity.