

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

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СМОЛЯНЕЦЬ Руслан Володимирович

УДК 539.533: 621.785.9

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



(підпис здобувача)

Р.В. Смолянець

Науковий керівник: **Москаленко Владислав Андрійович**,
кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Харків 2021

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 мономодальною та гетерогенною (бімодальною) мікроструктурою в інтервалі температур 4,2 – 395 К 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 кріомеханічної фрагментації зерна з застосуванням кріовальцювання при температурі рідкого азоту та подальшого відпалу при відповідних температурах.

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 (ультрадрібнозернистого) і НК (нанокристалічного) стану та властиві їм обмеження. Розглянуто вплив субмікронного та наномасштабного розміру зерна на фізико-механічні властивості об'ємних полікристалічних металічних матеріалів. Окрема увага була приділена сучасному стану з досліджень УДЗ і НК ГЦУ (гексагонально щільноупакованих) металів, а саме титану. 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. Визначення розмірів зерен, а також дослідження мікроструктури проводили з використанням трансмісійної електронної мікроскопії. Механічні властивості вивчалися при активному квазістатичному розтязі в достатньо широкому інтервалі температур (4,2 – 395 К), що сприяло ефективності виконаних досліджень. Особлива увага приділена забезпеченню надійності умов проведення експериментів при низьких температурах. 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 VT1-0, отриманого кріомеханічною фрагментацією зерна, в інтервалі температур 4,2 – 395 К. На основі одержаних при квазістатичному розтязі деформаційних діаграм НК титану (металу з ГЩУ кристалічною ґраткою) була визначена залежність їх основних характеристик, таких як умовна межа плинності $\sigma_{0,2}$, коефіцієнт деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial\epsilon)_\epsilon$ і відносне подовження до руйнування (резерв пластичності) δ_f від температури, розміру зерна та характеру розподілу в інтервалі температур 4,2 – 395 К. Показано, що при зменшенням розміру зерна до нанометрових розмірів відбувається триразове збільшення межі плинності $\sigma_{0,2}$ і межі міцності σ_b при кімнатній та підвищених температурах і лише дворазове – при низьких температурах. Вперше вивчено вплив наномасштабних зерен, з моно- та бімодальним розподілом їх за розмірами, на наявність низькотемпературних особливостей пластичної деформації: стрибкоподібної пластичної плинності і аномалії (атермічності) температурної залежності межі плинності $\sigma_{0,2}$. Показано, що зменшення розміру зерна до нанорозмірних значень практично не впливає на порогову температуру прояву вказаних особливостей. Відсутність температурної і швидкісної чутливості вказує на те, що в НК титані дані особливості зумовлені

переходом від термічно активованого режиму пластичної деформації до квазідинамічного, пов'язаного з проявом інерційних властивостей дислокацій при русі. Одержаний результат вказує на дислокаційний характер пластичності НК стану що є аналогічним за спостережуваний для ВЗ титану. Знайдено, що амплітуда стрибка напруження уздовж кривої розтягу при низькотемпературній стрибкоподібній плинності як ВЗ, так і НК титану визначається величиною деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial\epsilon)_T$.

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 $\sigma \sim 1/d$.

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 деформуєчого напруження при 4,2 – 293 К. Розглянуто мікроструктурний аспект проблеми.

За результатами вивчення впливу швидкості деформаційного зміцнення і швидкісної чутливості напруження плинності на нестабільність (локалізацію) пластичної деформації титану з наномасштабним і субмікронним розміром зерна показано, що спостережене суттєве падіння резерву пластичності, є невід'ємною

властивістю мономодального НК стану ГЦУ металів та пов'язане з відсутністю можливості накопичення в нанорозмірному зерні/кристаліті дислокацій і деформаційного двійникування. Вирішальним в прояві нестабільності пластичної плинності НК титану вважається геометричне знеміцнювання.

Виявлено екстраординарне зростання розміру зерен від субмікронних до мікрометрових значень в об'ємному бімодальному НК титані при квазістатичному розтязі, яке виявляється більш суттєвим при температурах 4,2 – 140 К. Попередні результати свідчать про атермічну (зсувну) природу спостереженого явища. Мікроскопічний механізм виявленої нестабільності УДЗ структури під впливом механічних напружень потребує подальшого теоретичного аналізу.

Визначено фізичний механізм підвищення резерву пластичності δ_f НК титану з гетерогенним (бімодальним) розподілом зерен при низьких температурах ($T \lesssim 140$ К), що не спостерігається у випадку мономодального НК стану. Виявлена особливість залежності $\delta_f(T)$ розглядається як результат поєднання кількох процесів: дислокаційного ковзання, екстраординарного динамічного зростання зерен під дією розтягувального напруження і активовізованого 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.

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.

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 азоту та кисню) і обумовлених границями зерен внутрішніх напружень. Визначено контролюючий механізм пластичної деформації НК титану – термічно активований рух дислокацій через домішкові бар'єри втілення.

Виділено ЗГ внесок $\sigma_d(d)$ у загальну величину умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ та виконано аналіз залежностей $\sigma_d(T, d)$ і встановлена відповідність цих залежностей співвідношенню типа Х-П: $\Delta\sigma_d = k_y d^{-x}$. Встановлено, що на противагу ВЗ зразкам, де внутрішні напруження σ_i обумовлені як розміром зерна, так і внутрішньозеренною субструктурою, в мономодальному НК титані величина σ_i визначається виключно розміром зерна $\sigma_i = \sigma_i^e = \sigma_d$. Цей результат вказує 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

Ключові слова: нанокристалічний титан, зернограничне зміцнення, співвідношення Холла-Петча, механізми пластичної деформації, низькотемпературний резерв пластичності, механічні характеристики в інтервалі 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 mono and bimodal microstructure in the temperature range $T = 4.2 - 395$ K for elucidation of plastic deformation mechanisms. 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.

The introduction substantiates the relevance of the topic, formulates the purpose and objectives of the study, notes the novelty of the results, their fundamental and applied significance, provides information on the approbation of research results and data on the structure and scope of the dissertation.

The introduction explains the relevance of the topic, formulated the aim and research objectives, noted the novelty of the results, fundamental and applied significance of these results and information on the approbation of research results and data on the structure and volume of the dissertation are given.

The first chapter "Nanostructured metals, plastic deformation mechanisms" (Literary Review) is briefly considered the terminological definition of the concept "nanostructured materials" and classification for structural feature, the methods of obtaining the bulk UFG (ultrafine grained) and NC (nanocrystalline) state and the inherent limitations of these methods. The influence of submicron and nanoscale grain size on physical and mechanical properties of bulk polycrystalline metallic materials is considered.

Special attention was paid to the current state of the research UFG and NC HCP (hexagonal close-packed) metals such as titanium. Based on the results of the literature

review, the purpose of the thesis was substantiated and the specific tasks of the performed research were formulated.

The second chapter "*Object and methods of research*" provides a description of the material, methods of treatment and methodological basis of research. Determination of grain size and microstructure research were performed using transmission electron microscopy. Mechanical properties were studied under active quasi-static tension in the temperature range (4.2 - 395 K) which contributed to the efficiency of the performed studies. Special attention was paid to the retention of the reliability conditions in the experiments at low temperatures. Determined the characteristics such as the yield strength $\sigma_{0.2}$, the strain rate hardening θ and the elongation to failure (ductility reserve) δ_f .

The third chapter "*The characteristics of strength in nanocrystalline titanium*" is initiated to the study of the nanoscale grain size influence on the strength characteristics of bulk NC titanium technical purity VT1-0, obtained by cryomechanical fragmentation of grain, in the temperature range 4.2 - 395 K.

Based on the quasi-static tensile deformation diagrams of NC titanium (the metal with HCP crystal lattice), the dependence of main strengths characteristics was determined (the yield strength $\sigma_{0.2}$, the strain rate hardening $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_\dot{\epsilon}$ and the elongation to failure (ductility reserve) δ_f from temperature, grain size and grain size distribution in the temperature range 4.2 – 395 K. It is shown that when the grain size decreases to nanometer size occur a threefold increase of the yield strength $\sigma_{0.2}$ and ultimate strength σ_δ at room and elevated temperatures and only twice - at low temperatures. The influence of nanoscale grains, with mono- and bimodal grain size distribution, on the availability low-temperature features of plastic deformation (the jump-like deformation and anomalies (athermicity) of the yield strength temperature dependence) was studied at the first time. It is shown that the reduction of grain size to nanoscale values has practically no effect on the threshold temperature of these feature manifestation. The absence of temperature and strain rate sensitivity indicates that in NC titanium these features are due to the transition from thermally activated mode of plastic deformation to quasi-dynamic, associated with the manifestation to the inertial properties of dislocations during motion. The obtained result indicates on the dislocation nature of

the plasticity in the NC state, which is similar to that observed for CG titanium. It is found that the amplitude of the jump stress along on the tensile curve at the low-temperature jump-like deformation in CG and NC titanium is determined by the value of strain hardening $\theta = (\partial\sigma/\partial\epsilon)_T$.

It is established that the dependence of yield strength due to grain boundary (GB) hardening on the grain size in the range on 35 nm to 20 μm compliance to the classical Hall-Petch relationship at room and elevated temperatures and the classical Hall-Petch relationship is violated at low temperatures. The scientific interpret to performing of the Hall-Petch relationship in a wide range of temperatures is introduced. The physical mechanisms of the GB hardening at low temperatures are associated exclusively with the activity of the GB dislocation sources. The revealed low-temperature feature of GB hardening in the case of NC titanium ($d \sim 80 - 35 \text{ nm}$), which observed as a "positive" deviation from the relationship H-P towards higher values $\sigma_{0,2}$ and explained by the dependence of the dislocation loop diameter of GB source on nanoscale grains, the stress of dislocation loop nucleation is inversely proportional to grain size $\sigma \sim 1/d$.

The fourth chapter "*The strain hardening and plasticity reserve of nanocrystalline titanium*" presents the results to the study of the effect of nanoscale grain on the instability (localization) of the plastic deformation process and the plasticity reserve of NC titanium VT1-0 obtained by cryomechanical grain fragmentation. The strain hardening and strain rate sensitivity of deformation stress has been determination at $T = 4,2 - 293 \text{ K}$. The microstructural aspect of the problem is considered.

According to the results of studying the influence of the strain rate hardening and strain rate sensitivity on instability (localization) of plastic deformation in titanium with nanoscale and submicron grain size was shown that the observed significant reducing of the plasticity reserve is an integral property of monomodal NC state of HCP metals. This feature associated with impossibility in nanosized grain / crystallite of dislocations accumulation and deformation twinning. Geometric softening is considered to be decisive in the manifestation on the instability of the NC titanium plastic flow. An extraordinary increase in grain size from submicron to micrometer values in bulk bimodal NC titanium at quasi-static tensile was revealed and the detection of this feature is more significant at

temperatures of 4.2 - 140 K. The antecedented results indicate on the athermic (shear) nature of the observed phenomenon. The microscopic mechanism of the detected instability in UFG structure under the influence of mechanical stresses needs in further of the theoretical analysis.

It is determinate the physical mechanism of increasing the plasticity reserve in NC titanium with heterogeneous (bimodal) grain distribution at low temperatures, which is not observed in the case of monomodal NC state. The revealed feature of dependence $\delta_f(T)$ is considered as a result of a several processes combination: dislocation slip, extraordinary dynamic growth of grains under the tensile stress and activated nanotwinning in the generated grains of submicron and micrometer sizes.

The fifth chapter "*Kinetics of plastic deformation in NC titanium*" presents and analyzes the results that allow us to let conclusions about the physical mechanisms that control the dislocation plasticity of titanium at reducing grain size to nanoscale values with monomodal size distribution.

It is performing of the experimental data thermoactivation analysis of temperature dependences of yield strength and strain rate sensitivity in NC titanium with an average grain size of several tens of nanometers (35 nm and 45 nm) and monomodal distribution of grain size by value in the temperature range of 4.2 - 395 K based on the theory of thermally activated dislocations motion in the plane of sliding. It is established of the relative influence on the kinetics of dislocations motion through local barriers (impurity atoms of nitrogen and oxygen) and the internal stresses due to the grain boundaries. The controlling mechanism of plastic deformation in NC titanium - thermally activated motion of dislocations through impurity barriers of interstitial atoms is determined.

The GB contribution $\sigma_d(d)$ to the total value of the conditional yield strength $\sigma_{0,2}$ is extracted and the analysis of dependences is performed. The correspondence of these dependences to the relationship of type H-P ($\Delta\sigma_d = k_y d^{-x}$) is established. It is established that in contrast to CG samples (where the internal stresses σ_i are due to both the grain size and the intragranular substructure) in the monomodal NC titanium the value σ_i is determined exclusively by the grain size $\sigma_i = \sigma_i^e = \sigma_d$. This result indicates a perfect internal structure of nanosized grains obtained by cryomechanical fragmentation, and is

indirect, but convincing, which confirms the assumptioni about the impossibility of accumulation in nanoscale dislocations that create lattice distortions.

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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

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** // Фізика низьких температур / Low temperature Physics. – 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 // Фізика твердого тела / Physics of the Solid State. – 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 // «Металлофізика и новейшие технологии» / Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2016. V. 38, №. 2 – P. 189-203.

5. Неустойчивость пластической деформации нанокристаллического титана при низких температурах / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко // Фізика низьких температур / Low temperature Physics. – 2017. Т. 43, №. 9 – С. 1400-1404.

6. Низкотемпературная особенность зернограничного упрочнения нанокристаллического титана / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко // Фізика низьких температур / Low temperature Physics. – 2019. Т. 45, №. 7 – С. 947-957.

7. Кинетика низкотемпературной пластичности нанокристаллического титана / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко // Фізика низьких температур / Low temperature Physics. – 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. Объёмный 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», 9–13 червня 2014: тези доп. – Україна, Харків, – С. 159.

