

Кинетика низкотемпературной пластичности нанокристаллического титана

Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко

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

Статья поступила в редакцию 23 марта 2020 г., опубликована онлайн 24 апреля 2020 г.

При квазистатическом растяжении найдены температурные зависимости условного предела текучести, скоростной чувствительности деформирующего напряжения и активационного объема процесса пластической деформации нанокристаллического титана ВТ1-0 в интервале 4,2–395 К. Выполнен термоактивационный анализ экспериментальных данных. Показано, что низкотемпературная пластичность нанокристаллического титана контролируется термически активированным преодолением дислокациями локальных барьеров, образованных примесными атомами внедрения. Определены эмпирические значения теоретических параметров дислокационно-примесного взаимодействия.

Ключевые слова: нанокристаллический титан ВТ1-0, термоактивационный анализ.

Уменьшение размера зерна поликристаллов до наномасштабных значений вызывает существенное повышение прочности и заметное изменение скоростной чувствительности деформирующего напряжения. Идентификация физических механизмов пластической деформации наноструктурных металлов, связанных с этими изменениями, является важной и в настоящее время дискуссионной проблемой, требующей более глубокого изучения. Данные исследования представляют не только фундаментальный научный интерес, они важны для разработки технологии получения новых ультрамелкозернистых и нанокристаллических (НК) материалов с заданными свойствами.

Существует неоднозначная концепция относительно влияния наномасштабных размеров зерна на контролируемые механизмы пластической деформации металлов с различной кристаллографической структурой [1–8]. Наименее изученными в этом отношении являются ультрамелкозернистые и нанокристаллические ГПУ металлы (титан, цирконий и др.) [6–8]. Вместе с тем в работе [9] экспериментальные данные по микротвердости нанокристаллического титана технической чистоты успешно обсуждены с использованием метода термоактивационного анализа, разработанного ранее для интерпретации результатов крупнозернистого (КЗ) поликристаллического титана с примесями кислорода [10].

В настоящей работе проведено системное сравнительное изучение влияния микронного и наномасштабного размеров зерен на температурную и скоростную

чувствительность напряжения течения титана ВТ1-0 в широком интервале температур 4,2–395 К. Выполнен термоактивационный анализ экспериментальных закономерностей для определения физических механизмов низкотемпературной пластичности НК титана.

Изучен поликристаллический титан ВТ1-0 с концентрацией основных примесей в атомных % (массовых %): О — 0,33 (0, 11); Н — 0,14 (0,003); N — 0,07 (0,02); Fe — 0,05 (0,06); С — 0,04 (0,01). Нанокристаллическое состояние со средним размером зерна $d \approx 35$ нм было сформировано, используя метод криомеханической фрагментации зерна [11]. В результате отжига при температурах 525 и 943 К в течение 45 мин в вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ Па были получены образцы со средним размером зерен $d = 45$ нм и $d = 2$ мкм [12].

Механические характеристики в интервале температур 4,2–395 К определяли в экспериментах по одноосному растяжению со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Образцы изготавливались в виде двойных лопаток с размерами рабочей части $0,55 \times 5 \times 25$ мм и вырезались из полосы в направлении прокатки. Используя диаграммы растяжения, был определен условный предел текучести $\sigma_{0,2}$. Скоростная чувствительность деформирующего напряжения $(\Delta \ln \dot{\epsilon} / \Delta \sigma)_T$ измерялась при изменении скорости деформации в пять раз — как в сторону ее повышения, так и уменьшения. При температурах ниже комнатной дислокационная пластичность титана осуществляется движением дислокаций в призматической системе скольжения $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ под

действием соответствующей сдвиговой компоненты τ тензора напряжений. При анализе результатов экспериментов в качестве критического напряжения сдвига принималась максимальная величина напряжения сдвига по отношению к оси растяжения $\tau = 0,5\sigma$. Предел текучести определялся как $\tau_0 = 0,5\sigma_{0,2}$. Значение скоростной чувствительности деформирующего напряжения S оценивали по формуле

$$S = (\Delta\tau/\Delta \ln \dot{\epsilon})_T = (0,5\Delta\sigma/\Delta \ln \dot{\epsilon})_T. \quad (1)$$

