

## Микромеханические свойства нанокристаллического титана, полученного криопрокаткой

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

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

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2010 г.

Методом микроиндентирования показано, что дефектная структура нанокристаллического титана, полученного прокаткой при низкой температуре, достаточно однородна. Наличие текстуры проявилось в небольшом различии средних значений твердости  $\bar{H}_V$  и стандартного отклонения в измерениях на плоскости прокатки и на плоскости, перпендикулярной направлению прокатки. Из данных по температурной зависимости микротвердости в интервале температур 77–300 К оценены активационный объем и энергия активации, характеризующие процесс пластической деформации нанокристаллического и крупнозернистого титана под действием сосредоточенной силы. Оценки свидетельствуют о дислокационной природе локальной деформации. Для нанокристаллического титана хорошо выполняется соотношение между микротвердостью и условным пределом текучести  $H_V \approx 3\sigma_{0.2}$ . Упрочнение титана при измельчении зерна сопровождается заметным уменьшением его пластической податливости.

Методом мікроіндентування показано, що дефектна структура нанокристалічного титану, який одержано вальцюванням при низькій температурі, достатньо однорідна. Наявність текстури проявилась у незначній різниці середніх значень твердості  $\bar{H}_V$  і стандартного відхилення при вимірюваннях на площині вальцювання і на площині, перпендикулярній напрямку вальцювання. Із даних по температурній залежності микротвердості в інтервалі температур 77–300 К оцінені активаційний об'єм і енергія активації, які характеризують процес пластичної деформації нанокристалічного і крупнозернистого титану під дією зосередженої сили. Оцінки свідчать про дислокаційну природу локальної деформації. Для нанокристалічного титану добре виконується співвідношення між микротвердістю та умовною границею плинності  $H_V \approx 3\sigma_{0.2}$ . Зміцнення титану при подрібненні зерна супроводжується помітним зниженням його пластичної податливості.

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: нанокристаллический и крупнозернистый титан, однородность структуры, микротвердость, пластичность, термоактивационные параметры.

### 1. Введение

Объемные ультрамелкозернистые и нанокристаллические материалы обычно получают методами интенсивной пластической деформации (ИПД), одним из которых является метод равноканального углового прессования (РКУП). Как показали экспериментальные исследования [1,2], распределение деформации по объему заготовки, прошедшей РКУП, зависит от ее исход-

ного структурного состояния, вида маршрута, числа проходов и, как правило, является неоднородным. Соответственно, распределение зерен по размерам, дислокационная структура в объеме зерен, межзеренная разориентация, текстура и механические свойства также неоднородны [3–6]. Это снижает качество конечного продукта. Представляет интерес разработка других способов получения нанокристаллических материалов, которые лишены этого недостатка.

Недавно [7,8] для получения объемных полуфабрикатов титана с нанометровым размером зерна предложен метод криомеханической обработки, альтернативный методам ИПД. Одним из его вариантов является прокатка при температурах, близких к температуре жидкого азота. К преимуществам этого метода следует отнести небольшой уровень налагаемых пластических деформаций ( $\varepsilon \approx 1$ ), замораживание процессов рекристаллизации, а в случае металлов с пониженной симметрией кристаллической решетки — активизацию двойникования. Подключение двойникования обеспечивает значительную фрагментацию зерен в результате как первичного, так и последующих вторичного и третичного двойникования [9].

Среди ГПУ металлов важное прикладное значение имеет титан, который широко используется в химической промышленности и аэрокосмической технике. В последнее время он успешно применяется в медицине в качестве ортопедических и стоматологических имплантатов, а также сосудисто-кардиологических стенов. Для медицинских целей важно иметь чистый титан с достаточным уровнем прочности без наличия в нем примесей других металлов, играющих упрочняющую роль, но токсичных для организма человека. Поэтому наилучшим способом упрочнения титана как материала биомедицинского назначения является получение нанокристаллической или ультрамелкозернистой структуры. В некоторых случаях для этого используется ИПД, в частности РКУП [10]. Более простая и перспективная в данном отношении — криомеханическая обработка, позволяющая получать объемный нанокристаллический материал без существенных ограничений на размеры полуфабриката [7,8].

Для усовершенствования технологии получения с помощью упомянутых методов высокопрочного состояния во всем объеме материала важны исследования однородности созданной микроструктуры, ее стабильности или эволюции со временем под воздействием внешних факторов. Гетерогенность структуры нанокристаллического материала и обусловленная ею неоднородность механических свойств может быть с успехом исследована методом микроиндентирования, поскольку микротвердость достаточно чувствительна к чистоте материала и его дефектной структуре [11,12]. В работе [2] этим методом изучена степень структурной однородности алюминия после деформации РКУП. Обнаружено, что микротвердость экструдированной заготовки не одинакова по сечению и имеет максимальное значение в ее центральной части. С увеличением числа проходов РКУП неоднородность структуры постепенно уменьшается.

В настоящей работе метод микроиндентирования использован для исследования структурной однородности нанокристаллического титана, полученного криопробаткой [7,8]. Для этого были измерены и проанализи-

рованы зависимости микротвердости от нагрузки и от координаты индентирования. Для исследования влияния текстуры, которая неизбежно возникает при прокатке, индентирование проводили на плоскости прокатки и на плоскости, перпендикулярной направлению прокатки. Полученная в интервале 77–300 К температурная зависимость микротвердости позволила оценить термоактивационные параметры пластической деформации в условиях индентирования. Значения этих параметров указывают на дислокационный механизм деформации чистого нанокристаллического титана.

## 2. Объект и методика экспериментов

Изучали чистый титан в двух структурных состояниях — с нанометровым и микронным размерами зерна. Нанокристаллический титан был получен прокаткой до деформации  $\varepsilon \approx 1$  при температуре, близкой к температуре жидкого азота. Согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии, средний размер зерна после криопробатки составил  $\sim 35$  нм (далее нанокристаллический титан NC Ti) [7]. Увеличение размера зерна до  $\sim 50$  мкм (далее крупнозернистый титан CG Ti) достигалось путем высокотемпературного отжига нанокристаллического титана NC Ti при  $T = 650$  °С в течение 2 часов в вакууме  $6,7 \cdot 10^{-3}$  Па. Химический состав чистого титана, исследовавшегося в настоящей работе, приведен в табл. 1, где для сравнения указаны также составы йодидного и технического титана VT1–0. Видно, что исследованный в работе титан по чистоте занимает промежуточное положение между этими двумя материалами.