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 ran $T = 4,2-400$ K / **R.V. Smolianets** // VII International Conference for Professionals and for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2017», May 29 – June 2 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv. – 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. – 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. – 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. – 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. – С. 136.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. НАНОСТРУКТУРНІ МЕТАЛИ: ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	27
1.1 Класифікація та методи отримання.....	27
1.2 Особливості пластичної деформації НК металів.....	30
1.2.1 Міцність і твердість.....	31
1.2.2 Механізми зернограничного зміцнення.....	39
1.2.3 Нестабільність пластичної плинності, пластичність.....	42
1.2.4 Швидкісна чутливість напруження пластичної плинності.....	46
1.3 Пластична деформація УДЗ/НК титану.....	50
1.3.1 Міцність та пластичність.....	50
1.3.2 Швидкісна чутливість напруження пластичної плинності.....	54
Постановка завдань дисертаційної роботи.....	55
РОЗДІЛ 2. ОБ’ЄКТ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	56
2.1 Мотивація до вибору об’єкта дослідження.....	56
2.2 Об’єкт дослідження і метод отримання НК стану.....	56
2.3 Мікроструктурна характеристика зразків.....	60
2.3.1 Розмір зерен і розподіл їх за розміром.....	60
2.3.2 Визначення густини НК титану.....	64
2.4 Дослідження фізико-механічних властивостей.....	67
2.4.1 Низькотемпературна деформаційна установка.....	67
2.4.2 Основні характеристики міцності і пластичності.....	69
Висновки до розділу 2.....	71
РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ.....	72
3.1. Вплив наномасштабного розміру зерна на деформаційні діаграми «напруження-деформація» та їх характеристики.....	72
3.2 Залежність межі плинності від розміру зерна.....	77

3.2.1 Експериментальні залежності умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ від розміру зерна. Загальний аналіз.....	77
3.2.2. Механізм зернограничного зміцнення. Діапазон мікрометрових і субмікронних розмірів зерен.....	79
3.2.3. Механізм зернограничного зміцнення. Діапазон наномасштабних значень розміру зерен.....	85
Висновки до розділу 3.....	90
РОЗДІЛ 4. ДЕФОРМАЦІЙНЕ ЗМІЦНЕННЯ ТА РЕЗЕРВ ПЛАСТИЧНОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ.....	91
4.1. Деформаційне зміцнення.....	91
4.1.1. Вплив розміру зерна на швидкість деформаційного зміцнення.....	91
4.1.2. Стадійність кривої деформаційного зміцнення.....	93
4.2. Нестабільність (локалізація) пластичної деформації НК титану.....	98
4.3. Вплив наномасштабного розміру зерна на резерв пластичності.....	103
Висновки до розділу 4.....	108
РОЗДІЛ 5. КІНЕТИКА ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ.....	109
5.1. Термічноактивовані параметри пластичності.....	110
5.1.1. Температурна залежність межі плинності.....	110
5.1.2. Швидкісна чутливість межі плинності.....	112
5.1.3. Активаційний об'єм.....	113
5.2. Термоактиваційний аналіз.....	115
Висновки до розділу 5.....	124
ВИСНОВКИ.....	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128
ДОДАТОК А.....	137
ДОДАТОК Б.....	141

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НС – наноструктурний

ВЗ – великозернистий

СПД/ПД – інтенсивна пластична деформація

РККП – рівноканальне кутове пресування

КВТ – кручення під високим тиском

УДЗ – ультрадрібнозернистий

НК – нанокристалічний

ЗГ – зернограничні

ГЦК – гранецентрована кубічна кристалічна ґратка

ОЦК – об’ємноцентрована кубічна кристалічна ґратка

ГЦУ – гексагональна щільно упакована кристалічна ґратка

ГНД – геометрично необхідні дислокації

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія

КМФЗ – криомеханічна фрагментація зерна

СП – дислокаційні смуги переорієнтації

d – розмір зерен

σ_y – межа плинності

H_V – твердість

k_y і k_H – коефіцієнти Холла-Печа

σ – прикладене напруження

σ_i – справжнє напруження

e – справжня деформація

e_u – рівномірна пластична деформація

θ – швидкість деформаційного зміцнення

S – швидкісна чутливість деформуючого напруження

τ – деформуюче напруженням зсуву

$\dot{\epsilon}$ – швидкість пластичної течії

m – інженерна швидкісна чутливість деформуючого напруження

V^* – активаційний об’єм процесу пластичної деформації

b – вектор Бюргера

$\sigma_{0,2}$ – умовна межа плинності

σ_B – міцність на розрив

R_6 – радіус робочих валків прокатного стану

V_6 – швидкість обертання валків прокатного стану

ρ – об'ємна густина

c_p – теплоємність

E – модуль Юнга

Λ – щільність дислокацій

F – площа поперечного перерізу зразка

l – довжина зразку

$\Delta\sigma$ – амплітуда стрибка напруження

K – коефіцієнт деформаційного зміцнення

n – показник деформаційного зміцнення

σ_i – внутрішні (далекодійні) напруження

σ^* – ефективні (близькодійні) напруження

$H(\tau^*)$ – ефективна енергія (ентальпія) активації

τ^* – ефективні напруження зсуву

τ_i – внутрішні напруження зсуву

k – константа Больцмана

C – концентрація домішок атомів проникнення

H_0 – енергетичний параметр, що характеризує взаємодію дислокації з локальним бар'єром

G – модуль зсуву

$L(\tau^*)$ – середня довжина дислокаційного сегмента

l_c – середня відстань між домішками в площині ковзання

f_m – максимальне значення сили, при якій бар'єр долається без термічної активації

E_L – власна енергія одиниці довжини дислокації

ВСТУП

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 кріомеханічної 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 кріомеханічною 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 ВТ1-0 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 мономодальною 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 VT1-0 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 VT1-0 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 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 $T < 140$ K), 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].

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 джерел з 207 найменувань. Дисертація містить 141 аркушів, включаючи 47 рисунки та 9 таблиць.

РОЗДІЛ 1

НАНОСТРУКТУРНІ МЕТАЛИ:

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Класифікація та методи отримання

Основоположні концепції відносно істотних змін фізико-механічних властивостей матеріалів при зменшенні розміру зерен до наномасштабних значень, викладені в огляді Гляйтера [1], ініціювали значний інтерес до вивчення наноструктурних (НС) матеріалів і завдяки передбачливості автора стали переломним моментом в цьому відношенні. Для синтезу НС матеріалів існує два взаємодоповнюючих підходи. Перший – це підхід «знизу вгору» («bottom-up»), коли об'ємні НС матеріали збираються з окремих атомів або нанорозмірних будівельних блоків, таких як наночастинки. Піонерські роботи Гляйтера та його колег є типовим прикладом підходу "знизу вгору". Вони були виконані, в основному, на НС матеріалах одержаних синтезом з їх газоподібного стану чи електролітичного розчину та консолідації нанопорошків. Підхід знизу вгору має ряд застосувань, таких як плівки, покриття, електронні пристрої, поставки ліків, косметика, фарби, мастильні матеріали, ракетне паливо, каталізатори та армування для нанокомпозитів.

В той же час для конструкційних застосувань нанопорошки потрібно об'єднати в об'ємні наноматеріали. Однак, виготовлені таким способом зразки мають багато недоліків, які маскують притаманні НС металам механічні властивості. Такими недоліками є заповнені газом пори, тріщини, погано зчеплені зерна, окислення нанопорошків, їх забруднення, тощо [2,3]. Прагнення отримати щільні високоміцні металічні матеріали спонукало до розробки та впровадження альтернативних підходів з одержання об'ємного НС стану. Найбільш ефективним з них є підхід «зверху вниз» («top-down»), при якому існуючі великозернисті (ВЗ) матеріали перероблюються в НС. Успішним підходом "зверху вниз" стало використання методів сильної або інтенсивної пластичної деформації (СПД/ІПД),

основні принципи яких визначені в роботах Валієва [4,5]. Серед них найбільш розвиненими є рівноканальне кутове пресування (РКУП) та кручення під високим тиском (КВТ) [6,7].

Методика РКУП вперше була запропонована Сегалом [8,9], а пізніше використана для отримання НС матеріалів. Крім вищезгаданих були розроблені нові ПД методи, такі як накопичувальне скріплення при вальцюванні [10], екструзія з крученням [11] та інші. Наноструктурні матеріали отримані методами ПД не мають пористості та забруднень і можуть бути використані для вивчення притаманних їм механізмів деформації. Середній розмір зерен в таких ПД матеріалах складає 100 – 500 нм і вони, звичайно, класифікуються як ультрадрібнозернисті (УДЗ). Для більш ефективного подрібнення іноді після РККП застосовується додаткова холодна обробка. Наявна різноманітність інших вдосконалених РККП методів наведена в роботі [12]. Застосування вказаних методів, або їм подібних, при низьких (криогенних) температурах дозволяє одержувати НС матеріали з більш дрібним середнім розміром зерна [13 – 20]. Зокрема вальцюванням при температурі рідкого азоту був одержаний об'ємний нанокристалічний (НК) титан з середнім розміром зерен в декілька десятків нанометрів [16,19,20].

Схематичне зображення моделі твердої сфери рівновісного НК металу показано на Рис.1.1. Можна виділити два типи атомів: атоми кристалів з найближчою конфігурацією сусідів, що відповідає решітці, та зернограничні (ЗГ) атоми з різноманітними міжатомними відстанями, що відрізняється між собою. НК метал містить, як правило, велику кількість меж ($\sim 6 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$) із випадковими співвідношеннями орієнтацій, і, таким чином, значна частка атомів лежить в роздільних межах. Припускаючи, що зерна мають форму сфер або кубів, об'ємну частку НК матеріалу, пов'язану з межами, можна обчислити згідно формули $\phi = 3B/d$ [21]. Тут B - середня товщина межі зерна, а d - середній діаметр зерна. Таким чином, об'ємна частка атомів у межах зерен може досягати $\sim 50\%$ для зерен 5 нм розміру і зменшуватися до $\sim 30\%$ для зерен 10 нм і до 3% для зерен 100 нм.

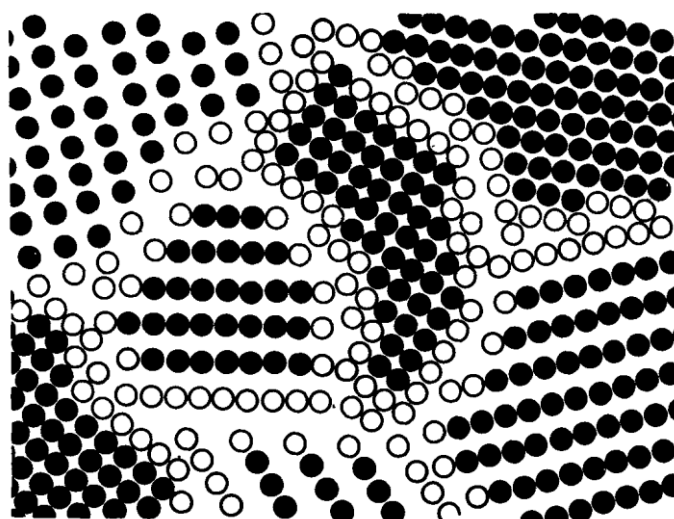


Рис. 1.1. Схематичне зображення рівновісного НК металу. Заповнені кола – атоми, пов'язані з окремими зернами, відкриті кола – атоми, що складають міжзеренний простір [1].

Останніми роками стало очевидним, що сукупна міжкристалічна область (яка складається з меж зерен та потрійних стиків, тобто лінійного перетину трьох або більше прилеглих кристалів) є важливішою, ніж лише межі зерен, оскільки при дуже малих розмірах зерен потрійні стики стають важливим компонентом мікроструктури. На Рис. 1.2. показано зміну об'ємної міжкристалічної частки, ЗГ складової та об'ємної частки, пов'язаної з потрійними стиками у залежності від розміру зерен d і передбачається, що ці значення можуть становити до 70-80% при дуже малих розмірах $d = 2-3$ нм [22].

В подальшому термін «НС матеріали», як це прийнято в багатьох літературних джерелах [12,23,24], буде нами використовуватись для позначення металічних матеріалів з середнім розміром зерен менше 1000 нм, що мають однорідну рівновісну мікроструктуру, а більшість границь зерен – великі кути дезорієнтації. Тобто при обопільному розгляді властивостей будемо мати на увазі як УДЗ матеріали з середнім розміром зерен d від 100 до ~ 500 нм, так і НК – з $d = 10 - 100$ нм. Хоча, як відмічене в роботі [25], для кращого з'ясування цього питання потрібні бути додаткові дослідження, поряд з моделюванням, бо є

очевидним, що довільне обмеження розміром 100 нм, нижче якого ми визначаємо термін НК, може не відповідати дійсності.

Справді, багато цікавих механічних властивостей виявляється при розмірах зерен від 100 нм до 1000 нм («ультрадрібнозернисті зерна»), що є більш доступним структурним станом при багатьох методах обробки.

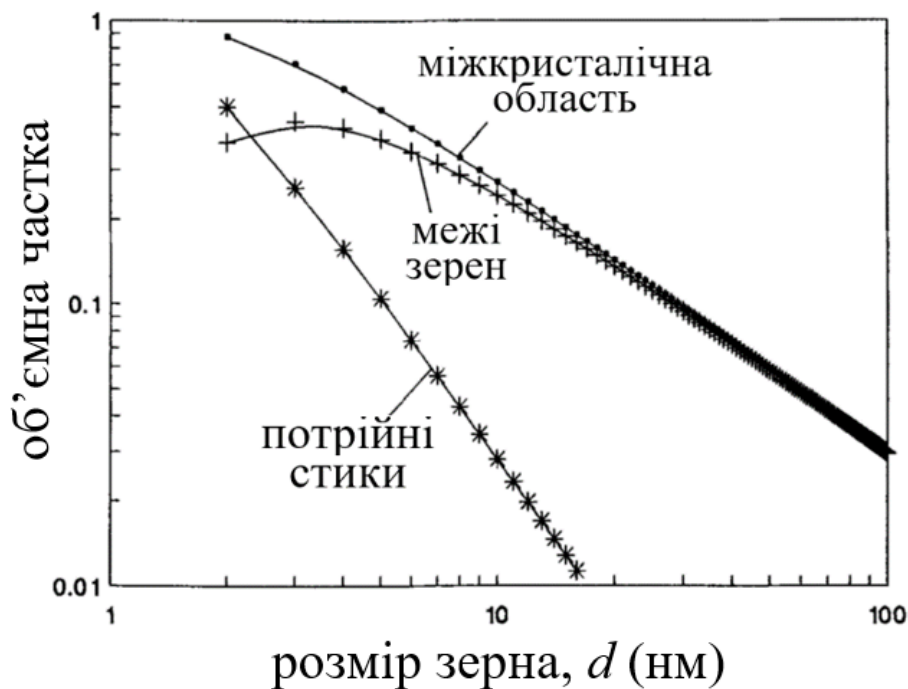


Рис. 1.2. Вплив розміру зерен на розраховані об'ємні частки міжкристалічних областей (■), меж зерен (-+), та потрійних стиків (*), припускаючи товщину меж зерен 1 нм [22].

Однак, твердість і міцність, як правило, досягають максимальних значень при розмірах зерен нижче ~ 50 нм, тому цей стан, мабуть, представляє найбільший інтерес при необхідності кращого розуміння проблеми фізико-механічних властивостей НК металів. Таким чином, на передній край сучасного матеріалознавства вийшли дослідження з визначенням впливу нанорозмірного зерна на механічні характеристики металічних матеріалів.

1.2. Особливості пластичної деформації НК металів

Механічні властивості є одним з напрямків, якому присвячені численні наукові дослідження. Закономірності пластичної деформації НК металів з різною кристалічною ґраткою, як і ВЗ матеріалів, багато в чому не співпадають. Тому результати дослідження впливу розміру наномасштабного зерна на конкретні

механізми пластичної деформації для кожної із кристалографічних груп металів має сенс розглядати в порівнянні.

1.2.1. Міцність і твердість

Загальновідомий факт, що зменшення розміру зерна підвищує характеристики міцності полікристалічних металів. Загалом, залежність межі плинності, як і твердості, від середнього розміру зерен d в діапазоні мікронних та субмікронних значень описується емпіричним співвідношенням Холла-Петча [26,27], тобто характеристики міцності зростають пропорційно оберненому квадратному кореню з розміру зерен:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{1/2}, \quad H_V = H_0 + k_H d^{1/2}. \quad (1.1)$$

Тут σ_y і H_V – межа плинності та твердість, відповідно; σ_0 і H_0 – константи матеріалу, які можуть асоціюватися з межею плинності і твердістю монокристалічного матеріалу або напруженням тертя кристалічної ґратки при русі дислокації в площині ковзання; k_y і k_H – коефіцієнти Холла-Печа, що відображають ефект ЗГ зміцнення.

З активізацією досліджень НС матеріалів сильно зросла кількість робіт присвячених з'ясуванню відповідності експериментальних залежностей характеристик міцності від розміру зерна співвідношенню (1.1). Поряд з підтвердженням була виявлена різноманітність у характері відхилення вказаних залежностей від співвідношення (1.1); головним чином, при досягненні НК стану. Спостерігається, що в міру зменшення розміру зерна від мікро- до наномасштабних значень межа плинності чи твердість збільшуються (при позитивному нахилі у співвідношенні Холла-Петча), а потім зменшуються (при від'ємному нахилі у співвідношенні Холла-Петча). Результати численних досліджень показують, що перехід від позитивного до від'ємного нахилу у співвідношенні (1.1) для різних НК металів та сплавів становить близько при $d \simeq 10 - 30$ нм [28 – 30].

