

---

---

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ  
В МАШИНОСТРОЕНИИ**

---

---

УДК 123.456

**ЭВОЛЮЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
НАНОСТРУКТУРНОГО ТИТАНА ПРИ ОТЖИГЕ**© 2019 г. В. В. Столяров<sup>1,2,\*</sup><sup>1</sup> *Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, Россия*<sup>2</sup> *Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, г. Москва, Россия**\*e-mail: vlstol@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.03.2018 г.

Принята к публикации 08.08.2019 г.

Методами интенсивной пластической деформации кручением и равноканальным угловым прессованием с последующей холодной прокаткой получен нано- и суб-микроструктурный титан. В сильнодеформированном титане микротвердость, магнитная восприимчивость и удельное электросопротивление являются максимальными. Отжиг в интервале температур 673–1123 К приводит к возврату и рекристаллизации, проявляющиеся в снижении микротвердости в 2 раза, магнитной восприимчивости на 15% и удельного сопротивления на 20%.

*Ключевые слова:* наноструктура, титан, электросопротивление, магнитная восприимчивость, микротвердость

DOI: 10.1134/S0235711919060087

**1. Введение.** В последнее время особую актуальность приобретает вопрос создания перспективных функциональных материалов, отличающихся от традиционных материалов уровнем физико-механических свойств и неординарным их проявлением. В связи с этим возрос интерес к исследованию структуры, механических, магнитных и электрических свойств объемных ультрамелкозернистых (УМЗ) и наноструктурных (НС) материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации [1].

Среди применяемых материалов авиационно-космического назначения титан занимает стратегически важное место в связи с его высокими эксплуатационными свойствами – легкостью, прочностью, коррозионной стойкостью. Тем не менее, формирование в титане объемной наноструктуры позволяет заметно повысить его удельную прочность, которая превышает этот показатель для алюминиевых сплавов и становится сравнимой для магниевых сплавов. Поэтому высокопрочный наноструктурный титан рассматривается как потенциальный материал для многих конструкционных и медицинских применений: для пластин бронезилов, изготовления крепежных элементов в авиации или имплантатов в медицине [2, 3]. А наличие парамагнитных свойств у титана, возрастающего с температурой, предполагает его применение для деталей навигационных приборов [4].

Кратковременные нагревы в процессе изготовления или эксплуатации НС титана могут приводить к деградации структуры и некоторых важных свойств. Первые исследования по влиянию нагревов на микротвердость и магнитную восприимчивость наноструктурного титана были выполнены в [5], которые подтвердили структурную стабильность материала до 600 К и сохранение аномальной температурной зависимости

магнитной восприимчивости. Настоящая статья посвящена развитию представлений о природе нанокристаллических материалов — исследуется механизм влияния размера зерен в широком диапазоне, структуры их границ, упругих искажений кристаллической решетки, изменяющихся в процессе отжига, на магнитную восприимчивость и электросопротивление.

**Экспериментальные материалы и методы.** Для исследования использовали горячекатаный крупнозернистый (КЗ) технически чистый титан ВТ1-0 с размером зерен 15–20 мкм. Содержание примесей в исходном титане составляло (вес. %): Al — 0.32, Fe — 0.18, O — 0.12, C — 0.07, N — 0.04, H — 0.01. Методом интенсивной пластической деформации, кручением (ИПДК, 5 оборотов, давление 5 ГПа) и равноканальным угловым прессованием (РКУП, 8 проходов, угол 90°) с последующей холодной прокаткой (ХП) с деформацией 93% были получены образцы титана в наноструктурном и субмикроструктурном (СМК) состояниях [5–7]. Структурная аттестация образцов проводилась методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и рентгеновским структурным анализом по уширению дифракционных линий. Для анализа термической стабильности и структурных превращений в процессе отжига использовали измерение микротвердости на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г с точностью  $\pm 10\%$ .

Измерения удельного электросопротивления и магнитной восприимчивости проводили на предварительно отожженных образцах. Электросопротивление измеряли при температуре 300 К четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием высокоточного вольтметра “Solartron” с чувствительностью  $10^{-9}$  В. Погрешность измерения составляла 0.1%. Контакты приваривались точечной сваркой. Образцы для измерения электросопротивления имели размеры:  $0.5 \times 1.0 \times 10$  мм (исходный и РКУП+ХП) и  $0.2 \times 1.0 \times 10$  мм (ИПДК). Эти образцы подвергали последовательному нагреву в вакууме в течение 1 часа в диапазоне температур от 373 до 1123 К.