Таблица 1. Химический состав титана, вес. %

Марка титана	Fe	C	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Йодидный титан	0,04	0,01	0,02	0,02	0,003
Чистый титан*	0,04	0,02	0,04	0,03	0,005
Технический VT1–0	0,2	0,1	0,08	0,04	0,008

Примечания: \* — исследован в данной работе.

Перед испытанием поверхность образцов шлифовали механически на наждачной бумаге с разным размером абразивного зерна. Окончательную зеркально гладкую поверхность получали полировкой на мягкой замше и фетре с пастой ГОИ (основной компонент — двуокись хрома).

По определению, величина  $H_V$  микротвердости как характеристика сопротивления материала локальному деформированию отвечает среднему контактному давлению в момент остановки индентора, и для пирамиды Виккерса

$$H_V = 1,854 \frac{P}{d^2},$$

где  $P$  — нагрузка на индентор,  $d$  — длина диагонали отпечатка индентора.

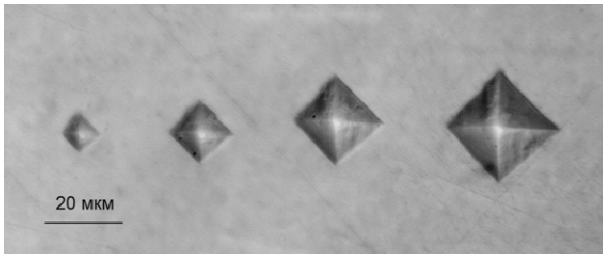


Рис. 1. Отпечатки индентора на полированной поверхности чистого нанокристаллического титана NC Ti-1, полученные при четырех различных нагрузках на индентор: 0,2, 0,5, 1 и 1,5 Н.

Нагрузку на индентор меняли в пределах 0,01–2,2 Н. На рис. 1 показаны отпечатки индентора на полированной поверхности чистого нанокристаллического титана при четырех нагрузках на индентор  $P$ : 0,2; 0,5; 1 и 1,5 Н. Они имеют четкую огранку, характерную для структурно локально изотропного (в пределах площади отпечатка) материала. Зависимость микротвердости от нагрузки и влияние на эту зависимость различных факторов обсуждаются в разд. 3.

При изучении структурной однородности нанокристаллического титана на полированные поверхности образцов, параллельные плоскости прокатки, наносили отпечатки в двух взаимно перпендикулярных направлениях, одно из которых было направлением прокатки. Кроме того, измеряли микротвердость на плоскости, перпендикулярной направлению прокатки, так же в двух направлениях (см. рис. 2). Отметим, что характерный размер неоднородностей, которые могут быть зафиксированы методом микроиндентирования, должен превышать в плоскости индентирования размер

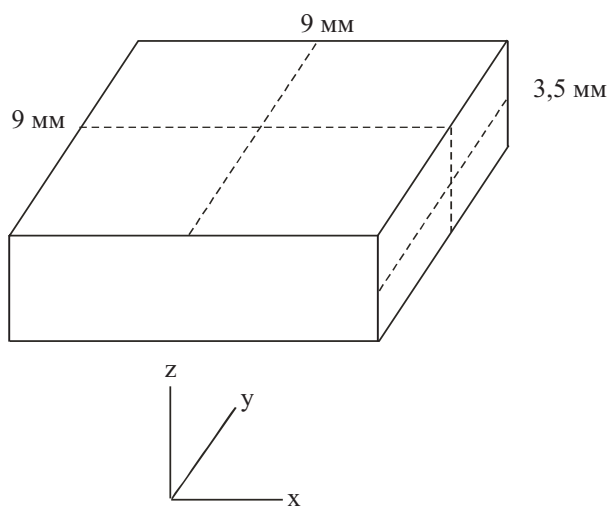


Рис. 2. Геометрия и размеры в миллиметрах образца чистого нанокристаллического титана.  $x$  — направление прокатки,  $xy$  — плоскость прокатки; индентирование проводили вдоль штриховых линий.

диагонали отпечатка, что составляет несколько десятков микрон. Что касается направления, перпендикулярного плоскости индентирования, то здесь размер неоднородностей должен превышать глубину проникновения индентора — порядка нескольких микрон (глубина отпечатка индентора Виккерса в 7 раз меньше длины его диагонали).

### 3. Результаты экспериментов и обсуждение

#### 3.1. Микротвердость чистого нанокристаллического титана при комнатной температуре. Влияние отжига и состояния поверхностного слоя

Величина микротвердости нанокристаллического титана в измерениях на образцах NC Ti-1 и NC Ti-2 при  $T = 300$  К и  $P \geq 1$  Н, т.е. в области независимости  $H_V(P)$ , составила  $\sim 3,25$  ГПа (см. рис. 3, кривые 1 и 2). Отметим, что столь же высокие значения микротвердости были недавно достигнуты в ультрамелкозернистом титане со средним размером зерна 150 нм, полученным кручением под давлением 6 ГПа, но с более высоким содержанием примесей внедрения ( $\sim 0,25$  вес.%) и с включениями  $\omega$ -фазы [13].

Для выяснения влияния размера зерна на микротвердость образец нанокристаллического титана был отожжен. После этой термообработки, как видно на рис. 3, кривая 3 (образец CG Ti-1), микротвердость уменьшилась, что согласуется с укрупнением зерен в результате рекристаллизации, в данном случае до  $\sim 50$  мкм.

