

PACS numbers: 62.25.-g, 62.40.+i, 62.80.+f, 81.20.Wk, 81.40.Ef

Акустические свойства наноструктурного и ультрамелкокристаллического титана ВТ1-0 в области температур 5–325 К

Ю. А. Семеренко, В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов

*Физико-технический институт низких температур
им. Б. И. Веркина НАН Украины,
просп. Ленина, 47,
61103 Харьков, Украина*

В области температур 5–325 К изучены температурные зависимости декремента колебаний и динамического модуля Юнга нанокристаллического (размер нанокристаллитов 30–50 нм) и ультрамелкокристаллического (размер зерна ~1 мкм) Тi технической чистоты ВТ1-0. Акустические измерения выполнены методом резонансной механической спектроскопии на частоте изгибных колебаний образца 1,4–3,7 кГц. Размер зерна определялся методом темнопольной трансмиссионной электронной микроскопии. Изучено влияние сильной пластической деформации 120–230% при температурах 100 К и 290 К, а также последующих отжигов при 525 К, 740 К и 940 К на параметры низкотемпературного внутреннего трения и соответствующего динамического модуля Юнга.

В інтервалі температур 5–325 К вивчено температурні залежності декременту коливань та динамічного модуля Юнга нанокристалічного (розмір нанокристалітів 30–50 нм) та ультрадрібнокристалічного (розмір зерен ~1 мкм) Тi технічної чистоти ВТ1-0. Акустичні вимірювання здійснювалися методом резонансної механічної спектроскопії на частоті згинальних коливань зразка 1,4–3,7 кГц. Розмір зерен визначався методом темнопольної трансмісійної електронної мікроскопії. Вивчено вплив сильної пластичної деформації 120–230% при температурах 100 К та 290 К, а також наступних відпалів при 525 К, 740 К та 940 К на параметри низькотемпературного внутрішнього тертя та відповідного динамічного модуля Юнга.

In the temperature range 5–325 K the temperature dependences of decrement and dynamic Young's modulus in a nanocrystalline (grain size 30–50 nm) and fine crystalline (grain size ~1 μm) Ti are investigated. Acoustic measurements were carried out by flexural vibration technique at frequencies 1.4–3.7 kHz. The grain size is determined using electron microscopic technique. The effect of plastic deformation 120–230% at 100 K and 290 K,

as well as an annealing at 525 K, 740 K and 940 K, on parameters of low-temperature internal friction and the related dynamic Young's modulus is studied.

Ключевые слова: нанокристаллический Ti, прочность, пластичность, акустическое поглощение, динамический модуль упругости.

(Получено 11 июля 2012 г.; окончат. вариант — 2 апреля 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сохраняется неослабевающий интерес к методам повышения эксплуатационных характеристик изделий из титана, что объясняется сочетанием в них достаточно высокой биосовместимости, прочности и пластичности. Одним из традиционных путей повышения прочности является снижение размера зерна (см. рис. 1). Перспективным направлением получения наноструктурного состояния в титане является метод криомеханической обработки [1].

Данная работа посвящена изучению влияния отжига на эволюцию структурных и акустических свойств нанокристаллического и ультрамелкокристаллического Ti технической чистоты VT1-0, полученного прокаткой.