Методика исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости *in situ* представлена в [8, 9]. Измерения, выполненные непосредственно при температуре отжига, относятся к температурной зависимости восприимчивости и обозначаются далее  $\chi(T)$ . Измерения восприимчивости, выполненные после отжига и последующего охлаждения до температуры окружающей среды ( $\sim 300$  К), относятся к отжиговой кривой и обозначаются далее  $\chi(300, T)$ . Точность измерения магнитной восприимчивости составляла  $0.1 \times 10^{-6}$  эме/г.

**Результаты.** В результате обработки титана методами РКУП + ХП и ИПДК удалось уменьшить размер зерен на три–четыре порядка по сравнению с крупнозернистым состоянием. В СМК и НС состояниях средний размер составил 150 и 25 нм, соответственно (рис. 1а, б).

При формировании СМК структуры микротвердость  $H_V$  увеличилась на 50% по сравнению с исходным состоянием и составила 2.9 ГПа (рис. 2а). Отжиги в течение 1 часа при температурах до 573 К практически не влияли на микротвердость и размер зерен (рис. 2а). Снижение микротвердости, обусловленное процессами рекристаллизации и роста зерен, начинается при температуре выше 600 К и продолжается до 873 К. Размер зерен составляет 1–2 мкм при 773 К и 15 мкм при 973 К. При повышении температуры отжига до 1145 К  $H_V$  плавно уменьшается до значения 1.5 ГПа, соответствующего хорошо отожженному титану [10]. Для исследования влияния кинетики рекристаллизации и подтверждения того факта, что в интервале температур между 573 и 873 К титан не достигает равновесного состояния за 1 час отжига, микротвердость была измерена и после 3 часов отжига.

Перевод титана в СМК и НС состояния сопровождается резким повышением удельного электросопротивления  $\rho$  по сравнению с исходным крупнозернистым состоянием. Удельное электросопротивление исходного титана в результате деформа-

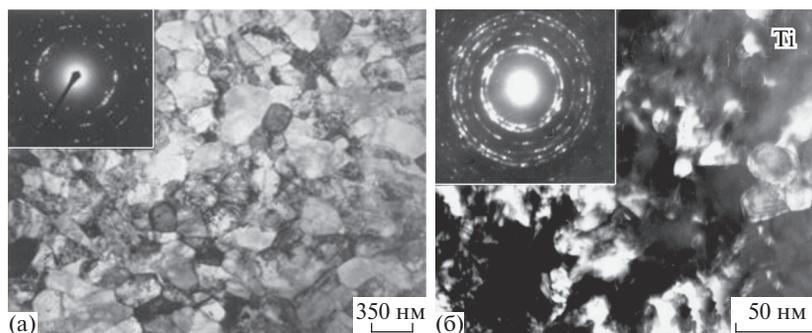


Рис. 1. Микроструктура и дифракционная картина SMK (а) и HC (б) титана.

