

07,01

Внутреннее трение, модуль Юнга и электросопротивление субмикроструктурированного титана

© Б.К. Кардашев, К.В. Сапожников, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: b.kardashev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 апреля 2017 г.)

В области низких температур (100–300 К) исследовано изменение внутреннего трения, модуля Юнга и электросопротивления поликристаллического титана двух марок (BT1-0 и Grade 4) в зависимости от исходной структуры и последующей интенсивной пластической деформации, переводящей материал по размеру зерна в субмикроструктурированное структурное состояние. В субмикроструктурированном титане обнаружен максимум внутреннего трения, который интерпретирован как пик Бордони. Все исследованные характеристики являются чувствительными индикаторами неравновесности границ зерен после деформации. Выявлено влияние исходной структуры металла на его свойства после интенсивной деформации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-12-30010).

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45231.131

1. Введение

Широкое применение титана и его сплавов в технике и медицине, в особенности после перевода в высокопрочное субмикроструктурированное или наноструктурированное состояние за счет интенсивной пластической деформации (ИПД), стимулирует проведение систематических исследований их свойств [1,2].

Исследования температурных зависимостей модуля упругости и внутреннего трения субмикроструктурированного титана проводились ранее в различных температурных диапазонах между 80 и 1023 К. Высокотемпературные измерения использовали для исследования процессов возврата и рекристаллизации [3], а также зернограничного проскальзывания [4,5]. Низкотемпературные измерения на изгибных колебаниях (частоты колебаний ~ 1 kHz) выявили релаксационный максимум [6] или группу максимумов [7] внутреннего трения, высота которых значительно увеличивается в результате ИПД и уменьшается после высокотемпературного отжига. Авторы работ [6,7], сопоставив свои результаты с данными работы [8] для крупнозернистого титана, классифицировали эти максимумы как пики Хасигути. Эти пики обычно связывают с взаимодействием дислокаций и точечных дефектов [9]. Однако в литературе можно найти и другие точки зрения на природу низкотемпературных максимумов внутреннего трения в крупнозернистом титане. Таким образом, природа низкотемпературного внутреннего трения в субмикроструктурированном титане остается неясной.

Электрическое сопротивление металлов в результате формирования субмикроструктурированного состояния возрастает вследствие дополнительного рассеяния электронов границами зерен, и электрические измерения можно использовать для оценки параметров неравновесных (содержащих избыточные дефекты в структуре)

границ зерен в материалах с субмикроструктурированной структурой, сформированной ИПД [10]. Совместное изучение акустических и электрических свойств позволяет расширить возможности исследования дефектной микроструктуры.

Настоящая работа посвящена изучению акустических свойств (внутреннее трение и эффективный модуль упругости) и удельного электрического сопротивления титана двух марок с различным состоянием структуры и составом примесей при низких температурах до и после ИПД. Акустические измерения выполнены при продольных колебаниях на частотах ~ 100 kHz.

2. Образцы и экспериментальная методика

В настоящей работе исследованы две марки титана. В марке BT1-0 содержится 0.28% примесей, из которых 0.12% — железо. Вторая марка (Grade 4) содержит 0.78% примесей, в том числе 0.39% железа. Перевод в субмикроструктурированное состояние осуществляли с помощью ИПД отработанным режимом винтовой и продольной прокатки [11,12]. Для уменьшения уровня внутренних напряжений и дополнительной термостабилизации структуры образцы отжигали при 623 К 3 h.

Структурные исследования проводили методами оптической и просвечивающей растровой электронной микроскопии. Титан марки BT1-0 в исходном крупнозернистом состоянии имел пластинчатые зерна размером $\sim 150 \times 10 \mu\text{m}$, а также вкрапления карбида титана в границах зерен размером $\sim 1 \mu\text{m}$. После ИПД наблюдались достаточно равноосные зерна размером $\sim 250 \times 290$ nm. Для титана марки Grade 4 в исходном состоянии наблюдалась почти равноосная структура со средним размером зерна $\sim 40 \mu\text{m}$, после ИПД — равноосные зерна ~ 250 nm.