Согласно ранее полученным результатам [13,14], уменьшение размера зерна от 2 мкм до 35 нм приводит к трехкратному увеличению условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ при комнатной и повышенных температурах. В частности, при $T = 293$ К $\sigma_{0,2}$ увеличивается от 310 МПа до 860 МПа, а при $T = 395$ К от 250 МПа до 710 МПа. При низких температурах эффект зернограничного упрочнения гораздо ниже. При $T = 4,2\text{--}20$ К величина $\sigma_{0,2}$ при уменьшении размера зерна до наномасштабных значений увеличивается от 670 МПа до 1470 МПа, т.е. лишь в 2,2 раза. На рис. 1(а) приведены температурные зависимости предела текучести $\tau_0(T)$ исследованного титана ВТ1-0 в интервале температур

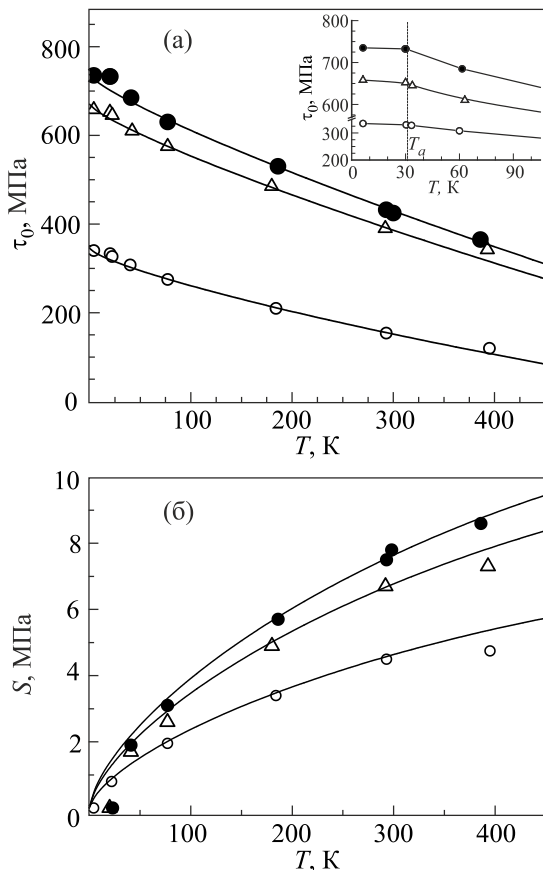


Рис. 1. Температурные зависимости предела текучести $\tau_0 = 0,5\sigma_{0,2}$ (а) и скоростной чувствительности $S = (\Delta\tau^*/\Delta \ln \dot{\gamma})_T$ (б) титана с различным размером зерна d : 2 мкм (○), 45 нм (Δ), 35 нм (●). Сплошные линии — теоретические зависимости, полученные с помощью формул (5а) и (5б).

4,2–395 К для образцов с различным размером зерна. Выше $T_a = 22$ К величина τ_0 при повышении температуры монотонно уменьшается, что указывает на термически активируемую природу пластической деформации как крупнозернистого, так и нанокристаллического титана в данной области температур. С другой стороны, наличие атермичности на зависимости $\tau_0(T)$ объясняется переходом к квазидинамическому режиму пластической деформации. Физическая природа данной аномалии обусловлена влиянием инерционных свойств дислокаций на процесс их движения через локальные барьеры [15,16].

Особое внимание уделяется анализу данных по влиянию наномасштабного размера зерна на физически обоснованную чувствительность деформирующего напряжения к изменению скорости деформации S . Температурные зависимости $S(T)$ для крупнозернистого ($d = 2$ мкм) и нанокристаллического ($d = 35$ и 45 нм) титана в интервале 4,2–395 К показаны на рис. 1(б). Зависимости $S(T)$ являются характерными для термически активированной пластической деформации большинства металлов. В частности, для крупнозернистого титана ($d \approx 20$ мкм) зависимости $S(T)$ были детально проанализированы ранее [10,15]. При температурах $T < 22$ К скоростная чувствительность S резко уменьшается и достигает практически нулевого значения при температуре T_a , которая соответствует атермичности предела текучести (рис. 1(а)). Видно, что значения S зависят от размера зерна и заметно увеличиваются при его уменьшении до наномасштабных значений.