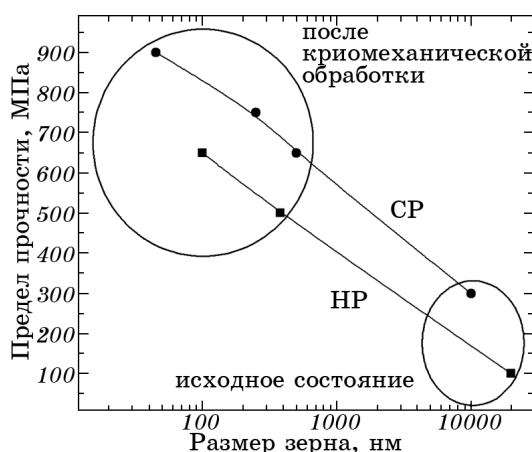


Рис. 1. Зависимость предела прочности титана от размера зерна при комнатной температуре: CP — коммерческий Ti технической чистоты VT1-0, HP — высокочистый йодидный Ti. Предел прочности наноструктурного технического титана достигает 900 МПа, а высокочистого титана 700 МПа, что в 3–5 раз выше, чем у титана с обычным размером зерна и сопоставимо с прочностью легированных сплавов, таких как Ti–6Al–4V (схематическое обобщение результатов работ [1–4]).

2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В области температур 5–325 К изучены температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ и динамического модуля Юнга $E(T)$ нано- и ультрамелкокристаллического Ti технической чистоты ВТ1-0. Акустические измерения были выполнены методом резонансной механической спектроскопии с электростатическим возбуждением свободного образца на частоте изгибных колебаний 1,4–3,7 кГц в амплитудно-независимой области звуковой деформации $\varepsilon_0 \sim 10^{-7}$. Используемый в работе метод неразрушающей механической спектроскопии сочетает высокую структурную чувствительность, избирательность и точность. Исследованные образцы в форме тонких пластин 22×4×(0,1–0,3) мм были вырезаны из более массивных холоднокатаных заготовок. В процессе акустических измерений температура измерялась с точностью 50 мК при помощи Cu-константановой термопары, AsGa термометра и резистивного нагревателя. Скорость изменения температуры составляла $\cong 1$ К/мин.

Субструктурное состояние образцов формировалось сильной пластической деформацией прокаткой при температурах 100 К и 290 К до значений истинных деформаций $e = 1,2$ – $1,9$ и последующих отжигов при 525 К, 720 К и 940 К. Подробное описание и обоснование метода криопробки титана приведено в [1]. Электронно-микроскопические исследования показали, что внутризеренная субструктура Ti после деформации при 290 К характеризуется скоплениями дислокаций высокой плотности, что приводит к появлению многочисленных изгибных экстинкционных контуров (рис. 2, а), указывая на высокий уровень внутренних напряжений. Размер таких областей от долей микрона до нескольких микрон. В то время как в субструктуре криодеформированного материала преобладают области когерентного рассеяния (ОКР) размером 30–50 нм (рис. 2, б). После криодеформации $e = 1,2$ ОКР наблюдаются преимущественно в виде кластеров; с увеличением степени деформации кластеры распадаются и ОКР распределяются достаточно однородно. Генезис ОКР обусловлен процессами многократного передвойникования титана в условиях низкотемпературной деформации [5]. Структура нанокристаллического титана ВТ1-0, полученного деформированием при низких температурах, подробно изучена ранее методами светлопольной и темнопольной трансмиссионной электронной микроскопии и рентгеновской дифракции [1, 6]. На рис. 3 показана эволюция гистограмм распределения размеров ОКР в образце ВТ1-0 после криодеформации $e = 1,9$ и последующих отжигов 525 К и 720 К. Видно, что криомеханическая обработка титана приводит к сильной фрагментации зёрен, при которой размер ОКР кристаллитов составляет $\cong 36$ нм. Последующий отжиг при

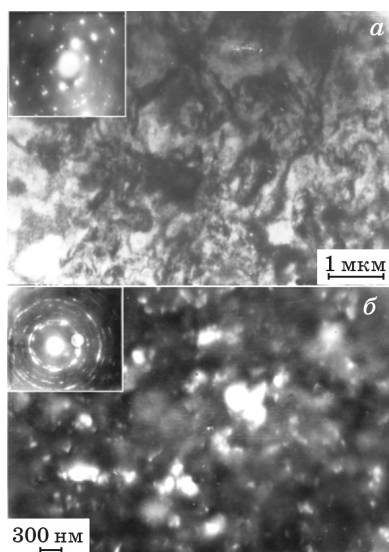


Рис. 2. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение Ti технической чистоты ВТ1-0 после деформации $\epsilon = 1,8$ при 290 К (а) и при 100 К (б).

