

Особенности физических свойств наноструктурного титана при отжиге

С. З. Назарова, В. П. Дякина, В. В. Столяров, А. А. Ремпель

Методами интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) и равноканальным угловым прессованием (РКУП) с последующей холодной прокаткой (ХП) получен нано- и субмикроструктурный титан. В деформированном титане микротвердость, магнитная восприимчивость и электросопротивление достигают максимальных значений. Микротвердость увеличивается на 50%, магнитная восприимчивость и электросопротивление наноструктурного титана повышаются соответственно на 15% и в 1,5 – 3 раза по сравнению с исходным крупнозернистым состоянием. Основной возврат свойств происходит при температурах отжига 673 – 1123 К.

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 и наноструктурных 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 с показателем для магниевых сплавов. Поэтому высокопрочный наноструктурный титан рассматривается как потенциальный материал для многих конструктивных применений в авиатехнике, в частности, для изготовления крепежных элементов — болтов, гаек и т.д. [2]. Кроме того, наличие парамагнитных свойств у титана предполагает его применение для деталей навигационных приборов [3].

Кратковременные нагревы в процессе изготовления или эксплуатации наноструктурного 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 [4], 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 ИПДК и РКУП с последующей ХП с деформацией 93% были получены образцы титана в наноструктурном (НС) и субмикроструктурном (СМК) состояниях [4 – 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.

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 приваривали 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 (~300 К), относятся к кривой отжига и обозначаются далее $\chi(300, T)$.

Результаты

В результате обработки титана методами РКУП+ХП и ИПДК удалось уменьшить размер зерен более чем на два порядка по сравнению с КЗ-состоянием. В НС после ИПДК средний размер зерен составлял 80 нм, а после РКУП+ХП с деформацией 93% в СМК до 150 нм. При формировании СМК структуры микротвердость H_V увеличилась на 50% по сравнению с исходным состоянием и составила 2,9 ГПа (рис. 1). Отжиги в течение 1 часа при температурах до 573 К практически не влияли на микротвердость и размер зерен. 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 кинетики рекристаллизации и подтверждения того

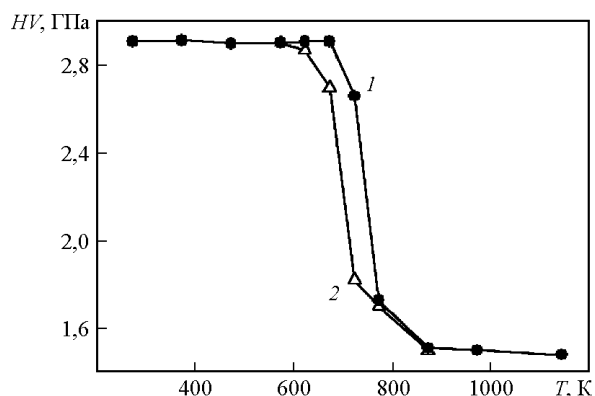


Рис. 1. Зависимость микротвердости СМК-титана от температуры отжига при длительности: 1 – 1 ч; 2 – 3 ч. Штриховыми линиями указаны температуры начала и конца рекристаллизации.

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 ρ по сравнению с исходным КЗ-состоянием. Удельное электросопротивление исходного титана в результате деформации при РКУП+ХП возрастает при 300 К в ~1,6 раза и достигает значения 48,9 мкОм·см, а после ИПДК оно возрастает почти в ~3 раза до значения 87,8 мкОм·см.

На рис.2 приведены отжиговые кривые электросопротивления титана, измеренные при 300 К на образцах в состояниях: исходное (кривая 1), РКУП+ХП (кривая 2) и ИПДК (кривая 3). Для наглядности электросопротивление для каждой температуры отжига $\rho_{отж}(T)$ приведено в относительных единицах, то есть измеренные величины $\rho_{отж}(T)$ отнесены к