Нижче наведені приклади прояву від'ємного нахилу у співвідношенні (1.1) для НК металів з різною кристалографічною ґраткою. Найбільша кількість досліджень в цьому випадку стосується НС ГЦК металів, таких як Cu [29, 31 – 34],

Al [35–37], Ni [28, 38] та інші. На Рис. 1.3. від'ємний нахил у співвідношенні Холла-Петча показують залежності твердості НК Cu, Pd та Ni в координатах $H_V - d^{-1/2}$, демонструючи зменшення твердості зі зменшенням розміру зерна. Така зворотна поведінка залежності Холла-Петча для НК Cu і Pd, синтезованих конденсацією в інертному газі, з розмірами зерен 7-16 нм пов'язується авторами [31] з дією механізму повзучості Кобле при кімнатній температурі, що обумовлено великою об'ємною часткою неупорядкованих границь зерен. Інші дослідники пояснюють таку поведінку міжзеренним ковзанням [32], різницею в атомній структурі границі зерна та його внутрішнього об'єму [39] або індивідуальним рухом дислокації [40]. Як альтернатива, в роботі [41] зГ знеміцнення приписується присутності дефектів, оскільки знеміцнення спостерігалось при розтягуванні, але не під час випробувань на стиск.

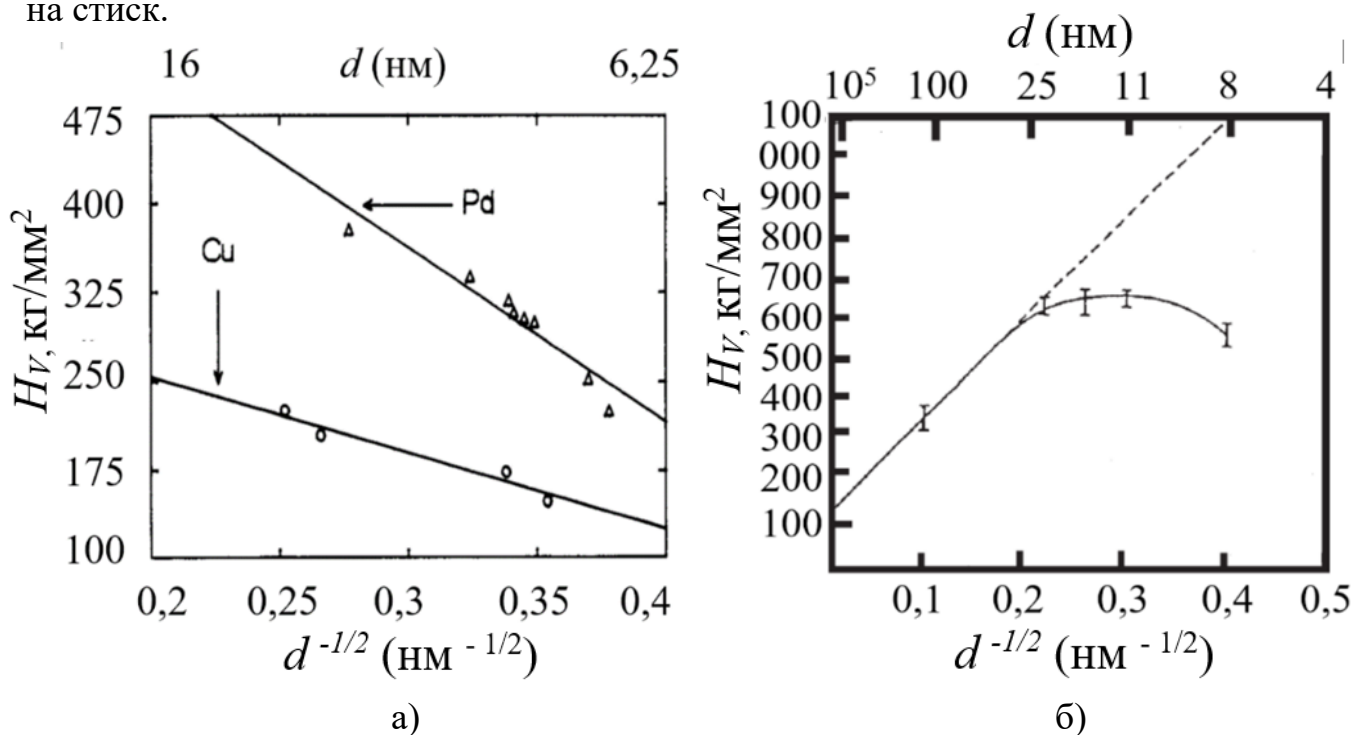


Рис. 1.3. Залежності твердості від розміру зерна для НК Cu, Pd [31] (а) та Ni [38] (б) в координатах $H_V - d^{-1/2}$.

Однак, на відміну від цих результатів вимірювання, в роботі [42] мікротвердість НК Cu і Pd, також синтезованих методом конденсації в інертному газі, виявила звичайну поведінку співвідношення Холла-Петча, тобто збільшення твердості із зменшенням розміру зерен, хоча і з меншим нахилом, ніж для ВЗ зразків.

На Рис. 1.4. наведені узагальнені з різних джерел [33] експериментальні дані для міді, які вказують на складність відносно можливості чіткого прогнозування характеру їх зміни. Спостерігається неоднозначність у тенденції ділянки, що відповідає розміру зерна менше 25 нм, слідувати залежності виду Холла-Петча $H_V(d^{-1/2})$. Видно, що деякі дані демонструють зменшення нахилу, тоді як інші, здається, відповідають плато. Тим не менше, така поведінка ЗГ знеміцнення співпадає з наведеною на Рис. 1.3. Спостережуваний від'ємний нахил у випадку НК матеріалів є, так званим, зворотним ефектом Холла-Петча. Його попереднє пояснення було зроблено в роботі [31].

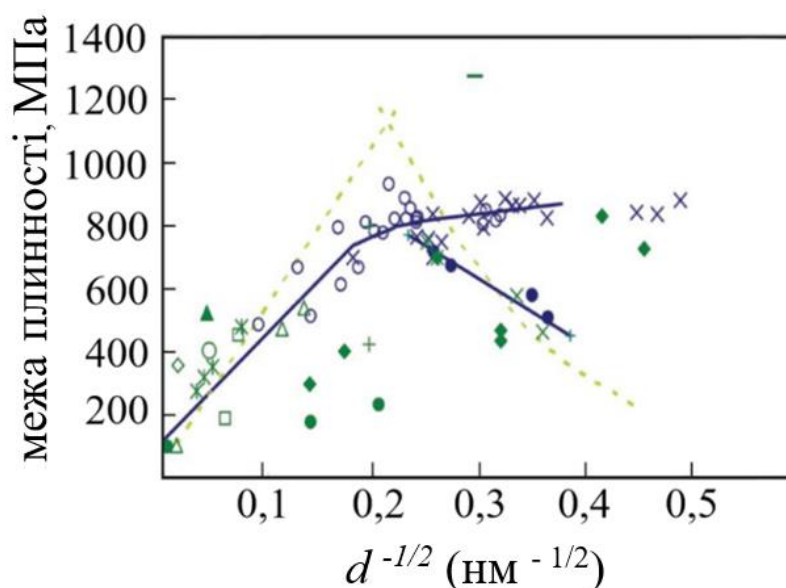


Рис. 1.4. узагальнена з різних джерел залежність межі плинності від розміру зерна, починаючи від мікро- до наномасштабного розміру для Cu [33].

На відміну від ГЦК металів дослідження НК ОЦК та ГЦУ металів є дуже обмеженими. Аналіз існуючих даних свідчить про чутливість відповідності експериментальних значень характеристик міцності співвідношенню Холла-Петча до способу деформування та технології приготування матеріалу. Залізо є найбільш дослідженим серед НС ОЦК металів [43 – 47]. На Рис. 1.5. показано вплив зменшення розміру зерна до субмікронних/наномасштабних значень на межу плинності $\sigma_{0,2}$ при розтязі НС заліза, отриманого гарячим компактуванням НК порошку [43].

Для порівняння наведені також дані для ГЦК аустенітної сталі. Обумовлене подрібненням зерна зміцнення відповідає співвідношенню Холла-Петча до

субмікронного розміру зерен 0,2 мкм як в разі ОЦК Fe, так і ГЦК Fe-сплава; дані знаходяться на одній кривій незалежно від типу кристалічної структури. Такий же результат був отриманий і для НС ОЦК ванадію [48].

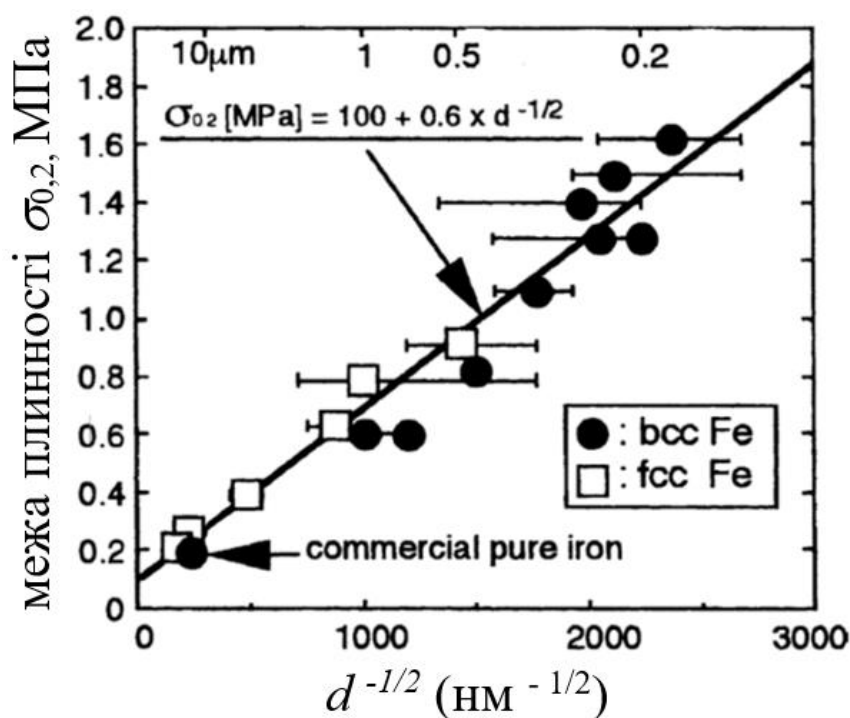


Рис. 1.5. Співвідношенні Холла-Петча для межі плинності $\sigma_{0,2}$ об'ємного НС заліза [43].

Разом з тим, дані з мікротвердості (Рис. 1.6.) виявили відхилення від залежності виду Холла-Петча при розмірах зерен менше $\sim 0,2$ мкм.

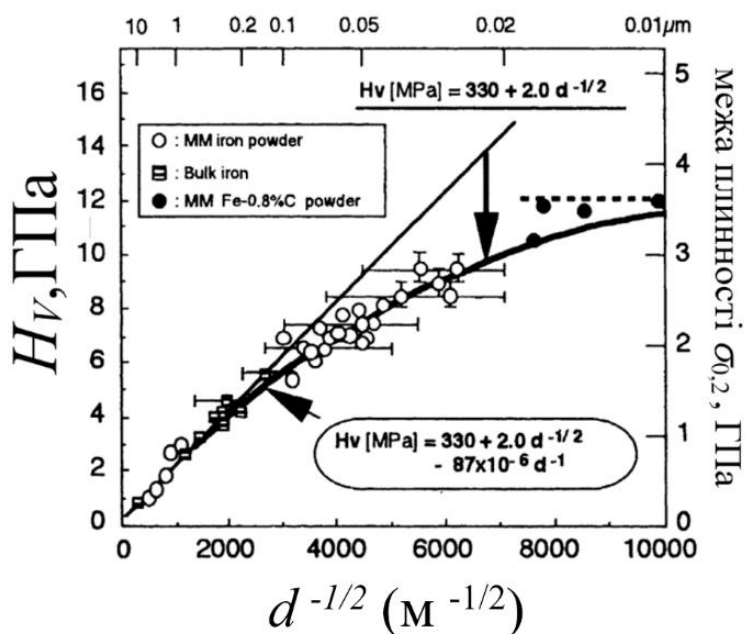


Рис. 1.6. Залежність мікротвердості від розміру зерна НК Fe згідно співвідношенню Холла-Петча $H_v(d^{-1/2})$ [43].

Цей результат пояснюється дією ЗГ механізмів, які активізуються при розмірах зерен нижче 0,1 мкм, оскільки об'ємна частка меж зерен складає кілька десятків відсотків від загального об'єму. Проте, в експериментах з наноіндентування плівок таких ОЦК металів як Cr, W, Ta та Mo, одержаних електроосадженням, [49,50] з нанорозмірним зерном в діапазоні значень $\sim 20 - 90$ нм (мономодальний стан) залежності твердості в координатах $H - d^{-1/2}$ повністю відповідають класичному співвідношенню Холла-Петча.

Суттєве і при більшому середньому розмірі зерен (субмікронному) спостерігалось відхилення значень межі плинності від співвідношення Холла-Петча при одноісному розтязі НС ГЦУ Mg, отриманого з використанням методу КВТ (Рис. 1.7.) [51]. Видно, що у ВЗ області (інтервал I) межа плинності відповідає типовому співвідношенню Холла-Петча $\sigma_y(d^{1/2})$, але в дрібнозернистій області (інтервал II) спостерігається від'ємний схил і в решті-решт при подальшому подрібненні (інтервал III) відбувається зворотний хід співвідношення Холла-Петча.

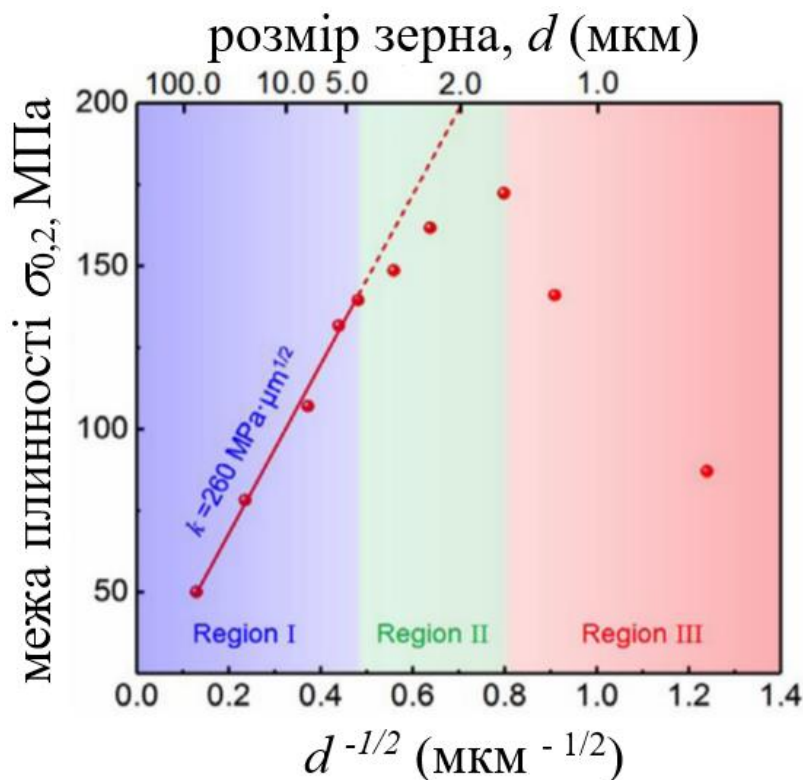


Рис. 1.7. Залежність межі текучості від розміру зерна чистого Mg в координатах $\sigma_y - d^{-1/2}$ [51].