Образцы, приготовленные для акустических измерений, имели форму стержней прямоугольного поперечного сечения $\sim 4 \times 2 \text{ mm}$ длиной $l \approx 22 \text{ mm}$. Такая длина обеспечивала резонансную частоту продольных колебаний образца f вблизи 100 kHz . Модуль Юнга E определяли как $E = 4\rho l^2 f^2$, здесь ρ — плотность образца.

Акустические измерения проводили при фиксированной амплитуде колебательной деформации $\varepsilon = 1.0 \cdot 10^{-6}$, находящейся в амплитудно-независимом диапазоне внутреннего трения. В работе использовали резонансный метод составного пьезоэлектрического вибратора (подробные сведения о методике можно найти в работе [13]).

Электросопротивление измеряли 4-точечным методом на тех же образцах, на которых изучались акустические свойства.

3. Результаты исследований

На рис. 1 приводятся температурные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для двух марок титана как в исходном крупнозернистом состоянии, так и после ИПД. Представленные зависимости измеряли при охлаждении (данные при нагреве и охлаждении практически не отличались друг от друга). Из рисунков видно, что ИПД по-разному влияет на исследованные материалы. Если модуль Юнга титана Grade 4 почти

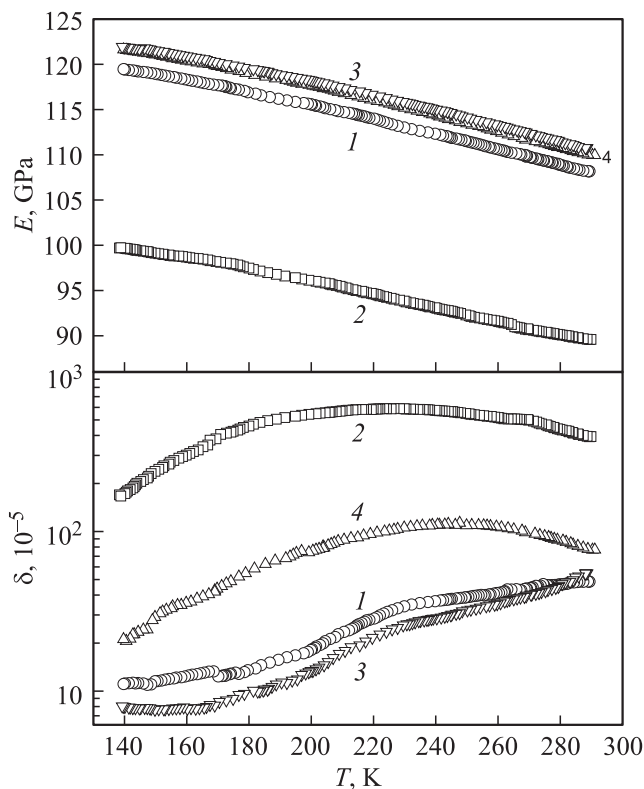


Рис. 1. Температурные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов крупнозернистого (1, 3) и субмикроструктурированного (2, 4) титана VT1-0 (1, 2) и титана Grade 4 (3, 4).