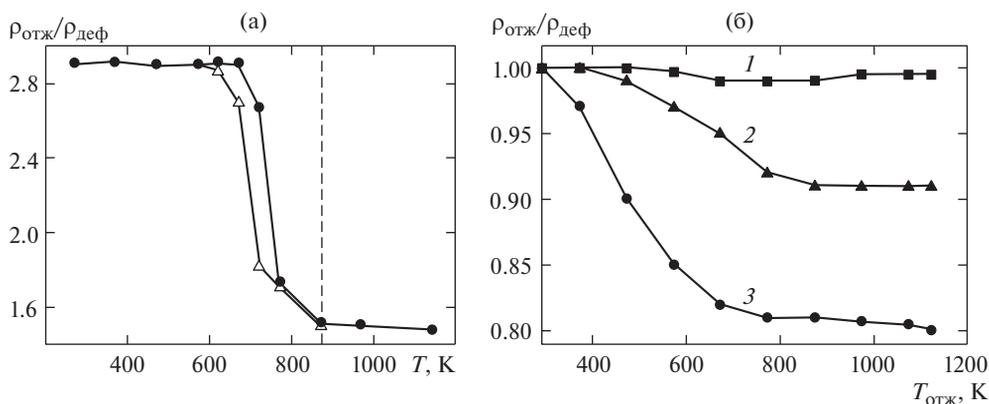
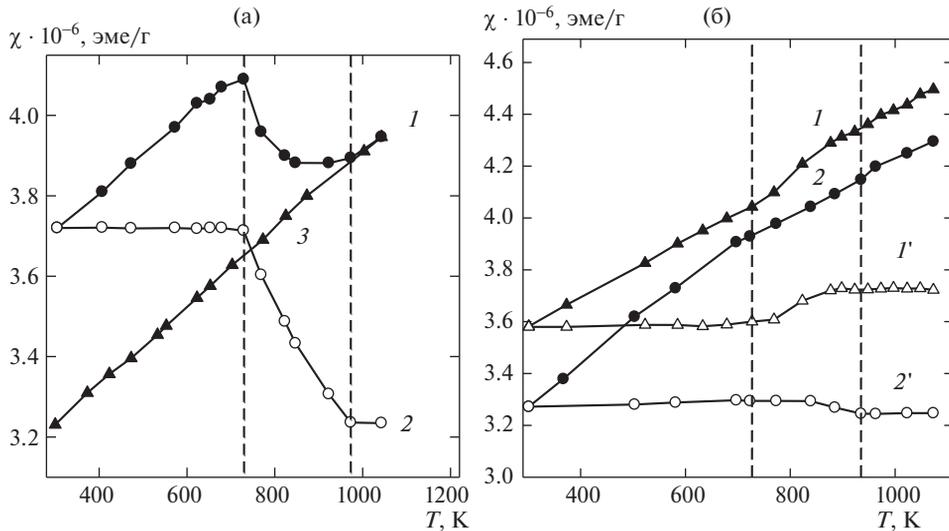


Рис. 2. Зависимость микротвердости (а) и удельного электросопротивления (б) титана от температуры отжига: (а) – SMK Ti, темные кружки – 1 час; светлые треугольники – 3 часа. Штриховыми линиями указаны температуры начала и конца рекристаллизации; (б): состояние 1 – исходное; 2 – SMK; 3 – HC.

ции при РКУП + ХП возрастает при 300 К в  $\sim 1.6$  раза и достигает значения 48.9 мкОм см, а после ИДПК оно возрастает почти в  $\sim 3$  раза до значения 87.8 мкОм см.

На рис. 2б приведены отжиговые кривые электросопротивления титана при 300 К на образцах в исходном (кривая 1), SMK (кривая 2) и HC (кривая 3) состояниях. Для наглядности электросопротивление для каждой температуры отжига  $\rho_{отж}(T)$  приведено в относительных единицах, т.е. измеренные величины  $\rho_{отж}(T)$  отнесены к значениям электросопротивления максимально деформированных (тем или иным способом) образцов  $\rho_{деф}$ .

Как видно из рис. 2б, температура отжига не влияет на электросопротивление исходного титана (кривая 1), однако зависимости электросопротивления сильно деформированного титана (кривые 2 и 3) от температуры отжига имеют нелинейный характер. Для SMK титана, наблюдается слабый возврат электросопротивления до температур отжига 500 К, который несколько усиливается отжигами при 600–800 К и затем прекращается при отжиге выше 800 К. Для образца, полученного ИПДК, начало релаксации удалось наблюдать уже при 400 К. В области температур отжига до 800 К возврат электросопротивления идет быстрее, а выше 800 К практически прекращается.



**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости НК(а) и СМК (б) титана. (а): 1 – от температуры нагрева, 2 – от температуры отжига; 3 – равновесная температурная зависимость; (б): от температуры нагрева (1, 2); от температуры отжига (1', 2'), 1 – вдоль; 2 – поперек. Температурная область релаксации указана штриховыми линиями.

В целом возврат электросопротивления от максимально деформированных состояний в СМК титане составляет 9%, а в НС титане – 20%. Интересно отметить, что полученные значения возврата электросопротивления коррелируют с объемной долей межзеренных границ в деформированных тем или иным способом образцах титана.

Температурные и отжиговые кривые магнитной восприимчивости представлены на рис. 3. Все типы деформации привели к повышению магнитной восприимчивости до отжига и ее аномальному повышению с температурой нагрева. Наибольший прирост восприимчивости в деформированном состоянии наблюдался в НС титане и составил 18%.

