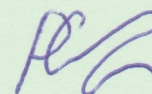


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. ВЕРКІНА

Смолянець Руслан Володимирович



УДК 538.951; 620.3; 669.295

**МЕХАНІЗМИ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ
НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ, ОТРИМАНОВОГО
КРІОМЕХАНІЧНОЮ ФРАГМЕНТАЦІЄЮ ЗЕРНА**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі фізики реальних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Москаленко Владислав Андрійович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України,
старший науковий співробітник відділу фізики реальних
кристалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Бойко Юрій Іванович,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
МОН України,
заступник завідувача кафедри фізики кристалів;


доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Соколенко Володимир Іванович,
Національний науковий центр «Харківський фізико-
технічний інститут» НАН України, завідувач відділу фізики
твердого тіла і конденсованого стану речовини.

Захист відбудеться «11» травня 2021 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких
температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103 м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких
температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103 м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «02» квітня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



О. І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження нанокристалічних (НК) та ультрадрібнозернистих (УДЗ) металів і сплавів, які складають клас наноструктурних (НС) матеріалів, є пріоритетним напрямком сучасної фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства. Підвищений інтерес до їх вивчення зумовлений широким спектром нових і значним покращенням існуючих властивостей, що виявляється при зменшенні розміру зерна до наномасштабних значень. Встановлення фізичних механізмів, пов'язаних з цими змінами, є важливою і в той же час дискусійною проблемою, яка вимагає більш глибокого вивчення.

Дотепер виконано великий обсяг досліджень і отримано значну кількість результатів відносно методів одержання НС матеріалів та їх унікальних властивостей. Що стосується об'ємних НС матеріалів, їх отримують, головним чином, з застосуванням методів інтенсивних пластичних деформацій; найпоширеніший з них – рівноканальне кутове пресування (РККП), яке дозволяє одержати і вивчити УДЗ матеріали з субмікронним розміром зерна. Водночас нові, більш незвичайні фізико-механічні властивості спостерігаються при вивченні матеріалів з дрібнішим, нанорозмірним зерном.

Головні дослідження в цьому напрямку стосуються переважно металів і сплавів з гранецентрованою кубічною ґраткою (ГЦК). Разом з тим, обмеженими є дані для важливих в прикладному відношенні металів з гексагональною щільноупакованою (ГЦУ) кристалічною ґраткою, таких як титан, цирконій та інші. Зокрема, відома широка сфера використання великозернистого (ВЗ) титану: аерокосмічна промисловість, морське суднобудування, хімічне машинобудування і, нарешті, виробництво медичного призначення. Але перешкодою до більш ефективного застосування нелегованого титану є його низька міцність. Для усунення цього недоліку у фізичному матеріалознавстві для зміцнення металів традиційно використовується їх легування. Проте, наприклад, у випадку виробів медичного призначення існує проблема пов'язана з токсичністю легуючих елементів, які найбільш часто використовуються, і кращим матеріалом вважається чистий титан. Альтернативним до легування способом зміцнення є створення наноструктурного стану, який обумовлює багаторазове підвищення міцносних характеристик, збереження біосумісності та біоактивності, корозійної і радіаційної стійкості, розширюючи функціональні та конструктивні можливості використання нелегованого титану.

Існуючі до останнього часу дані для об'ємних НК ГЦУ металів стосуються структурного стану, який до НК можна віднести лише умовно. При середньому розмірі зерен ~ 80 нм, який є найменшим з наведених в літературі, НК матриця містить значну частку субмікронних зерен, зумовлюючи гетерогенний (бі- та мультимодальний) характер розподілу зерен за розміром. Фізико-механічні властивості і механізми пластичної деформації субмікронних зерен відрізняються від властивих наномасштабним зернам з розміром менше 100 нм. Для з'ясування фізичних механізмів пластичної деформації та зміцнення об'ємного НК титану важливою і актуальною стає задача його вивчення з різними типами розподілу зерен (кристалітів) за розмірами. Можливість виконання вказаного завдання з'явилась лише останнім часом, коли була реалізована ідея Москаленка щодо подрібнення зерна

титану ґрунтуючись на схильності ГЦУ металів до двійникування при низькотемпературній деформації в умовах обмеженої деформації ковзанням. Завдяки застосуванню методу криомеханічної фрагментації зерна був отриманий мономодальний НК титан з розміром зерна в декілька десятків нанометрів (~ 30 нм) (Москаленко В.А. и др. – ФНТ. – 2009. – Т. 35. – С. 1160).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Результати дослідження, які склали зміст дисертаційної роботи, отримані у відділі Фізики реальних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем: «Фізико-механічні властивості нанокристалічних, ультрадрібнозернистих та аморфних твердих тіл в умовах низьких та наднизьких температур» (№ державної реєстрації: 0112U002638, шифр 1.4.10.8.10 термін виконання 2010 – 2014 рр.); «Дослідження механізму керованого формування об'ємного нанокристалічного стану титану з метою розроблення фізичних основ технології виготовлення нових функціональних матеріалів» проект в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» (номер держреєстрації 0110U006594, термін виконання 2010 – 2014 рр.); «Дослідження закономірностей та механізмів низькотемпературної деформації сучасних структурно модифікованих матеріалів» (№ державної реєстрації 0115U001160, шифр 1.4.10.8.11, термін виконання 2015 – 2017 рр.); «Фізичні механізми непружної деформації наноструктурних кристалічних матеріалів, високоентропійних сплавів і полімерних композицій в умовах помірного й глибокого охолодження» (№ державної реєстрації 0118U003109, шифр 1.4.10.8.12, термін виконання 2018 - 2020 рр.); також, роботу було виконано в рамках молодіжного гранту НАН України «Експериментальне дослідження стабільності структурного стану і фізико-механічних властивостей нанокристалічного титану, одержаного криомеханічною обробкою» (номер держреєстрації 0111U007047, термін виконання 2011-2012 рр.). У виконанні роботи з цих тем автор дисертації брав участь як виконавець – аспірант та молодший науковий співробітник.

Мета і основні завдання дослідження полягають у встановленні і аналізі закономірностей впливу наномасштабного розміру зерна на характеристики міцності і пластичності об'ємного НК ГЦУ титану технічної чистоти VT1-0 з метою з'ясування фізичних механізмів пластичної деформації та зміцнення.

Для досягнення поставленої мети були визначені наступні **завдання дослідження**:

1. Вивчити вплив НК стану з моно- та гетерогенною (бімодальною) структурою на закономірності деформації при розтязі в інтервалі температур 4,2–395 К.

2. Дослідити вплив наномасштабного розміру зерна на низькотемпературні особливості пластичної деформації.

3. Встановити та проаналізувати зареєстровані залежності умовної межі плинності від розміру зерна при варіюванні його значень від мікрометрів до десятків нанометрів.

4. Дослідити вплив складових НС стану та домішок на закономірності деформаційного зміцнення і стабільність пластичної плинності при низьких та помірних температурах.

5. Встановити температурні залежності умовної межі плинності і швидкісної чутливості деформуючого напруження в інтервалі температур 4,2 – 395 К.

6. Виконати коректний термоактиваційний аналіз експериментальних результатів з метою визначення активаційних параметрів та встановлення мікроскопічних механізмів процесу пластичної деформації НК титану.

Об'єктом дослідження є закономірності пластичної деформації НК титану ВТ1-0 з моно- та бімодальною структурою в інтервалі температур 4,2 – 395 К.

Предметом дослідження є вплив наномасштабного розміру зерна на дислокаційні механізми пластичної деформації НК титану, одержаного кріомеханічною фрагментацією зерна.

Методи дослідження. Використовувався комплекс відомих експериментальних методів дослідження мікроструктури і механічних властивостей твердих тіл: трансмісійна електронна мікроскопія, гідростатичне зважування, одновісний квазістатичний розтяг, в тому числі, зі зміною швидкості деформування; а також теоретичний метод термоактиваційного аналізу при визначенні контролюючого дислокаційного механізму пластичності.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше зареєстровані діаграми розтягу НК титану ВТ1-0 при зменшенні розміру зерен до 35 нм та різним розподілом за значенням в інтервалі температур 4,2 – 395 К. Знайдені залежності основних міцносних характеристик від температури та розміру зерен.

2. Встановлено, що для НК титану зберігаються властиві ВЗ зразкам низькотемпературні особливості пластичної деформації (стрибкоподібна плинність і аномалія межі плинності), які пов'язані з проявом інерційних властивостей дислокацій.

3. Вперше зареєстрована низькотемпературна особливість зернограничного (ЗГ) зміцнення НК титану, що спостерігається як «позитивне» відхилення від класичного співвідношення Холла-Петча між межею плинності та розміром зерна.

4. Вперше встановлені залежності межі плинності та її швидкісної чутливості при розтязі від температури (4,2 – 395 К) і розміру зерна (2 мкм – 35 нм). Виконано їх термоактиваційний аналіз та визначено механізм пластичності НК титану – термічно активований рух дислокацій через домішкові бар'єри в об'ємі зерен.

5. Вперше виділено ЗГ внесок у загальну величину умовної межі плинності. Встановлено, що на противагу ВЗ зразкам, де внутрішні напруження обумовлені як розміром зерна, так і внутрішньозеренною субструктурою, в НК титані їх величина визначається виключно розміром зерна.

6. Вперше в об'ємному НК титані при квазістатичному розтязі виявлено екстраординарне динамічне зростання розміру зерен від суб- до мікрометрових значень (більш значне при $T < 140$ К), що має атермічну (зсувну) природу такого процесу.

Практичне та наукове значення отриманих результатів. Наукова значущість отриманих в дисертаційній роботі експериментальних результатів визначається їх оригінальністю відносно дослідженого діапазону розмірів зерна і температури, що є важливою основою для подальшого розвитку теорії пластичної деформації НС

матеріалів, зокрема, НК ГЦУ металів. Практичне значення мають визначені характеристики міцності і резерву пластичності НК і УДЗ титану ВТ1-0 в інтервалі температур від воднево-гелієвих до підвищених, а також науково аргументовані рекомендації щодо розробок з оптимізації конструкційних і функціональних властивостей.

Особистий внесок здобувача. Автор брав участь у постановці завдань досліджень, плануванні, підготовці і проведенні експериментів. Основні експериментальні результати дисертації отримані автором самостійно. Здобувачем особисто виконані роботи з одержання об'ємного НК титану з різним розподілом наномасштабних зерен за розмірами, підготовленні зразків для механічних випробовувань і електронно-мікроскопічних досліджень. Безпосередньо здобувачем були отримані дані з механічних властивостей, виконана їх обробка. Обговорення, аналіз і трактування експериментальних результатів здійснені разом з науковим керівником та іншими співавторами. Здобувач безпосередньо приймав участь в підготовці результатів до опублікування у вигляді наукових статей [1-7], ним були самостійно підготовлені доповіді та зроблені виступи на конференціях [8-27]. Таким чином, особистий внесок здобувача є визначним.