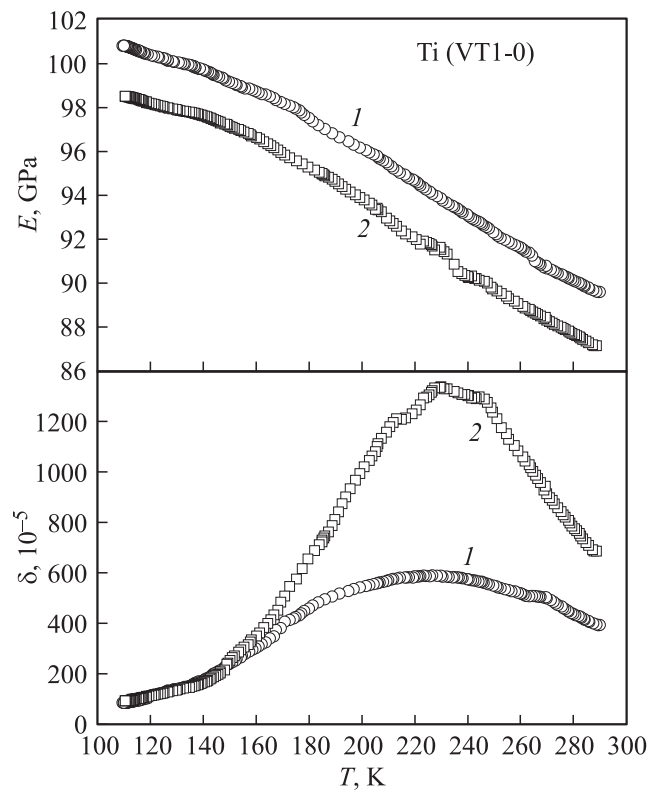


Рис. 2. Температурные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов субмикроструктурированного титана VT1-0 (VT1-0) до (1) и после (2) воздействия гидростатического давления.

не меняется (уменьшение всего 0.7%), то для VT1-0 он уменьшается на $\sim 20\%$. При этом температурный коэффициент оказывается постоянным независимо от марки титана и деформации: линейные зависимости $E(T)$ параллельны. Что касается внутреннего трения (логарифмический декремент δ), то в исходном состоянии его величина и поведение мало отличаются для двух марок титана: в области $220\text{--}240 \text{ K}$ наблюдается небольшая особенность на зависимости $\delta(T)$ при общем почти монотонном уменьшении декремента с понижением температуры. После ИПД эта особенность превращается в ярко выраженный максимум внутреннего трения. Причем уровень декремента для VT1-0 оказывается почти на порядок выше, чем для Grade 4. Температурное положение максимума декремента также отличается: для VT1-0 это 230 K , для Grade 4 — около 250 K .

Для VT1-0 было исследовано влияние высокого гидростатического давления ($\sim 1 \text{ GPa}$) на зависимости $E(T)$ и $\delta(T)$ (рис. 2). Из рисунка видно, что воздействие давления приводит к уменьшению модуля Юнга на $\sim 3\%$ во всем исследованном температурном интервале. Внутреннее трение вырастает более чем в 2 раза в области максимума, но остается неизменным вдали от максимума. В результате воздействия давления стала заметна тонкая структура максимума, состоящего из трех различных пиков.

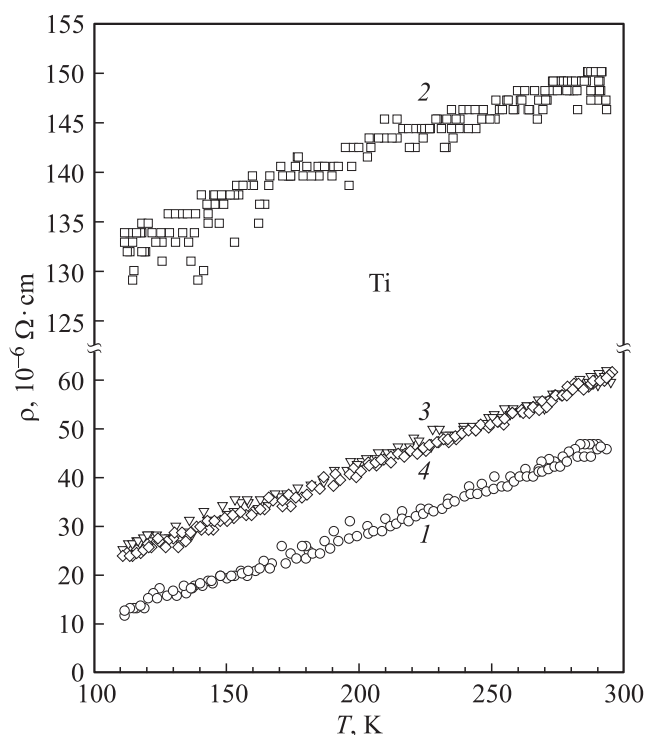


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ для образцов крупнозернистого (1, 3) и субмикроструктурного (2, 4) титана ВТ1-0 (1, 2) и титана Grade 4 (3, 4).