После серии отжигов полного возврата восприимчивости не наблюдалось, и она уменьшилась только на 15% при температуре окружающей среды ( $\Delta\chi(300) = -0.49 \times 10^{-6}$  эме/г).

**Обсуждение результатов.** Структурные исследования, проведенные после обработки титана методами РКУП + ХП и ИПДК, показали, что, хотя плотность дислокаций внутри зерен уменьшается, в границах зерен появляются контуры экстинкции, свидетельствующие о сохранении дальнедействующих напряжений. Дальнейшее снижение микротвердости на 15% (рис. 2а) с увеличением длительности отжига при температуре 723 К свидетельствует о сохранении неравновесного состояния СМК титана, отожженного в интервале температур 573–773 К. Равновесное состояние достигается отжигом при температуре 873 К, при котором значения микротвердости после одного и трех часов отжига одинаковы.

Электросопротивление зависит от плотности вакансий, дислокаций, межзеренных границ, среднего размера зерна, фононного спектра. Вклад вакансий в удельное электросопротивление лучше оценивать на образцах, облученных высокоэнергетическими частицами, так как в этом случае возникают точечные дефекты. При деформационном воздействии образуются не только точечные дефекты, но и дислокации, поэтому вклад вакансий в удельное электросопротивление и возврат сопротивления при

отжигах удобнее оценивать из результатов по облучению. К сожалению, сведения по облучению титана отсутствуют, поэтому воспользуемся на данном этапе изучением вклада вакансий в удельное электросопротивление эквиатомного сплава TiNi, подвергнутого низкотемпературному (при 120–350 К) облучению нейтронами высоким флюэнсом до  $7 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Было установлено [11], что кратковременное повышение температуры образцов до  $\sim 450 \text{ К}$  приводит к возврату электросопротивления. В работе [12] методом измерения остаточного электросопротивления исследована стадия отжига, связанная с миграцией и отжигом вакансий в Ni, облученном электронами дозой  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (прирост сопротивления около 3 нОм см), и получен возврат сопротивления после отжига при 400–450 К. Таким образом, в силу малости самого вклада от вакансий в сопротивление и его релаксацией при  $\sim 450 \text{ К}$ , пренебрежем им при отжигах СМК титана при температурах выше 450 К.

Вклад от рассеяния электронов проводимости на дислокациях пропорционален их плотности  $\rho_{\text{дисл}} = AN_{\text{дисл}}$  (коэффициент  $A$  для металлов не превышает  $2 \times 10^{-19} \text{ Ом см}^3$  [13]). В работе [5] было показано, что для наноструктурного титана характерна повышенная плотность решеточных дислокаций до  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Это дает для  $\rho_{\text{дисл}}$  значение  $2 \times 10^{-8} \text{ Ом см}$  (0.02 мОм см), которое менее 0.1% удельного электросопротивления наноструктурного титана. Следовательно, уменьшение плотности дислокаций внутри зерен при отжиге не должно влиять на отжиговые зависимости сопротивления (рис. 2б).

Существенным фактором, влияющим на удельное электросопротивление, может стать уменьшение/увеличение размера зерна, соответственно, при деформациях/отжиге. При этом проявляется, так называемый размерный эффект, заключающийся в том, что, когда длина свободного пробега электронов проводимости  $l$  становится сравнима или превышает размер зерна  $d$  ( $l \leq d$ ), любые акты рассеяния электронов внутри зерна могут приводить к дальнейшему столкновению их с границей зерна, то есть к дополнительному рассеянию. Для металлов, как правило, при комнатных температурах  $l \approx 10\text{--}100 \text{ нм}$ . Таким образом, увеличение электросопротивления титана за счет размерного эффекта можно ожидать лишь при  $d \leq 100 \text{ нм}$ . Действительно, электросопротивление НС титана, имеющего средний размер зерен около 80 нм [5], в 3 раза выше исходного, а СМК титана, размер зерна в котором около 150 нм, выше исходного только в 1.5 раза. По мере укрупнения зерен при отжиге вклад от размерного эффекта в электросопротивление будет уменьшаться. Увеличение электросопротивления с уменьшением размера зерен обычно описывают в теоретической модели Маядаса–Шацкеса [14], которая работает для размеров зерен в пределе (10–0.1) мкм. Эта модель была применена в работе [15] для описания влияния субмикроструктурного состояния на электросопротивление меди.