Зависимость  $H_V(P)$  для отожженного образца оказалась очень сильной и не достигала насыщения при

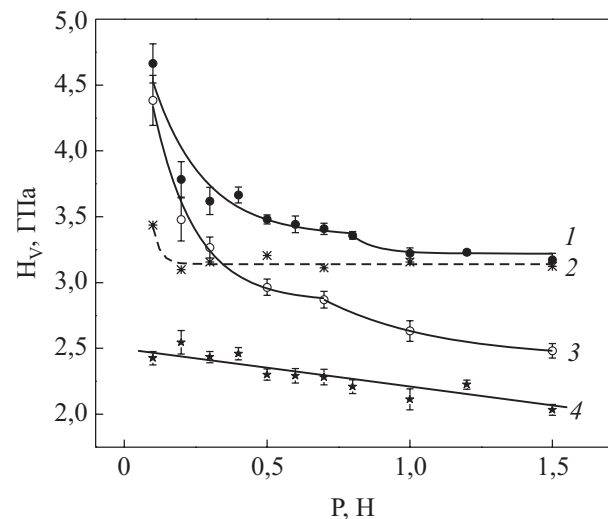


Рис. 3. Зависимость микротвердости образца чистого титана, находящегося в разных кристаллических состояниях, от величины нагрузки на индентор при  $T = 300$  К для образцов: NC Ti-1 (1) и NC Ti-2 (2); CG Ti-1 (3); CG Ti-2 (4). Индентирование плоскости прокатки  $xy$ .

больших нагрузках на индентор. Предположительно, это не обычный в измерениях микротвердости размерный эффект при индентировании (см. ниже), а в значительной мере отражение реальной ситуации, обусловленной неоднородностью поверхностного слоя. Действительно, после того как образец был сошлифован на глубину  $\sim 0,4$  мм (образец CG Ti-2), величина микротвердости существенно уменьшилась, а зависимость  $H_V(P)$  стала значительно слабее (рис. 3, кривая 4). Зависимость микротвердости от глубины, очевидно, обусловлена поглощением поверхностным слоем образца газообразных примесей из-за недостаточного вакуума в камере отжига.

### 3.2. Изучение однородности микромеханических свойств чистого титана

**3.2.1. Влияние величины нагрузки на индентор на микротвердость.** Для исследования однородности структуры в направлении, перпендикулярном плоскости прокатки, изучали зависимость микротвердости от величины нагрузки на индентор, т.е. от глубины проникновения индентора. Эти данные, полученные при температуре 300 К для разных образцов, показаны на рис. 3, а при температуре 77 К — на рис. 4 для образцов NC Ti-1 и CG Ti-2 в сопоставлении с измерениями при комнатной температуре (кривые 1 и 4 на рис. 3). Видно, что в области малых нагрузок рассчитанная по длине диагонали отпечатка микротвердость уменьшается на 30–40% с увеличением нагрузки. При этом глубина отпечатка изменяется примерно в 5 раз от 0,8–1,2 мкм до 4–6,2 мкм. Выход на постоянное значение  $H_V$ , которое называют истинной твердостью, наблюдался при нагрузках  $\geq 1$  Н.

Для индентора Виккерса вследствие геометрического подобия отпечатков предполагается справедливым закон подобия Кика [14]. Он состоит в том, что при внедрении индентора в однородный материал распределение напряжений вокруг индентора (и отпечатка) изменяется с глубиной внедрения, оставаясь подобным самому себе. Исходя из этого можно ожидать, что значение микротвердости не должно зависеть от нагрузки. Однако многочисленные данные, полученные на разных материалах, свидетельствуют о нарушении закона подобия, в основном (но не только) при малых нагрузках (малых глубинах внедрения). Данные, полученные в настоящей работе и приведенные на рис. 3 и 4, также могут служить иллюстрацией типичных отклонений от закона подобия. Зависимость твердости от нагрузки может быть вызвана инструментальными ошибками: неправильной формой индентора, вибрацией наконечника, инерцией нагружения, тарировкой прибора, неточностью оптического измерения малых диагоналей отпечатка [14], упругим возвратом после разгрузки [15]. Для объяснения отклонений от закона подобия предлагались механизмы, которые включают напряже-

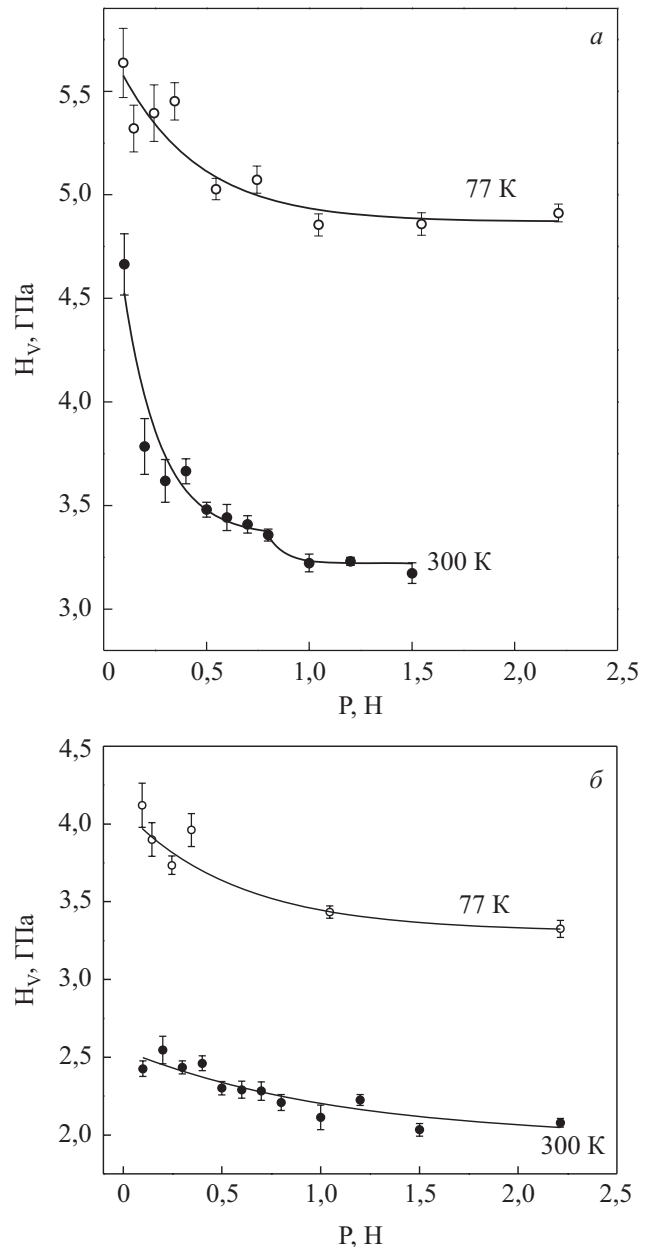


Рис. 4. Зависимость микротвердости чистого титана от величины нагрузки на индентор при 300 и 77 К. Нанокристаллический титан, образец NC Ti-1 (а), крупнозернистый титан, образец CG Ti-2 (б).