На рис. 3 показаны температурные зависимости удельного электрического сопротивления, полученные на тех же самых образцах, на которых проводились акустические измерения (рис. 1). Из рисунка видно, что электросопротивление титана марки Grade 4 практически не меняется после ИПД, а для ВТ1-0 оно значительно возрастает (при комнатной температуре более чем в 3 раза, а при низких температурах — еще сильнее).

4. Обсуждение

Наиболее интересный результат настоящей работы заключается в различном влиянии ИПД на акустические свойства (эффективный модуль упругости и внутреннее трение) и электросопротивление титана разных марок: сильное влияние для ВТ1-0 и гораздо более слабое для Grade 4. Отметим неполную корреляцию зависимостей акустических свойств и электросопротивления. Если в титане марки ВТ1-0 все измеряемые параметры претерпели существенные изменения, то в титане Grade 4 электросопротивление, в отличие от акустических свойств, оказалось нечувствительным к структурным изменениям.

Известно, что ИПД, используемая для формирования субмикроструктурного состояния, может приводить к значительному росту амплитудно-независимого внутреннего трения, однако такое поведение наблюдается не

всегда [9]. Модуль упругости также ведет себя неоднозначно. В литературе можно найти данные, указывающие как на рост модуля упругости титана в результате ИПД [14], так и на его уменьшение [15]. Такое неоднозначное поведение определяется множественностью микроструктурных факторов, влияющих на упругие и неупругие свойства металлов с ультрамелким зерном. Основными факторами, определяющими модуль упругости в металлах с ультрамелким зерном, считаются пористость, кристаллографическая текстура и неравновесное состояние границ зерен [16–18]. В литературе также обсуждается роль внутренних напряжений, решеточных дислокаций, увеличения объема межзеренных областей с отличающимися упругими свойствами, однако вклад этих факторов в изменение модуля упругости обычно считают незначительным [17,18] (последний фактор дает существенный вклад в нанометровом диапазоне размеров зерен, см., например, [19]).

Очень сильное влияние ИПД на модуль упругости был обнаружен в настоящей работе для титана марки ВТ1-0 (~20%). Для титана марки ВТ1-0 с равноосной исходной крупнозернистой структурой, исследованного нами ранее [15], уменьшение модуля Юнга после ИПД составляло 0.25–2.3% в зависимости от режима прокатки. Это показывает, что исходная структура металла может оказывать существенное влияние на его структуру и свойства, формируемые ИПД.

Обнаруженное в настоящей работе сильное влияние ИПД на модуль упругости для титана марки ВТ1-0 не может быть объяснено каким-то одним эффектом, однако можно попытаться выделить главный фактор, ответственный за такое влияние. Влияние нанопористости на модуль упругости титана ВТ1-0 анализировалось нами ранее [15], наблюдавшийся эффект был на порядок ниже значения, полученного в настоящей работе. К тому же наблюдающееся дополнительное уменьшение модуля под влиянием высокого гидростатического давления (рис. 2) показывает, что имеется фактор, влияющий на величину модуля гораздо сильнее, чем пористость (пористость под действием давления должна уменьшаться, тем самым приводя к росту модуля, а не к его уменьшению). Кристаллографическая текстура, формирующаяся при прокатке титана, характеризуется минимальным значением модуля Юнга вдоль направления прокатки [20]. Однако по численным оценкам минимальное значение модуля Юнга поликристаллического титана, обусловленное влиянием текстуры, составляет при комнатной температуре 104 GPa [20] (100 GPa [21]). С учетом этой оценки значительно более низкое значение, наблюдающееся для титана марки ВТ1-0 после ИПД (~90 GPa), дополнительно снижающееся до 87 GPa под действием гидростатического давления, указывает на большой неупругий вклад в измеряемый (эффективный) модуль Юнга.

В литературе неупругий вклад в модуль упругости металлов, подвергнутых ИПД, обычно связывают с неравновесными границами зерен, характеризующимися

большой плотностью избыточных зернограничных дефектов [17,18]. По данным работы [22], такими дефектами являются избыточные зернограничные дислокации и решеточные (внутризеренные) дислокации, накапливающиеся вблизи границ зерен, образующие единую взаимосвязанную дислокационную структуру в зернограничной области. Роль решеточных дислокаций в уменьшении модуля упругости меди после ИПД продемонстрирована также в работе [23] связью этого эффекта с релаксацией Бордони. Эта релаксация возникает из-за рассеяния колебательной энергии дислокациями, преодолеваемыми под действием акустической нагрузки потенциальный рельеф кристаллической решетки (барьер Пайерлса).