Апробація результатів роботи.

Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, доповідались та обговорювались на наступних міжнародних конференціях:

- Міжнародна конференція «Міцність матеріалів і конструкцій за низьких температур» (2010);
- Міжнародна наукова конференція «Актуальные проблемы прочности» (2010, 2011, 2014);
- 3 Международная конференция «HighMatTech» (2011);
- International Conference «Materials Science and Engineering» (2012);
- International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (2013, 2014, 2015);
- International Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2013);
- Міжнародна конференція «Наноразмерные системы строение , свойства, технологии» (НАНСИС–2013, 2019);
- International Conference for Professionals and for Young Scientists «Low Temperature Physics2016» (2016, 2017, 2019);
- Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (ФЯТТ-2017, 2019);
- 6 Міжнародна конференція "Нанотехнології та наноматеріали"(НАНО-2018);

Публікації. Основні результати дисертації викладено в 7 статтях [1-7], які опубліковано у провідних фахових журналах, а також у тезах 20 доповідей на міжнародних конференціях [8-27].

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел з 207 найменувань та двох додатків. Повний об'єм дисертації складає 141 аркушів, вона містить 47 рисунків та 9 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

В анотаціях представлено основні результати досліджень із зазначенням наукової новизни, наведено ключові слова та список публікацій здобувача за темою дисертації.

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, відзначено новизну отриманих результатів, їх фундаментальне та прикладне значення, наведено відомості щодо апробації результатів дослідження і дані про структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі «*Наноструктурні метали: закономірності пластичної деформації*» (літературний огляд) стисло розглянуто термінологічне визначення поняття «наноструктурні матеріали» та їх класифікацію за структурною ознакою, методи отримання об'ємного УДЗ і НК стану та властиві їм обмеження.

Розглянуто вплив субмікронного та наномасштабного розміру зерна на фізико-механічні властивості об'ємних полікристалічних металічних матеріалів. Звичайно зі зменшенням розміру зерна відбувається суттєве підвищення таких параметрів як характеристики міцності та межі плинності. Ефект ЗГ зміцнення в більшості випадків відповідає співвідношенню Холла-Петча (Х-П). Але при зменшенні розміру зерна нижче критичного може спостерігатися відхилення від даного співвідношення як в бік «негативного», так і «позитивного» ефекту. Поряд з підвищенням характеристик міцності в матеріалах з наномасштабним розміром зерна відбувається різке зниження пластичності. Виходячи з вказаного вище, були проаналізовані можливі причини спостережуваних закономірностей та особливостей з впливу наномасштабного розміру зерна на пластичність та міцність НС металічних матеріалів.

Окрема увага була приділена сучасному стану з досліджень УДЗ і НК ГЦУ металів, а саме титану. Основні з них були виконані на зразках з обмеженим діапазоном розмірів зерен. Це не дозволяє зробити надійні і однозначні висновки відносно фізичних механізмів пластичної деформації металів цього класу. За підсумками літературного огляду була обґрунтована мета роботи та сформульовано конкретні задачі виконаних досліджень.

У другому розділі «*Об'єкт та методика проведення досліджень*» подано опис матеріалу, способів його обробки та методичні основи досліджень. Вихідним матеріалом для дослідження був титан технічної чистоти VT1-0 з розміром зерна $d \approx 10$ мкм. Для отримання НК стану заготівка з розмірами 70x30 мм і товщиною 4 мм піддавалася кріодеформації за допомогою багаторазового вальцювання при температурі рідкого азоту. Варіювання розміру зерна досягалося подальшим відпалом при відповідних температурах у вакуумі $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Прецизійне вимірювання щільності металу виконувалося методом потрійного гідростатичного зважування на повітрі і в дистильованій воді з відносною похибкою не більше $1 \cdot 10^{-4}$.

В роботі використовували комплекс методів дослідження. Визначення розмірів зерен, а також дослідження мікроструктури проводили з використанням трансмісійної електронної мікроскопії на мікроскопі ЕМ-200 з прискорювальною напругою 175 кВ. Середній розмір зерен та їх розподіл за розмірами визначали за темнопільними зображеннями.

Механічні властивості вивчалися при активному квазістатичному розтязі при швидкості пластичної деформації $2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, яку на разі визначення швидкісної

чутливості деформуючого напруження S змінювали в 5 разів. Випробування зразків проводили на розривній машині МРК-1, розробленій у ФТІНТ НАН України, в інтервалі температур 4,2 – 395 К. Визначалися такі характеристики, як: межа плинності $\sigma_{0,2}$, межа міцності σ_b , величина рівномірної деформації δ_u та загальне відносне подовження (резерв пластичності) δ_f .

Третій розділ «Характеристики міцності нанокристалічного титану» присвячений дослідженню впливу наномасштабного розміру зерна на характеристики міцності об'ємного НК титану технічної чистоти ВТ1-0, отриманого кріомеханічною фрагментацією зерна, в інтервалі температур 4,2 – 395 К. Деформаційні діаграми зміцнення при квазістатичному розтязі (рис. 1) дають загальне уявлення про вплив зміни структурного стану від ВЗ до НК (зі зменшенням середнього розміру зерна до 35 нм) на закономірності пластичної деформації титану в широкому інтервалі температур.

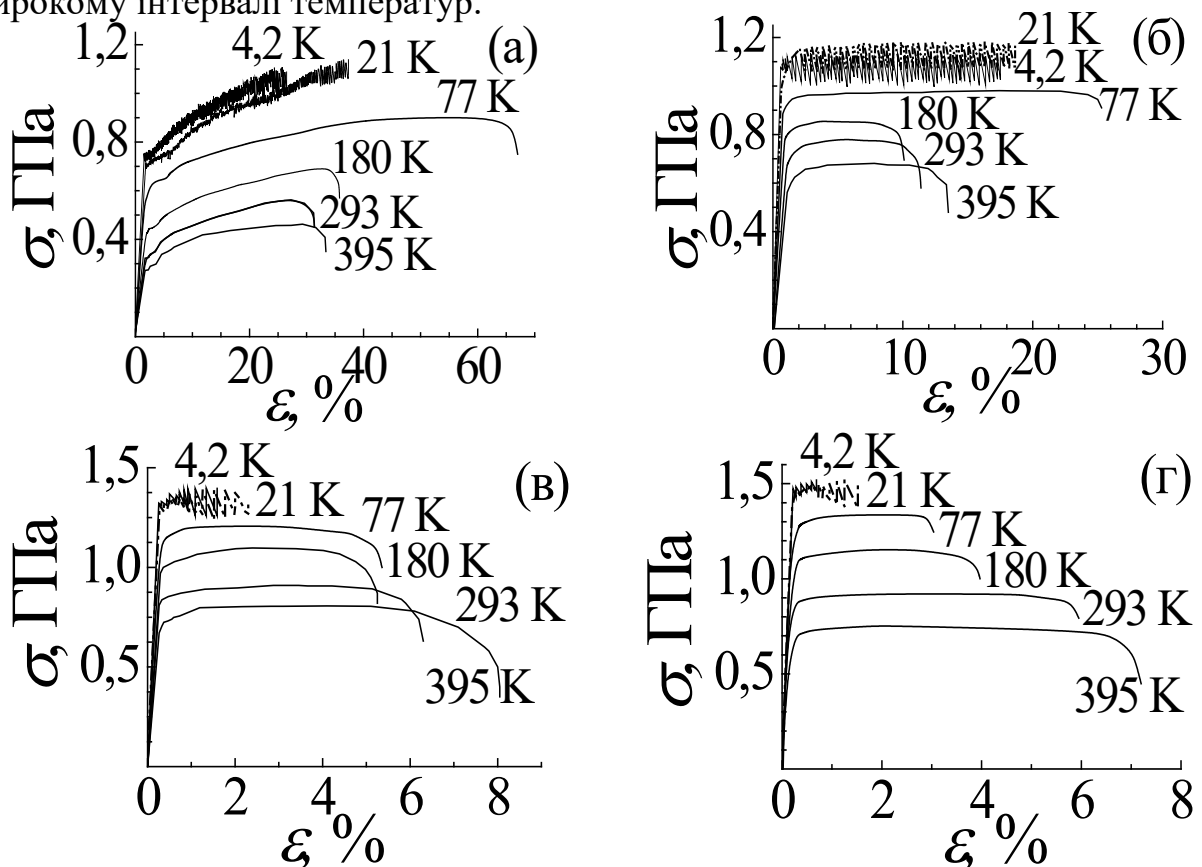


Рис. 1. Інженерні криві «напруження-деформація» розтягу титану з розміром зерен 2 мкм (а), 80 нм (б), 45 нм (в) і 35 нм (г) при температурах 4,2–395 К.

Спостерігається триразове збільшення межі плинності $\sigma_{0,2}$ і межі міцності σ_b при кімнатній та підвищених температурах і лише дворазове – при низьких температурах. Вважається, що спостережуваний результат обумовлений більш високою відносною часткою далекодійних внутрішніх напружень в загальній величині деформуючого напруження при температурах вище ~ 200 К.

Вперше вивчено вплив наномасштабних зерен, з моно- та гетерогенним (бімодальним) розподілом їх за розмірами, на наявність низькотемпературних особливостей пластичної деформації: стрибкоподібної пластичної плинності і аномалії (атермічності) температурної залежності межі плинності $\sigma_{0,2}$. Зменшення розміру зерна до нанорозмірних значень практично не впливає на порогову

температуру прояву вказаних особливостей, яка для технічно чистого титану складає $T_a \approx 22$ К. Відсутність температурної і швидкісної чутливості вказує на те, що в НК титані дані особливості зумовлені переходом від термічно активованого режиму пластичної деформації до квазидинамічного, пов'язаного з проявом інерційних властивостей дислокацій при русі.

Виходячи з концепції ЗГ зміцнення, вивчена відповідність експериментальних залежностей умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ класичному співвідношенню Холла-Петча $\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$, де σ_0 – напруження опору руху дислокацій з боку кристалічної ґратки, k_y - коефіцієнт ЗГ, що характеризує внесок границь зерен у зміцнення. Треба відмітити, що невеликий ступінь пластичної деформації ($\varepsilon = 0,2$ %) відповідав виключно дислокаційному ковзанню за відсутності помітного двійникування.

На рис. 2 значення $\sigma_{0,2}$ для зразків з різним розміром зерна, побудовані в координатах $\sigma_{0,2}d^{-1/2}$, добре описуються співвідношенням Х-П зі зменшенням розміру зерна до 35 нм при температурах 293 і 395 К.