В полікристалах з ГЦУ граткою дислокаційне ковзання, зазвичай, здійснюється в кристалографічних площинах базису та призми, що забезпечує

лише чотири незалежних системи деформації. Проте, згідно з принципом Мізеса для забезпечення суцільності при формозмінюванні повинно діяти не менше п'яти незалежних систем зсуву. В пластичних металах в цьому разі як додаткова деформаційна мода активізується двійникування. У ВЗ області ГЦУ Mg (Рис. 1.7., інтервал I) пластична деформація здійснюється базисним ковзанням та двійникуванням. Зі зменшенням розміру зерна до 3–4 мкм двійникування стає обмеженим і активізуються системи поза базисного дислокаційного ковзання (інтервал II). Врешті-решт, при середньому розмірі зерна менше 1 мкм механізми, які контролюють пластичність, стають пов'язані з межами зерен (інтервал III). Графік на Рис. 1.8. демонструє залежність здвійникованої площі від розміру зерна. Деформаційне двійникування значно пригнічується при зменшенні розміру зерен. На вставках показані типові карти EBSD (дифракція електронів оберненого розсіювання)-IPF (обернені полюсні фігури), що відображають лише здвійниковані ділянки у ВЗ ($d = 7,27$ мкм, верхній ряд) та дрібнозернистих ($d = 2,46$ мкм, нижній ряд) зразках при різних деформаціях розтягу. УДЗ зразок ($d = 0,65$ мкм) взагалі не виявляв деформаційних двійників. Таким чином, можна вважати, що спостережуване порушення співвідношення Холла-Петча для УДЗ зразків Mg обумовлено міжзеренним ковзанням, яке стає домінуючим.

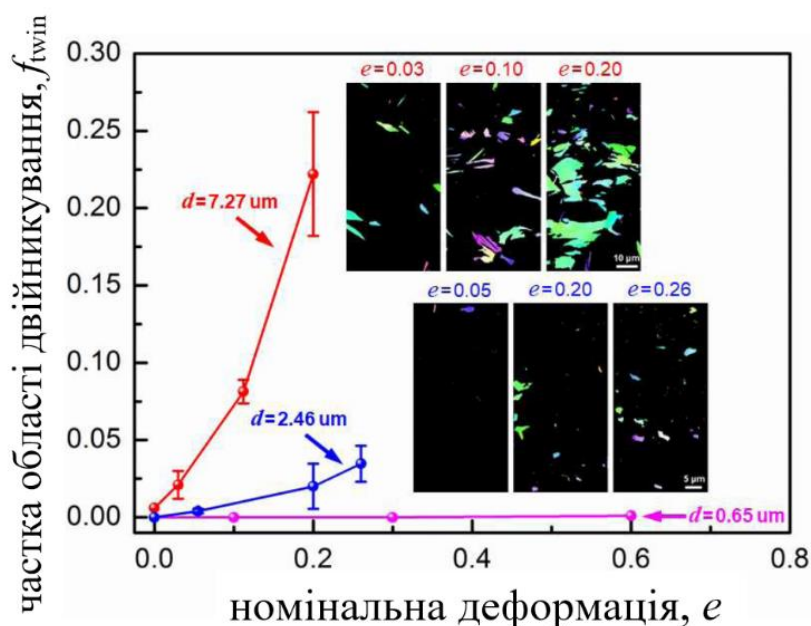


Рис. 1.8. Здвійникована площі при різних деформаціях розтягування в зразках, що мають різні середні розміри зерен, які відповідають областям I, II та III, показаним на Рис.1.7.

В той же час відхилення від залежності типу Холла-Петча значень твердості при наноіндентуванні НК ГЦУ Zr, отриманого з застосуванням поверхневої циркуляційної прокатки при криогенних температурах, спостерігалось лише при розмірах зерна менше ~ 17 нм [52]. Крім того, на противагу наведеним вище результатам межа плинності зразків компактованого при кімнатній температурі НК ГЦУ Zn не виявила відхилення від залежності типу Холла-Петча для діапазону розмірів зерен 23 – 238 нм [53]. Не було виявлено подібного відхилення також для даних з мікротвердості Ti при зміні розміру зерна від 640 до ~ 9 нм [54].

Втім, необхідно відмітити, що крім **від’ємного** спостерігається також і **позитивне** відхилення від класичного співвідношення Холла-Петча. Тобто, при зменшенні розміру зерна величина межі плинності (твердості) відхиляється від напрямку залежності $\sigma_y(d^{-1/2})$ в бік більших значень. Згідно основного масиву даних нахил кривої Холла-Петча для значень межі плинності ГЦК металів з нанорозмірним зерном зменшується або стає негативним. Але ця їх поведінка може диференціюватись в залежності від геометричних параметрів дислокацій та енергії дефектів упаковки матеріалу.

Відповідно до моделі для емісії повних дислокацій межа плинності може зростати відносно розміру зерна як d^{-1} , а не $d^{-1/2}$, забезпечуючи позитивне відхилення від співвідношення Холла-Петча [55]. Для конкретного стану (конкретного діапазону розмірів зерен та матеріалу) позитивне відхилення може спостерігатися, якщо повна дислокація виступає в ролі головного носія деформації без двійникування або міжзеренного ковзання.

На Рис. 1.9. показана залежність межі зсуву $\tau = 0,5 \sigma_y$ від розміру зерна ($d = 48$ нм – 40 мкм) для об’ємного НК Al, отриманого гарячою екструзією порошку після млива [36]. При розмірі зерен більше 60 нм межа текучості Al відповідає співвідношенню Холла-Петча ($\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$, де K і σ_0 становлять 2 МПа/мм^{1/2} та 9,8 МПа, відповідно). В цьому діапазоні пластична деформація пов’язана з взаємодією ґраткових дислокацій з границями зерен та дислокаціями лісу, що призводять до відповідного показника деформаційного зміцнення K та низької чутливості до швидкості деформації [56,57].

З іншого боку, коли розмір зерен зменшується від 60 нм до приблизно 40 нм межа плинності Al позитивно відхиляється від залежності Холла-Петча, дотримуючись залежності $\sigma_y(d^{-1})$, а не $\sigma_y(d^{-1/2})$. Емісія часткових або повних дислокацій від границь зерен стає основним деформаційним механізмом.

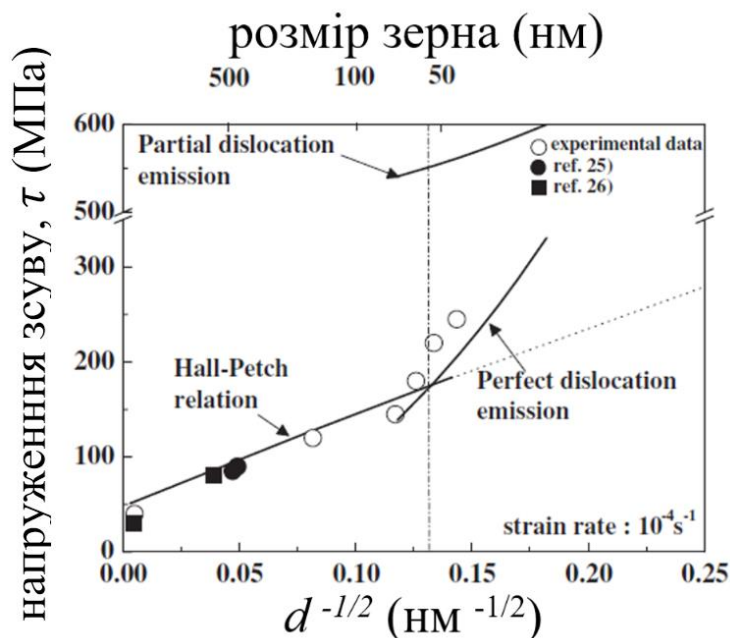


Рис.1.9. Залежність напруження зсуву алюмінію від розміру зерна [36].

Таким чином, вважається, що при НС стані в ГЦК металах конкурують різні механізми деформації. Активність двійників або міжзеренне ковзання призводять до від'ємного нахилу Холла-Петча. Проте, через низьку схильність до двійникування і високу енергію дефекта упаковки в алюмінії, часткові дислокації та двійникування, яке іноді спостерігаються в інших ГЦК металах, не є домінуючими, і залежність напруження плинності від розміру зерна просто відповідає емісійній моделі повних дислокацій, що чітко демонструється позитивним відхиленням від співвідношення Холла-Петча.

Позитивне відхилення нахилу Холла-Петча при малих розмірах зерен також спостерігалось в роботах [58-67]. Так, за результатами дослідження полікристалічного Cr, отриманого методом вакуумного магнетронного розпилення, при переході від мікрометрового до наномасштабного зерна виявлені два критичні розміри зерна з зміною механізму зміцнення (Рис. 1.10.).

Зокрема, у мікрометровій області $d < d_{cr1}$ експериментальні дані відповідають співвідношенню Холла–Петча з показником степені $-1/2$ в рівнянні (1.1). У субмікронному діапазоні розмірів зерен $d_{cr1} < 1$ мкм показник в рівнянні (1.1) змінюється від $-1/2$ до -1 (Рис. 1.10.).

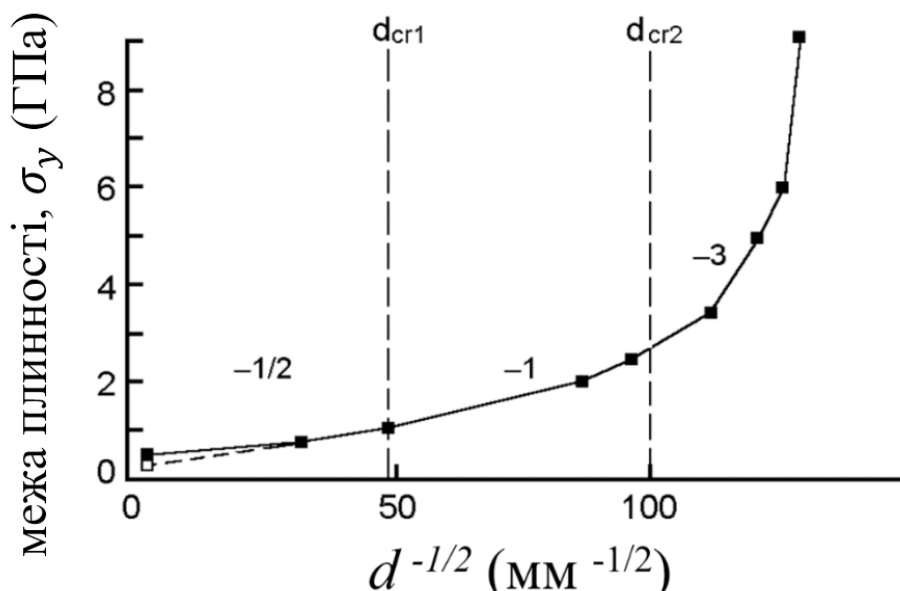


Рис. 1.10. Межа плинності σ_y як функція розміру зерна d в Cr, отриманому методом вакуумного осадження [64,66].

В діапазоні нанорозмірів ($d < d_{cr2}$) спостерігається різке зміцнення (замість загальновідомого переходу до від'ємного нахилу), що обумовлено сегрегацією домішок на межі зерен. Це дозволило запропонувати концепцію "корисних" домішок, що підвищують рівень міцності НС матеріалів [66].

1.2.2. Механізми зернограничного зміцнення

Наведені в попередньому підрозділі приклади з впливу розміру зерна, при його зменшенні від мікрометрових до наномасштабних значень, на величину межі плинності (твердості) металічних матеріалів свідчать про наявну різноманітність залежностей типу $\sigma_y = \sigma_0 + Kd^x$. Для фундаментального обґрунтування класичного варіанту даного типу залежності – співвідношення Холла-Петча (1.1) існує велика кількість теоретичних моделей. Короткий їх аналіз, із зазначенням на наявність припущень і гіпотез, що експериментально не підтверджуються, був проведений багатьма авторами [33,39,68-71]. Фізичні механізми, що є в основі цих моделей,

можуть змінюватися в залежності від структурного масштабу, але їх дислокаційна природа зберігається, по суті, при всіх масштабах довжин [72].

Первісною і найбільш цитованою є модель, заснована на концепції дислокаційних скупчень, що генеруються всередині зерна і потім блокуються міжзеренною границею [73]. Будучи джерелом концентрації зсувних напружень в вершині скупчення, вони активізують ковзання в сусідньому зерні [27]. Це стає можливим, коли сума зовнішнього напруження і напруження в голові скупчення дислокацій більше, ніж певне порогове напруження. Залежність міцності від розміру зерна зумовлена фактом обмеження розміром зерна довжини скупчення, що визначає граничну величину напруження в голові скупчення. В результаті модель скупчення прогнозує лінійну залежність між межею плинності і зворотним квадратним коренем від розміру зерна.

Існує багато варіантів цієї базової моделі, які узагальнені в огляді [74] і згідно з усіма їм ЗГ зміцнення описується рівнянням виду (1.1). Однак ці добре сформульовані моделі страждають непереконливістю внаслідок наступних серйозних недоліків. Дислокаційні скупчення рідко спостерігаються в експерименті [74,75], а також відсутні прямі докази зв'язку довжини дислокаційних скупчень з розміром зерна [74,76]. Крім того, в роботі [75] вказується на відсутність спостережень про передачу ковзання до сусіднього зерна на початковому етапі пластичної деформації. Тим більше що, довжина ліній ковзання, утворених дислокаціями від внутрішньозеренних джерел зі збільшенням деформації стає коротшою [75,77], і, отже, зменшується ймовірність їх гальмування границями зерен.

За відсутності дислокаційних скупчень або їх важливості були запропоновані альтернативні моделі ЗГ зміцнення. Однією з них є модель ЗГ джерел, заснована на ідеї ЗГ виступів (сходинок), які можуть бути джерелами дислокацій на початковій стадії пластичної плинності [78]. Є переконливі експериментальні докази наявності дислокаційних петель, випущених границями зерен [79-82]. У цьому випадку коефіцієнт k_y в рівнянні (1.1) є функцією щільності ЗГ джерел [78] або повної довжини дислокацій, випущених границею зерна на одиницю її площі [74].

Отримане співвідношення для ЗГ зміцнення має таку ж функціональну форму, що і рівняння (1.1). Однак, як і в моделі дислокаційних скупчень, відсутні прямі докази зв'язку щільності сходинок на границях зерен з щільністю дислокацій.

Ще однією моделлю ЗГ зміцнення, пов'язаною з деформаційним зміцненням, є композитна модель [84], яка розширює уявлення про роль границь зерен як джерел дислокацій [78]. В цій моделі, не обговорюючи конкретний механізм з метою пояснення рівняння (1.1), із загальної щільності дислокацій виділяються так звані геометрично необхідні дислокації (ГНД), що виникають на границях зерен з різною кристалографічною орієнтацією [85]. Відношення об'ємів більш міцної приграничної та внутрішньої областей залежить від розміру зерна. Згідно [85,86] в даній композитній моделі показник ступеня в співвідношенні (1.1) з більшою ймовірністю дорівнює -1, ніж -1/2. Необхідно, проте, відзначити, що ймовірність формування зазначеного мікроструктурного стану при величині пластичної деформації ($e = 0,2\%$), що відповідає умовній межі плинності є малою ймовірною.

Треба відмітити, що найбільш часто згадувана модель ЗГ зміцнення на основі дислокаційних скупчень реально не має прямих експериментальних доказів [27,73]. Інші моделі, запропоновані для полікристалів з мікронним і субмікронним зерном, згідно проведеного авторами огляду [71] даних по ефекту Холла-Петча за шістдесят років, також вважаються дискусійними.

Зі зменшенням розміру зерна до наномасштабних значень дислокаційні механізми деформації властиві полікристалам з мікронним/субмікронним зерном втрачають свою важливість, що обумовлює порушення виконання класичного співвідношення Холла-Петча (1.1). Вважається, що це обумовлено відсутністю внутрішньозеренної дислокаційної активності і, відповідно, зменшення щільності дислокацій, внаслідок зміни дислокаційного механізму деформації в зернах наномасштабного розміру [87-90].