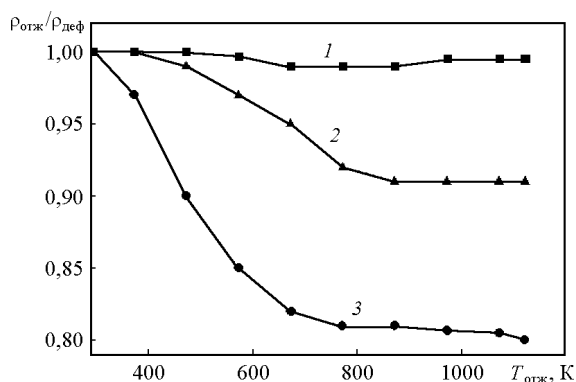


Рис. 2. Относительное электросопротивление титана в зависимости от температуры отжига в состояниях: 1 – исходное; 2 – РКУП + ХП; 3 – ИПДК.

значениям электросопротивления максимально деформированных (тем или иным способом) образцов $\rho_{\text{деф}}$. Как видно из рис.2, температура отжига не влияет на электросопротивление исходного титана, однако зависимости электросопротивления сильно деформированного титана от температуры отжига имеют нелинейный характер. Для образца титана, деформированного РКУП+ХП, наблюдается слабый возврат электросопротивления до температур отжига

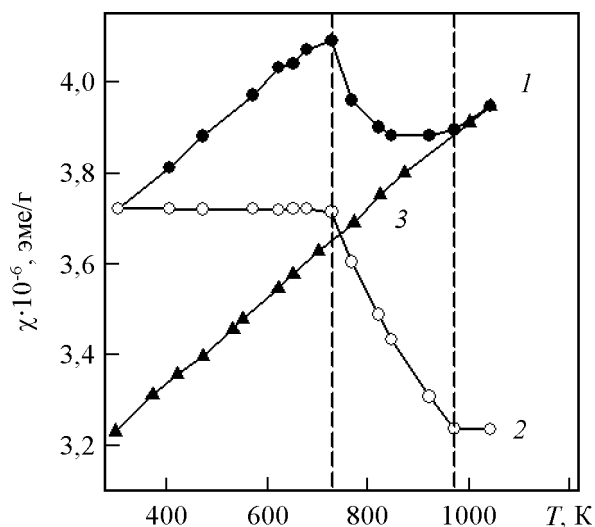


Рис. 3. Магнитная восприимчивость НК- титана после обработки ИПДК: 1 – температурная и 2 – отжиговая кривые; 3 – равновесная температурная зависимость. Температурная область релаксации указана штриховыми линиями.

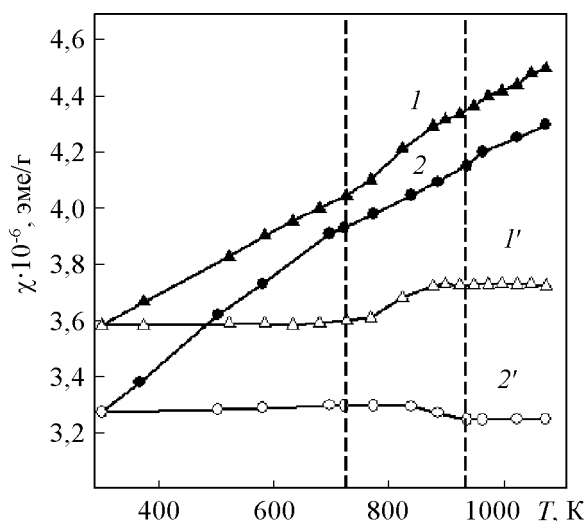


Рис. 4. Температурные (1, 2) и отжиговые (1', 2') кривые магнитной восприимчивости СМК- титана после обработки РКУП +ХП (93%): 1 – вдоль; 2 – поперек.

