

Письма редактору

Нанокристаллический титан, полученный криомеханическим методом: микроструктура и механические свойства

В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов

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

A.V. Moskalenko

*Department of Physics, University of Bath, Bath BA2 7AY, United Kingdom
E-mail: pysam@bath.ac.uk*

Статья поступила в редакцию 5 августа 2009 г.

Впервые, реализовав метод криомеханической обработки (альтернативный методам интенсивной пластической деформации), получен объемный нанокристаллический титан технической чистоты со средним размером зерна до 35 нм. Метод основывается на выполненных ранее авторами исследованиях роли деформационного двойникования в низкотемпературной пластичности титана. Методами просвечивающей электронной микроскопии определены размеры областей когерентного рассеяния (зерен-кристаллитов) и сделана полуколичественная оценка их дисперсности в зависимости от режимов механотермических обработок. Изучено влияние среднего размера зерна в нанометровой области на механические свойства титана.

Вперше, застосувавши метод криомеханічної обробки (альтернативний методам інтенсивної пластичної деформації), одержано об'ємний нанокристалічний титан технічної чистоти з середнім розміром зерна до 35 нм. Метод базується на виконаних раніше авторами дослідженнях ролі деформаційного двійниковання в низькотемпературній пластичності титану. Методами просвічуючої електронної мікроскопії визначено розміри областей когерентного розсіювання (зерен-кристалітів) та виконано напівкількісну оцінку їх дисперсності в залежності від режимів механотермічних обробок. Вивчено вплив середнього розміру зерна в нанометровій області на механічні властивості титану.

PACS: **62.25.+g** Механические свойства наноразмерных систем;
62.20.F– Деформация и пластичность.

Ключевые слова: нанокристаллические металлы, титан, величина зерна, механические свойства, криомеханическая обработка.

Введение

Нанокристаллические материалы — поликристаллы, состоящие из зерен нанометрового размера ($d < 100$ нм), — представляют большой научный и прикладной интерес благодаря уникальному сочетанию физических, механических и химических свойств, по которым они заметно превосходят свои крупнозернистые аналоги с микронным и даже субмикронным (0,1–1,0 мкм) размером зерна. Среди от-

личительных свойств таких материалов, обусловленных высокой объемной долей границ зерен [1], отметим их аномально высокую прочность и нарушение соотношения Холла–Петча, увеличение скоростной чувствительности напряжения течения, повышение сопротивления коррозии, увеличение химической и биологической активности и пр. [2–9]. Нанокристаллические материалы часто обладают магнитно-мягкими свойствами, повышенными теплоемкостью,

коэффициентами теплового расширения и диффузии, меньшими модулями упругости по сравнению с обычными поликристаллическими материалами [2,6,10,11].

Успехи в проблеме нанокристаллических материалов определяются двумя основными факторами: наличием оптимальных технологий их получения и степенью изученности их уникальных свойств. Наибольшие трудности возникают при получении *объемных нанокристаллических материалов*, в особенности чистых металлов, представляющих наибольший интерес для технических приложений. В настоящее время известны многочисленные попытки получения объемных нанокристаллических материалов методами интенсивной пластической деформации (ИПД), наиболее распространенными видами которой являются равноканальное угловое прессование или экструзия с кручением [12]. Но они оказались безуспешными: средняя величина зерна в получаемых методами ИПД материалах, особенно это относится к чистым металлам, находится, как правило, в пределах 250–500 нм. К тому же, структурное состояние таких ультрамелкозернистых поликристаллов отличается недостаточной стабильностью [13]. Именно отсутствие соответствующих технологий получения нанокристаллических материалов с размером зерна менее 100 нм является в настоящее время основной причиной недостаточной изученности их уникальных свойств. В настоящей работе были исследованы микроструктура и механические свойства титана с контролируемым средним размером зерна менее 100 нм. Этот материал получен ранее разработанным оригинальным методом криомеханической обработки крупнозернистого титана.