Для металлов, находящихся в НС состоянии важным является относительный объем межзеренных границ, так называемой “зернограничной фазы” (ЗГФ) [15]. Как отмечается в [16], толщина ЗГФ, например, в меди достигает величин около 10 нм, а атомы ЗГФ имеют повышенную динамическую активность, о чем свидетельствуют более низкие значения температуры Дебая атомов в межзеренных границах по сравнению с температурой Дебая атомов внутри зерен. Это обстоятельство должно приводить к возрастанию электрон-фононной составляющей электросопротивления в окрестности границ зерен. Приближенные оценки показывают, что при размере зерен 80 (150) нм и ширине межзеренных границ  $\sim 10 \text{ нм}$  объемная доля межзеренных границ в НС (СМК) титане составляет  $\sim 17$  (9)%, соответственно. В связи с этим, электрон-фононная часть электросопротивления НС титана должна быть больше, чем у СМК титана, что и наблюдается в эксперименте.

Отсутствие полного возврата на магнитной восприимчивости может свидетельствовать о том, что в процессе ИПДК происходил диффузионный массовый перенос в образец ферромагнитных примесей, имеющихся в материале оснастки, с помощью ко-

торой выполнялась деформация. Другая возможная причина отсутствия полного возврата — консолидация атомов ферромагнитных примесей, растворенных в образце в суперпарамагнитные частицы, как это наблюдалось в случае РКУП — меди [9]. Примесный механизм в данной работе удалось исключить полностью, т.к. не было обнаружено никакого ферромагнитного вклада в восприимчивость. Парамагнитный вклад, составляющий 5%, мог быть результатом только очень большого массопереноса вещества из оснастки в образец, но в этом случае перенесенное вещество должно обладать в два раза большей парамагнитной восприимчивостью, чем титан. Изменение фазового состояния образца не было обнаружено ни рентгенографическим, ни спектральным методом, а при отжиге НС титана добавка в восприимчивость исчезает без изменения массы образца, что подтверждает исключение примесного механизма. Внутренний механизм повышения восприимчивости не может быть реализован за счет изменения парамагнитного вклада Паули, как это происходило в СМК палладии [8], так как электронный спектр титана никаких особенностей вблизи уровня Ферми не имеет. Наиболее вероятной причиной повышения магнитной восприимчивости после пластической деформации является парамагнетизм Ван Флека, который является температурно независимым и возникает в результате нарушения симметричности электронных оболочек атомов. Он может возникать в результате появления структурных неоднородностей, напряжений и искажений кристаллической решетки, то есть тех факторов, которые имеются в титане после пластической деформации. Косвенным образом в пользу данного механизма свидетельствует исчезновение добавки к восприимчивости при температурах рекристаллизации, при которых исчезают структурные неоднородности и напряжения в сильнодеформированном титане.

При исследовании ориентационной зависимости магнитной восприимчивости СМК титана была обнаружена анизотропия, достигающая 9%, как на монокристалле титана. На рис. 3 представлены температурные и отжиговые кривые этих образцов, вырезанные вдоль и поперек оси прокатки. Величина восприимчивости для обоих образцов увеличивается по сравнению с исходным образцом, однако ее анизотропия сохраняется и составляет 9%. После релаксации, которая для СМК титана происходит в интервале 727–877 К (вдоль оси прокатки К) и 839–935 К (поперек оси прокатки), разница в восприимчивости увеличивается. Наклон кривой равновесной температурной зависимости восприимчивости для всех изученных образцов одинаков (рис. 2, 3) и определяется паулиевским вкладом в восприимчивость.

**Выводы.** Интенсивная деформация титана повышает не только микротвердость, но также магнитную восприимчивость и удельное электросопротивление, значения которых особенно высоки для НС состояния. Повышение микротвердости и удельного электросопротивления обусловлены, соответственно, уменьшением размера зерен и соизмеримостью длины свободного пробега электронов проводимости с размером зерен, а также повышенной долей границ зерен и их особым состоянием в СМК и НС титане. Вероятной причиной повышения магнитной восприимчивости после пластической деформации является температурно-независимый парамагнетизм Ван Флека, обусловленный нарушением симметричности электронных оболочек атомов.