Внутреннее трение титана обеих марок, сильно возросшее после ИПД, также свидетельствует о наличии большого количества подвижных структурных дефектов, рассеивающих энергию акустических колебаний. Более сильное влияние ИПД на внутреннее трение титана VT1-0 в сравнении с Grade 4 хорошо согласуется с величинами модуля упругости и служит дополнительным свидетельством большого неупругого вклада в эффективный модуль Юнга в титане VT1-0.

Особо остановимся на максимуме внутреннего трения, появляющегося в титане обеих марок после ИПД. По литературным данным, для титана характерно наличие целого ряда (от 1 до 4) низкотемпературных релаксационных максимумов внутреннего трения деформационного происхождения [8,24–29]. Сопоставление этих данных с данными для субмикроструктурированного титана, полученными в настоящей работе и в работе [7], показало, что обнаруженный нами максимум внутреннего трения соответствует одному из максимумов (самому низкотемпературному), наблюдавшихся

в работах [7,8,24–29]. На рис. 4 представлен график Аррениуса, где экспериментальные точки, полученные в настоящей работе (~ 100 kHz), сопоставляются с литературными данными. Видно, что все экспериментальные точки неплохо укладываются на прямую линию с наклоном, соответствующим энергии активации ~ 0.27 eV. В литературе имеется две различные точки зрения на природу этого максимума в крупнозернистом титане. Авторы работ [24,25,28] полагают, что этот максимум обусловлен дислокационной релаксацией (пик Бордони), тогда как в работах [26,27] этот максимум связывается с взаимодействием дислокаций с водородом (пик Хасигути). Возможно, имеет место наложение двух и более релаксационных процессов с близкими характеристиками. В пользу такого предположения говорят наши данные (рис. 2), где на одной из кривых хорошо различимы три пика внутреннего трения, а также различный характер зависимостей температурного положения максимума от степени деформации в работах [25,26]. В работе [25] максимум внутреннего трения с ростом степени деформации смещался к более низким температурам, что характерно для релаксации Бордони, тогда как в работе [26] наблюдалась противоположная тенденция. В нашем случае максимум внутреннего трения в титане VT1-0, более высокий уровень внутреннего трения которого указывает на более высокую плотность дислокаций, смещен к более низким температурам по сравнению с максимумом в титане Grade 4, поэтому мы можем интерпретировать наблюдаемый максимум как пик Бордони.

Сопоставление наших результатов с данными работы [7] для субмикроструктурированного титана марок VT1-0 и Grade 2 показывает, что нашему максимуму внутреннего трения соответствует низкотемпературный максимум P_1 из работы [7], тогда как большой пик P_2 в наших данных отсутствует. Это связано с тем, что пик P_2 , по данным работы [7], менее термостабилен по сравнению с пиком P_1 и полностью отжигается при температуре, при которой мы производили термообработку образцов после ИПД.

Рассмотрим теперь данные по электропроводности. Известно, что многие структурные дефекты дают вклад в величину электрического сопротивления, однако роль конкретного типа дефекта может меняться от пренебрежимо малой до определяющей. Влияние примесей на электросопротивление титана можно оценить по разнице величин, полученных для крупнозернистых образцов двух марок (сопротивление выше в титане Grade 4 с более высоким содержанием примесей). Согласно оценкам, сделанным в работе [30], вклад вакансий и дислокаций в проводимость титана с ультрамелким зерном незначителен, и основную роль в увеличении электросопротивления в результате ИПД играют границы зерен. При размере зерна > 100 nm, когда размерным эффектом можно пренебречь, величина эффекта определяется относительным объемом межзеренных границ и их особым состоянием [30]. Действительно, различное влияние ИПД на электросопротивление двух исследованных марок титана и отсутствие влияния ИПД в титане Grade 4