Соотношение между скоростью пластического течения $\dot{\gamma}$, эффективным напряжением сдвига τ^* и температурой T описывается уравнением Аррениуса:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp[-H(\tau^*)/kT], \quad \tau^* = \tau - \tau_i. \quad (2)$$

Здесь $H(\tau^*)$ — эффективная энергия (энтальпия) активации; τ^* — эффективное напряжение, которое равно разности между деформирующим τ и атермическим внутренним напряжением τ_i , обусловленным действующими препятствиями; k — константа Больцмана и $\dot{\gamma}_0$ — предэкспоненциальный фактор. Основные особенности пластической деформации связаны с конкретным видом зависимости энергии (энтальпии) активации $H(\tau^*)$ от эффективного напряжения.

Детальный термоактивационный анализ [10,17] показал, что кинетика низкотемпературной пластичности КЗ титана, содержащего $> 0,2$ ат.% кислорода, контролируется термически активированным преодолением дислокациями локальных барьеров, создаваемых примесными атомами внедрения (кислорода, азота). В этом случае конкретный вид функции $H(\tau^*)$ зависит от параметров барьера и статистики распределения барьеров вдоль дислокации. Аналитической аппроксимацией $H(\tau^*)$ является выражение [10,18]

$$H(\tau^*) = H_0[1 - \tau^*/\tau_c]^p. \quad (3)$$

Здесь H_0 — энергетический параметр, характеризующий взаимодействие дислокации с локальным барьером; τ_c — критическое напряжение безактивационного преодоления локального барьера; p и q — феноменологические параметры, значения которых изменяются в пределах $0 \leq p \leq 1$ и $1 \leq q \leq 2$. Значение параметра p определяется как свойствами барьера, так и статистикой распределения барьеров вдоль линии дислокации. Точное значение параметра q зависит от формы барьера.

Соответствие экспериментальных результатов указанному теоретическому описанию пластической деформации устанавливается путем их сравнения со следующими выражениями, вытекающими из соотношений (2) и (3):

$$\tau_0 = \tau_{i0} + \tau_c \left[1 - (T/T_0)^{1/q} \right]^{1/p}, \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} (\Delta\tau^*/\Delta \ln \dot{\gamma})_T = & \left[\tau_c/pqA(T/T_0)^{1/q} \right] \times \\ & \times \left[1 - (T/T_0)^{1/q} \right]^{(1-p)/p}, \end{aligned} \quad (4b)$$

Здесь $A = \ln(\dot{\gamma}_0/\dot{\gamma})$, $T_0 = H_0/kA$.

Из общих положений теории дислокаций [19,20] следует, что параметры p , q , τ_c , τ_i , A и H_0 , характеризующие взаимодействие дислокаций с примесями и внутренними напряжениями, пропорциональны модулю сдвига — величине, которая может существенно зависеть от температуры $G(T)$. При достаточно широком интервале температур пренебрежение зависимостью $G(T)$ приводит к значительным ошибкам при вычислении указанных теоретических параметров [10]. В нашем случае исследования проведены в достаточно широком интервале температур $20 \text{ K} < T < 395 \text{ K}$ и корректное рассмотрение полученных данных требует учета зависимости $G(T)$.

Исследования экспериментальных данных для изучаемых образцов нанокристаллического и крупнозернистого титана проводятся, следуя термоактивационному анализу [10]:

$$\tilde{\tau}_0(T) = \tilde{\tau}_{i0}(T)\tau_{c0} \left[1 - (\tilde{T}/T_{00})^{1/q} \right]^{1/p}, \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} & [\Delta\tilde{\tau}/\Delta(\ln \dot{\gamma})]_T = \\ & = (\tau_{c0}/pqA)(\tilde{T}/T_{00})^{1/q} \left[1 - (\tilde{T}/T_{00})^{1/q} \right]^{1/(p-1)}. \end{aligned} \quad (5b)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\tilde{\tau}_0(T) = g^{-1}(T)\tau_0(T),$$

$$[\Delta\tilde{\tau}/\Delta(\ln \dot{\gamma})]_T = g^{-1}(T) (\Delta\tau^*/\Delta \ln \dot{\gamma})_T,$$

$$\tilde{T} = g^{-1}(T)T, \quad T_{00} = H_{00}/kA,$$

где $g(T) = G(T)/G_0 = (1 - \lambda T)$, $\tau_i(T) = \tau_{i0}(T)g(T)$, $H_0 = H_{00}g(T)$, $\tau_c(T) = \tau_{c0}g(T)$, H_{00} — энергетиче-