525 К незначительно увеличивает средний размер кристаллитов до 43 нм. Вместе с тем отжиг при этой температуре практически полностью снимает внутренние напряжения, возникшие в материале после криопроточки. Отжиг при 720 К приводит к двукратному увеличению среднего размера зерен (до 70 нм), отжиг при температуре 940 К приводит к рекристаллизации и исчезновению наноструктурного состояния образцов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Создание деформационных микроструктур как в нанокристаллическом, так и в ультрамелкокристаллическом Ti приводит к появлению на температурных зависимостях логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ при температуре $\cong 230$ К пика акустической релаксации P_1 (см. рис. 4, 5). На температурной зависимости динамического модуля Юнга $E(T)$ ему отвечает размытая ступенька, центр которой совпадает с температурой пика поглощения. Повышение степени деформации приводит к уширению и увеличению амплитуды пика поглощения P_1 . В нанокристаллических образцах амплитуда пика P_1 существенно выше, чем в ультрамелкокристаллических. Серия отжигов при 525, 720 и 940 К последовательно снижает (вплоть до исчезновения) высоту пика P_1 и температуру его локализации. Следует отметить, что пик P_1 существенно шире деба-

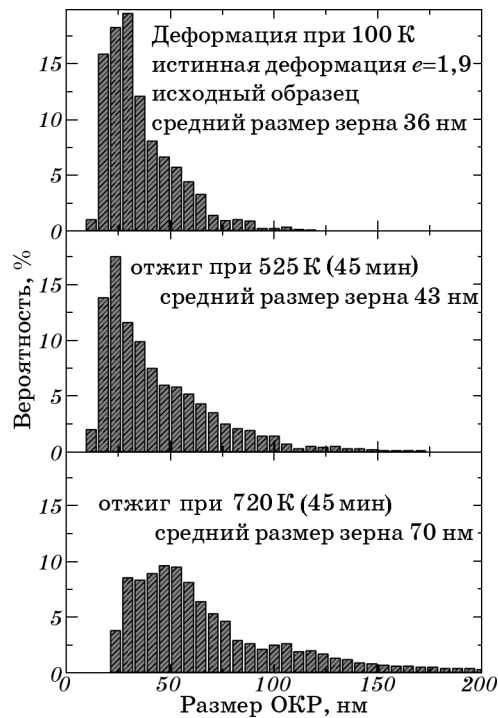


Рис. 3. Гистограммы распределения размеров ОКР в образце ВТ1-0 после криодеформации $\epsilon = 1,9$ и последующих отжигов.

евского пика и является частотно зависимым — при повышении частоты механических колебаний образца он сдвигается в область более высоких температур, что говорит о его термоактивируемом характере.

Температурная зависимость декремента колебаний $\delta(T)$ в области пика P_1 удовлетворительно описывается в рамках теории статистически «размытого» термически активируемого релаксационного резонанса с функцией распределения энергии активации квазигауссовского типа и малой дисперсией D [7]:

$$\delta(T) = C_r \Delta_0 F_1(\theta, \Omega, d),$$

$$F_1(\theta, \Omega, d) = \frac{2\Omega\theta^2}{\sqrt{\pi}d \ln \Omega} \int_1^{\infty} dx \frac{\ln x}{x^2 + \Omega^2} \exp\left[-\left(\frac{\theta \ln x - \ln \Omega}{d}\right)^2\right], \quad (1)$$

где $\Omega = \frac{1}{\omega\tau_0}$, $\theta = \frac{kT \ln \Omega}{U_0}$, $d = \frac{\sqrt{2}D}{U_0} \ln \Omega$, ω — циклическая частота колебаний, k — постоянная Больцмана, τ_0 — период попыток, U_0 —

энергия активации, Δ_0 — характерный вклад элементарного релаксатора, ответственного за возникновение релаксационного резонанса, C_r — относительная объемная концентрация таких релаксаторов, взаимодействующих с рассматриваемой колебательной модой образца.