У короткому огляді [33] основних механізмів, відповідальних за пластичну деформацію НК металів, зазначається, що згідно з результатами молекулярного динамічного моделювання та аналітичного опису [91-94] переважаючими при розмірах зерен в діапазоні 20–50 нм є процеси зародження/анігіляції дислокацій на

границях зерен і ЗГ проковзування. Вважається, що дислокації, що виникли у однієї границі нанорозмірного зерна, після безперешкодного його перетину поглинаються протилежною границею. При цьому напруження по переміщенню фронтального сегмента дислокаційної петлі (крайової компоненти), що рухається від ЗГ джерела, прирівнюється до енергії її гвинтових відрізків, що залишилися позаду, і енергії деформації напруження для емісії дислокації в першому наближенні може бути виражено рівнянням $\tau = \alpha Gb/d$ [89]. Такий же вид залежності $\tau(d)$ для матеріалів з нанорозмірним зерном був отриманий в роботах [88,90,92,94], де, припускаючи обернену пропорційність між радіусом дислокаційної петлі і діючим на неї напруженням, було зроблено припущення, що розмір петель, які зароджуються на ГЗ, пропорційний розміру зерна, тобто, напруження зародження є обернено пропорційним розміру зерна $\sigma \sim d^{-1}$. Що ще важливо, якщо границі зерен існували в площині перпендикулярно границі джерела, то довжина джерела буде варіюватися в залежності від розміру зерна [67,94].

1.2.3. Нестабільність пластичної плинності, пластичність

Обумовлюючи зростання характеристик міцності, зменшення розміру зерна, разом з цим, призводить до суттєвого зменшення схильності НС металічних матеріалів до деформаційного зміцнення в процесі пластичної деформації. Як наслідок, стрімке падіння швидкості деформаційного зміцнення $(\partial\sigma/\partial e)_e$ згідно критерію Консіде [96] $(\partial\sigma/\partial e)_e \leq \sigma$, де σ_i та e – справжнє напруження та справжня деформація, відповідно, стає основною причиною значного зменшення пластичності. Внаслідок раннього початку локалізованої деформації особливо суттєво зменшується рівномірна пластична деформація e_u . Величина e_u , що разом з межею плинності $\sigma_y = \sigma_{0,2}$ є основною характеристикою матеріалу, для НК та УДЗ металів та сплавів у більшості випадків складає близько 3% [97-100]. Прикладом цьому є діаграми деформування для НС ОЦК Fe (Рис. 1.11.), отриманого гарячою консолідацією порошку технічної чистоти [101].

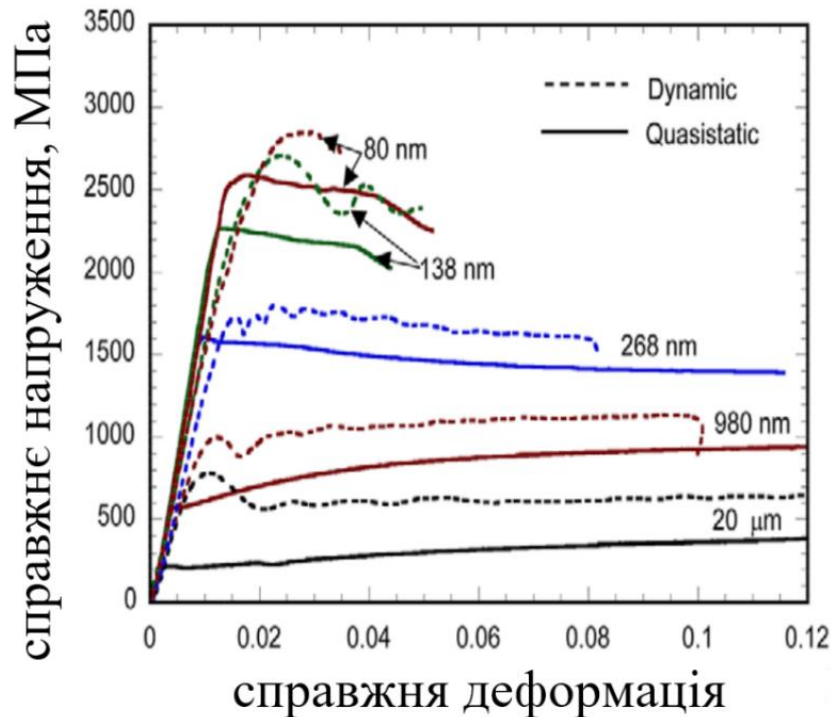


Рис. 1.11. Типові криві напруження-деформація при стисненні НС Fe, отриманого гарячою консолідацією порошку [101].

Швидкість деформаційного зміцнення, що реєструється як зміна нахилу кривої істинне напруження-істинна деформація $\theta = (\partial\sigma/\partial\varepsilon)_\varepsilon$, визначається внутрішньозеренною деформаційною мікроструктурою (субструктурою) зразка. Таким чином, зменшення величини θ НС металічних матеріалів вказує на значний вплив субмікронного/наномасштабного розміру зерна на їх мікроструктурний стан та механізми деформаційного зміцнення. В більшості випадків їх пов'язують з низькою ефективністю накопичення дислокацій в дуже дрібних зернах, особливо при наявності динамічного відновлення, процесів анігіляції дислокацій та їх стоку в границі зерен [102]. Зокрема, про відсутність в об'ємі зерна дислокацій, які є джерелом внутрішніх напружень, можуть свідчити результати спільних електронномікроскопічних та рентгенодифракційних досліджень [103,104]. Вважається, що при наномасштабних розмірах зерен змінюється механізм деформації з внутрішньозеренного ковзання на контрольований активністю ЗГ дислокаційних джерел [105].

Рівномірне подовження, тобто пластична деформація до початку неоднорідної або локалізованої деформації, що настає поблизу піку на кривій розтягу напруження-деформація є дуже малим. Отже, зниження пластичності стає суттєвою перешкодою до ефективного використання високих значень характеристик міцності НС матеріалів в практичних цілях. Існує лише обмежена кількість підходів до підвищення пластичності металічних матеріалів даного класу.

Певно, загальним для всіх металів, незалежно від особливостей притаманних їм діючих деформаційних мод, де в НС стані нормальна дислокаційна діяльність стає сильно пригніченою, найбільш ефективним підходом є створення бімодального або мультимодального структурного стану [13,106]. На відміну від мономодального НК стану, коли вважається, що розмір зерен знаходиться в діапазоні менше 100 нм, при бімодальному створюється композитна мікроструктура з визначеною часткою зерен субмікронного розміру. При мультимодальному стані в матеріалі знаходиться весь спектр розмірів зерен від наномасштабного до мікрометрового, але з значною часткою нанорозмірних зерен, які забезпечують відповідний рівень співвідношення «міцність – пластичність». Створення такої бімодальної або навіть мультимодальної зеренної структури є перспективним підходом для розробки НС матеріалів з контролюючими механічними та функціональними властивостями. Маніпулюючи об'ємною часткою, розміром та розподілом наномасштабних/субмікронних зерен, можна мати можливість адаптувати бажані властивості на користь або міцності, або пластичності, або оптимізувати для поєднання обох. У цьому випадку зерна з мікрометровим та субмікронним розміром можуть розглядатися другою більш пластичною, але меншої міцності фазою.

Показовими в даному разі є результати з дослідження мультимодального Zr, що складається з нанозерен, УДЗ та великих зерен, отриманого з застосуванням кріовальцювання з подальшим термічним відпалом. Мультимодальний розподіл зерен за розміром Zr після кріовальцювання та подальшого відпалу при 550 °C показано на рис. (Рис. 1. 12. (а,б)). Зразок «В» складається з 21% нанорозмірних, 64% ультрадрібних і 15% ВЗ та має великий діапазон розмірів зерен від ~ 20 нм до

1,5 мкм. Мікроструктура зразку «С» складається лише з УДЗ (~ 78%) і ВЗ (~ 22%), а розмір зерен коливається від ~ 200 нм до 1,6 мкм («С» на Рис. 1.12. (б)), що вказує на зменшення дисперсії розміру зерен порівняно із зразком «В».

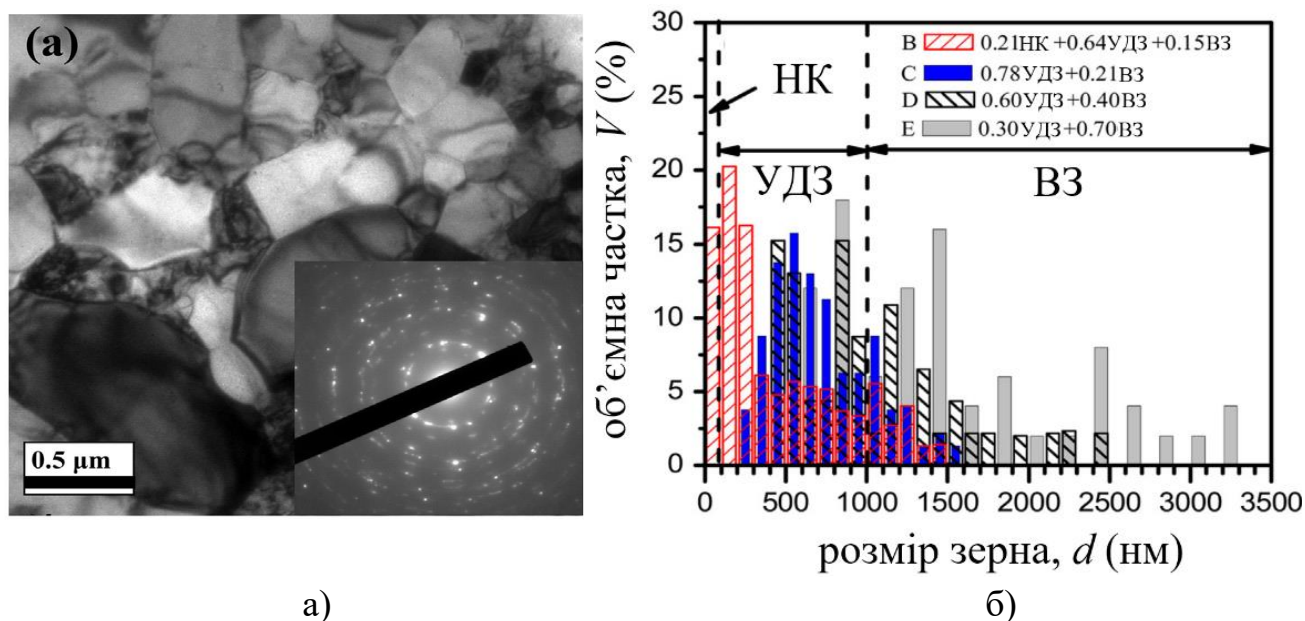


Рис. 1.12. Світлопільне електронномікроскопічні зображення та мікроелектронограма Zr після кріовальцювання та подальшого відпалу при 550 °C [107].

На Рис. 1.13. представлена межа міцності та рівномірне подовження у порівнянні з об'ємною часткою великого зерна $\phi_{ВЗ}$ у мультимодальному Zr, що складається з УДЗ та ВЗ.

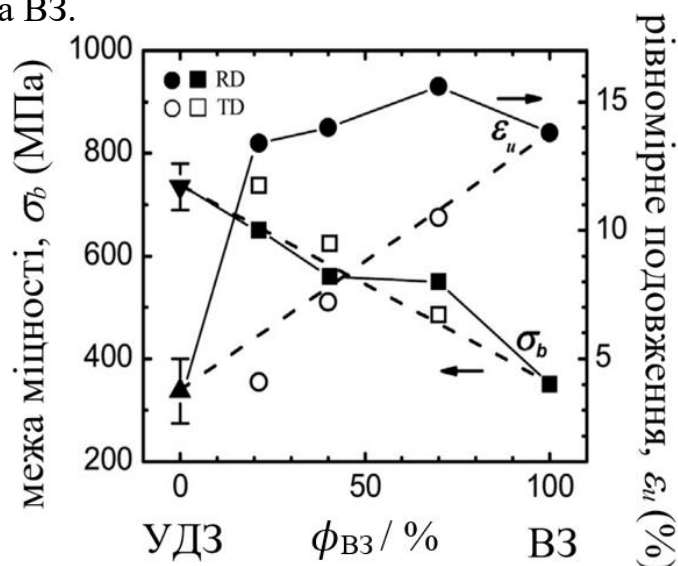


Рис. 1.13. Межа міцності (\square \blacksquare) та рівномірне подовження (\circ \bullet) мультимодального Zr, що складається з УДЗ та ВЗ частки, в залежності від об'ємної частки ВЗ в прямому та поперечному напрямку вальцювання [107].

Міцність як у напрямку вальцювання, так і в поперечному відповідає приблизно правилу суміші з $\phi_{ВЗ}$ (див. пунктирні лінії на Рис. 1.13.). Подовження в поперечному напрямку відповідає приблизно правилу суміші, зберігаючи позитивний ріст в напрямку вальцювання.

1.2.4. Швидкісна чутливість напруження пластичної плинності

Відомо, що пластична деформація НК та УДЗ металічних матеріалів має термічно активований характер. Швидкісна чутливість деформуючого напруження є одним з основних термоактиваційних параметрів для визначення контролюючих дислокаційних механізмів процесу пластичної деформації. В літературі існує два взаємопов'язаних визначення швидкісної чутливості. Одне з них є, так зване, фізично обґрунтоване, що записується як $S = (\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T$

Тут τ – зсувне напруження, $\dot{\gamma}$ – швидкість деформації зсуву та $\dot{\epsilon}_0$ – опорна швидкість деформації зсуву.

Друге визначення швидкісної чутливості, яке для зручності більш часто використовується у феноменологічних виразах при дослідженні УДЗ і НК металів [108], в певному сенсі, є технічним («інженерним») параметром індексу швидкісної чутливості і записується як

$$m = (\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\gamma})_{\epsilon, T} \quad (1.2)$$

Тут σ – прикладене напруження при розтязі (стисканні). Таке вимірювання швидкісної чутливості є дійсним при описі зміни середньої швидкості деформації зі зміною зсувного напруження степеневою функцією $\dot{\gamma} \sim \tau^m$ на підставі емпіричного співвідношення Джонстона-Гилмана [109]. Значення індексу m є однією з характеристик основних механічних властивості матеріалів і використовується як важливий параметр при їх технологічному тестуванні. Наприклад, матеріал з високим значенням m повинен чинити опір локалізації деформації, що сприятиме більш високій пластичності матеріалу. Літературні дані вказують на різний характер зміни індексу швидкісної чутливості m при зменшенні розміру зерна для металів з різною кристалічною ґраткою.

Виявлено, що для ГЦК металів, наприклад, Cu [110-112], Al [113,114] та Ni [115,116] зі зменшенням розміру зерна величина m помітно збільшується, як це показано на Рис. 1.14. (а) [50]. Вважається, що ріст m пов'язаний з сильно локалізованою дислокаційною активністю, як то: зародження дислокацій та/або відкріплення дислокацій від меж зерен [58,119,121 55(58),115(119),116(120)].