500 К, который несколько усиливается отжигами при 600 – 800 К и затем прекращается при отжиге выше 800 К. Для образца, полученного ИПДК, релаксацию удалось наблюдать уже при 400 К. В области температур отжига до 800 К возврат электросопротивления идет быстрее, а выше 800 К практически прекращается. В целом возврат электросопротивления от максимально деформированных состояний в титане с РКУП+ХП составляет 9%, а в титане с ИПДК — 20%. Интересно отметить то, 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 и 4. Все типы деформации привели к повышению магнитной восприимчивости до отжига и ее аномальному повышению с температурой нагрева. Наибольший прирост восприимчивости в деформированном состоянии наблюдали в НС-титане — 18%. После серии отжигов полного возврата восприимчивости не наблюдалось, и она уменьшилась только на 15 % при температуре окружающей среды ($\Delta\chi(300) = -0,49 \cdot 10^{-6}$ 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 далекодействующих напряжений. Дальнейшее снижение микротвердости на 15% (рис.1) 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 1 и 3 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 отжиге удобнее оценивать из результатов по облу-

чению. К сожалению, сведения по облучению титана отсутствуют, поэтому воспользуемся на данном этапе изучением вклада вакансий в удельное электросопротивление эквивалентного сплава Ti – Ni, подвергнутого низкотемпературному (при 120 – 350 К) облучению нейтронами высоким флюэнсом до $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Было установлено [11], что кратковременное повышение температуры образцов до ~ 450 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 $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (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 ~ 450 К, не будем его учитывать при отжигах СМК-титана при температурах выше 450 К.

Вклад от рассеяния электронов проводимости на дислокациях пропорционален их плотности $\rho_{\text{дискл}} = AN_{\text{дискл}}$ (коэффициент A для металлов не превышает $2 \cdot 10^{-19} \text{ Ом} \cdot \text{см}^3$ [13]). В нашей предыдущей работе [4] было показано, что для наноструктурного титана характерна повышенная плотность решеточных дислокаций до 10^{11} см^{-2} . Это дает для $\rho_{\text{дискл}}$ значение $2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (0,02 мкОм·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. 2).

Существенным фактором, влияющим на 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 $l \approx 10 - 100 \text{ нм}$. Таким образом, увеличение электросопротивления титана за счет размерного эффекта можно ожидать лишь при $d \leq 100 \text{ нм}$. Действительно, электросопротивление титана, подвергнутого ИПДК и имеющего средний размер зерен около 80 нм [4], в 3 раза выше исходного, а титана после РКУП+ХП, 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, например, в работе [15] для описания влияния субмикрочернистого состояния на электросопротивление меди.

Для металлов, находящихся в НС-состоянии, важным является относительный объем межзеренных границ, так называемой “зернограничной фазы” (ЗГФ) [16]. 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 в нашем случае показывают, что при среднем размере зерен $d \approx 80 \text{ нм}$ и ширине межзеренных границ ~10 нм (титан с ИПДК), объем межзеренных границ в НС-титане составляет ~ 17% общего объема образца, а при $d \approx 150 \text{ нм}$ и ширине границ ~10 нм (титан с РКУП+ХП) объем границ в СМК-титане занимает только ~ 9%. В связи с этим электрон-фононная часть электросопротивления титана с ИПДК должна быть больше, чем у титана с РКУП+ХП, 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, имеющих в материале оснастки, с помощью которой 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, так как 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 вероятная причина повышения магнитной восприимчивости после пластической деформации — 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. 4 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 различие в продольном и поперечном сечении сохраняется и составляет 9%. После релаксации, которая для СМК-титана вдоль оси прокатки происходит в интервале 727 – 877 К, а для образцов поперек оси прокатки в интервале 839 – 935 К, разница в восприимчивости увеличивается. Наклон кривой равновесной температурной зависимости восприимчивости для всех изученных образцов одинаков (рис. 3, 4) и определяется паулиевским вкладом в восприимчивость.

Выводы

На образцах СМК- и НС-титана, полученных, соответственно, методами интенсивной пластической деформации РКУП+ХП и ИПДК, исследована релаксация структуры и физико-механических свойств при отжиге. В результате деформации микротвердость, магнитная восприимчивость и электросопротивление в титане достигают максимальных значений, особенно высоких для наноструктурного состояния. Микротвердость увеличивается на 50%. Обнаружен многократный рост удельного электросопротивления нанотитана, который обусловлен соизмеримостью длины свободного пробега электронов проводимости с раз-

мером зерен, 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, 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 величин магнитных (χ) и кинетических (ρ) характеристик нанотитана при сильных пластических деформациях, так же как и их уменьшение в процессе рекристаллизации могут быть связаны с изменением внутренних свойств титана — электронной и фононной подсистем, претерпевающих изменения в процессе вынужденной (пластическая деформация) перестройки структуры или в процессе ее восстановления (рекристаллизационные отжиги).