Хорошо известно, что суммарная деформация реального кристалла под действием механического нагружения складывается из упругой и неупругой компонент. Основное различие между ними состоит в том, что упругая деформация происходит мгновенно, а неупругая имеет некоторую временную зависимость, определяемую процессами релаксации. В связи с наличием релаксирующей компоненты принято различать два предельных значения упругих модулей: квазистатический нерелаксированный модуль E_U , определяющий реакцию кристалла на нагрузку в отсутствие неупругого вклада и релаксированный модуль E_R , измеренный по прошествии времени значительно превышающего характерные времена релаксации для всех релаксационных процессов, существенных в изучаемом интервале температур. Если кристалл находится под воздействием периодической нагрузки с циклической частотой ω , то его механические свойства будут определяться динамическим модулем упругости $E(\omega, T)$, величина которого зависит как от частоты колебаний, так и от температуры. При этом $E_R < E(\omega, T) < E_U$, и существует некоторый дефект модуля $E_U - E(\omega, T)$.

В нашем случае вклад изучаемого релаксационного процесса в дефект модуля хорошо описывается в рамках теории [7]:

$$\frac{E_U - E(\omega, T)}{E_U} = \frac{C_r \Delta_0}{\pi} F_2(\theta, \Omega, d),$$

$$F_2(\theta, \Omega, d) = \frac{2\Omega^2 \theta^2}{\sqrt{\pi} d \ln \Omega} \int_1^\infty \frac{dx}{x} \frac{\ln x}{x^2 + \Omega^2} \exp \left[- \left(\frac{\theta \ln x - \ln \Omega}{d} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Оценки активационных параметров пика P_1 (энергия активации $U_0 \cong 0,38$ эВ и период попыток $\tau_0 \cong 2 \cdot 10^{-13}$ с), согласуются с [8]. Совокупность свойств пика P_1 позволяет говорить о его дислокационно-деформационной природе и высокой структурной чувствительности системы релаксаторов, ответственных за возникновение этого пика. Различия в характере формируемых микроструктур материала, обусловленные различными механизмами деформации при 100 К и 290 К, позволяют говорить об отсутствии связи этого релаксационного резонанса с внутризеренной микроструктурой. Экспериментально полученные значения активационных параметров являются типичными для так называемых пиков Коивы–Хасигутти [4], связанных с процессом термоактивированного отрыва дислокационного сегмента от локального структурного дефекта, в качестве которо-

го могут выступать примесные и межузельные атомы, вакансии. В этом случае U_0 имеет смысл энергии активации открепления, а τ_0 — периода колебаний сегмента дислокации, непосредственно взаимодействующего с дефектом.

При повышении температуры наблюдается достаточно сильный рост фонового поглощения $\delta_{\text{фон}}$. Принимая во внимание высокую температурную чувствительность фонового поглощения, можно считать его частично обусловленным неконсервативным вязким движением дислокаций [10, 11] с энергией активации процесса $U_{\text{фон}}$, величина которой не совпадает с величиной энергии активации процесса, контролирующего механизм внутреннего трения

$$\delta_{\text{фон}} = A_1 + A_2 \exp\left(-\frac{U_{\text{фон}}}{kT}\right). \quad (3)$$

Коэффициенты A_1, A_2 являются подгоночными параметрами, величина которых изменяется при изменениях дефектной структуры образца.

Криодеформированные образцы обладают рядом особенностей (см. рис. 4).