ский параметр дислокационно-примесного взаимодействия, T_{00} — температура соответствующая атермическому участку на зависимости $\tau^*(T)$ с учетом поправки, обусловленной температурной зависимостью упругих постоянных. Учет температурной зависимости внутренних напряжений $\tilde{\tau}_i(T)$, не связанной с зависимостью $G(T)$, является дискуссионным моментом при обсуждении результатов. В связи с этим термоактивационный анализ результатов целесообразно начинать с анализа температурной зависимости скоростной чувствительности $[\Delta\tilde{\tau}/\Delta \ln \dot{\gamma}]_T$, для которой теоретическое выражение (5б) не содержит параметра τ_i . Чтобы, используя эту зависимость, найти эмпирические значения показателей степени p , q , параметра T_{00} , отношения (τ_{c0}/A) и τ_{c0} необходимо отдельно найти параметр A .

Параметр A вычисляется с использованием формулы [10]

$$A = -T[\Delta\tau/\Delta \ln \dot{\gamma}]_T^{-1} [(1 - \lambda T)d\tau_0/dT + \lambda\tau_0], \quad (6)$$

а также значений $S = (\Delta\tau^*/\Delta \ln \dot{\gamma})_T$ (рис. 1(б)) и производных $d\tau_0/dT$, полученных численным дифференцированием сглаженных зависимостей $\tau_0(T)$ (рис. 1(а)).

Принималось, $G_0 = G(0) = C_{66} = 44,6 \text{ ГПа}$ и $\lambda = 8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [21].

Для НК титана найденные значения $A \approx 12$, а для КЗ $A \approx 14$, что согласуется с результатами предыдущих исследований для титана ВТ1-0 [10,15]. Для всех размеров зерен наблюдается несущественная зависимость значения A от температуры в достаточно широком интервале выше пороговой T_a . Это дает основание считать возможную зависимость внутренних напряжений $\tilde{\tau}_i(T)$ в температурном интервале 22–395 К достаточно слабой. Эмпирическая оценка величины параметра A и анализ его температурной зависимости подтверждают применимость соотношения (2), в котором $\dot{\gamma}_0$ — константа, и соотношения (3) для описания процесса термически активированной пластической деформации НК титана.

Сопоставление экспериментальных температурных зависимостей предела текучести $\tau_0(T)$ (рис. 1(а)) и чувствительности предела текучести к скорости деформации $(\Delta\tau^*/\Delta \ln \dot{\gamma})_T$, показанных на рис. 1(б), с теоретическими зависимостями (5а) и (5б) и процедура совместной аппроксимации этих функций позволили найти значения параметров p , q , τ_{i0} , τ_{c0} , H_{00} и T_{00} . Установлено, что максимальное соответствие экспериментальных данных указанным формулам для КЗ и НК титана достигается при $p = 1$ и $q = 3/2$. Важно отметить, что найденные значения показателей степени p и q равны полученным для крупнозернистого титана с такими же примесями кислорода [10,15]. Значение $p = 1$ отвечает статистике распределения барьеров вдоль линии дислокации, для которой средняя длина дислокационного сегмента не зависит от эффективного напряжения. При этих значениях p и q кривая температурной зависимости $(\Delta\tau^*/\Delta \ln \dot{\gamma})_T$ должна быть линейной в