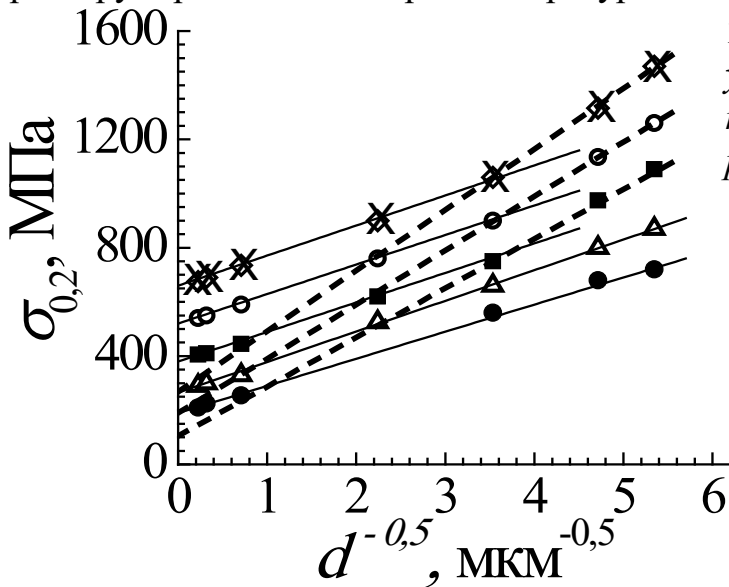


Рис. 2. Залежність умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ титану ВТ1-0 від розміру зерна в координатах $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ при температурах 4,2 (x), 21(◇), 77(○), 180(■), 293(Δ) та 395 К (●).

близькою до отриманої в експериментах з мікроіндентування цього ж матеріалу для області деформацій, яка здійснюється ковзанням (Русакова А.В. и др. // ФНТ – 2015. – Т. 41. – С. 835). Інший (двостадійний) характер залежності $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ спостерігався в роботі (Zherebtsov S.V. et al. // Acta Mater. – 2013. – Vol. 61. – P. 1167), що, вірогідно, пов'язано з різним структурним станом, який відповідає вимірюванням.

При фундаментальному обґрунтуванні на основі дислокаційних механізмів справедливості залежності $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ були використані результати мікроструктурних досліджень (Ковалева В.Н. и др. – ФММ. – 1981. – Т. 52. – С. 391). Згідно з ними пластична деформація ВЗ/УДЗ титану ($d \geq d_{cr}$) при низьких температурах ($T \lesssim 200$ К) пов'язана виключно з активністю ЗГ дислокаційних джерел. При кімнатній і підвищених температурах активізуються внутрішньозеренні дислокаційні джерела, що забезпечує залежності $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ при 293 і 395 К (рис. 2). Цей результат є також

Таблиця 1. Емпіричні параметри σ_0 та k_y у співвідношенні Холла-Петча при температурах 4,2 – 395 К для діапазонів розмірів зерен $d \geq d_{cr}$ та $d \leq d_{cr}$.

T, K	$d \geq d_{cr}$		$d \leq d_{cr}$	
	σ_0 , МПа	k_y , МПа·м ^{1/2}	σ_0 , МПа	k_y , МПа·м ^{1/2}
395	190	0,1	–	–
293	265	0,11	–	–
180	380	0,11	105	0,18
77	520	0,11	190	0,2
21	660	0,12	268	0,23
4,2	660	0,12	268	0,23

Відповідні емпіричні значення параметрів σ_0 і k_y наведені в табл. 1. Знайдена величина коефіцієнта ЗГ зміцнення $k_y \sim 0,1$ МПа м^{1/2} є

експериментальним підтвердженням даних з дискретного дислокаційного моделювання (Blanckenhagen B., et al. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2001. – Vol. 9. P. 157), де показано, що активність внутрішньозеренних дислокаційних джерел, обмежених лише границями зерна, приводить до залежності виду $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$. Збереження вказаної залежності при зменшенні розміру зерен до наномасштабних значень ($d = 35 - 80$ нм), коли переважаючими є ЗГ процеси (зародження/анігіляція дислокацій на границях зерен), свідчить, що вказаний розмір нанозерен є ще великим, щоб підтримати механізм внутрішньозеренного дислокаційного ковзання, але все ще не досить малим, щоб ЗГ процеси домінували над внутрішньозеренною деформацією. Тож, неможливість накопичення в нанорозмірних зернах дислокацій ще не є доказом відсутності внутрішньозеренної дислокаційної активності у зразках з розміром зерна < 50 нм. При низьких температурах ($T \lesssim 180$ К) на залежностях $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ (рис. 2) для НК стану спостерігається відхилення експериментальних значень $\sigma_{0,2}$ від лінійного ходу співвідношення Х-П в сторону збільшення межі плинності, тобто виявлено «позитивний» нахил.

В області розмірів зерен, менших критичного ($d \leq d_{cr}$), поблизу якого відбувається даний перехід, залежності межі плинності від розміру зерна також можуть бути представлені в координатах $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$, але з іншими значеннями параметрів σ_0 і k_y в співвідношенні Х-П (див. табл. 1). В той же час не існує фізичних причин для спостережуваного при цьому зменшення в три рази напруження σ_0 , що відображає опір руху дислокацій в тілі зерна, при фіксованій температурі, як і для збільшення в два рази коефіцієнту зернограничного зміцнення k_y . Спостережуваний «позитивний» нахил можна пояснити згідно з теоретичними моделями, де діаметр дислокаційної петлі, яка генерується ЗГ джерелом, залежить від розміру наномасштабного зерна (Gu P. et al. // Philos. Mag. Letts. – 2012. – Vol. 92. – P. 111), що, між іншим, не спостерігається для ВЗ полікристала.

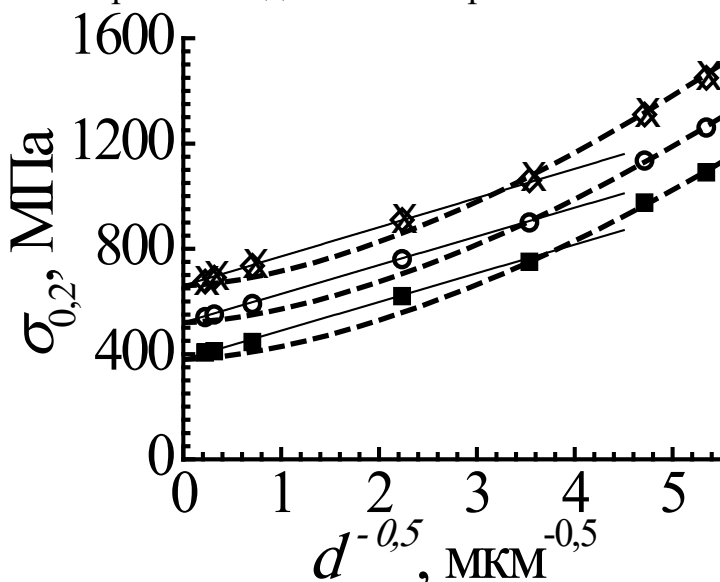


Рис. 3 Експериментальні залежності межі плинності $\sigma_{0,2}$ від розміру зерна d для титану ВТІ-0 при температурах 4,2 (X), 21 (◇), 77 (○) та 180 К (■), апроксимовані залежностями $\sigma_{0,2} \sim (d^{-0,5})$ (—) та $\sigma_{0,2} \sim d^{-0,8}$ (---).

Таблиця 2. Емпіричні параметри σ_0 та k_{nc} згідно з співвідношенням $\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_{nc} d^{-0,8}$ при температурах 4,2 – 180 К.

T, К	180 К	77 К	21 К	4,2 К
σ_0 , МПа	380	520	660	660
k_{nc} , МПа МКМ ^{4/5}	49	51	54	54
d_{cr} , нм	70	80	95	95

В цьому випадку робота з переміщення фронтального сегмента дислокаційної петлі (крайової компоненти) прирівнюється до енергії її гвинтових відрізків, що залишилися позаду, та енергії деформації, а напруження для емісії дислокації в першому наближенні може бути виражено рівнянням $\tau = \alpha Gb/d$.

З урахуванням зазначеного аналіз залежностей $\sigma_{0,2}(d)$ при $T \lesssim 180$ К був виконаний використовуючи степеневе рівняння $\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_{nc} d^x$. Оптимальні значення показників ступеня x були знайдені з використанням скоригованих коефіцієнтів детермінації R^2_{adj} . Їх найбільш високі значення відповідають показнику ступеня $x = -0,5$ для діапазону $d \geq d_{cr}$ та $x = -0,8$ для області наномасштабних значень $d \leq d_{cr}$. Згідно зі знайденими значеннями показників x на рис. 3 залежності $\sigma_{0,2}(d)$ при $T \leq 180$ К було апроксимовано як $\sigma \sim (d^{-0,5})$ і $\sigma \sim (d^{-0,8})$. Що важливо, в обох рівняннях виду Х-П маємо однакові значення доданку σ_0 , бо існуючі теорії не прогнозують одночасної зміни параметрів σ_0 і k_y в одному і тому ж матеріалі при фіксованій температурі. Отримані значення $x = -0,8$ близькі до показника ступеня -1 , який впливає з теоретичних моделей, де виходячи з припущення зворотної пропорційності між радіусом петлі і діючого на неї напруження, розмір петель, що зароджуються на границях зерен (ГЗ), пропорційний розміру зерна, тобто напруження зародження є обернено пропорційним розміру зерна $\sigma \sim d^{-1}$. Коефіцієнти k_{nc} в даному випадку характеризують процеси зародження дислокацій на границі зерен і ЗГ проковзування. Вони мають іншу розмірність і, отже, дещо інший фізичний зміст в порівнянні з коефіцієнтом k_y в класичному рівнянні. Їх значення разом зі значеннями напруження тертя σ_0 наведені в табл. 2. Коли зерно стає більшим, механізм ЗГ зміцнення для НК стану змінюється на зародження дислокацій на уступах ГЗ і описується класичним співвідношенням Х-П. У цьому випадку коефіцієнт k_y є функцією щільності зернограничних джерел. Точки перетину залежностей $\sigma_{0,2}(d^{-0,5})$ і $\sigma_{0,2}(d^{-0,8})$ на рис.3 дозволяють визначити графічним способом критичні розміри зерен d_{cr} , близько до яких відбувається зміна механізмів ЗГ зміцнення при низьких температурах. При підвищених температурах критичний розмір зерен d_{cr} зменшується (табл. 2) і спостережені при 293 К і 395 К особливості на залежностях $\sigma_{0,2}(d)$ будуть можливими при більш дрібному зерні.