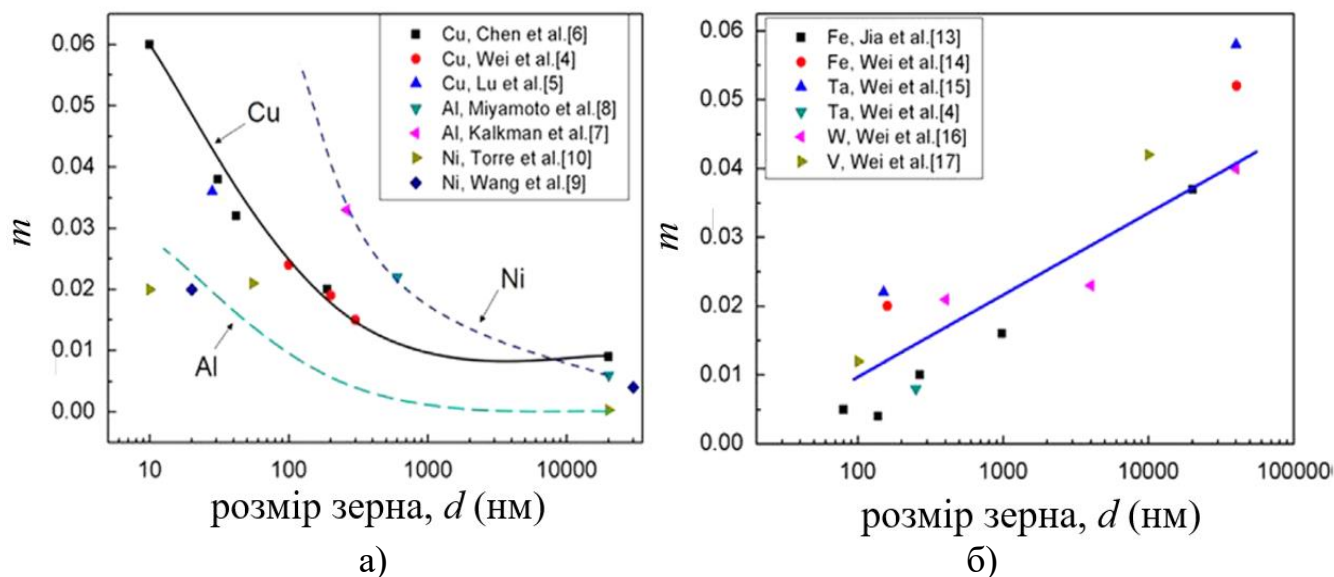


Рис. 1.14. Чутливість до швидкості деформації напруження пластичної деформації (а) ГЦК металів та (б) ОЦК металів, узагальнена з використанням літературних даних [50].

Активаційний об'єм процесу пластичної деформації в даному разі може бути записаний в термінах прикладеного одновісного напруження σ (за умови, що його атермічна частина не змінюється) і деформації, як $V^* = \frac{\sqrt{3}kT}{\sigma} m$ [110]. Встановлено, що його значення у випадку НК ГЦК металів зменшується до $10 - 40 b^3$, що на два порядки нижче ніж для ВЗ зразків (дивись Рис. 1.15.). Така сильна зміна вказаних вище термоактиваційних параметрів при зменшенні розміру зерна може свідчити про зміну контролюючого механізму пластичної деформації.

Передбачається, що при наномасштабних значеннях розмірів зерен властивий ВЗ ГЦК металам з мікрометровим зерном механізм міждислокаційної взаємодії виявляється малоімовірним [55,115,118,119]. Більш важливими і домінуючими стають механізми взаємодії між дислокаціями і межами зерен. Межі зерен можуть ефективно діяти як джерела, так і стоки дислокацій.

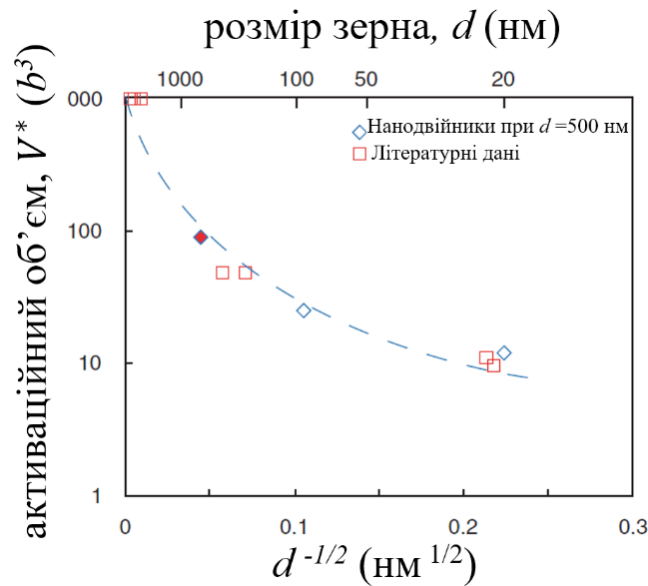


Рис. 1.15. Вплив розміру зерна на активаційний об'єм, вимірний в одиницях b^3 , для чистого Cu та Ni.

Тенденція в зміні індексу швидкісної чутливості m в залежності від розміру зерна у разі УДЗ і НК ОЦК металів є протилежною тій, яка спостерігається для УДЗ і НК ГЦК металів. На Рис. 1.14. (б) показано вплив зменшення розміру зерен від мікрометрових до наномасштабних значень на величину m для таких ОЦК металів як Fe [101,121], Ta [110,122], W [123] та V [124]. Спостерігається значне зменшення m для НК стану. Цьому факту існує кілька пояснень. У роботах [101,110] припускають, що більш низьке значення m впливає з методу визначення даного параметра:

$$m = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\gamma}} \right)_e = \left(\frac{1}{\sigma} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \dot{\gamma}} \right) \quad (1.3)$$

Тобто, спостережуваний ефект обумовлений збільшенням напруження пластичності в результаті зменшення розміру зерна (наслідок ЗГ зміцнення Холла-Петч), тоді як контролюючий механізм пластичної деформації – зародження і розширення парних перегинів залишається тим же, що і в металі з мікрометровим зерном. При цьому вирішальну роль в зменшенні параметра m грає мала рухливість гвинтових дислокацій [110]. З іншого боку, в роботі [89] відзначається, що вплив розміру зерна на індекс швидкісної чутливості m в НК ОЦК металів обумовлений зміною механізму деформації.

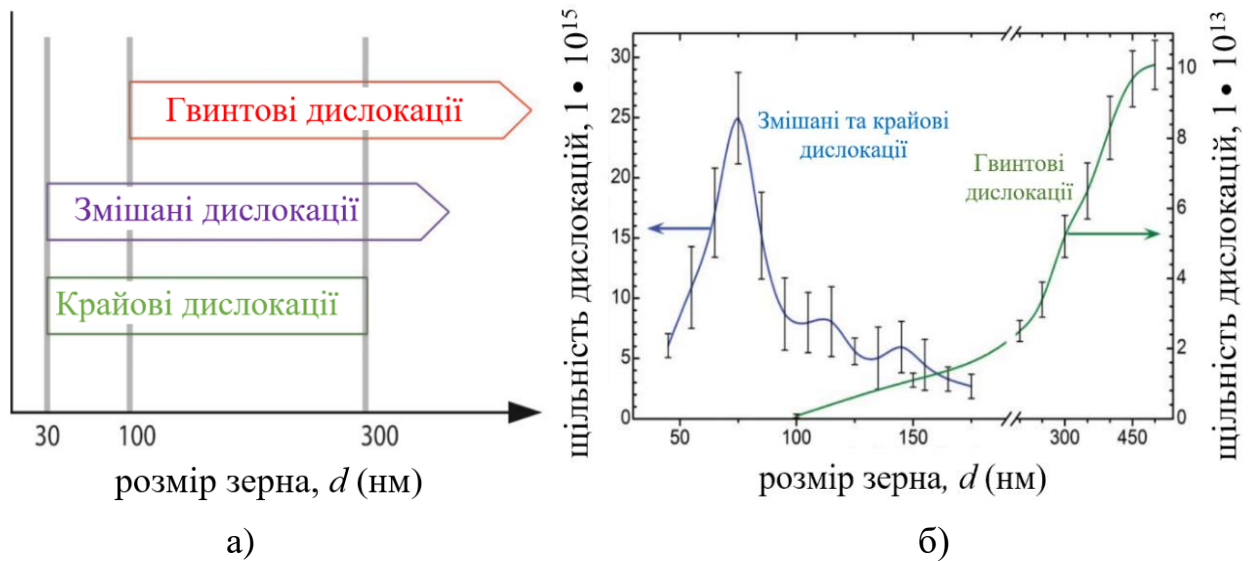


Рис. 1.16. Діапазон розмірів зерна, в якому спостерігався кожен тип дислокацій (а) та зміна щільності дислокацій в залежності від розміру зерна спостерігалось (б) [110].

Зі зменшенням розміру зерна щільність змішаних і крайових дислокацій збільшується, тоді як, щільність гвинтових дислокацій зменшується. Тобто, більш низька швидкісна чутливість в НК ОЦК металах є наслідком збільшення контролюючої ролі дислокацій з крайовою компонентой.

Великою суперечливістю характеризуються результати з впливу розміру зерна на індекс швидкісної чутливості і активаційний об'єм V^* НС ГЦУ металів. Швидкісна чутливість Mg [125,126] і Zn [52] помітно збільшується зі зменшенням розміру зерна. З іншого боку, в роботах [127-130]. вказується на зменшення величини m і активаційного об'єму V^* УДЗ і НК титану в порівнянні з його ВЗ аналогом. Для титану виявлений і протилежний характер зміни m зі зменшенням розміру зерна [131,132], тобто аналогічний тому, що спостерігається для ГЦК металів. Основною причиною відсутності обговорень, пов'язаних з конкретними теоретичними моделями фізичних механізмів пластичної деформації УДЗ / НК ГПУ металів, ймовірно, є як суперечливість отриманих результатів, так і емпіричний характер виразів (1.2) і (1.3).

1.3. Пластична деформація УДЗ/НК титану

На початок виконання даної роботи для формування НС стану в титані використовувались ІПД методи, а саме: РККП та КВТ [4-7]. Середній розмір зерен в титані після ІПД в більшості випадків складає ~ 250 нм, а структурний стан класифікується як УДЗ. Застосування вказаних методів, або їм подібних, при низьких (криогенних) температурах дозволяє одержувати НС титан з більш дрібним середнім розміром зерна ($\sim 80 - 100$ нм) при достатньо широкому діапазоні наявних зерен за розмірами ($30 - 200$ нм) [17-20,133,134]. За характером розподілу зерен за розміром такий структурний стан розглядається як бімодальний [134]; на відміну від мономодального, коли розміри всіх зерен відповідають тільки, наприклад, НК інтервалу з $d < 100$ нм.

Нижче стисло наведені отримані на тепер основні результати стосовно механічної поведінки НС титану.

1.3.1. Міцність та пластичність

Значне зміцнення титану, отриманого завдяки РККП, було встановлено вже в перших роботах з застосуванням ІПД. Так, значення межі плинності $\sigma_{0,2}$ та міцності на розрив σ_b титану технічної чистоти були підвищені з 380 МПа та 460 МПа до 640 та 710 МПа, відповідно, після восьми проходів РККП, а подовження до руйнування становило 14% [136]. Поєднуючи РККП з холодною екструзією при деформації 75%, значення $\sigma_{0,2}$ та σ_b було збільшено до 970 і 1050 МПа, відповідно, з подовження 8% [137].

Більш високих значень характеристик міцності було досягнуто при застосуванні двоступеневої ІПД до титану «Grade 3», що має вищу концентрацію домішок проникнення кисню та азоту ніж титан «Grade 2» (або ВТ1-0). Після восьми проходів РККП та вальцювання при температурі рідкого азоту (77 К) при розмірі зерна менше 500 нм межа міцності становила 1218 МПа, а подовження – 12,6% [138]. Але, незважаючи на задовільний рівень повної пластичності (подовження до руйнування), рівень рівномірної деформації є вкрай низьким – менше 3%.

Перспективним підходом для стабілізації пластичної деформації є підвищення швидкості деформаційного зміцнення. Ефект досягається застосуванням відповідної термічної обробки (відпалу), в результаті якої формується бімодальний/ мультимодальний структурний стан [13(109),139-143]. На Рис.1.17. показані інженерні криві розтягу зразків титану після кріовальцювання при температурі рідкого азоту (83%) та подальшого відпалу при температурах 250 – 400° С [143]. Статистичний аналіз кількох темнопільних зображень просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) цих зразків виявляє досить широкий розподіл зерна за розміром. Близько 80% мікроструктури складається з нанозерен або ультрадрібних зерен із середнім розміром 150 нм, тоді як решта зерен мають розміри від декількох сотень нанометрів до 2 мкм.

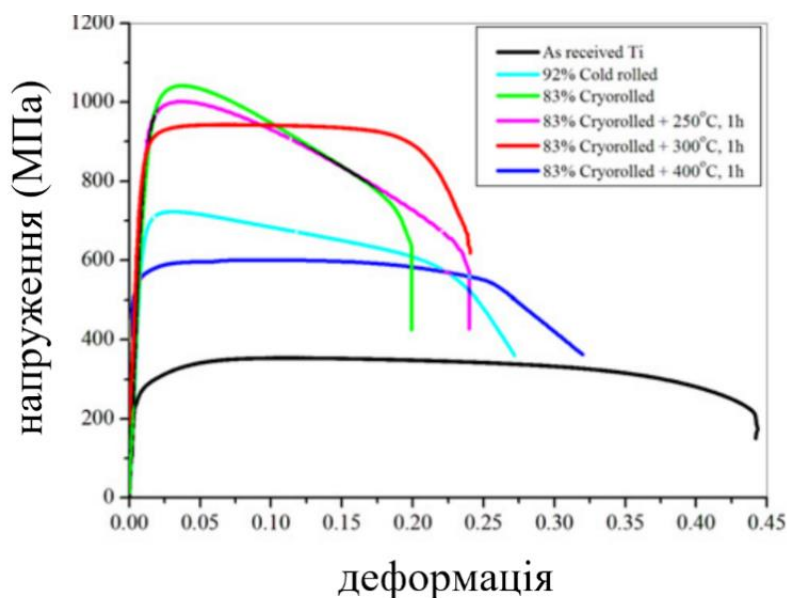


Рис.1.17. Інженерні криві розтягу напруження-деформація зразків титану після кріовальцювання та відпалу [143].

Такий мультимодальний, а не рівномірний (мономодальний), розподіл зерен за розміром обумовлює складний напружений стан і формування деформаційної мікроструктури з високою щільністю дислокацій, яка сприяє більш високому рівню деформаційного зміцнення [13,144].

По-друге, імовірно, при такому розподілу зерен згідно [145] вже на початкових ступенях деформації більш активним є двійникування, яке в подальшому змінюється на ковзання. Двійники деформації, що виникають

найперше в великих зернах, можуть ефективно збільшити деформаційне зміцнення завдяки взаємодії між їх межами та повними дислокаціями в умовах зменшеної ефективної відстані ковзання. Крім того, двійники запобігають переміщенню та зникненню повних дислокацій на границях зерен при високих деформаціях розтягу [142,144,146,147].

Згідно аналізу літературних даних підвищення характеристик міцності (твердості) титану, обумовлене зменшенням розміру зерна, в порівнянні з ГЦК металами характеризується більшою невизначеністю. Так, наведені в роботі [139] дані залежності мікротвердості від розміру зерна, що змінюється від ~ 700 нм до 10 нм добре описуються співвідношенням Холла-Петча (Рис. 1.18. (а)). Поряд з цим залежність $H_V(d^{-1/2})$ для титану VT1-0, який був провальцьований до різного ступеня деформації, може бути апроксимована не одним, як у попередньому випадку, а двома лінійними відрізками, коефіцієнти Холла-Петча (ЗГ зміцнення) яких значно відрізняються [148].

Невідповідність співвідношенню Холла-Петча спостерігається в деяких випадках також для залежності межі плинності від розміру зерна в діапазоні мікрометрових – субмікронних значень [19,67),148-150]. На Рис. 1.18. наведені приклади з робіт, де спостерігалися відхилення таких залежностей від лінійності Холла-Петча $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$, як при зменшенні, так і збільшенні коефіцієнту зернограничного зміцнення k_y в співвідношенні (1.1). Припускається, що два нахили в різних діапазонах розмірів зерен можуть бути пов'язаними з двійникуванням, активність якого в титані, між іншим, залежить від величини зерна та чистоти матеріалу. Так, суттєво вищі значення коефіцієнту ЗГ зміцнення спостерігалося при вимірюванні мікротвердості ($k_y = 0,47$ МПам^{1/2}) порівняно з одержаними із даних для межі плинності при деформації розтягом ($k_y = 0,25$ МПам^{1/2}) [150].