2. Получение нанокристаллического металла и методы исследования

Объект исследования — объемный нанокристаллический титан технической чистоты VT1-0 — получен криопротаткой (одним из возможных видов криомеханической обработки) при температуре ~110 К при значении истинной деформации $\epsilon = \ln(t/t_0) = -1,95$, где t_0 и t — начальная и конечная толщины прокатываемой пластины; относительная деформация $\epsilon = 86\%$. В основу метода криомеханической обработки положены результаты, полученные авторами в результате исследований физических механизмов пластической деформации титана при низких температурах [14–17]. При комнатной температуре пластическая деформация титана, имеющего гексагональную плотноупакованную кристаллическую структуру, осуществляется преимущественно скольжением по плоскостям призмы $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ с подключением базисного $(0001)\langle 11\bar{2}0\rangle$ и пирамидального $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ сколь-

жения, а также двойникования — в основном типа $\{10\bar{1}2\}$ и $\{11\bar{2}2\}$.

При низкотемпературной деформации заметно усиливается роль механического двойникования как дополнительной моды пластичности. Уже при небольших степенях деформации двойникованию подвергаются практически все зерна поликристаллического агрегата. Этому благоприятствует многообразие систем двойникования, которые могут быть реализованы при низких температурах, и активизация самого процесса двойникования. Наблюдаются как двойники растяжения типа $\{11\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, возникновение которых приводит к удлинению кристаллита (зерна) в направлении оси c , так и двойники сжатия типа $\{11\bar{2}2\}$ и $\{11\bar{2}4\}$, которые вызывают сжатие зерна в направлении оси c . Двойникование по столь многочисленным системам приводит к значительному измельчению зерна. Дополнительная фрагментация зерен происходит также за счет очень развитого вторичного и третичного двойникования, пересечения двойников, двойникования в аккомодационной зоне на границе двойник–матрица, при взаимодействии двойников с границами зерен и пр. [14–16].

Нанокристаллический титан исследован в трех структурных состояниях, сформированных в результате криопротатки при ~110 К и последующих отжигах при 525 и 725 К в течение 45 мин. Как будет показано ниже, приведенные механотермические обработки позволили получить металл со средним размером зерна $d = 35, 45$ и 70 нм, что дало возможность изучить влияние величины зерна в нанометровой области на механические свойства титана. Микроструктура нанокристаллического титана анализировалась с использованием методов светлопольной и темнопольной трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). Образцы для механических испытаний в форме двойных лопаток с размером рабочей части $0,55 \times 5 \times 25$ мм были выштампованы из полосы в направлении прокатки. Механические свойства при комнатной температуре определялись при одноосном квазистатическом растяжении при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Регистрируемые в эксперименте диаграммы нагрузка–время перестроены в деформационные кривые истинное напряжение–истинная деформация. Определены условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_u и величина относительного удлинения δ .

3. Результаты и их обсуждение

На светлопольных ТЭМ изображениях микроструктуры образцов титана, полученного криопротаткой, а также образцов с последующими отжигами обычно наблюдалась мелкодисперсная однородная в масштабе одного квадратного микрометра структура, ко-

тору можно уподобить некой «кашице», состоящей из частиц разного размера с нечеткими очертаниями и размытыми границами. Более информативными при изучении структурного состояния нанокристаллического титана являются темнопольные изображения, которые позволяют определить истинные размеры об-

ластей когерентного рассеяния (ОКР) и сделать количественную оценку дисперсности кристаллитов, образующихся в результате указанных выше механотермических процедур. Отметим, что в областях, вырезаемых селективными диафрагмами, т.е. на площадях порядка 30–50 мкм², присутствует столь большое количество ОКР (порядка нескольких сотен), что его достаточно, чтобы густо заполнить все разрешенные структурным фактором дифракционные кольца.