В четвертому розділі «Деформаційне зміцнення та резерв пластичності нанокристалічного титану» представлені результати з дослідження впливу наномасштабного зерна на нестабільність (локалізацію) процесу пластичної деформації та резерв пластичності НК титану ВТ1-0, одержаного кріомеханічною фрагментацією зерна, з визначенням ефекту деформаційного зміцнення і швидкісної чутливості деформуючого напруження при 4,2 – 293 К. Розглянуто мікроструктурний аспект проблеми.

Вплив середнього розміру зерен (45 нм, 80 нм і 2 мкм) та характеру розподілу зерен за розмірами на швидкість деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_e$ при температурах 4,2; 77 і 293 К ілюструє рис. 4. Механізми, відповідальні за хід кривої деформаційного зміцнення НК ГЩУ металів, на даний час остаточно не встановлені. Проте, попередньо відомо про низьку в них щільність внутрішньозеренних дислокацій та відсутність двійників.

Деформаційне зміцнення ВЗ титану ($d = 2$ мкм) визначається субструктурою з неупорядкованими дислокаціями відповідної густини та двійниками. Така різниця в характері мікроструктури забезпечує більш високі значення θ для ВЗ титану в порівнянні з НК зразками (рис. 4). Існує також тісний зв'язок швидкості

деформаційного зміцнення $(\partial\sigma/\partial e)_e$ з мікроструктурним станом, що змінюється в процесі пластичної плинності.

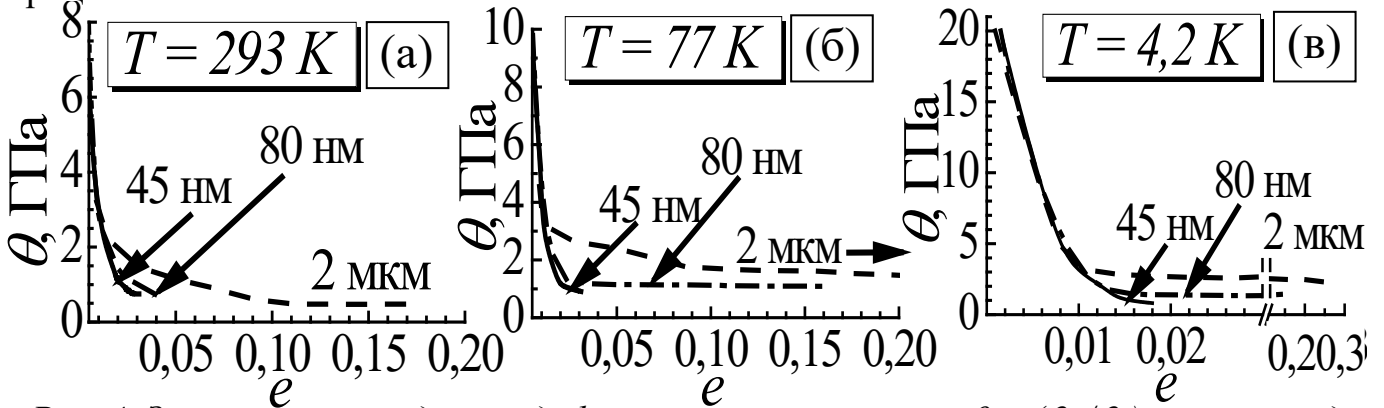


Рис. 4. Залежності швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_e$ титану від справжньої пластичної деформації e .

Ці зміни відповідають конкретним механізмам деформаційного зміцнення і зумовлюють стадійний хід кривої «напруження–деформація» $\sigma(e)$, тобто наявність декількох протяжних ділянок з відрізними значеннями $(\partial\sigma/\partial e)_e$. На відміну від монокристалів виявити стадійність, зумовлену зміною структурного стану, у випадку полікристалів можливо, лише застосувавши спеціальні методи аналізу «параболічних» деформаційних кривих. При дослідженні механізму деформаційного зміцнення НК титану криві розтягу були проаналізовані з використанням методу Крусса-Жауля. Плавні криві зміцнення $\sigma(e)$, чисельно здиференційовані і перебудовані в подвійних логарифмічних координатах $(\lg(\partial\sigma/\partial e) - \lg e)$, в результаті такої операції перетворюються в ламані лінії, що складаються з прямолінійних відрізків з різними значеннями кута нахилу.

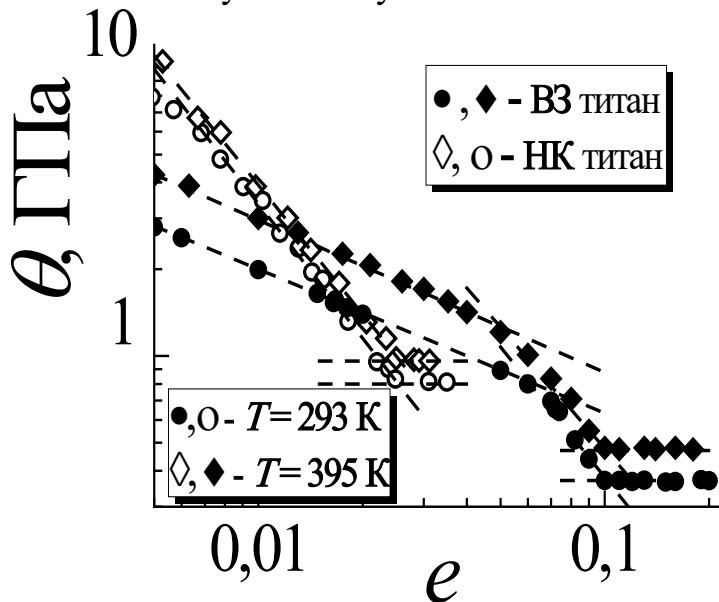


Рис. 5. Залежності швидкості деформаційного зміцнення θ від справжньої пластичної деформації e , перебудовані в логарифмічних координатах.

На рис. 5 показана така стадійність деформаційних кривих в порівнянні для ВЗ і НК титану ($d = 45$ нм) при 293 К і 395 К. На відміну від ВЗ титану криві зміцнення $\sigma(e)$ НК титану складаються не з трьох, а з двох стадій, кожна з яких описується рівнянням Людвіка $\sigma = \sigma_0 + Ke^n$ або відповідним йому рівнянням $\lg(\partial\sigma/\partial e)_v = \lg(K_v n_v) + (n_v - 1) \lg e$, де індекс $v = 1, 2, \dots$ позначає номер окремої стадії. Постійні значення параметрів K_v і n_v стадій відображають властивий даним ділянкам деформаційних кривих характер зміцнення.

Для стадії I кривої $\sigma(e)$ ВЗ титану ($d = 35$ мкм) показник деформаційного зміцнення $n_1 \sim 0,5$ відображає процес

збільшення густини хаотично розподілених дислокацій, а параметр K_1 – інтенсивність накопичення дислокацій в процесі пластичної деформації.

Для НК титану початкова стадія зміцнення характеризується від'ємними значеннями параметрів n і K , що вказує на іншу фізику деформаційного зміцнення і на відсутність стадії, аналогічної стадії I для ВЗ титану. На стадії III лінійного зміцнення звичайно пластична плинність визначається процесами, що розвиваються на внутрішніх поверхнях поділу. Через нездатність зерен нанометрового діапазону до накопичення дислокацій і відсутність внутрішніх дислокаційних джерел процес пластичної деформації НК титану на стадії лінійного зміцнення ($n_3 = 1$) відбуватиметься за рахунок поступового включення 3Г дислокаційних джерел і вичерпання дислокацій при їх поглинанні протилежними границями зерен (кристалітів).

Оптимізація процесів отримання і використання НС матеріалів вимагає разом з досягненням високої міцності мати інформацію про контрольований вплив структурного стану на їх резерв пластичності. Низька пластичність (зокрема, величини рівномірного подовження) НК титану при розтязі (рис. 1) розглядається як результат раннього прояву пластичної нестійкості. Така поведінка є характерною для НС матеріалів і відповідно до критерію Консіде $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_e \leq \sigma$ пояснюється низьким значенням швидкості зміцнення θ і, як наслідок, проявом пластичної нестабільності. Цей вираз, записаний як $h = (1/\sigma) (\partial\sigma/\partial e)_e = 1$, де h - безрозмірний параметр зміцнення, може бути використано для визначення рівномірної деформації e_u .

На рис. 6 представлені залежності $h(e)$, за якими при $h = 1$ знайдені значення рівномірної деформації для зразків з різним розміром зерна при температурах 293, 180 і 77 К.

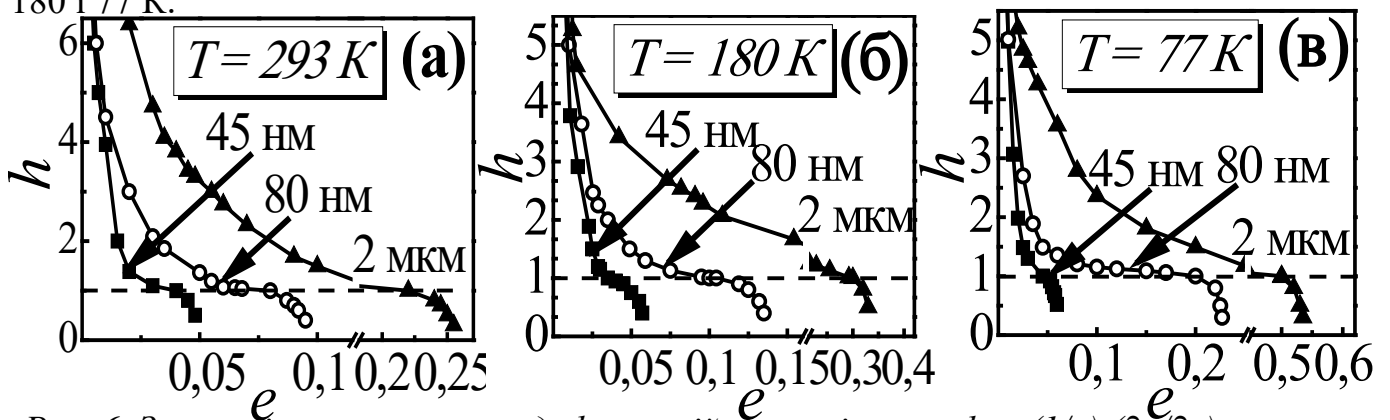


Рис. 6. Залежність параметра деформаційного зміцнення $h = (1/\sigma) (\partial\sigma/\partial e)$ титану від ступеня деформації e .

Результати графічних оцінок наведені в табл. 3. Найбільш різке зменшення параметра зміцнення h з деформацією спостерігається для зразків з мономодальною НК структурою.