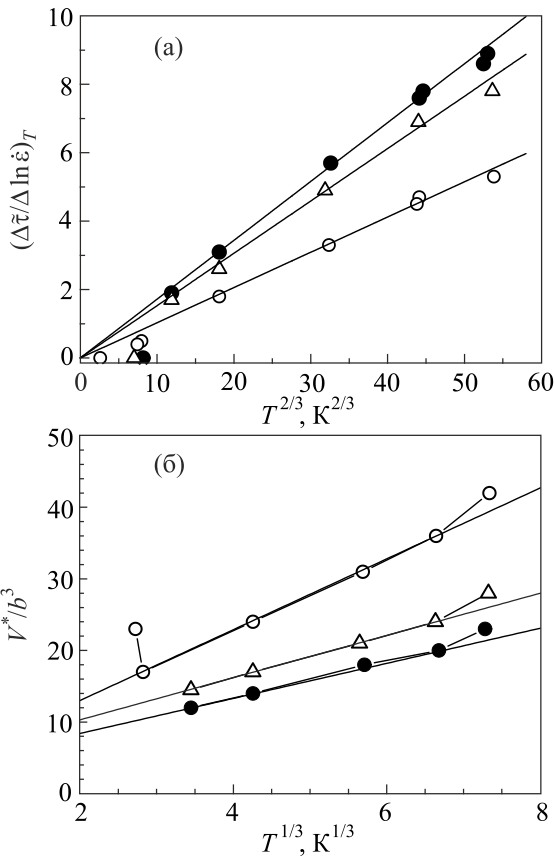


Рис. 2. Температурные зависимости скоростной чувствительности предела текучести (см. рис. 1(б)) в координатах $(\Delta\bar{\tau}/\Delta\ln\dot{\epsilon})_T - \bar{T}^{2/3}$ (а) и активационного объема V^*/b^3 , b — длина вектора Бюргерса, в координатах $V^*(T) - T^{1/3}$ (б) согласно формуле (8). Обозначения те же, что и на рис. 1.

координатах $[(\Delta\bar{\tau}/\Delta\ln\dot{\epsilon})_T - \bar{T}^{2/3}]$, что подтверждается рис. 2(а). По углам наклона прямых на рис. 2(а) вычисляется параметр τ_{c0}/A и определяются эмпирические значения τ_{c0} . В таблице 1 приведены значения теоретических параметров термически активированной пластической деформации титана с различным размером зерна.

Важным физическим параметром процесса пластической деформации является активационный объем V^*

$$V^* = -[dH(\tau^*)/d\tau^*] = kT(\partial \ln \dot{\gamma} / \partial \tau^*)_T. \quad (7)$$

Характерные значения V^* и его зависимости от температуры и эффективного напряжения являются весьма информативными для определения деформационных механизмов.

Таблица 1. Эмпирические значения теоретических параметров

Размер зерна	τ_{c0} , МПа	τ_{i0} , МПа	A	H_{00} , эВ	T_{00} , К	p	q
35 нм	415	347	12	1,39	1350	1	3/2
45 нм	340	330	12	1,24	1200	1	3/2
2 мкм	270	75	14	1,2	1000	1	3/2

Используя экспериментальные данные по скоростной чувствительности S (рис. 1(б)), по формуле (7) был вычислен истинный активационный объем V^* для КЗ и НК титана. При сохранении концентрации контролирующей примеси обнаружено уменьшение активационного объема в НК состоянии. При уменьшении размера зерна от 2 мкм до 35 нм значение V^* в области температур 20–395 К уменьшается в 1,7.

Конкретная зависимость $V^*(\tau^*)$ определяется видом зависимости энергии (энтальпии) активации $H(\tau^*)$ от эффективного напряжения τ^* (3). С другой стороны, для температурной зависимости $V^*(T)$ из соотношений (2), (3) и (5б) следует

$$V^*(T) = -(dH/d\tau^*)_T = (pqH_{00}T/\tau_{c0}T_{00})(\bar{T}/T_{00})^{-1/q}. \quad (8)$$

Согласно [8], с учетом значений теоретических параметров (табл. 1) экспериментальные данные должны отвечать линейной аппроксимации в координатах $V^*(T) - T^{1/3}$. Действительно, наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными и теоретической зависимостью в области ниже 300 К (рис. 2(б)). Это значение температуры согласуется со значением граничной температуры T_c [10], разделяющей низкотемпературную ($p = 1, q = 3/2$) и высокотемпературную ($p = 2/3, q = 3/2$) области применимости формулы (3).