Литература

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007, 398 с.
2. Zhenakov V.S., Latysh V.V., Stolyarov V.V., Zharikov A.I., Valiev R.Z. The developing of nanostructured SPD Ti for structural use. Scripta materialia. 2001, v. 44, no. 8, p. 1771 – 1774.
3. Аношкин Н.Ф., Бондарев Б.И., Быбочкин Ф.М. и др. Металлургия цветных металлов и сплавов. М.: РАЕН, 1998, 486 с.
4. Столяров В.В., Назарова С.З., Ремпель А.А. Структурные особенности и магнитная восприимчивость ультрамелкозернистого титана. Журнал функциональных материалов. 2007, т. 1, no. 8, с. 282 – 288.
5. 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 – 419.
6. Stolyarov V.V., Zhu Y.T., Lowe T.C., Valiev R.Z. Microstructures and Properties of Ultrafine-Grained Pure Titanium Processed by Equal-Cannel Angular Pressing and Cold Deformation. Nanoscience and Nanotechnology, 2001, v. 1, no. 2, p. 237 – 242.
7. Носкова Н. И., Перетурина И. Ф., Столяров В.В., Елкина О.А. Прочность и структура нанокристаллического Ti. ФММ, 2004, т. 97, № 5, с. 106 – 112.
8. Ремпель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З., Мулюков Р.Р. Магнитная восприимчивость пластически деформированного палладия. ДАН, 1995, т. 345, №3, с. 330 – 333.

9. Rempel A.A, Nazarova S.Z, Gusev A.I. Iron nanoparticles in severe-plastic-deformed copper J. Nanoparticle Research, 1999, v.1, no. 4, p. 485 – 490.
10. Титан и его сплавы. Т. 1. Технически чистый титан. Под ред. Мороза Л.С. Ленинград: Судпром, 1960, 516 с.
11. Коноплева Р.Ф., Беляев С.П., Волков А.Е., Назаркин И.В., Чеканов В.А. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплавах TiNi в процессе облучения нейтронами в низкотемпературной гелиевой петле. Радиационная физика металлов и сплавов. Тезисы докладов Пятого Международного Уральского семинара, Снежинск, 2003, с. 24.
12. Арбузов В.Л., Данилов С.Е., Дружков А.П. Подавление III стадии отжига радиационных дефектов в никеле, легированном углеродом. ФММ, 1997, т. 84, вып. 4, с. 105 – 108.
13. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1984, 110 с.
14. Mayadas A.F., Shatzkes M. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: The case of arbitrary reflection at external surfaces. Phys. Rev, 1970, no. 1, p. 1382 – 1389.
15. Исламгалиев Р.К., Ахмадеев Н.А, Мулюков Р.Р., Валиев Р.З. Влияние субмикрозернистого состояния на электросопротивление меди. Металлофизика, 1991, т. 13, № 3, с. 20 – 26.
16. Валиев Р.З., Мулюков Р.Р., Овчинников В.В., Шабашов В.А., Архипенко А.Ю., Сафаров И.М. О физической ширине межкуристаллитных границ. Металлофизика, 1990, т. 12, № 5, с. 124 – 126.

Назарова Светлана Зямовна — Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области исследования структурных фазовых переходов беспорядок – порядок в сильно нестехиометрических соединениях, магнитных свойств материалов в нанокристаллическом состоянии.

Дякина Вероника Павловна — Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области исследования электрических и гальваномагнитных свойств переходных металлов, оксидных соединений, интерметаллидов, нанокристаллических материалов.

Столяров Владимир Владимирович — Институт машиноведения РАН (г. Москва), доктор технических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области получения и исследования наноструктурных материалов.

Ремпель Андрей Андреевич — Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области фазовых переходов и эффектов упорядочения в сильно нестехиометрических соединениях, дефектов в твердом теле, нанокристаллических материалах.