ние, необходимое для начала пластического течения [16], и энергию, требуемую для зарождения дислокаций [17]. Изучение природы размерного эффекта по-прежнему занимает важное место в работах по индентированию. Так, в [18] показано, что уменьшение глубины отпечатка при малых нагрузках в значительной степени обусловлено трением между гранями индентора и материалом образца. Это проявляется в увеличении значений кажущейся твердости. Увеличение твердости при уменьшении нагрузки может быть также обусловлено реальными физическими причинами: изменением структурного состояния материала под ин-

дентором в процессе деформационного упрочнения, что характерно для металлов [19,20], или различием механических свойств у поверхности и в объеме (градиентом механических свойств).

Тот факт, что для некоторых образцов нанокристаллического титана (см., например, рис. 3, кривая 2) величина микротвердости остается практически неизменной для  $P \gtrsim 0,2$  Н, указывает на то, что зависимости  $H_V(P)$ , полученные в данном исследовании, не являются следствием методических погрешностей, а в основном обусловлены физическими причинами — наличием градиента микротвердости по глубине образца. Для однозначного выяснения причин различия механических свойств титана на поверхности и в объеме нужны дополнительные исследования. Здесь мы выскажем только некоторые предположения о причинах наблюдавшихся зависимостей  $H_V(P)$ .

Во-первых, градиент механических свойств может быть сформирован в результате механической обработки поверхности образца, поскольку при этом нарушается однородность структуры и образуется композит «упрочненный (разупрочненный) слой и объем исходного образца». Упрочненный слой приводит к существенному увеличению несущей способности образца. Жесткая поверхность играет не только прямую, но и косвенную роль: прочный поверхностный барьер стимулирует в прилегающей области материала множественное скольжение, усиливающее процессы деформационного упрочнения [21]. Влияние поверхностного слоя со структурой, отличной от структуры объема, на деформационное поведение образца зависит от толщины слоя, оно более существенно для мягкого материала и мало заметно для жесткого, каким является титан. Но при измерениях микротвердости даже в случае титана данным обстоятельством пренебрегать нельзя.

Во-вторых, существенную роль в упрочнении поверхностного слоя образцов титана после отжига могут играть газовые примеси, в частности кислород и азот. Подтверждением этому может служить особенно сильная зависимость  $H_V(P)$  (кривая 3 на рис. 3) для отожженного образца без выхода зависимости на плато вплоть до нагрузки, когда глубина проникновения индентора достигала  $\sim 5$  мкм. По оценкам, толщина искаженного шлифовкой и полировкой слоя не превышала 2–3 мкм. После механического снятия поверхностного слоя толщиной  $\sim 0,4$  мм микротвердость существенно уменьшилась и значительно изменилась зависимость  $H_V(P)$  (кривая 4 на рис. 3).

Заметим, что на некоторых зависимостях  $H_V(P)$  (кривые 1 и 3 на рис. 3) наблюдаются особенности в виде перехода ко второй стадии уменьшения твердости с увеличением нагрузки. Природа этих особенностей неясна, и поэтому они не обсуждаются. Дальнейшие

измерения проведены при  $P \geq 1$  Н, когда зависимость микротвердости от нагрузки отсутствует.

3.2.2. Зависимость микротвердости от координаты индентирования. На рис. 5 показано изменение микротвердости образца нанокристаллического титана NC Ti-2 в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости прокатки  $xu$  (рис. 5, *a, б*) и в плоскости  $yz$ , перпендикулярной направлению прокатки (рис. 5, *в, г*). Видно, что значения микротвердости, измеренные на