Результаты измерений статистического распределения зерен по размерам в нанокристаллическом материале после различных режимов механотермической обработки представлены на рис. 1. Видно, что в процессе криомеханической прокатки ($e = -1,95$) в титане происходит сильная фрагментация зерен, при которой размеры ОКР (зерен-кристаллитов) не превышают 90 нм, а их средний размер составляет 35 нм (рис. 1,а). Последующий относительно низкотемпературный отжиг при 523 К не изменяет характер распределения структурных элементов (количественно преобладают мелкие зерна-кристаллиты размером 30–70 нм) и лишь немного увеличивается их средний размер от 35 до 45 нм (ср. рис. 1,а и б). Отметим также, что данный отжиг приводит к снятию внутренних напряжений, присутствующих в материале после криопробатки.

Более существенные микроструктурные изменения отмечаются в образцах, подвергнутых после криопробатки отжигу при температуре 725 К. Наряду с практически двукратным увеличением среднего размера зерен (до 70 нм) по сравнению с неотожженными образцами происходит заметное изменение характера их распределения по размерам (рис. 1,в). В частности, наблюдается уменьшение доли самых малых зерен (около 20 нм) и увеличение доли зерен размерами 100–200 нм.

Результаты по влиянию нанометрового размера зерна-кристаллита на механические свойства титана в сравнении с крупнозернистым материалом иллюстрируются кривыми истинное напряжение–истинная деформация, представленными на рис. 2. Видно, что уменьшение размера зерна от 15 мкм до 35 нм приводит к увеличению предела текучести $\sigma_{0,2}$ почти в три раза — от 300 до 840 МПа (ср. кривые 1 и 4 на рис. 2), а предел прочности σ_u достигает 920 МПа при относительном удлинении до разрушения $\delta = 5\%$.

Зависимость предела текучести металлов от среднего размера зерна d обычно подчиняется соотношению Холла–Петча [18,19]:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_0 и K_y — экспериментальные константы. Физический смысл слагаемого σ_0 заключается в его связи со свойствами кристаллической решетки, в частнос-