Во-первых, в области 43–78 К наблюдается релаксационный пик

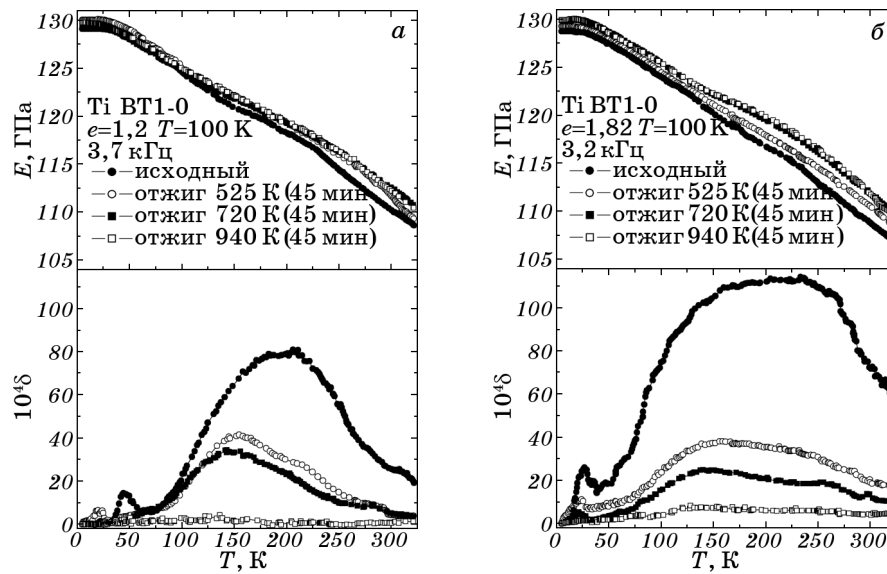


Рис. 4. Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ и динамического модуля Юнга $E(T)$ нанокристаллического технического сплава ВТ1-0 при различной степени криодеформации: $e = 1,2$ (а) и $e = 1,82$ (б). Температурные зависимости $\delta(T)$ показаны с учетом фонового поглощения (3).

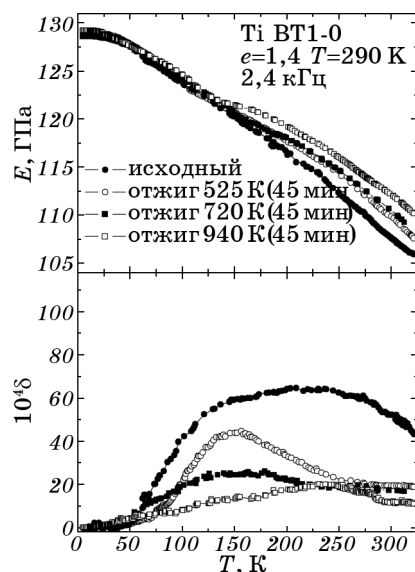


Рис. 5. Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ и динамического модуля Юнга $E(T)$ ультрамелкокристаллического технического сплава VT1-0. Температурные зависимости $\delta(T)$ показаны с учетом фонового поглощения (3).

акустического поглощения P_2 . Увеличение степени криодеформации приводит к сужению пика P_2 и снижению температуры его локализации. Отжиг при 525 К снижает высоту и температуру локализации пика P_2 . После отжига при 720 К пик P_2 практически не наблюдается. Пик поглощения P_2 также является частотно зависимым — при повышении частоты механических колебаний образца он сдвигается в область более высоких температур, что говорит о его термоактивируемом характере. Оценка активационных параметров пика P_2 дала следующие их значения: $U_0 \cong 0,03$ эВ и $\tau_0 \cong 2 \cdot 10^{-11}$ с. Такие значения активационных параметров характерны для процесса преодоления дислокациями рельефа Пайерлса по механизму термоактивированного зарождения парных перегибов (кинков), т.е. этот пик аналогичен пикам Бордони в ГЦК-кристаллах [12]. Следует отметить, что пик аналогичный P_2 был зарегистрирован в наноструктурном Zr [13], полученном интенсивной пластической деформацией.