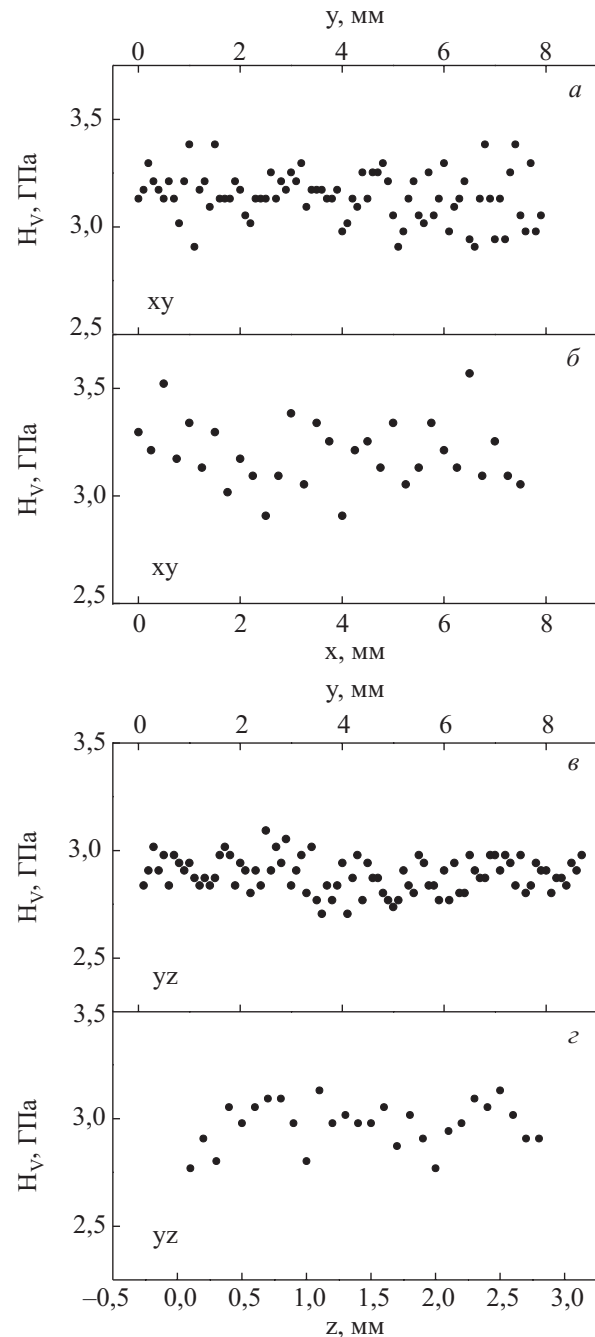


Рис. 5. Изменение микротвердости чистого нанокристаллического титана в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости прокатки (*a, б*) и в плоскости, перпендикулярной направлению прокатки (*в, г*). Образец NC Ti-2,  $P = 1$  Н.

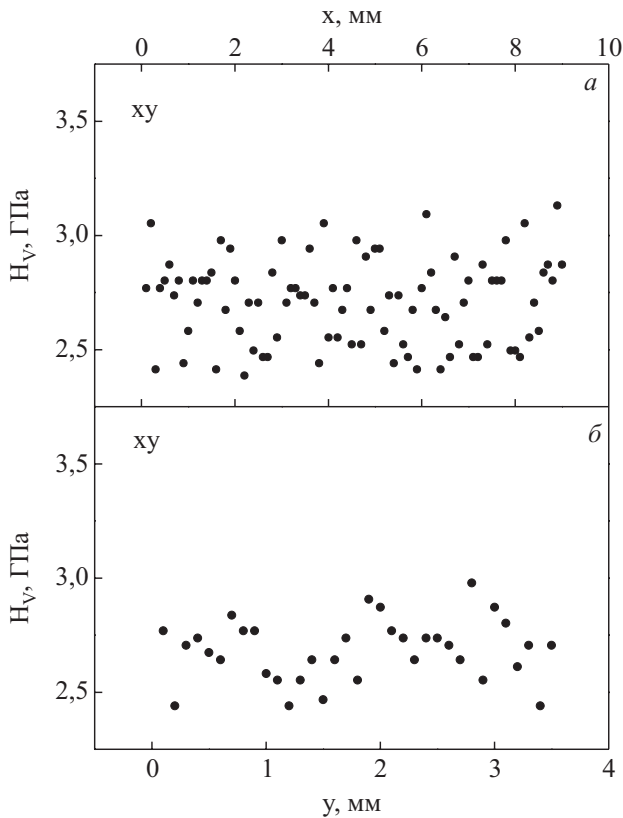


Рис. 6. Изменение микротвердости образца нанокристаллического титана, подвергнутого высокотемпературному отжигу (образец CG Ti-1), в плоскости прокатки.  $x, y$  — направления вдоль и перпендикулярно направлению прокатки.  $P = 1$  Н.

каждой из плоскостей индентирования, не проявляют систематической зависимости от координаты, а их отклонение от среднего значения носит случайный характер. Однако при переходе от плоскости прокатки к плоскости, перпендикулярной направлению прокатки, наблюдается смещение измеренных значений микро-

твердости в сторону более низких величин, в то время как разброс значений становится меньшим. Последние результаты указывают на наличие в наноструктурном титане текстуры, сформировавшейся в результате криопробатки. Для выяснения конкретного типа текстуры нужны дополнительные исследования, в частности, с применением метода рентгеноструктурного анализа. Влияние текстуры, сформированной при холодной прокатке титана технической чистоты, на макроскопические характеристики пластичности изучено в работах [6,22].

На рис. 6 показано изменение микротвердости в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости прокатки для образца CG Ti-1. Из сопоставления данных, приведенных на рис. 5 и 6, видно, что в результате отжига существенно уменьшились значения микротвердости в качественном соответствии с соотношением Холла–Петча. Наряду с этим отмечается увеличение разброса значений  $H_V$ . Это может быть обусловлено возникшим в процессе отжига заметным разбросом в размерах зерен и изменением характера текстуры, сформированной при низкотемпературной прокатке.

3.2.3. Гистограммы величин микротвердости. Для количественной характеристики однородности микро-механических свойств нанокристаллического титана и структурных изменений, являющихся следствием высокотемпературного отжига, были построены гистограммы значений микротвердости (рис. 7) для всех исследованных случаев и вычислены статистические характеристики, которые приведены в табл. 2.

Анализ гистограмм и табл. 2 позволяет высказать ряд предположений о структуре нанокристаллического титана, созданной в результате криомеханической обработки, и о структурных изменениях в результате отжига. Прежде всего, следует отметить, что предложенная криомеханическая обработка титана обеспечивает

Таблица 2. Выборочные характеристики микротвердости чистого титана. Образец NC Ti-2 — нанокристаллический титан, полученный криомеханической обработкой, образец CG Ti-1 — крупнозернистый титан, полученный путем высокотемпературного отжига NC Ti с целью увеличения размера зерна, образец CG Ti-2 — образец CG Ti-1, сошлифованный на глубину 0,4 мм.  $x, y$  — плоскость прокатки,  $yz$  — плоскость, перпендикулярная направлению прокатки.