Термоактивационный анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что при уменьшении размера зерна до значений в несколько десятков нанометров пластическая деформация НК титана технической чистоты, как и в случае КЗ титана [10], контролируется термоактивированным преодолением дислокациями локальных барьеров, создаваемых примесными атомами внедрения (кислород, азот).

1. V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Acta Mater.* **49**, 2713 (2001).
2. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Progr. Mat. Sci.* **51**, 427 (2006).
3. D. Jia, K.T. Ramesh, and E. Ma, *Acta Mater.* **51**, 495 (2003).
4. Q. Zhou, J. Zhao, J.Y. Xie, F. Wang, T.J. Lu, and K.W. Xu, *Mat. Sci. Eng. A* **608**, 184 (2014).
5. G.M. Cheng, W.W. Jian, W.Z. Xu, P.C. Millett, and Y.T. Zhu, *Mater. Res. Lett.* **1**, 26 (2013).
6. J. Liu, A.S. Khan, L. Takas, and Ch.S. Meredith, *Int. J. Plast.* **64**, 151 (2015).
7. Z. Li, B. Wang, S. Zhao, R.Z. Valiev, and M.A. Meyers, *Acta Mater.* **51**, 125 (2017).
8. Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко, *ФНТ* **43**, 1400 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 1122 (2017)].
9. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *ФНТ* **41**, 835 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 649 (2015)].
10. V.N. Kovaleva, V.A. Moskalenko, and V.D. Natsik, *Philos. Mag.* **70**, 423 (1994).

11. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко, *ФНТ* **35**, 1160 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 905 (2009)].
12. V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, Yu.M. Plotnikova, I.S. Braude, and R.V. Smolianets, *Mater. Sci. Eng. A* **700**, 707 (2017).
13. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, Р.В. Смолянец, *ФНТ* **40**, 1071 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 837 (2014)].
14. Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко, *ФНТ* **45**, 947 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, 837 (2019)].
15. В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, В.Н. Ковалева, В.В. Пустовалов, С.Э. Шумилин, *ФНТ* **22**, 1459 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 1108 (1996)].
16. V.A. Moskalenko, V.D. Natsik, and V.N. Kovaleva, *Mater. Sci. Eng. A* **309–310**, 173 (2001).
17. V.A. Moskalenko and V.N. Puptsova, *Mat. Sci. Eng.* **16**, 269 (1974).
18. U.F. Kocks, A.S. Argon, and M.F. Ashby, *Prog. Mater. Sci.* **19**, 1 (1975).
19. Z. Basinski, *Philos. Mag.* **4**, 393 (1959).
20. J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, London (1964).
21. E.S. Fisher and C.J. Renken, *Phys. Rev.* **135**, A482 (1964).

Кінетика низькотемпературної пластичності
нанокристалічного титана

Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко

При квазістатичному розтязі знайдено температурні залежності умовної межі плинності, швидкісної чутливості деформуючого напруження та активаційного об'єму процесу пластичної деформації нанокристалічного титана VT1-0 в

інтервалі температур 4,2–395 К. Виконано термоактиваційний аналіз експериментальних даних. Показано, що низькотемпературна пластичність нанокристалічного титана контролюється термічно активованим подоланням дислокаціями локальних бар'єрів, які створені домішковими атомами проникнення (кисню, азоту). Знайдено емпіричні значення теоретичних параметрів дислокаційно-домішкової взаємодії.

Ключові слова: нанокристалічний титан VT1-0, термоактиваційний аналіз.

Kinetics of low-temperature ductility in nanocrystalline titanium

R.V. Smolianets and V.A. Moskalenko

The temperature dependencies of the yield strength, strain-rate sensitivity of deformation stress and activation volume of plastic deformation process have been founded in the nanocrystalline titanium VT1-0 at quasi-static deformation tension in the temperature interval 4.2–395 K. The thermoactivation analysis of experimental results was performed. It is shown that the low-temperature plasticity of the nanocrystalline titanium is controlled by thermally activated dislocation overcoming of the local barriers produced by impurity interstitial atoms (oxygen, nitrogen). The empirical values of the dislocation-impurity interaction theoretical parameters were found.

Keywords: nanocrystalline titanium VT1-0, thermoactivation analysis.