Причинами розсіювання значень k_y щодо титану розглядаються наступні:

1) чистота матеріалу, міцність якого, є більш чутливою до домішок, ніж ГЦК металів.

2) неврахування внеску дислокація/двійник в міцність, що особливо стосується РККП зразків;

3) застосування рівняння Табора, що є сумнівним стосовно ГЦУ металів.

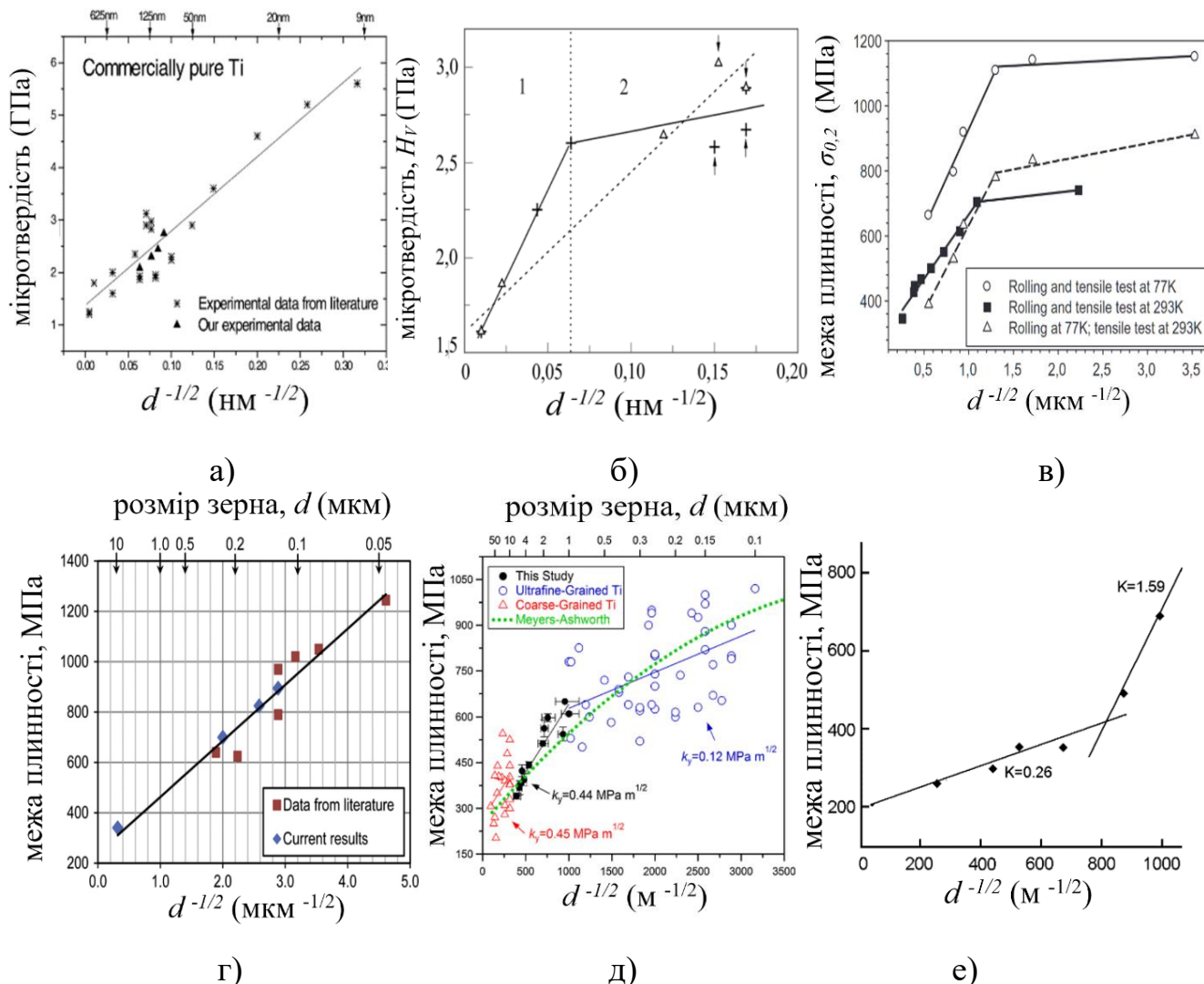


Рис. 1.18. Залежності мікротвердості (а, б) та межі плинності (в – е) титану від розміру зерна:

а) узагальнені дані з літератури [139]; б) (+) – розмір зерна змінювали кріовальцюванням до різного ступеня деформації, (Δ) – розмір зерна змінювали відпалом зразка з зерном ~ 35 нм [148]; в) білінійний характер залежності умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ НС титану від розміру зерна d , отриманого кріовальцюванням [19]; г) залежність межі плинності титану отриманого методами ПД [149]; д) узагальнені дані залежності межі плинності титану, отриманого методами ПД та відпалами, і проаналізовані за співвідношенням Холла-Петча та рівнянням Мейерса – Ешворта [150]; залежність $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ для УДЗ титану VT1-0 [67].

Згідно вимірювань [150] константа пропорційності (C) є переважно більша за чотири замість значення трьох та розглядається причиною завищеної оцінки k_y , – тенденції, яка спостерігається і в ГЦК металах, [154].

На відміну від ГЦК металів для титану (та інших ГЦУ металів) не спостерігалось «від'ємного» нахилу в співвідношенні Холла-Петча. Можливо це пов'язано з труднощами отримання НС стану в титані, які заважали продовженню аналізу вказаного співвідношення до наномасштабного діапазону розміру зерен.

1.3.2. Швидкісна чутливість напруження пластичної плинності

Експериментальні результати щодо залежності швидкісної чутливості напруження плинності від розміру зерна, знайденої як $m = (\partial \ln \sigma / \partial \ln \varepsilon)_T$, для титану є досить обмеженими і залишаються все ще суперечливими [127-129,132,153]. В дослідженнях виконаних при квазістатичному розтязі зразків об'ємного НС титану, виготовленого за методом РККП, встановлено зменшення величини m від $\sim 0,026$ до $0,009$ при досягненні субмікронного та наномасштабного розміру зерен [127,128,153]. Подібні результати були отримані в експериментах виконаних на зразках УДЗ/НК титану, який синтезований екструзією порошку після млива [129,155].

Інша тенденція в залежності швидкісної чутливості m від розміру зерна спостерігалася в експериментах з наноіндентування [132,133]. Було встановлено, що величина m для НК, УДЗ та ВЗ титану складає $0,163$; $0,067$ та $0,007$, відповідно. Тобто швидкісна чутливість титану подібно тренду для ГЦК металів зростає, коли розмір зерна зменшується до субмікронних і навіть наномасштабних значень [156].

Разом з тим, величина активаційного об'єму V^* процесу пластичної деформації, знайдена з використанням значень швидкісної чутливості, які отримані в різного виду експериментах, для УДЗ/НК титану постійно зменшується [128,132,134,148].

Постановка завдань дисертаційної роботи

Виходячи з актуальності мети, передбаченої темою роботи, огляд літературних даних дозволяє сформулювати основні завдання подальших досліджень відносно впливу наномасштабного розміру зерна на закономірності пластичної деформації об'ємних НК ГЦУ металів, і зокрема, титану.

1. Основою для більш надійного і ефективного експериментального дослідження механізму пластичної деформації та підвищення ступеня однозначності висновків при теоретичному аналізі одержаних результатів необхідно мати можливість отримати зразки НК титану (зерно менше 100 нм) з різними типами розподілу зерен (кристалітів) за розмірами.

2. Встановити та проаналізувати експериментальні залежності умовної межі плинності від розміру зерна при варіюванні його значень від мікрометрів до десятків нанометрів з метою встановлення механізму зернограничного зміцнення.

3. Встановити температурні залежності умовної межі плинності і швидкісної чутливості деформуючого напруження в широкому температур: від 4,2 до 395 К.

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

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

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Мотивація до вибору об'єкта дослідження

Огляд літератури з дослідження фізико-механічних властивостей НС матеріалів за останній час свідчить про фактичну відсутність даних стосовно НК металів з ГЦУ кристалічною ґраткою, серед яких такі важливі в прикладному відношенні як титан, цирконій та інші. Головною причиною цього до тепер була неможливість отримати об'ємний НК метал з середнім розміром зерна менше 100 нм. Запровадження методу кріомеханічної фрагментації зерна (КМФЗ) [16], який полягає у використанні кріодеформації з метою подрібнення зерна внаслідок активізації механічного двійникування, дозволяє вирішити дану проблему та ліквідувати існуючу прогалину у важливому питанні з вивчення незвичайних властивостей НК ГЦУ металів. Мотивацією до вибору титану в якості об'єкта для вивчення є відома широка сфера його застосування – від аерокосмічної техніки, суднобудування, хімічного машинобудування до виробів медичного призначення. Це обумовлено його адекватними механічними властивостями, високою корозійною стійкістю, чудовою біосумісністю [157]. Крім того, цей матеріал пристосований до застосування різноманітних сучасних технологій на основі інтенсивних пластичних деформацій (альтернативних легуванню) з метою суттєвого покращення фізико механічних властивостей.

2.2. Об'єкт дослідження і метод отримання НК стану

В роботі досліджувався полікристалічний титан технічної чистоти ВТ1-0 промислового виробництва з початковим розміром зерна ~ 10 мкм. Його домішковий склад наведено в таблиці 2.1. Умовна межа плинності $\sigma_{0,2}$ та межа міцності σ_b при розтязі в області кімнатних температур знаходяться в межах 290 – 300 МПа і 420 – 430 МПа, відповідно, а відносне подовження до розриву $\delta_f \approx 25\%$.

Реалізований в даній роботі метод з отримання НК ГЩУ металів (КМФЗ) [16] є альтернативним до ПД методів і є, по суті, застосуванням стандартних засобів обробки металів тиском, таких як вальцювання, волочіння, кування, виготовлення фасонних профілів та інших при охолодженні заготовок до температури рідкого азоту. Його фундаментальною основою є схильність ГЩУ металів, і титану, зокрема, до механічного двійникування при низьких температурах [158,159].

Таблиця 2.1. Концентрація основних домішок в титані ВТ1-0 (в ат.% і ваг.%).

Концентрація домішок	Fe	O	N	C	H	Si
ат.%	0,05	0,33	0,07	0,04	0,14	0,16
ваг.%	0,06	0,11	0,02	0,01	0,003	0,1

Механізм пластичної деформації ГЩУ титану є достатньо складним. При кімнатній температурі ковзання в титані може відбуватися за кількома кристалографічними площинами: призматичній $\{10\bar{1}0\}$, базисній (0001) і пірамідальній $\{10\bar{1}1\}$. Однак, розвивається воно вздовж щільно упакованого напрямку $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ($\langle a \rangle$ напрямком), який знаходиться в площині базису і не включає зміни розмірів зерна в напрямку вісі $\langle c \rangle$. Активність зазначених систем ковзання забезпечує лише чотири незалежних способи деформації. У той же час згідно з критерієм Мізеса умовою пластичної деформації без порушення цілісності матеріалу є наявність в зерні п'яти незалежних систем зсуву. При підвищених температурах ця вимога задовольняється активністю пірамідального ковзання $\{10\bar{1}1\}\{11\bar{2}3\}$. При низьких температурах в умовах обмеженої кількості площин ковзання важливу роль відіграє двійникування. Співвідношення активності ковзання і двійникування визначає тип деформаційних структур, що формуються в цих умовах.

Нижче $T \sim 200$ К через більш сильніше підвищення критичного напруження зсуву по площинах базису і піраміди [158] чинним залишається лише призматичне ковзання $\{10\bar{1}0\}\{11\bar{2}0\}$, що забезпечує тільки дві незалежні системи деформації. Проте, як це не парадоксально, відносно подовження титану технічної чистоти

BT1-0 при $T = 77$ К збільшується в порівнянні з кімнатною температурою майже вдвічі, досягаючи $\sim 55\%$. На підставі мікроструктурних досліджень і, з огляду на обмеженість ковзання лише по площині призми, це явище низькотемпературної «пластифікації» було пояснено активізацією двійникування [159,160].

В титані при низьких температурах може бути реалізовано до п'яти типів площин двійникування [158,161,162]. Тому різноманіття систем двійникування, яке сприяє розвитку двійників другої і третьої генерації, та всередині первинних двійникових ламелей, забезпечує значну фрагментацію зерен, що й було покладено нами в основу отримання об'ємних НК зразків.

У нашому випадку для формування НК стану був застосований один з варіантів методу КМФЗ – багаторазове вальцювання при температурі рідкого азоту (≈ 77 К), принципова схема якого показана на Рис. 2.1. Вальцювання здійснювалося на лабораторному прокатному стані з радіусом робочих валків $R_e = 67$ мм та швидкістю обертання $V_e = 35$ мм/с. Заготівка для вальцювання мала розмір $4 \times 30 \times 70$ (мм)³. Величина стиснення за прохід складала $\approx 0,1 - 0,2$ мм. В роботі справжня деформація стиснення при вальцюванні $e = \ln(w_0/w_e)$ (тут w_0 і w_e - початкова і кінцева товщина листа) склала $e \approx 2$.

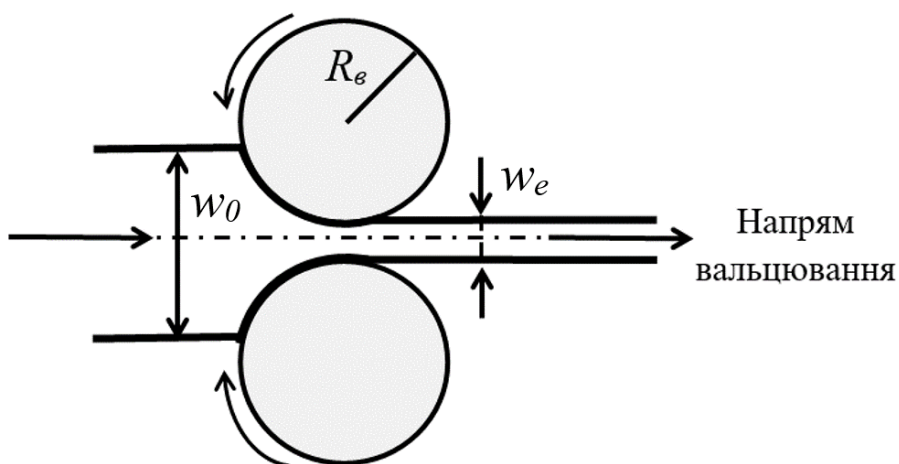


Рис.2.1. Принципова схема вальцювання.

Охолодження заготівки до температури $T = 77$ К перед кожним проходом здійснювалося шляхом занурення і витримки (~ 3 хвилини) пластини у ванні з рідким азотом. Прямим і опосередкованим методами були визначені та

підтвержені умови ізотермічності процесу вальцювання. Між іншим, час після виймання пластини з рідкого азоту і знаходження у валках в цілому складав менше 4 секунд (час одного проходу менше 2 с).

Оцінка температури адіабатичного розігріву в процесі кріовальцюванні може бути визначена як

$$\Delta T = \frac{\beta}{\rho c_p} \int_0^e \sigma de \quad (2.1)$$

Тут $\beta = 0,9$ – коефіцієнт Тейлора-Квінні, який характеризує кількість роботи в ході пластичної деформації, яка перетворюється в тепло, ρ – об'ємна густина (для ВЗ титану $\rho = 4,5$ г/см³), c_p – теплоємність титану (для ВЗ титану $c_p = 0,591$ Дж/кг·К), σ – напруження плинності та e – справжня деформація. В нашому випадку в залежності від рівня деформуєчого напруження, яке визначається мірою ЗГ зміцнення в результаті подрібнення зерна, підвищення температури ΔT , обумовлене перетворенням механічної роботи в тепло, може складати від ~ 1 К до ~ 11 К.