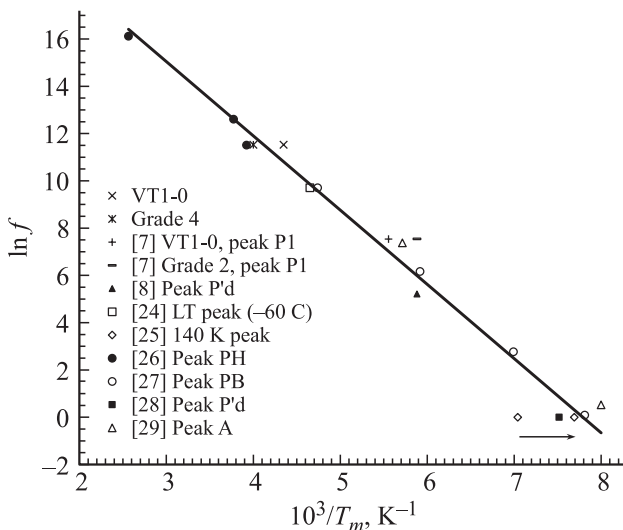


Рис. 4. Зависимость температуры максимума внутреннего трения T_m от частоты колебаний f в координатах Аррениуса. Результаты настоящей работы для титана VT1-0 (VT1-0) и Grade 4 сопоставляются с данными для одного из низкотемпературных пиков, наблюдавшихся в работах [7,8,24–29]. Стрелка показывает смещение максимума с увеличением степени деформации от 1 до 26%, по данным работы [25].

в наших экспериментах (рис. 3) свидетельствуют, что электросопротивление субмикроструктурного титана не зависит от размера зерна. Однако отсутствие влияния ИПД в титане Grade 4 показывает также, что изменением относительного объема межзеренных границ в данном случае можно пренебречь. Таким образом, можно сделать вывод, что фактором, определяющим величину электросопротивления в субмикроструктурном титане, является особое состояние или степень неравновесности границ зерен. Очевидно, что в титане марки VT1-0 степень неравновесности границ зерен после ИПД гораздо выше, чем в титане марки Grade 4.

Как показано в работе [31], ширина потенциального барьера для электронов, создаваемого неравновесными границами зерен в металлах, подвергнутых ИПД, больше, чем кристаллографическая ширина границ зерен. Это связано с тем, что наличие упруго искаженных областей вблизи границ также приводит к дополнительному рассеянию электронов. В таком случае можно говорить о различии механизмов, посредством которых неравновесность микроструктуры отражается на акустических и электрических свойствах. Возрастание электросопротивления является следствием увеличения эффективной ширины границ зерен вследствие наличия внутренних напряжений, тогда как акустические свойства чувствительны главным образом к наличию подвижных зернограницных и внутризеренных дислокаций. Это объясняет различную чувствительность акустических и электрических свойств к изменениям микроструктуры вследствие ИПД (электросопротивление, в отличие от акустических свойств, не зависит от изменений микроструктуры в титане Grade 4).

5. Заключение

Акустические свойства и электрическое сопротивление являются чувствительными индикаторами изменений микроструктуры металлов с ультрамелким зерном, полученных с помощью ИПД. Наблюдаемые после ИПД изменения свойств поликристаллического титана можно связать главным образом с формированием неравновесных границ зерен. Акустические свойства свидетельствуют об образовании большого количества подвижных зернограницных и внутризеренных дислокаций, а электросопротивление демонстрирует наличие (или отсутствие) протяженных внутренних напряжений (упругих искажений решетки). Степень неравновесности межзеренных границ существенно зависит от исходной структуры металла.