Образец	Плоскость индентирования	Объем выборки $n$	Выборочное среднее $\bar{H}_V$ , ГПа	Стандартное отклонение $s_d$ , ГПа	Стандартная ошибка среднего $s_e$ , ГПа	Коэф. вариации $s_d/\bar{H}_V$ , %
NC Ti-2	$xy$	111	3,156	0,129	0,0122	4,1
NC Ti-2	$yz$	115	2,908	0,094	0,0088	3,2
CG Ti-1	$xy$	125	2,702	0,174	0,0156	6,4
CG Ti-2	$xy$	110	2,044	0,106	0,01	5,2

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

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

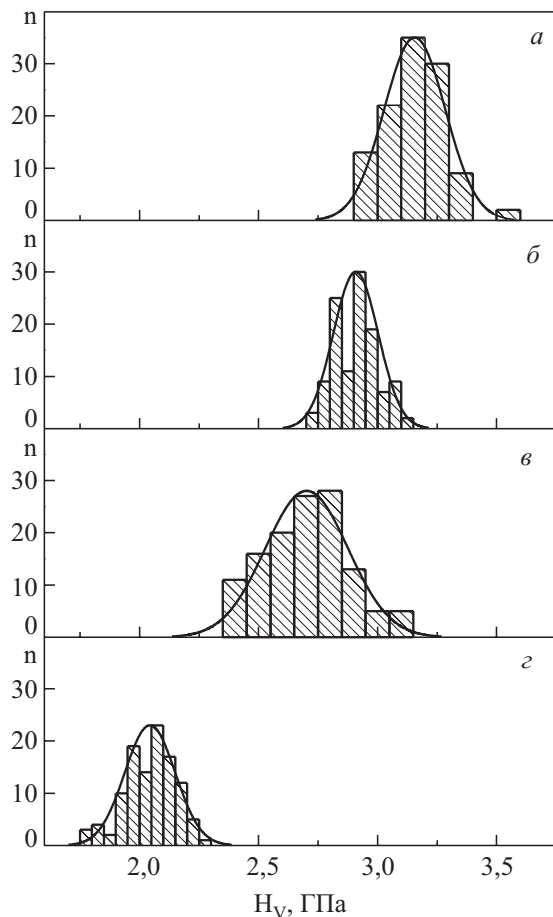


Рис. 7. Гистограммы микротвердости, измеренной на плоскости прокатки (*а, в, г*) и на плоскости, перпендикулярной направлению прокатки (*б*) при нагрузке на индентор  $P = 1$  Н. Гистограммы (*а*) и (*б*) — нанокристаллический титан, образец NC Ti-2; (*в*) — крупнозернистый титан, образец CG Ti-1, (*г*) — крупнозернистый титан, образец CG Ti-2. Кривые отвечают нормальному распределению.

достаточно однородную структуру, на что указывает отсутствие какой-либо систематической зависимости значения микротвердости от координаты в плоскости индентирования. Гистограммы, построенные с использованием данных, полученных при индентировании заданной плоскости, достаточно хорошо описываются нормальным распределением (см. рис. 7). Разброс значений микротвердости относительно среднего обусловлен, очевидно, не только ошибками измерений, но главным образом вариациями структурных факторов: размером и относительной разориентацией зерен, типом межзеренных границ, распределением микронапряжений.

Сопоставление данных, полученных при индентировании разных плоскостей (плоскости прокатки и плоскости, перпендикулярной направлению прокатки), указывает на формирование в процессе криомеханиче-

ской обработки определенной текстуры. Полученные в работе результаты позволяют количественно оценить влияние этой текстуры на микротвердость: среднее значение микротвердости, стандартное отклонение и коэффициент вариации, измеренные на плоскости, перпендикулярной направлению прокатки, оказались соответственно на 8, 28 и 22% меньше, чем измеренные при индентировании плоскости прокатки.

Отжиг нанокристаллического образца привел к понижению среднего значения микротвердости на 14,4% у поверхности и на 35,5% в объеме, в то время как стандартное отклонение возросло на 35% у поверхности и уменьшилось на 18% в объеме по сравнению с исходным образцом. Понижение среднего значения микротвердости может быть легко понято как следствие рекристаллизации при высокотемпературном отжиге. Действительно, увеличение размера зерна, согласно соотношению Холла–Петча, должно сопровождаться уменьшением микротвердости, что и наблюдалось экспериментально. Возрастание коэффициента вариации указывает на заметную неоднородность в распределении зерен по размерам и на изменение характера текстуры, обусловленные рекристаллизационным отжигом.

### 3.3. Температурная зависимость микротвердости

Температурная зависимость микротвердости чистого титана в двух структурных состояниях приведена на рис. 8. Видно, что при понижении температуры от комнатной до 77 К микротвердость как нанокристаллического NC Ti, так и крупнозернистого титана CG Ti увеличивается почти на 70%. Это качественно согласуется с температурной зависимостью предела текучести титана, где пластическая деформация на начальной

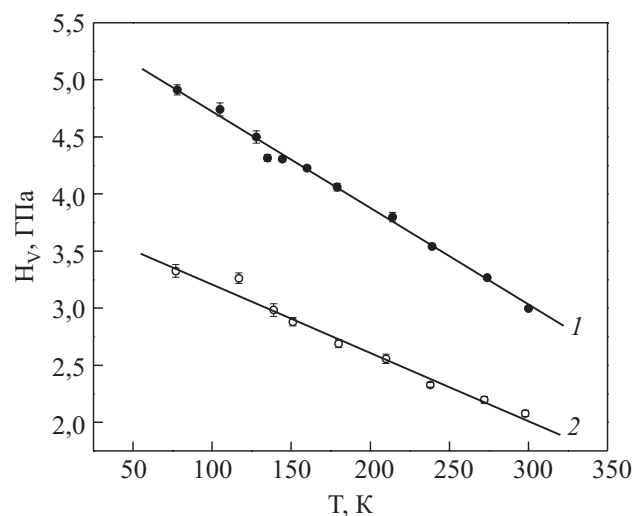


Рис. 8. Температурные зависимости микротвердости чистого титана: 1 — нанокристаллический титан, образец NC Ti-1; 2 — крупнозернистый титан, образец CG Ti-2.  $P = 2,2$  Н.

стадии осуществляется преимущественно призматическим скольжением по системам  $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$  [9].