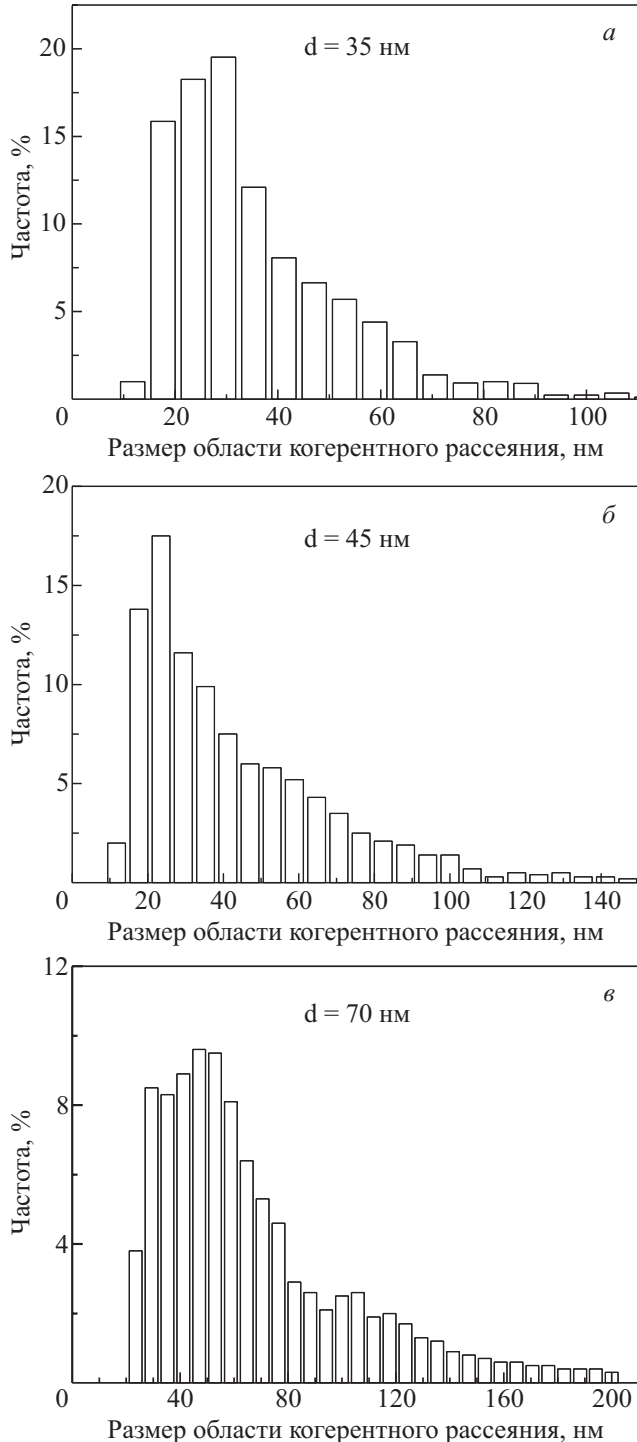


Рис. 1. Гистограммы распределения зерен по размерам в нанокристаллическом титане VT1-0 после различных механотермических обработок: криопробатка при $T = 110$ К ($e = -1,95$) (а), криопробатка + отжиг при 525 К (б) и криопробатка + отжиг при 725 К (в).

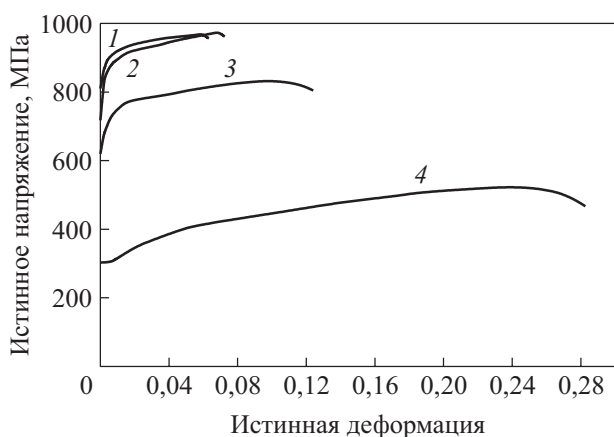


Рис. 2. Деформационные кривые истинное напряжение–истинная деформация при $T = 293$ К для титана VT1-0 с различным средним размером зерна d : 35 нм (1), 45 нм (2), 70 нм (3), 5 мкм (4).

ти, этот параметр сопоставляют с сопротивлением кристаллической решетки движению дислокаций или напряжением трения. Коэффициент K_y связан с зернограничным упрочнением и характеризует трудность передачи скольжения через границу зерна и, следовательно, зависит от структурного состояния этих внутренних поверхностей раздела. В нанокристаллическом титане, полученном криомеханическим методом, границами зерен-кристаллитов в большинстве случаев являются специальные границы — границы двойников, т.е. в структурном отношении они отличаются от границ зерен в наноструктурных материалах, изготовленных ИПД методами. В частности,

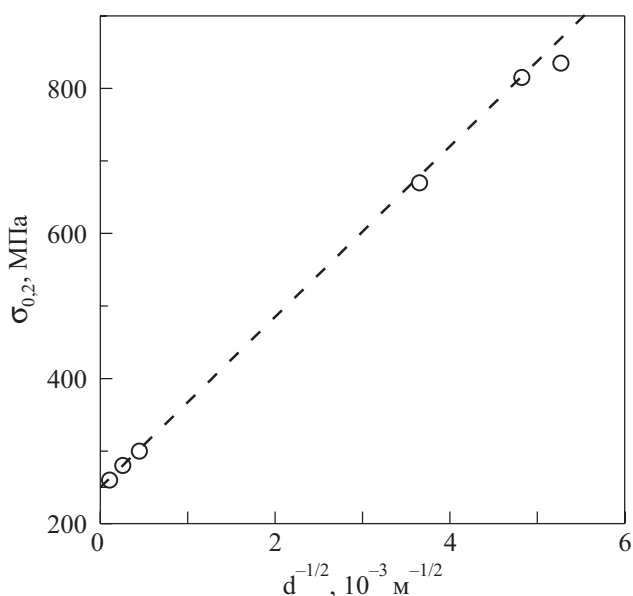


Рис. 3. Влияние среднего размера зерна d на предел текучести титана VT1-0. При $d \lesssim 45$ нм вероятно начало отклонения от соотношения (1). Прямая линия представляет соотношение Холла–Петча.