В той же час введення в НК матрицю за допомогою відпалу деякої частки зерен субмікронних розмірів, тобто створення бімодальної структури (Wang Y. et al. // Nature – 2002. – Vol. 419. – P. 912), робить залежності $h(e)$ більш плавними, а знайдені значення рівномірної деформації e_u вищими (табл. 3). Вплив зменшення розміру зерен від мікронних (20 мкм) до

Таблиця 3. Значення рівномірного подовження e_u для титану з різним розміром зерна d .

T, К		Розмір зерна, мкм		
		2	0,08	0,045
293	e_u	0,22	0,08	0,04
180	e_u	0,28	0,1	0,045
77	e_u	0,50	0,2	0,045

наномасштабних (45 нм) значень при зміні розподілу їх за розміром на резерв пластичності титану в інтервалі 4,2 – 395 К ілюструють температурні залежності відносного подовження до руйнування $\delta_f(T)$, які показані на рис. 7. Для мономодального НК титану ($d = 45$ нм) значення δ_f в порівнянні з ВЗ титаном зменшується приблизно в чотири – вісім разів залежно від температурного інтервалу (рис. 7). Змінюється характер залежності $\delta_f(T)$, властивий ВЗ титану (рис. 7, крива 4).

Переконливим поясненням цьому є неможливість накопичення в нанорозмірному зерні необхідної густини дислокацій, яка зумовила б відповідне деформаційне зміцнення, та відсутність можливості двійникування. Більш високі значення δ_f і суттєво інший характер залежностей $\delta_f(T)$, подібний ВЗ зразкам, спостерігається для НК титану з бімодальною структурою (рис. 7, крива 3) і пояснюється активізацією двійникування. Переконливим підтвердженням цьому є результати ПЕМ досліджень деформаційної мікроструктури зразків бімодального НК титану після розтягування при температурах 4,2 – 77 К.

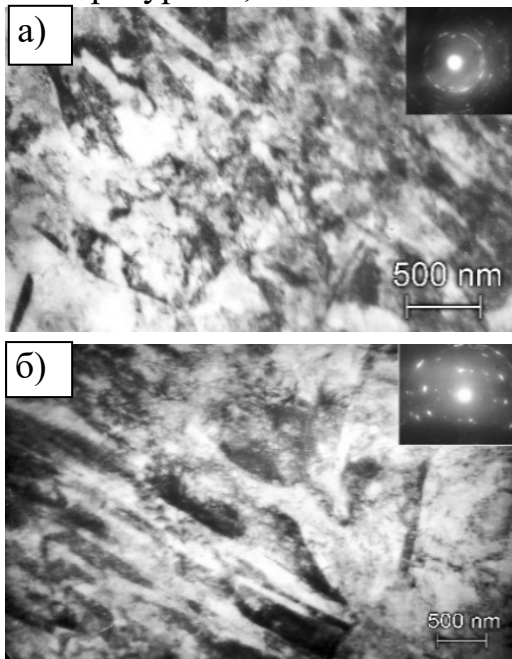


Рис. 8. Світлопільні ПЕМ зображення мікроелектронограмами бімодального НК титану ($d = 80$ нм) після розтягу ($\varepsilon \approx 10\%$) при $T=77$ К.

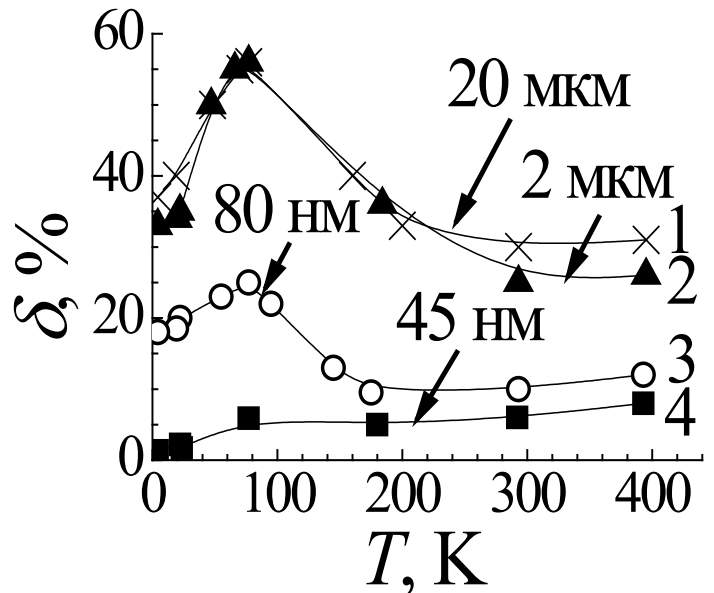


Рис. 7. Температурна залежність відносного подовження до руйнування δ_f титану VT1-0 з середнім розміром зерен d .

На рис. 8(а) спостерігається велика кількість нанодвійників шириною 40 - 80 нм, що виникли в робочій частині зразка, деформованого при 77 К. Цікавим і вражаючим є виявлений екстраординарний ріст зерен в результаті квазістатичного розтягу при T нижче ~ 140 К. Свідченням цього є характер кілець і рефлексів на мікроелектронограмах (рис. 8). Прямі вимірювання, а також зіставлення з довжиною нанодвійників вказують на те, що розмір зерна збільшився від ~ 200 нм до більше як п'яти мікрометрів. Короткий проміжок часу (2-3 хвилини деформування розтягом) і більш значний ефект при низьких температурах вказують на атермічний (зсувний) мікромеханізм спостережуваного явища. Збільшення пластичності НК титану з бімодальною мікроструктурою при $T \lesssim 140$ К може бути також пояснено поєднанням двох процесів: динамічного зростання зерен під дією розтягувального

напруження і нанодвійникування в зернах мікрометрового/субмікронного розміру, індукованих деформацією при криогенних температурах. Зіставлення наведених вище результатів для бімодального стану з величиною подовження δ_f та його залежностями $\delta_f(T)$ для мономодального НК стану дозволяє зробити опосередкований, але важливий висновок про неможливість двійникування в зернах ГЦУ металів розміром менших ~ 100 нм.

У п'ятому розділі «Кінетика пластичної деформації НК титану» наведені і проаналізовані результати, що дозволяють зробити висновки відносно фізичних механізмів, які контролюють дислокаційну пластичність титану при зменшенні розміру зерна до наномасштабних значень при мономодальному розподілі за розмірами.

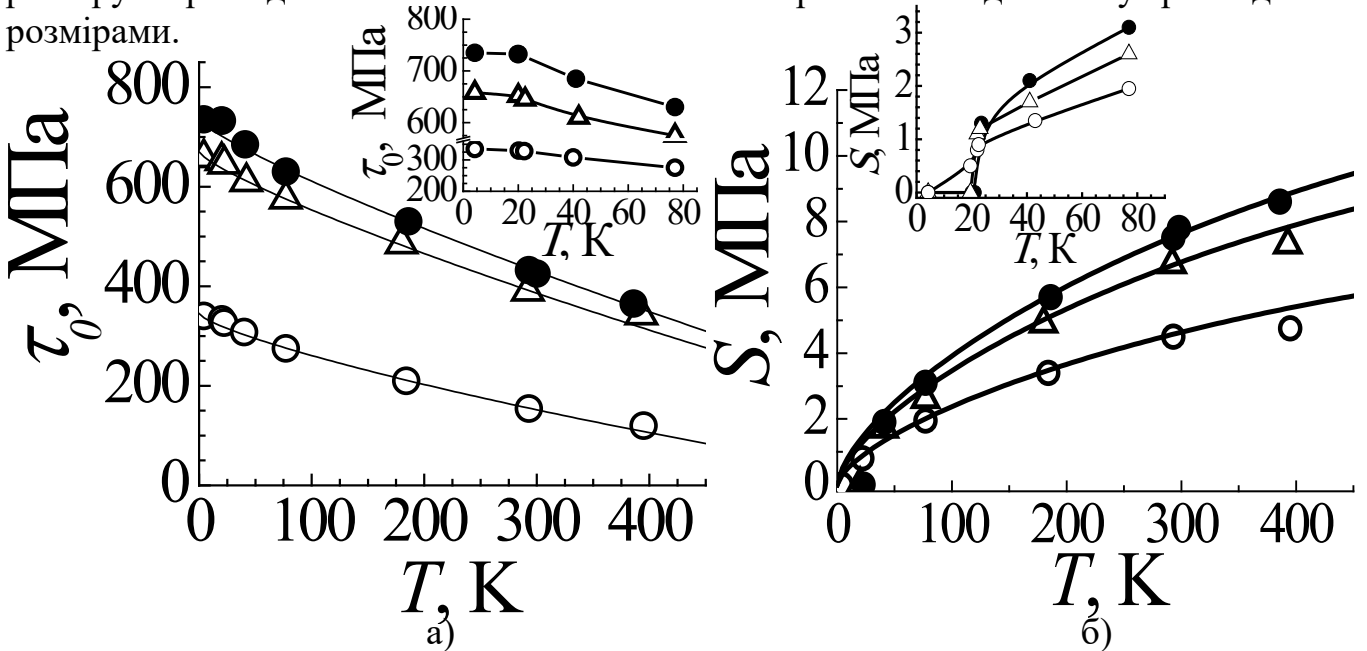


Рис. 9. Температурні залежності межі плинності $\tau_0 = 0,5 \sigma_{0,2}$ (а) і швидкісної чутливості $S = (\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T$ (б) титану VT1-0 з розміром зерна d : (○) – 2 мкм, (Δ) – 45 нм, (●) – 35 нм. На вкладках ці залежності наведені при більш низьких температурах. Суцільні лінії – теоретичні залежності, отримані за допомогою формул (3) та (4).

Температурні залежності умовної межі плинності $\tau_0(T) = 0,5\sigma_{0,2}$ і швидкісної чутливості $S = (\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T$ для зразків з різним розміром зерна d в інтервалі 4,2 – 395 К (рис. 9) вказують на термічноактивовану природу пластичної деформації як ВЗ, так і НК титану вище $T_a \sim 22$ К. При більш низьких температурах спостерігається атермічний характер залежностей $\tau_0(T)$ та різке зменшення швидкісної чутливості S , величина якої становиться практично нульовою при температурі T_a . Наявність атермічності на залежностях $\tau_0(T)$ та $S(T)$ пояснюється переходом до квазідинамічного режиму пластичної деформації, який обумовлений проявом дислокаціями інерційних властивостей при русі через домішкові бар'єри.

Експериментальні результати обговорені з використанням рівняння Арреніуса для опису швидкості термофлуктуаційної пластичної деформації $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp[-H(\tau^*)/kT], \quad \tau^* = \tau - \tau_i. \quad (1)$$

Тут $\dot{\gamma}_0$ залежить від частоти подолання дислокаціями бар'єру, k – константа Больцмана, τ^* – ефективне напруження зсуву, що дорівнює різниці між деформуючим напруженням τ і внутрішнім напруженням τ_i .