Во-вторых, в криодеформированных образцах в наноструктурном состоянии динамический модуль упругости E на $\Delta E \cong 0,8-1,2\%$ меньше чем в этих же образцах после рекристаллизационного отжига, при этом величина ΔE тем больше, чем больше степень криодеформации. Отжиг при 525 К снижает ΔE , а после отжига при 720 К низкотемпературные части температурных зависимостей $E(T)$

криодеформированных и рекристаллизованных образцов практически совпадают. Такое поведение модуля вероятно связано с формированием и эволюцией наноструктурного состояния [14–15].

4. ВЫВОДЫ

1. Изучены температурные зависимости логарифмического декремента колебаний $\delta(T)$ и динамического модуля Юнга $E(T)$ наноструктурного и ультрамелкокристаллического Ti технической чистоты VT1-0.

2. Установлено, что интенсивная пластическая деформация прокаткой приводит к сильной фрагментации зерна исходного материала. При этом в субструктуре материала деформированного при 100 К преобладают области когерентного рассеяния (ОКР) размером 30–50 нм, в то время как после деформации при 290 К размер ОКР от долей микрона до нескольких микрон.

3. Интенсивная пластическая деформация приводит к возникновению при температуре $\cong 230$ К релаксационного резонанса P_1 с энергией активации $U_0 \cong 0,38$ эВ и периодом попыток $\tau_0 \cong 2 \cdot 10^{-13}$ с. Совокупность свойств пика P_1 позволяет связать его с процессом релаксации Коивы–Хасигутти.

4. Формирование наноструктурного состояния в процессе криодеформации сопровождается уменьшением динамического модуля упругости на $\Delta E \cong 0,8–1,2\%$ во всем интервале исследованных температур, при этом величина ΔE тем больше, чем больше степень криодеформации. Рекристаллизационный отжиг при 940 К приводит к возврату величины модуля к исходным значениям.

5. Наноструктурное состояние образцов характеризуется наличием в области 43–78 К релаксационного пика P_2 с энергией активации $U_0 \cong 0,03$ эВ и периодом попыток $\tau_0 \cong 2 \cdot 10^{-11}$ с. Совокупность свойств P_2 позволяет утверждать, что этот пик аналогичен пикам Бордони в ГЦК-кристаллах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов, А. В. Москаленко, *ФНТ*, **35**, № 11: 1160 (2009).
2. A. R. Smirnov and V. A. Moskalenko, *Acta Metal. Mater.*, **42**: 2603 (1994).
3. V. A. Moskalenko and A. R. Smirnov, *Mater. Sci. Eng. A*, **246**: 282 (1998).
4. A. R. Smirnov and V. A. Moskalenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **327**: 138 (2002).
5. V. A. Moskalenko, V. I. Startsev, and V. N. Kovaleva, *Cryogenics*, **20**: 507 (1980).
6. И. С. Брауде, Н. Н. Гальцов, В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов, *ФНТ*, **37**, № 12: 1307 (2011).
7. V. D. Natsik and Yu. A. Semerenko, *Functional Materials*, **11**: 327 (2004).

8. I. S. Golovin, T. S. Pavlova, S. B. Golovina et al., *Mater.Sci. Eng. A*, **442**: 165 (2006).
9. M. Koiwa and R. R. Hasiguti, *Acta Metall.*, **13**: 1219 (1965).
10. В. С. Постников, *Внутреннее трение в металлах* (Москва: Металлургия: 1974).
11. G. Schoeck, E. Bisogni, and J. Snyne, *Acta Metall.*, **12**: 1466 (1964).
12. А. Зегер, П. Шиллер, *Физическая акустика* (Москва: Мир: 1969), т. III, ч. А.
13. Е. Н. Ватажук, П. П. Паль-Валь, В. Д. Нацик и др., *ФНТ*, **37**, № 2: 210 (2011).
14. Р. А. Андриевская, А. М. Глейзер, *УФН*, **179**, № 4: 337 (2009).
15. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Объемные наноструктурные металлические материалы* (Москва: Академкнига: 2007).