Список литературы

- [1] D. Banerjee, J.C. Williams. *Acta Mater.* 61, 844 (2013).
- [2] L. Mishnaevsky jr., E. Levashov, R.Z. Valiev, J. Segurado, I. Sabirov, N. Enikeev, S. Prokoshkin, A.B. Solov'ov, A. Korotitskiy, E. Gutmanas, I. Gotman, E. Rabkin, S. Psakh'е, L. Dluhoř, M. Seefeldt, A. Smolin. *Mater. Sci. Eng. R* 81, 1 (2014).
- [3] Д.В. Гундеров, А.В. Поляков, В.Д. Ситдииков, А.А. Чуракова, И.С. Головин. *ФММ* 114, 12, 1136 (2013).
- [4] Е.Ф. Дударев, Г.П. Почивалова, Ю.Р. Колобов, О.А. Кашин, И.Г. Галкина, Н.В. Гирсова, Р.З. Валиев. *Изв. вузов. Физика* 6, 39 (2004).
- [5] Е.Ф. Дударев, Е.В. Голосов, Ю.Р. Колобов, Г.П. Почивалова, Г.П. Бакач, В.И. Торганчук. *Изв. вузов. Физика* 10, 31 (2010).
- [6] I.S. Golovin, T.S. Pavlova, Ch. Grusewski, Y. Ivanisenko, D.V. Gunderov. *Mater. Sci. Forum* 503–504, 745 (2006).
- [7] I.S. Golovin, T.S. Pavlova, S.B. Golovina, H.-R. Sinning, S.A. Golovin. *Mater. Sci. Eng. A* 442, 165 (2006).
- [8] R.R. Hasiguti, N. Igata, G. Kamoshita. *Acta Met.* 10, 442 (1962).
- [9] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sinning. *Internal Friction in Metallic Materials*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2007). 539 p.
- [10] R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. *Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. (2014). 456 p.
- [11] Ю.Р. Колобов. *Росс. нанотехнологии* 4, 69 (2009).
- [12] В.И. Бетехтин, Ю.Р. Колобов, V. Sklenicka, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, J. Dvorak, Е.В. Голосов, Б.К. Кардашев, И.Н. Кузьменко. *ЖТФ* 85, 1, 66 (2015).
- [13] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов*. Наука, М. (1985). 254 с.
- [14] Г.А. Салищев, Р.М. Галеев, С.П. Малышева, С.Б. Михайлов, М.М. Мышляев. *ФММ* 87, 4, 60 (1999).
- [15] В.И. Бетехтин, Ю.Р. Колобов, М.В. Нарыкова, Б.К. Кардашев, Е.В. Голосов, А.Г. Кадомцев. *ЖТФ* 81, 11, 58 (2011).
- [16] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. *Progr. Mater. Sci.* 51, 427 (2006).
- [17] Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. Логос, М. (2000). 272 с.
- [18] Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства*. Академкнига, М. (2007). 398 с.
- [19] J.D. Giallonardo, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo. *Phil. Mag.* 91, 36, 4594 (2011).
- [20] D. Tromans. *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.* 6, 4, 462 (2011).
- [21] A. Zarkades, F.R. Larson. In: *The Science, Technology and Application of Titanium* / Ed. R.I. Jaffee, N.E. Promisel. Pergamon Press (1970). P. 933.
- [22] G. Abrosimova, N. Afonikova, Y. Estrin, N. Kobelev, E. Kolyavanov. *Acta Mater.* 58, 6656 (2010).
- [23] П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь. *МИТОМ* 5, 28 (2012).
- [24] J. Petit, M. Quintard, R. Soulet, J. de Fouquet. *J. Phys. (France)*, 32, Coll. C2, C2-215 (1971).
- [25] R. Pichon, E. Bisogni, P. Moser. *Rad. Effects* 22, 3, 173 (1974).
- [26] P.P. Tung, A.W. Sommer. *Acta Met.* 22, 2, 191 (1974).
- [27] J. Petit, M. Quintard. *Phys. Status Solidi A* 37, 1, 257 (1976).
- [28] L.T. Miyada, S. Watanabe, K. Tanaka, A. Isorē. *Phys. Status Solidi A* 42, 235 (1977).
- [29] K. Tanaka. *J. Phys. (France)*, 46, Coll. C10, C10-119 (1985).
- [30] С.З. Назарова, В.П. Дякина, В.В. Столяров, А.А. Ремпель. *Перспективные материалы* 5, 14 (2008).
- [31] R.K. Islamgaliev, K. Pekala, M. Pekala, R.Z. Valiev. *Phys. Status Solidi A* 162, 2, 559 (1997).