Полученные зависимости  $H_V(T)$  близки к линейным и могут быть описаны в рамках соотношения Аррениуса для термоактивированной пластической деформации в предположении линейной зависимости энергии активации от напряжения [23]:

$$H_V = \beta \left[ \frac{H_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln m \right];$$

здесь  $H_0$  — энергия активации процесса деформации в отсутствие внешнего напряжения (высота потенциального барьера),  $\gamma$  — активационный объем,  $\beta \approx 6$  — множитель, включающий в себя фактор Шмида и коэффициент пропорциональности между величиной микротвердости и значением предела текучести,  $m$  — отношение предэкспоненциального множителя в соотношении Аррениуса к скорости пластической деформации,  $\ln m \approx 20$  [23]. Эта формула позволяет приблизительно оценить термоактивационные параметры процесса пластического течения материала под действием локальной силы. Для нанокристаллического титана оценка дает  $\gamma \approx 1,85 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$  или  $7b^3$  в случае характерного для титана призматического скольжения ( $b = 2,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  — вектор Бюргерса призматической дислокации), а высота потенциального барьера  $H_0 \approx 1 \text{ эВ}$ . Для крупнозернистого титана активационный объем  $\gamma \approx 2,80 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$  или  $11b^3$  оказался несколько больше, а высота барьера  $H_0 \approx 1,1 \text{ эВ}$ .

Ранее было показано, что пластическое течение чистого крупнокристаллического титана ( $\alpha\text{-Ti}$ ) в области низких температур контролируется термоактивированным преодолением дислокациями барьеров Пайерлса [24], а в твердых растворах  $\text{Ti-O}$  — локальных барьеров, образованных атомами кислорода [25]. Для анализа кинетики пластической деформации нанокристаллических материалов предложен ряд механизмов (см., например, обзоры [26,27]), в которых учитывается размер зерна, структура границ зерен и процессы, связанные с преодолением межзеренных границ, а также протекающие в самих границах. В [28] на основании данных по скоростной чувствительности деформирующего напряжения в крупнозернистом и нанокристаллическом  $\text{Ti}$  технической чистоты ВТ1-0 было высказано предположение о том, что в криопрокатанном нанокристаллическом материале происходит смена примесного механизма и активизация контролирующей роли дислокационных процессов на границах зерен (двойниковых ламелей). К сожалению, имеющиеся данные по индентированию не позволяют нам сделать вывод о микроскопических механизмах термоактивированной пластичности изученного титана, тем более в условиях сложного напряженного состояния под индентором.

Микромеханические свойства чистого нанокристаллического титана не зависят от времени выдержки в естественных условиях окружающей среды и многократного термоциклирования  $300 \text{ К} \leftrightarrow 77 \text{ К}$ , что свидетельствует о стабильности его структуры при комнатной и умеренно низких температурах.

#### 3.4. О пластичности чистого титана после криопрокатки

Отметим, прежде всего, что в температурном интервале  $77\text{--}300 \text{ К}$  величина микротвердости нанокристаллического титана  $\text{NC Ti}$  примерно в три раза превосходит предел текучести на сжатие  $H_V \approx 3\sigma_{0,2}$ . Теоретическое рассмотрение процесса индентирования [29,30] показывает, что это соотношение справедливо для частного случая идеального упругопластического тела или для материалов, которые имеют высокий предел текучести и малый коэффициент деформационного упрочнения. Более общей является корреляция микротвердости с напряжением течения  $\sigma_{7,6}$  при деформации  $\varepsilon = 7,6\%$ , которая отвечает средней деформации материала под индентором Виккерса:  $H_V \approx 3\sigma_{7,6}$ . Такая ситуация обычно наблюдается в металлах с ГЦК решеткой даже в упрочненном ультрамелкозернистом состоянии, например в меди, прошедшей обработку РКУП [1]. В более жестких и менее пластичных материалах микротвердость практически одинаково хорошо коррелирует как с пределом текучести  $\sigma_{0,2}$ , так и с напряжением течения  $\sigma_{7,6}$ , как это имеет место в изученном в данной работе нанокристаллическом титане  $\text{NC Ti}$ . Это обстоятельство позволяет с приемлемой точностью определить предел текучести материала в измерениях простым методом микроиндентирования.

Оценим изменение пластических свойств титана при уменьшении размера зерен до нанометрового уровня. Для этого воспользуемся результатами работ [31,32], в которых был предложен безразмерный параметр  $\delta_H$  как характеристика пластической податливости материала и разработан метод его вычисления по данным измерений микротвердости. Подобная характеристика пластичности может быть определена и при различных макроскопических механических испытаниях. В случае микроиндентирования этот параметр характеризует долю пластической деформации в общей деформации под индентором. Согласно [30], параметр  $\delta_H$  можно вычислить по формуле (уточнения см. в [31]):

$$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2) \frac{H_V}{E_1},$$

где  $\nu_1$  и  $E_1$  — коэффициент Пуассона и модуль Юнга испытываемого материала соответственно.

В табл. 3 приведены вычисленные значения параметра  $\delta_H$  для титана при температурах  $77$  и  $300 \text{ К}$ . При этом значения микротвердости нанокристаллического



NC Ti и крупнозернистого CG Ti чистого титана соответствуют рис. 8, коэффициент Пуассона  $\nu_1 = 0,34$  [33], а модуль Юнга  $E_1 = 105$  ГПа при  $T = 300$  К и  $E_1 = 125$  ГПа при  $T = 77$  К, согласно ультразвуковым измерениям на этих же материалах [34]. Видно, что характеристики пластичности титана, прошедшего криопротатку, с понижением температуры уменьшаются на 5–8%. В NC Ti  $\delta_H$  заметно ниже (примерно на 15%) по сравнению с обычным поликристаллическим титаном [32] и с ультрамелкозернистой медью, обработанной РКУП [1], для которых значения  $\delta_H > 0,9$ , что характерно для высокопластичных материалов.

Таблица 3. Характеристика пластичности  $\delta_H$ , определенная методом индентирования по Виккерсу при температурах 77 и 300 К, для чистого титана с различной кристаллической структурой

Материал	$T = 300$ К	$T = 77$ К
Поликрист. Ti [31]	0,973	
CG Ti	0,88	0,84
NC Ti	0,83	0,76

Таким образом, упрочнение чистого титана при измельчении зерна сопровождается заметным уменьшением его пластичности. Этим, по-видимому, можно объяснить то, что соотношение между микротвердостью и пределом текучести близко к полученному теоретически для идеального упругопластического материала.