Особливості пластичної деформації пов'язані з конкретним видом енергії (ентальпії) активації

$$H(\tau^*) = H_0[1 - (\tau^*/\tau_c)^p]^q \quad (2)$$

Тут H_0 – енергетичний параметр взаємодії дислокації з локальним бар'єром; τ_c – критичне напруження безактиваційного подолання дислокацією локального бар'єру; p і q – феноменологічні параметри, що визначаються як властивостями бар'єру, так і статистикою розподілу бар'єрів уздовж лінії дислокації.

Згідно з дислокаційною теорією пластичності параметри τ_c , τ_i , і H_0 , що характеризують взаємодію дислокацій з домішками і внутрішнім напруженням, є пропорційними модулю зсуву G і повинні залежати від температури в міру залежності $G(T)$. Записавши $G(T)$ у вигляді безрозмірної функції температури $g(T) = G(T)/G_0$, де $G_0 = G(0)$, для температурних залежностей параметрів τ_c , τ_i і H_0 введемо такі позначення: $\tau_i(T) = \tau_{i0}(T) g(T)$, $H_0 = H_{00} g(T)$, $\tau_c(T) = \tau_{c0} g(T)$. G_0 , H_{00} і τ_{c0} є параметрами при абсолютному нулі. Залежність $g(T)$ для титану апроксимується функцією $g(T) = (1 - \lambda T)$.

Таким чином, більш строга процедура термоактиваційного аналізу (Kovaleva V.N., Moskalenko V.A., Natsik V.D. // Phil. Mag. – 1994. – Vol. 70. – P. 423) дозволяє представити температурні залежності межі плинності і швидкісної чутливості в наступному вигляді:

$$\tilde{\tau}_0(T) = \tilde{\tau}_{i0}(T) + \tau_{c0}[1 - (\tilde{T}/T_{00})^{1/q}]^{1/p}, \quad (3)$$

$$(\Delta\tilde{\tau}/\Delta\ln\dot{\gamma})_T = (\tau_{c0}/pqA)(\tilde{T}/T_{00})^{1/q}[1 - (\tilde{T}/T_{00})^{1/q}]^{(1/p-1)} \quad (4)$$

Тут введено такі позначення:

$$\tilde{\tau}_0(T) = g^{-1}(T) \tau_0(T); (\Delta\tilde{\tau}/\Delta\ln\dot{\gamma})_T = g^{-1}(T) (\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T; \tilde{T} = g^{-1}(T) T; T_{00} = H_{00}/kA.$$

Зіставлення залежностей межі плинності $\tau_0(T)$ і швидкісної чутливості межі текучості $(\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T$, показаних на рис. 9, з теоретичними залежностями (3) і (4) в поєднанні з процедурою спільної апроксимації цих функцій дозволили знайти значення параметрів p , q , τ_{i0} , τ_{c0} , H_{00} і T_{00} (табл. 4).

Таблиця 4. Значення теоретичних параметрів, одержаних при аналізі експериментальних даних.

Розмір зерна, d	τ_{c0} , МПа	τ_{i0} , МПа	A	H_{00} , эВ	T_{00} , К	p	q
35 нм	415	347	12	1,39	1350	1	3/2
45 нм	340	330	12	1,24	1200	1	3/2
2 мкм	270	75	14	1,2	1000	1	3/2

Максимальна відповідність експериментальних результатів вказаним формулам як для ВЗ, так і НК титану досягається при $p = 1$ і $q = 3/2$, що узгоджується з раніше отриманими даними для ВЗ титану з різною концентрацією домішкових

атомів кисню. При цих значеннях p і q крива температурної залежності $(\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T$ має бути лінійною в координатах $[(\Delta\tilde{\tau}/\Delta\ln\dot{\gamma})_T - \tilde{T}^{2/3}]$, що підтверджується рис. 10. Вимірюючи величини кутів нахилу прямих на рис. 10, був обчислений параметр τ_{c0}/A та, скориставшись значеннями A , були визначені емпіричні значення τ_{c0} .

Використовуючи величини параметра τ_{c0} (табл. 4) та співвідношення (3) разом з експериментальними залежностями $\tau_0(T)$ згідно з формулою



Рис. 10. Температурні залежності швидкісної чутливості межі плинності (див. рис.2) в координатах $[(\Delta\tilde{\tau}/\Delta\ln\dot{\gamma})_T - \tilde{T}^{2/3}]$.

З метою визначення джерел формування внутрішніх напружень в зразках з різним зерном на рис. 11 показані також залежності τ відповідно співвідношенню типу X-II $\Delta\tau_i = k_y d^{-x}$ (суцільні лінії), які пов'язані з ЗГ зміцненням.

При розрахунках були використані значення параметрів k_{nc} та x , які наведені в табл. 1 і 2 відповідно до діапазону розмірів зерен і температури. Видно, що у ВЗ титані крім розміру зерна (рис. 11, крива 1) додатковий внесок в величину τ_i^e (рис. 11, крива 2) вносять також інші дефекти внутрішньозеренної структури. На

протипагу цьому в НК титані залежності $\tau_i^e(T)$ повністю збігаються з температурними залежностями величини $\Delta\tau_i = k_y d^{-x}$, обумовленої зменшенням розміру зерна. Це узгоджується з результатами мікроструктурних досліджень, які вказують на досконалу внутрішню структуру

нанорозмірних зерен, отриманих кріомеханічною фрагментацією, і є опосередкованим, але переконливим підтвердженням припущення про неможливість накопичення в нанозернах дислокацій, що створюють ґраткові спотворення.

Використовуючи експериментальні значення S (рис. 9,б), за формулою $V^* = kT(\partial\ln\dot{\gamma}/\partial\tau^*)_T$ був обчислений активаційний об'єм процесу пластичної деформації в області 395 – 40 К. Виявлено зменшення значення V^* для НК титану ($d = 35$ нм) порівняно з ВЗ зразками в $\sim 1,7$ рази (табл. 4). Підкреслимо, що застосування методу кріомеханічної фрагментації зерна при $T \sim 77$ К не призводить до зміни концентрації бар'єрів (атоми кисню, азоту), які контролюють пластичність титану технічної чистоти.

Зниження експериментальних значень активаційного об'єму $V^* = bdL$ зі зменшенням розміру зерна можна пов'язати зі зміною феноменологічного параметра

були отримані емпіричні значення внутрішніх напружень τ_i^e . Знайдені їх температурні залежності $\tau_i^e(T)$ (рис. 11) свідчать про відсутній (ВЗ стан) або слабкий вплив (НК стан) на характер залежностей $\tau_i^e(T)$ факторів, не пов'язаних з залежністю модуля пружності $G(T)$. У вивчених зразках концентрація домішок є однаковою, а основним джерелом внутрішніх напружень можуть розглядатися розмір зерна та дефекти внутрішньозеренної структури.

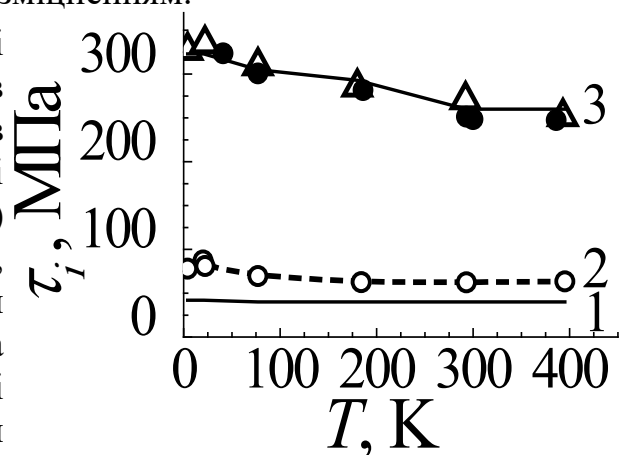


Рис. 11. Температурні залежності τ_i^e для ВЗ (○) і НК (●, Δ) титану, отримані за допомогою формули (5), суцільні лінії – залежності відповідно до співвідношення $\tau = \tau_0 + kd^{-x}$.

β , що представляє відношення середньої довжини дислокаційного сегмента $L(\tau^*)$ до середньої відстані між домішками в площині ковзання $l_c = bC^{-1/2}$.

Таблиця 5. Активаційний об'єм V^* для ВЗ і НК титану в області низьких і підвищених температур.

d , нм	T , К		
	395	293	77
	V^*/b^3		
2000	42	37	24
45	37	24	16
35±	24	21	14

Для досить сильних перешкод ($\delta = f_m/2EL = 1$) граничне значення довжини дислокаційного відрізка (статистика Фріделя) $L = (2E_L b / \tau^* C)^{1/3}$. Тут f_m – максимальне значення сили, при якій бар'єр долається без термічної активації, $E_L = (Gb^2/2)$ – власна енергія одиниці довжини дислокації. В цьому граничному випадку доцільно очікувати, що, беручи до уваги додаткову жорсткість дислокації при вигині, яка обумовлена контейнментом (нанорозмірністю зерна), можна прогнозувати застосування при високих ефективних напруженнях і додаткової статистики.

Відстань між домішками в площині ковзання для вивченого титану ($C \approx 0,36$ ат.%) становить $l_c \approx 17 b$. Якщо при 293 К активаційний об'єм $V^* = bdL = 36 b^3$ і $d = b$, можна припустити, що $L = 36 b$. В цьому випадку $\beta = L/l_c \approx 2$. Для НК титану $V^* = 21 b^3$. З огляду на той факт, що $l_c = \text{const}$, можна зробити висновок, що зменшення розміру зерна до 35 нм обумовило зменшення параметра β до значення $\approx 1,2$ внаслідок посилення реакції з боку домішкового атома в умовах обмеженості простору, яке пов'язано наномасштабністю зерна. Висновок – при зменшенні розміру зерна до значень в кілька десятків нанометрів швидкість пластичної деформації НК титану технічної чистоти, як і в разі ВЗ титану, контролюється термоактивованим подоланням дислокаціями локальних бар'єрів, створюваних домішковими атомами проникнення (кисень, азот).

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі представлено одержану вперше достатньо вичерпну інформацію про вплив наномасштабного зерна на закономірності пластичної деформації об'ємного НК металу з ГЦУ кристалічною ґраткою в широкому інтервалі температур. Одержані в результаті системного дослідження експериментальні дані характеризуються детальним науковим обґрунтуванням, виходячи з уявлень про дислокаційну пластичність, і крім практичного значення ці дані є важливим внеском у вирішенні загальної наукової проблеми зі з'ясування фундаментальної природи пластичної деформації наноструктурних металічних матеріалів.