как свидетельствуют данные, полученные для образцов, подверженных отжигу, эти границы более устойчивы и сохраняют свой упрочняющий эффект даже при температуре $T \approx 750$ К.

Значения предела текучести $\sigma_{0,2}$, представленные на рис. 3 в координатах $\sigma_{0,2} - d^{-1/2}$, указывают на выполнение соотношения Холла–Петча для наших образцов со слабой тенденцией к его нарушению при размерах зерен менее 40 нм. Анализ результатов по влиянию размера зерен на механические свойства позволяет заключить, что предел текучести $\sigma_{0,2}$ нанокристаллического титана определяется размером зерна, а величина пластичности — характером распределения зерен по размерам.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения объемных нанокристаллических металлов IV A группы Периодической таблицы элементов (Ti, Zr, Hf) с размером зерна до 30 нм с применением метода криомеханической обработки.

1. G. Palumbo, S.J. Thorpe, and K.T. Aust, *Scripta Metall. Mater.* **24**, 1347 (1990).
2. H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **33**, 223 (1989).
3. H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
4. K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, *Acta Mater.* **51**, 5743 (2003).
5. C.S. Pande and K.P. Cooper, *Prog. Mater. Sci.* **54**, 689 (2009).
6. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
7. S. Fujimoto, H. Hayashida, and T. Shibata, *Mater. Sci. Eng.* **A267**, 314 (1999).
8. Sh. Faghihi, A.P. Zhilyaev, J.A. Szpunar, F. Azari, H. Vali, M. Tabrizian, *Biomaterials* **28**, 3887 (2007).
9. T.J. Webster and J.U. Ejiolor, *Biomaterials* **25**, 4731 (2004).
10. R. Wurschum, S. Herth, and U. Brossmann, *Adv. Eng. Mater.* **5**, 365 (2003).
11. R.P. Andres, R.S. Averbach, W.L. Brown, L.E. Brus, W.A. Goddard, A. Kaldor, S.G. Louie, M. Moscovits, P.S. Peercy, S.J. Riley, R.W. Siegel, F. Spaepen, and Y. Wang, *J. Mater. Res.* **4**, 704 (1989).
12. R.Z. Valiev, Yu. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M. Zehetbauer, and Y.T. Zhu, *JOM* **58**, 33 (2006).
13. Zh. Yang, J. Chen, L. He, H. Cong, and H. Ye, *Acta Mater.* **57**, 3633 (2009).
14. R.A. Ul'yanov, V.Ya. Ilichev, and V.A. Moskalenko, *Trans. JIM* **9**, Suppl., 475 (1968).
15. В.А. Москаленко, *Дисс. ... канд. физ.-мат. наук, ФТИИТ АН УССР*, Харьков (1975).
16. V.A. Moskalenko, V.I. Startsev, and V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **20**, 507 (1980).
17. A.R. Smirnov and V.A. Moskalenko, *Mater. Sci. Eng.* **A327**, 138 (2002).
18. E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. (London)* **B64**, 747 (1951).
19. N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).

Nanocrystalline titanium produced by the cryomechanical method: microstructure and mechanical properties

V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov,
and A.V. Moskalenko

Having realized the method of cryomechanical treatment (alternative to severe plastic deformation), bulk commercial-purity nanocrystalline titanium (mean grain size of ~35 nm) was produced for the first time. The method has its origin in the research of the role of deformation twinning in low-temperature plasticity of titanium performed previously by the authors. The transmission electron

microscopy measurements were performed to determine the dimension of coherent scattering areas (grain-crystallites). A semiquantitative estimation of grain dispersity as a function of conditions of thermal treatment was carried out. The effect of average grain size in the nanometer range on the mechanical properties of titanium is studied.

PACS: **62.25.+g** Mechanical properties of nanoscale systems;
62.20.F– Deformation and plasticity.

Keywords: nanocrystalline metals, titanium, grain size, mechanical properties, cryomechanical treatment.