### Выводы

1. В процессе криопротатки чистого поликристаллического титана в результате двойникования создается гомогенная текстурированная дефектная структура со средним размером зерна порядка 35 нм. Наличие текстуры проявилось в заметном различии статистических характеристик микротвердости (среднего значения и стандартного отклонения) в измерениях на плоскости протатки и на плоскости, перпендикулярной направлению протатки.

2. Рекристаллизационный отжиг нанокристаллического титана привел к укрупнению зерна приблизительно до 50 мкм и уменьшению микротвердости при комнатной температуре почти на 40%.

3. При понижении температуры до 77 К микротвердость нанокристаллического и крупнозернистого титана линейно увеличивается почти на 60%, что свидетельствует о термоактивированном пластическом течении материала под действием сосредоточенной силы. Оценены термоактивационные параметры, характеризующие это течение. Полученные значения указывают на дислокационный механизм деформации при индентировании.

4. Оценка характеристики пластичности по измерениям микротвердости показывает, что упрочнение чис-

того титана при измельчении зерна до нанометровых размеров сопровождается заметным уменьшением его пластической податливости в области умеренно низких температур.

5. Структурная однородность и стабильность свойств чистого нанокристаллического титана, полученного криомеханической обработкой, делают его перспективным для широкого практического применения, в том числе и в медицине.

Авторы выражают благодарность В.Д. Нацкику за полезные дискуссии и А.Р. Смирнову за помощь в подготовке образцов.

1. 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. Janecek, and R.J. Hellmig, *Acta Mater.* **54**, 5581 (2006).
2. Ю.С. Эстрин, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, С.Э. Шумилин, В.В. Пустовалов, *ФНТ* **34**, 975 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 771 (2008)].
3. S.C. Baik, Y. Estrin, H.S. Kim, and R.J. Hellmig, *Mater. Sci. Engn.* **A351**, 86 (2003).
4. Saiyi Li, I.J. Beyerlein, C.T. Necker, D.J. Alexander, and M. Bourke, *Acta Mater.* **52**, 4859 (2004).
5. Wei Wei, A.V. Nagasekhar, Guang Chen, Yip Tick-Hon, and Kun Xia Wei, *Scripta Mater.* **54**, 1865 (2006).
6. G.G. Yapici, I. Karaman, and H.J. Maier, *Mater. Sci. Eng.* **A434**, 294 (2006).
7. V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, in: *Tenth Annual Conf. «YUCOMAT 2008». Programme and The Book of Abstracts*, Dragan P. Uscovich (ed.), ITS of SASA, Belgrad, (2008), p. 162.
8. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко, *ФНТ* **35**, 1160 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 905 (2009)].
9. V.A. Moskalenko, V.I. Startsev, and V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **20**, 507 (1980).
10. V. Latysh, Gy. Kralics, I. Alexandrov, and A. Fodor, *Current Appl. Phys.* **6**, 262 (2006).
11. Ю.С. Боярская, *Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость*, Штиинца, Кишинев (1972).
12. Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац, *Физика процессов микроиндентирования*, Штиинца, Кишинев (1986).
13. K. Edalati, E. Matsubara, and Z. Horita, *Metall. Mater. Trans.* **A40**, 2079 (2009).
14. Б.В. Мотт, *Испытание на твердость микровдавливанием*, Металлургиздат, Москва (1960).
15. W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
16. R.E. Hanneman and J.H. Westbrook, *Philos. Mag.* **18**, 73 (1968).
17. K.I. Johnson, *J. Mech. Phys. Solids* **3**, 115 (1970).
18. J. Aguilar-Santillan, *Acta Mater.* **56**, 2476 (2008).
19. Q. Ma and D.R. Clarke, *J. Mater. Res.* **10**, 853 (1995).
20. W.D. Nix and H.J. Gao, *J. Mech. Phys. Solids* **46**, 411 (1998).
21. С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, *ФНТ* **32**, 3144 (1990).

22. В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова, В.Д. Нацик, Й. Мишкуф, К. Чах, В. Столяров, Р. Валиев, *ФНТ* **28**, 1211 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 864 (2002)].
23. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов*, Наукова Думка, Киев (1975).
24. В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, В.Н. Ковалева, *ФНТ* **31**, 1190 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 907 (2005)].
25. V.N. Kovaleva, V.A. Moskalenko, and V.D. Natsik, *Philos. Mag.* **A70**, 423 (1994).
26. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
27. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, *УФН* **179**, 337 (2009).
28. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *Тезисы Межд. конф. «HighMatTech»* (19–23 октября 2009 г. Киев, Украина), Киев, Украина, (2009), с. 196.
29. D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford (1951).
30. D. Tabor, *Philos. Mag.* **A74**, 1207 (1996).
31. Yu.V. Milman, V.A. Galanov, and S.I. Chugunova, *Acta Mater.* **41**, 2523 (1993).
32. Б.А. Галанов, Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.Н. Гончаров, *Сверхтвердые материалы* **3**, 25 (1999).
33. И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов*, Наукова Думка, Киев (1982).
34. П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, Е.Н. Ватажук, В.А. Москаленко, *ФНТ* (готовится к печати).

## Micromechanical properties of nanocrystalline titanium prepared by low-temperature rolling

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

It is found by the microindentation method that the defect structure of pure nanocrystalline titanium prepared by rolling at low temperatures is reasonably homogeneous. The texture created during the preparation of nanocrystalline samples makes itself evident in slight differences of mean microhardness values  $\bar{H}_V$  and the standard deviation measured on the rolling plane and on the plane perpendicular to the rolling direction. Activation volume and activation energy characterizing the plastic deformation process of nanocrystalline titanium under the action of point force are estimated from the temperature dependence of microhardness in the temperature range 77–300 K. The estimates suggest a dislocation nature of local deformation. The relationship  $H_V \approx 3\sigma_{0.2}$  between the microhardness and the conventional yield stress is found to be applicable to nanocrystalline titanium. Titanium hardening as a result of grain refinement is attended by a noticeable decrease of its plastic ductility.

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: nanocrystalline and coarse-grained titanium, structural homogeneity, microhardness, ductility, thermally activated parameters.