Найбільш важливі результати полягають у наступному:

1. Застосувавши кріодеформування та відпал (метод кріомеханічної фрагментації зерна) **вперше** отримано нанокристалічні зразки титану VT1-0 з різними типами розподілу зерен (кристалітів) за розмірами. Із зареєстрованих діаграм розтягу знайдені залежності умовної межі плинності, коефіцієнту деформаційного зміцнення і відносного подовження до руйнування від температури та розміру зерна.

2. **Вперше** показано, що термоактиваційний аналіз залежностей умовної межі плинності та її швидкісної чутливості від розміру зерен (35 нм – 2 мкм) і температури (4,2 – 395 К) дозволяє розділити ефекти домішкового і зернограничного зміцнення та визначити механізм пластичності нанокристалічного титану, як подолання дислокаціями домішкових бар'єрів в об'ємі зерен.

3. **Вперше** встановлено, що внутрішні напруження в мономодальному нанокристалічному титані визначаються виключно розміром зерна, підтверджуючи висновки мікроструктурних досліджень про неможливість накопичення в нанозернах дислокацій.

4. **Вперше** встановлено, що відповідність залежності межі плинності від розміру зерна співвідношенню Холла-Петча при температурах вище 200 К пов'язана з внутрішньозеренним дислокаційним ковзанням, а при низьких температурах – з активністю зернограничних дислокаційних джерел.

5. Виявлена низькотемпературна особливість зернограничного зміцнення, як відхилення від співвідношення Холла-Петча в бік більш високих значень напруження, пояснюється появою залежності діаметра дислокаційної петлі зернограничного джерела від розміру наномасштабного зерна, а напруження її зародження є обернено пропорційним розміру зерна.

6. **Вперше** в об'ємному нанокристалічному титані при квазістатичному розтязі виявлено екстраординарне динамічне зростання розміру зерен від суб- до мікрометрових значень, що має атермічну (зсувну) природу процесу.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових журналах

1. Дефектная структура и механические свойства нанокристаллического титана, полученного при криопротатке / В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец**, В.И. Бетехтин, Б.К. Кардашев, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова. Вестник Тамбовского университета. 2013. Т. 18. № 4. С.1950–1952.

2. Низкотемпературная пластическая деформация и деформационное упрочнение нанокристаллического титана / В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец**. ФНТ. 2014. Т. 40. № 9. С.1071–1082.

3. Механические свойства и структурные особенности нанокристаллического титана, полученного при криопротатке / В.А. Москаленко, В.И. Бетехтин, Б.К. Кардашев, А.Г. Кадомцев, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец**, М.В. Нарыкова. ФТТ. 2014. Т. 56. №8. С.1539–1545.

4. High Frequency Vibrations Impact on Mechanical Properties of Nanocrystalline Titanium / S.A. Bakai, **R.V. Smolianets**, K.V. Kovtun, V.A. Moskalenko, and A.S. Bakai. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2016. V. 38. №. 2. P.189–203.

5. Неустойчивость пластической деформации нанокристаллического титана при низких температурах / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко. ФНТ. 2017. Т. 43. №. 9. С.1400–1404.

6. Низкотемпературная особенность зернограничного упрочнения нанокристаллического титана / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко. ФНТ. 2019. Т. 45, №. 7. С.947–957.

7. Кинетика низкотемпературной пластичности нанокристаллического титана / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко. ФНТ. 2020. Т. 46. №. 7. С.771–775.

Труди та тези конференцій

8. Механическое поведение нанокристаллического титана в интервале температур 4,2-400 К / В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец** // Міжнародна

конференція «Міцність матеріалів і конструкцій за низьких температур» 25–27 травня, 2010: тези доп. – Київ, Україна, – С. 55–56.

9. Влияние нанометрового размера зерна на низкотемпературную пластичность титана / В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец** // 49– ої Міжнародної наукової конференції «Актуальные проблемы прочности» 14–18 июля 2010: тези доп. – Україна, Харків, – С. 46.

10. Исследование низкотемпературной пластичности нанокристаллического титана / В. А. Москаленко, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец** // 51–ої Міжнародної наукової конференції «Актуальные проблемы прочности» 16–20 травня 2011: тези доп. – Україна, Харків, – С. 125.

11. Объемный нанокристаллический титан: Формирование нанометровой структуры и механические свойства / В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец** // 3–я Международная конференция «HighMatTech» 3–7 жовтня. 2011: тези доп. – Україна, Київ, – С. 35.

12. Низкотемпературная пластичность нанокристаллического титана, полученного криопрокаткой / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов // XX Петербургские чтения по проблемам прочности, 10–12 квітня 2012 р.: збірник праць, т. 1, № 1 – Санкт-Петербург, Росія, – С. 73-75.

13. Low temperature plasticity of bulk nanocrystalline titanium / V.A. Moskalenko, **R.V. Smolianets**, A.R. Smirnov // International Conference «Materials Science and Engineering 2012», 25–27 September 2012: book of abstr. –Germany, Darmstadt, P. 52.

14. Low temperature plasticity of pure nanocrystalline titanium under compression / **R.V. Smolianets**, V.A. Moskalenko // IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2013”, June 3–7 2013: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 102.

15. Influence of size and grains size distribution on low temperature ductility of bulk nanocrystalline titanium/ **R.V. Smolianets**, V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov // International Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2013), 25 August– 1 September 2013: book of abstr. – Ukraine, Bukovel, P. 165.

16. Bulk nanocrystalline titanium processed by the cryomechanical grain fragmentation method. Correlation between structural state and mechanical properties / V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, **R.V. Smolianets** // International Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano–2013), 25 August– 1 September 2013: book of abstr. – Ukraine, Bukovel, P. 145.

17. Объемный нанокристаллический титан, полученный криомеханической фрагментацией зерна. Формирование наноструктурного состояния и механические свойства / В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец** // IV Міжнародна конференція «Наноразмерные системы строение, свойства, технологии» (НАНСИС–2013), 19–22 листопада 2013: збірник праць – Україна, Київ – С. 54.

18. Strain hardening of bulk nanocrystalline titanium / **R.V. Smolianets** // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2014”, June 2–6 2014: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 130.

19. Особенности низкотемпературной пластической деформации и деформационное упрочнение наноструктурного титана / В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, А.Р. Смирнов, **Р.В. Смолянец** // 55–а Міжнародна наукова конференція

«Актуальные проблемы прочности», 14–18 серпня 2014: тези доп. – Україна, Харків, – С. 159 (118).

20. The influence of value and grain size distribution on the low temperature jump-like plastic flow of nanocrystalline titanium / **R.V. Smolianets**, V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov // VI International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2015», June 2–5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 91.

21. Strain hardening, strain rate sensitivity and ductility of the nanocrystalline titanium / **R.V. Smolianets** // VII International Conference for Professionals and for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2016», June 6–10 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 168.

22. The Hall-Petch relationship of nanocrystalline titanium at temperature range $T = 4,2-400$ K / **R.V. Smolianets** // VII International Conference for Professionals and for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2017», May 29 – June 2 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 174.

23. Нестійкість (локалізація) пластичної деформації нанокристалічного титану при низьких температурах / **Р.В. Смолянець**, В.А. Москаленко // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» 05–08 грудня 2017: тези доп. – Україна, Харків, – С. 129.

24. Positive deviation from a Hall- Petch relationship in nanocrystalline titanium / **R.V. Smolianets**, V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov // 6 Міжнародна конференція "Нанотехнології та наноматеріали"(НАНО–2018), 27–30 серпня 2018: тези доп. – Україна, Київ, 2018 – С. 229.

25. The effect of nanoscale grain size on the strain rate sensitivity and activation volume in titanium at low temperatures / **R.V. Smolianets**, V.A. Moskalenko // VII International Conference for Professionals and for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2019», June 3–7 2019: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2019. – P. 135.

26. Вплив наномасштабного розміру зерна на швидкісну чутливість та активаційний об'єм титану в інтервалі температур 4,2 – 395 K / **Р.В. Смолянець**, В.А. Москаленко // XIV Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 03–06 грудня 2019: тези доп. – Україна, Харків, 2019 – С. 108.

27. Кинетика низкотемпературной пластической деформации нанокристаллического титана / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко // IV Міжнародна конференція «Наноразмерные системы строение , свойства, технологии» (НАНСИС–2019), 04–06 грудня 2019: сборник трудов – Україна, Киев, 2019, – С. 136.

АНОТАЦІЯ

Смолянець Р. В. Механізми пластичної деформації нанокристалічного титану, отриманого кріомеханічною фрагментацією зерна. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена вивченню закономірностей пластичної деформації об'ємного нанокристалічного (НК) титану технічної чистоти VT1-0 з моно- та гетерогенною (бімодальною) мікроструктурою в інтервалі температур 4,2 – 395 K з метою з'ясування механізмів пластичної деформації. Досліджуваний НК стан з

розміром зерна в діапазоні 80 – 35 нм був отриманий вперше завдяки використанню оригінального методу криомеханічної фрагментації зерна з застосуванням кріовальцювання при температурі рідкого азоту та подальшого відпалу при відповідних температурах.

На основі одержаних при квазістатичному розтязі деформаційних діаграм НК титану (металу з ГЦУ кристалічною ґраткою) була визначена залежність їх основних характеристик, таких як умовна межа плинності $\sigma_{0,2}$, швидкість деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_e$ і відносне подовження до руйнування (резерв пластичності) δ_f від температури, розміру зерна та характеру розподілу в інтервалі температур 4,2 – 395 К.

Встановлено, що обумовлена зернограничним (ЗГ) зміцненням залежність межі плинності від розміру зерна d в діапазоні 35 нм – 20 мкм відповідає класичному співвідношенню Холла-Петча $\sigma_{0,2}(d^{1/2})$ при кімнатній і підвищених температурах та порушується при низьких температурах. Запропоновано наукове обґрунтування виконання співвідношення Холла-Петча в широкому інтервалі температур. При цьому фізичні механізми ЗГ зміцнення при низьких температурах пов'язані виключно з активністю ЗГ дислокаційних джерел. Виявлена низькотемпературна особливість ЗГ зміцнення у випадку НК титану ($d \sim 80 - 35$ нм), яка спостерігається як «позитивне» відхилення від співвідношення Х-П в бік більш високих значень $\sigma_{0,2}$, пояснюється появою залежності діаметра дислокаційної петлі ЗГ джерела від розміру наномасштабного зерна, а напруження її зародження є обернено пропорційним його розміру $\sigma \sim 1/d$.