В СМК и НС титане температурный интервал отжига, в котором происходит полный возврат микротвердости, а значит, и рекристаллизация (573–1145 К), полностью перекрывает температурную область, в которой происходит возврат восприимчивости и электросопротивления. Возрастание обеих характеристик титана может быть связано с изменением внутренних свойств титана — электронной и фононной подсистем, претерпевающих изменения в процессе деформационной перестройки структуры или в процессе ее восстановления при отжиге.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит Назарову С.З. и Ремпель А.А. за помощь в проведении экспериментов и об- суждение результатов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (Договор № 02.а03.21.0005).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. С. 398.
2. *Krállics G., Gubicza J., Bezic Z., Barkai I.* Manufacturing of ultrafine-grained titanium by caliber rolling in the laboratory and in industry // Journal of Materials Processing Technology, 2014. P. 1307.
3. *Medvedev A., Ng H.P., Lapovok R., Estrin Y., Lowe T.C., Anumalasetty V.N.* Comparison of labora- tory-scale and industrial-scale equal channel angular pressing of commercial purity titanium. Ma- terials Letters 145, 2015. P. 308.
4. *Валеева А.А., Назарова С.З., Ремпель А.А.* Зависимость парамагнетизма Ван Флека от разме- ра нанокристаллов сверхстехиометрического TiO // ЖЭТФ. 2016. Т. 149. № 4. С. 833.
5. *Столяров В.В., Назарова С.З., Ремпель А.А.* Структурные особенности и магнитная воспри- имчивость ультрамелкозернистого титана // Ж. функциональных материалов. 2007. Т. 1. № 8. С. 282.
6. *Столяров В.В., Назарова С.З., Кильмаметов Ф.Р., Ремпель А.А., Гусев А.И.* В сб.: Проблемы нанокристаллических материалов / Под. Ред. Устинова В.В., Носковой Н.И., Гусева А.И. Екатеринбург: УрО РАН. 2002. С. 409.
7. *Носкова Н.И., Перетурина И.Ф., Столяров В.В., Елкина О.А.* Прочность и структура нано- кристаллического Ti // ФММ. 2004. Т. 97. № 5. С. 106.
8. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З., Мулюков Р.Р.* Магнитная восприимчивость пласти- чески деформированного палладия // ДАН. 1995. Т. 345. № 3. С. 330.
9. *Rempel A.A., Nazarova S.Z., Gusev A.I.* Iron nanoparticles in severe-plastic-deformed copper // J. Nanoparticle Research. 1999. V. 1. № 4. P. 485.
10. *Rusakova A.V., Lubenets S.V., Fomenko L.S., Moskalenko V.A.* Structural homogeneity of nanocryst- alline VT1-0 titanium. Low-temperature micromechanical properties, Low temperature physics, 38 (10) 2012. P. 980.
11. *Коноплева Р.Ф., Беляев С.П., Волков А.Е., Назаркин И.В., Чеканов В.А.* Мартенситные пре- вращения и эффект памяти формы в сплавах TiNi в процессе облучения нейтронами в низ- котемпературной гелиевой петле // Радиационная физика металлов и сплавов. Тезисы до- кладов 5-го межд. Уральского семинара. Снежинск: 2003. С. 24.
12. *Арбузов В.Л., Данилов С.Е., Дружков А.П.* Подавление III стадии отжига радиационных де- фектов в никеле, легированном углеродом // ФММ. 1997. Т. 84. № 4. С. 105.
13. *Зиновьев В.Е.* Кинетические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлур- гия, 1984. С. 110.
14. *Mayadas A.F., Shatzkes M.* Electrical-resistivity model for polycrystalline films: The case of arbi- trary reflection at external surfaces // Phys. Rev. 1970. № 1. P. 1382.
15. *Исламгалиев Р.К., Ахмадеев Н.А., Мулюков Р.Р., Валиев Р.З.* Влияние субмикрозернистого состояния на электросопротивление меди // Ж. Металлофизика, 1991. Т. 13. № 3. С. 20.
16. *Валиев Р.З., Мулюков Р.Р., Овчинников В.В., Шабашов В.А., Архипенко А.Ю., Сафаров И.М.* О фи- зической ширине междолинных границ // Ж. Металлофизика, 1990. Т. 12. № 5. С. 124.