Виконано термоактиваційний аналіз експериментальних значень температурних залежностей межі плинності і швидкісної чутливості НК титану з середнім розміром зерна в декілька десятків нанометрів (35 нм і 45 нм) та мономодальним розподілом їх за значенням в інтервалі температур 4,2 – 395 К на основі теорії термічно активованого руху дислокацій в площині ковзання. Встановлено відносний вплив на кінетику такого руху локальних бар'єрів (домішкових атомів) і обумовлених границями зерен внутрішніх напружень. Визначено контролюючий механізм пластичної деформації НК титану.

Визначено фізичний механізм підвищення резерву пластичності δ_f НК титану з бімодальною мікроструктурою, що не спостерігається у випадку мономодального НК стану. Виявлена особливість залежності $\delta_f(T)$ розглядається як результат поєднання декількох процесів: дислокаційного ковзання, екстраординарного динамічного зростання зерен під дією розтягувальних напружень і активізованого нанодвійникування у виниклих зернах субмікронного і мікрометрового розмірів. Одержані результати вказують на важливу роль нанодвійникування у процесі деформації НК ГЦУ металів з бімодальною мікроструктурою, яка стає більш значною при низьких температурах.

Ключові слова: нанокристалічний титан, зернограничне зміцнення, співвідношення Холла-Петча, механізми пластичної деформації, низькотемпературний резерв пластичності, механічні характеристики в інтервалі 4,2 – 395 К.

АННОТАЦИЯ

Смолянец Р. В. Механизмы пластической деформации нанокристаллического титана, полученного криомеханической фрагментацией зерна. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена изучению закономерностей пластической деформации объёмного нанокристаллического (НК) титана технической чистоты VT1-0 с моно- и бимодальной микроструктурой в интервале температур 4,2 – 395 К с целью выяснения механизмов пластической деформации. Исследуемое НК состояние с размером зерна в диапазоне 80 – 35 нм было получено впервые благодаря использованию оригинального метода криомеханической фрагментации зерна с применением криодеформации прокаткой при температуре жидкого азота и дальнейшего отжига при соответствующих температурах.

Существующие до последнего времени данные для объёмных НК ГПУ металлов (титана, циркония) касаются структурного состояния, которое к нанокристаллическому можно отнести лишь условно. При среднем размере зерен ~ 80 нм, которое является наименьшим из приведенных в литературе, НК матрица содержит значительную долю субмикронных зерен, определяя гетерогенный (бимодальный) характер распределения зерен по размеру. Физико-механические свойства и механизмы пластической деформации субмикронных зерен отличаются от свойств, которые присущие наномасштабным зернам с размером менее 100 нм. В таком случае для выяснения физических механизмов пластической деформации и зернограничного упрочнения НК структурного состояния важной и актуальной задачей является установление физических закономерностей пластической деформации с использованием образцов с мономодальным характером распределением зерен по размерам.

На основе полученных при квазистатическом растяжении деформационных диаграмм была определена зависимость их основных характеристик, таких как условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, скорость деформационного упрочнения $\theta = (\partial\sigma/\partial\epsilon)_\epsilon$ и относительное удлинение до разрушения δ_f от температуры, размера зерна и характера распределения зерен по размерам. Установлено, что уменьшение среднего размера зерен до 35 нм при мономодальном распределении по значению приводит к трехкратному увеличению прочностных характеристик при комнатной температуре и повышенных и лишь к двукратному – при низких температурах. Считается, что наблюдаемый результат обусловлен более высокой относительной долей внутренних напряжений в общей величине деформирующего напряжения при температурах выше ~ 200 К. Вместе с тем, существенное упрочнение сопровождается падением относительного удлинения при растяжении δ_f .

Установлено отсутствие влияния наномасштабного размера зерна на наличие и температурный порог проявления ($T < 22$ К) характерных титану низкотемпературных особенностей пластической деформации – скачкообразной текучести и атермичности (аномалии) температурной зависимости предела

текучести. Указанные явления связаны с переходом от термически активированного к квазидинамическому режиму пластической деформации и обусловлены проявлением инерционных свойств при движении дислокаций. Полученный результат указывает на дислокационный характер пластичности НК структурного состояния, аналогичный наблюдаемому для крупнозернистого (КЗ) титана. Найдено, что амплитуда скачка напряжения вдоль кривой растяжения при низкотемпературной скачкообразной текучести как КЗ, так и НК титана определяется величиной скорости деформационного упрочнения $\theta = (\partial\sigma/\partial\epsilon)_\epsilon$.

Наблюдаемая зависимость предела текучести от размера зерна, которая обусловлена зернограничным (ЗГ) упрочнением, в диапазоне $d = 35$ нм – 20 мкм достаточно хорошо описывается классическим соотношением Холла-Петча $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ при комнатной температуре и повышенных и не соответствует ему при низких температурах ($T < 180$ К). Предложено микроструктурное обоснование выполнения соотношения Холла-Петча (Х-П) для предела текучести титана с микронным/субмикронным размером зерен в достаточно широком интервале температур. При этом, физические механизмы ЗГ упрочнения при низких температурах связаны исключительно с активностью ЗГ дислокационных источников. Сохранение зависимости $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ для НК титана при соответствующих температурах может указывать на то, что исследованные размеры нанозерен являются достаточными, чтобы поддержать механизм внутризеренного дислокационного скольжения, но все еще недостаточно малы, чтобы ЗГ процессы доминировали над внутризеренной деформацией. Обнаруженная в случае НК титана ($d \sim 80 - 35$ нм) низкотемпературная особенность ЗГ упрочнения, которая наблюдается как «положительное» отклонение от соотношения Х-П в сторону более высоких значений $\sigma_{0,2}$, объясняется появлением зависимости диаметра дислокационной петли ЗГ источников от размера нанозерна, а напряжение ее зарождения является обратно пропорциональным его размеру $\sigma \sim 1/d$.

Выполнен термоактивационный анализ экспериментальных значений зависимостей скоростной чувствительности $S(T, d) = (\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T$ и предела текучести $\sigma_{0,2}(T, d)$ от температуры и величины зерна в несколько десятков нанометров (35 нм и 45 нм) и мономодальным распределением их по значению в интервале температур 4,2 – 395 К на основе теории термически активированного движения дислокаций в плоскости скольжения. Установлено относительное влияние на кинетику такого движения через сетку локальных барьеров (примесных атомов) и внутренних напряжений, обусловленных границами зерен. Выделено ЗГ вклад $\sigma_d(d)$ в общую величину условного предела текучести $\sigma_{0,2}$. Выполнен анализ зависимостей $\sigma_d(T, d)$ и установлено соответствие этих зависимостей соотношению типа Х-П $\Delta\sigma_d = k_y d^{-x}$. Установлено, что в противовес КЗ образцам, где внутренние напряжения σ_i обусловлены как размером зерна так и внутризеренной субструктурой, в мономодальном НК титане величина σ_i определяется исключительно размером зерна $\sigma_i = \sigma_d$. Определен контролирующий механизм пластической деформации НК титана.

Определен физический механизм повышения резерва пластичности (относительного удлинения до разрушения) δ_f НК титана с гетерогенной (бимодальной) микроструктурой, которое не наблюдается в случае мономодального

НК состояния. Обнаруженная особенность рассматривается как результат сочетания нескольких процессов: дислокационного скольжения, экстраординарного динамического роста зерен под действием растягивающих напряжений и активизирующегося в возникших зернах субмикронного/микронного размеров нанодвойникования. Полученные результаты указывают на важную роль нанодвойникования в процессе деформации НК ГПУ металлов с бимодальным распределением зерен по размеру.

Ключевые слова: нанокристаллический титан, зернограничное упрочнение, соотношение Холла-Петча, механизмы пластической деформации, низкотемпературный резерв пластичности, механические характеристики в интервале 4,2 – 395 К.

ABSTRACT

R. V. Smolianets. Mechanisms of plastic deformation in nanocrystalline titanium obtained by cryomechanical grain fragmentation. – Manuscript.

Thesis for a candidate's in physics and mathematics sciences (PhD) by specialty 01.04.07 – solid state physics. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The thesis is devoted to the study of the regularities plastic deformation of the bulk nanocrystalline (NC) commercial purity titanium VT1-0 with different of grain size distribution in the temperature range $T = 4.2 - 395$ K. The aim this thesis is clarify of the plastic deformation mechanisms of NC titanium. The NC structural state with a grain size in the range of 80 – 35 nm was first obtained by the employ of an original method of cryomechanical grain fragmentation using cryo-rolling at $T = 77$ K and further annealing.

At the first time the deformation diagrams under the quasi-static tension of titanium NC was obtained. This allowed us to determine the dependence from temperature, grain size and grain size distribution of their main characteristics: the yield strength $\sigma_{0.2}$, strain rate hardening θ and elongation to failure δ_f from temperature, grain size and grain size distribution in the temperature range 4.2 – 395 K.

It was found that the dependence of the yield strength on grain size d in the range of 35 nm – 20 μm due to grain boundary (GB) hardening corresponds to the classical Hall-Petch relation $\sigma_{0.2}(d^{-1/2})$ at room and elevated temperatures and is violated at low temperatures. The scientific substantiation of performance of the Hall-Petch relation in a wide range of temperatures is offered. The physical mechanisms of GB hardening at low temperatures are associated exclusively with the activity of GB dislocation sources. The revealed low-temperature feature of GB hardening in the case of NC titanium ($d \sim 80 - 35$ nm), which is observed as a "positive" deviation from the Hall-Petch relation towards higher values of $\sigma_{0.2}$, is explained by the nanoscale grain dependence of the diameter of the dislocation loop of GB source, and the nucleation stress of it is inversely proportional to its size $\sigma \sim 1/d$.

Thermoactivation analysis of experimental temperature dependence of yield strength and velocity sensitivity of NC titanium with a grain size of several tens of nanometers (35 nm and 45 nm) and their monomodal distribution by value in the temperature range 4.2 – 395 K based on the theory of thermally activated motion of dislocations in the sliding plane. The relative influence of local barriers (impurity atoms) and internal stresses due to grain

boundaries on the kinetics of such motion has been established. The controlling mechanism of plastic deformation of titanium NC is determined.

The physical mechanism of increasing ductility of NC titanium with heterogeneous (bimodal) microstructures at low temperatures, which is not observed in the case of monomodal NC structural state, is determined. The observed phenomenon is explained by a combination of several processes: dislocation sliding, extraordinary dynamic grain growth induced of tensile stresses, and activated nanotwinning in the resulting grains of submicron and micron sizes. The obtained results indicate the important role of nanotwinning in the process of deformation of the NC HCP metals with a heterogeneous (bimodal) structure.

Key words: nanocrystalline titanium, grain boundary hardening, Hall-Petch relation, mechanisms of plastic deformation, low-temperature ductility reserve, mechanical characteristics in the range of 4.2 - 395 K.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 224-21.
Підписано до друку 01.04.2021. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ ®
ИЗДАТ 
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com