Опосередкованим підтвердженням малої вірогідності значного підвищення температури при вальцюванні є наявність на поверхні смуги шару рідкого повітря, температура якого лише на ~ 4 К вища за температуру кипіння рідкого азоту ($T = 77,3$ К).

Разом з кріодеформацією вальцюванням при температурі рідкого азоту для варіювання розміру зерен і розподілу їх за розмірами використовувалась також процедура подальшого відпалу кріодеформованих зразків. Детальніше про це буде далі.

2.3. Мікроструктурна характеристика зразків

2.3.1. Розмір зерен і розподіл їх за розміром

Мікроструктурні дослідження з метою визначення середніх розмірів зерен і розподілу за розмірами виконувалися на зразках після кріодеформації до $e \approx 2$, а також наступних відпалів з використанням просвічувального електронного мікроскопу EM-200 при прискорювальній напрузі 175 kV.

Зразки для ПЕМ досліджень вирізалися електроіскровим способом, а далі поступово стонщувалися з використанням шліфувального паперу до товщини $\approx 0,3$ мм. Подальше стоншення до появи отвору здійснювалось за методом подвійного струминного електрополірування в охолодженому до 233 К електроліті на основі хлорної кислоти, яка розчинена в бутиловому і метиловому спирті в співвідношенні 1: 6: 10 об'ємних частин, відповідно. У відносно ВЗ матеріалах з розміром зерен/кристалітів не менше 500 нм більш зручними для аналізу є світлопільні зображення. В УДЗ матеріалах з більш дрібним зерном границі між зернами стають менш чіткими. Для їх кількісного аналізу краще підходить темнопільний режим роботи мікроскопа. Темнопільні електронномікроскопічні зображення отримували шляхом вирізання апертурною діафрагмою фрагмента трьох близько розташованих дифракційних кілець $\{10\bar{1}0\}$, (0002) і $\{10\bar{1}1\}$ на мікродифракційній картині. Спостережувані на темнопільних негативах зерна сортувалися за розмірами з метою побудови гістограм. На одну гістограму доводилося від 800 до 1300 вимірів. Середній розмір зерен визначався як координата на осі абсцис центра ваги плоскої фігури у формі гістограми.

На Рис. 2.2. показано темнопільне ПЕМ зображення з мікроелектронограмою та гістограму розподілення зерен за розмірами після кріодеформації $e = 1,95$. При нахилі зразка картина суттєво не змінюється (одні зерна/кристаліти, що виходять з відбиваючого положення, згасають, а інші стають більш яскраві), що може свідчити, що величини зерен при будь-якому нахилі є «дійсними». Просторове їх розподілення є достатньо гомогенним, тобто при будь-яких дифракційних умовах зйомки, які знаходяться в відбиваючому положенні, розподілення є достатньо рівномірним та без великих флуктуацій по густині. Форма зерен є рівновісною.

Графік розподілення зерен за розміром досить несиметричний (Рис 2.2. (б)): гістограма має крутий лівий бік ($d < 20$ нм) з піковим значенням в проміжку $d \sim 25$ нм, за яким слідує відносно пологий спад до величини зерна $d \sim 100$ нм. Переважання дрібних та однорідно розподілених в матеріалі зерен підтверджується також структурою кілець на мікроелектронограмі – кільця практично суцільні, тонкі та симетричні. Середній розмір зерен складає 35 нм при діапазоні розмірів 10 – 100 нм, що в літературі класифікується як НК, в порівнянні з УДЗ (100 – 1000 нм), тобто з субмікронним діапазоном.

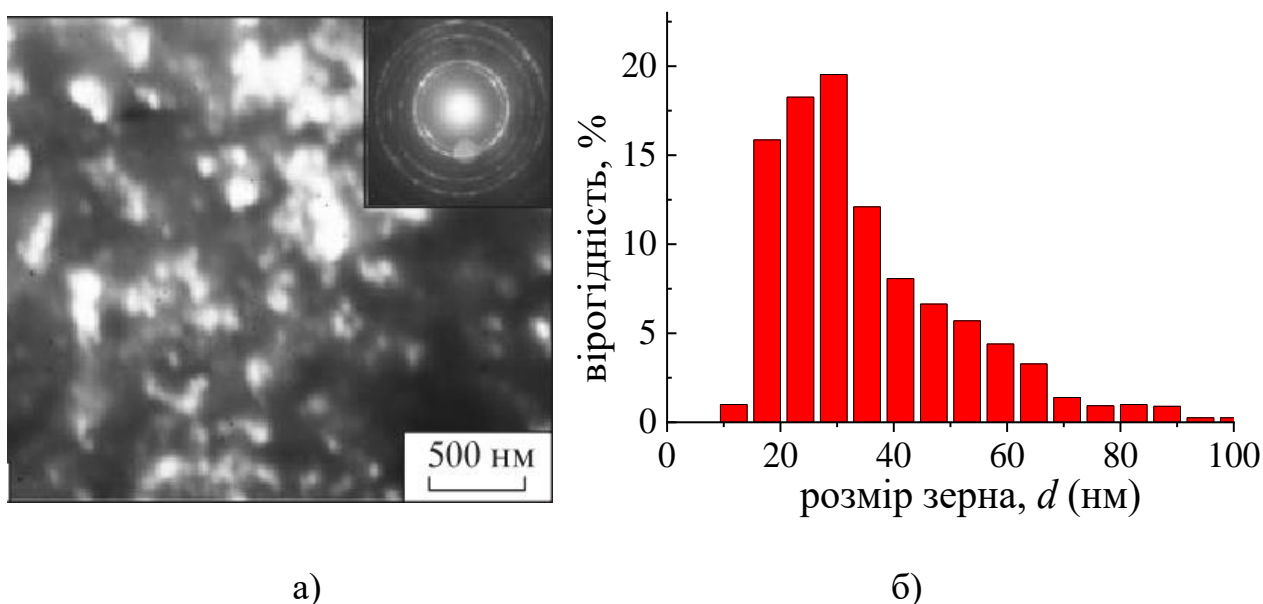


Рис. 2.2. Темнопільне ПЕМ зображення з мікроелектронограмою (а) та гістограмою розподілення зерен за розмірами (б) в титані після кріодеформації $e = 1,95$.

Достовірність отриманих експериментальних результатів та їх коректний аналіз з однозначністю теоретичних висновків залежить від можливості отримання зразків як з різними розмірами, так і типами розподілу зерен (кристалітів) за розмірами. Для досягнення такої цілі була застосована процедура наступного після кріовальцювання відпалу. Щоб не допустити забруднення зразків такими домішками як кисень та азот, відпал виконувався у вакуумі $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па. Відкачування здійснювалося за допомогою поєднання форвакуумного та дифузійного насосів із пасткою з рідким азотом.

Таким чином, попередньо отримані НК зразки з середнім розміром зерна 35 нм в подальшому були піддані відпалу при температурах 523 К, 723 К і 943 К протягом 45 хвилин. В результаті електронномікроскопічних досліджень були одержані і проаналізовані темнопільні зображення деформаційної мікроструктури зразків підданих механотермічній обробці. На Рис. 2.3. наведені ПЕМ зображення титану після кріодеформації до ступеня $e = 1,95$ та подальших відпалів при 523 К і 723 К протягом 45 хвилин.

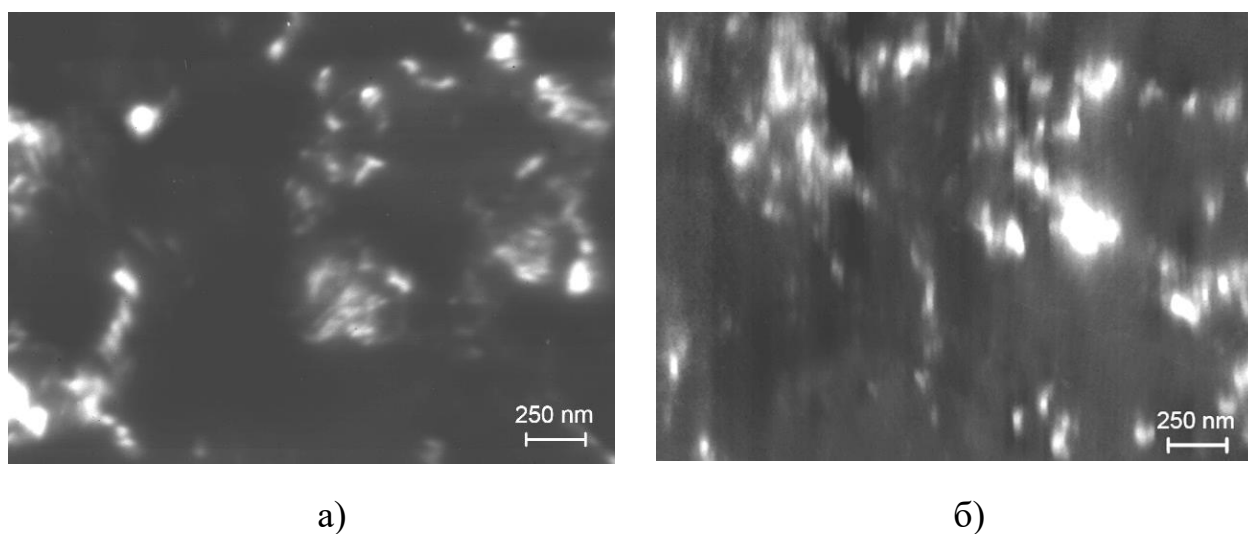


Рис. 2.3 Темнопільне ПЕМ зображення НК титану VT1-0 після кріодеформації до $e = 1,95$ та наступних відпалів при $T = 523$ К(а) і 743 К (б) протягом 45 хвилин.

Кількісна оцінка розподілу зерен за розмірами шляхом аналізу темнопільних зображень з побудовою гістограм дозволила визначити середній розмір зерен і розподіл їх за розміром. На Рис. 2.4. приведені гістограми, що відображають кількісні зміни в параметрах структури НК титану після відповідних режимів відпалу.

Видно, що відпал при 523 К мало позначився на вигляді гістограми. Середній розмір зерен (кристалітів) знаходиться на верхній межі середнього розміру для невідпалених зразків – 45 нм. Можна констатувати, що збереглася сильна асиметрія гістограми: різка ліва межа залишилася практично на попередньому місці (10-20 нм), тоді як права подовжилася незначним чином (до ~ 130 нм). Ймовірно такий нетривалий низькотемпературний відпал позначився,

перш за все, на частковій релаксації внутрішніх напружень і мало порушив розподіл зерен за розмірами.

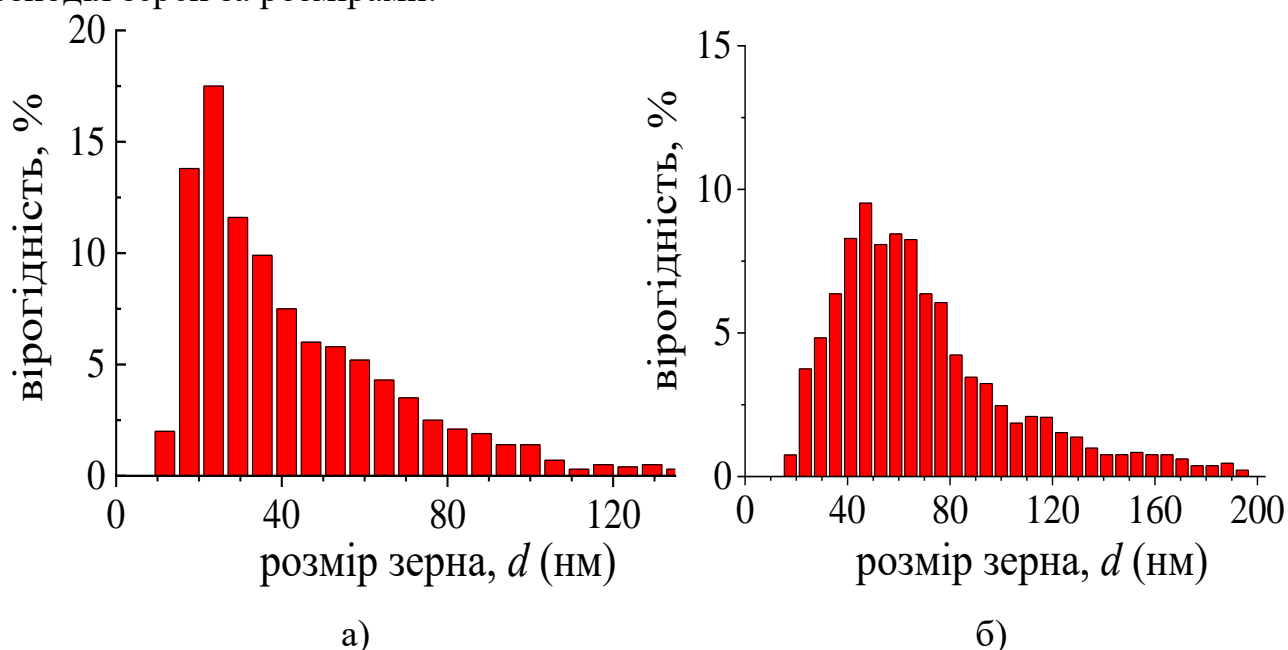


Рис. 2.4. Гістограма розподілу розмірів ОКР в нанокристалічному титані VT1-0 після криодеформації до $e = 1,9$ і відпалу протягом 45 хвилин при температурах 523 К (а) і 723 К (б).

В той же час 45-хвилинний відпал при 723 К привів до суттєвій гомогенізації зерен/кристалітів за розмірами. Хоча ліва межа гістограми залишилася на попередньому місці- вона вже не має вигляду гострого піку, як раніше. Права межа помітно зсунулася в область більших розмірів зерен (до 200 нм). Але не ця обставина визначає (обумовлює) приблизно дворазовий зріст середнього розміру зерна, який став дорівнювати ~ 80 нм. Збільшення середнього розміру зерен в порівнянні з невідпаленими зразками НК титану пов'язаний, у першу чергу, з розмиттям гострого піка і зміщенням вершини гістограми вправо. Іншими словами, збільшення середнього розміру зерен відбувався, насамперед, за рахунок взаємного злиття найдрібніших зерен і/або поглинання дрібних середніми, і в меншій мірі, за рахунок злиття зерен/кристалітів середнього і великого розмірів. Якби мало місце останнє, то спостерігалось б різке зміщення правої межі гістограми вправо, чого в дійсності не відбувається.

Таким чином, при НК структурному стані маємо, по суті, два типи розподілу зерен за розмірами. Що стосується зразків з середнім розміром зерен 35 і 45 нм

(Рис. 2.2. (б) і Рис 2.4. (а)), їх діапазон розмірів відповідає НК стану ($d \approx 10 - 100$ нм). Відпал при 723 К призводить до більш гетерогенного розподілу зерен. В даному випадку діапазон розмірів зерен (при середньому значенні $d \approx 80$ нм) можна описати як комбінацію НК матриці, що складається з рівновісних нанозерен ($d = 20 - 100$ нм), і хаотично розподіленої невеликої частки ($\sim 15\%$) більших зерен субмікронного розміру $d = 100 - 400$ нм. Такий гетерогенний наноструктурний стан в літературі часто називають бімодальним [13,163] на відміну від унімодального, коли розміри практично всіх зерен відповідають одному із діапазонів, які кваліфікуються як НК, УДЗ чи ВЗ.

Відпал при температурі 943 К для НК титану є в дійсності рекристалізаційним відпалом, в результаті якого середній розмір зерна значно збільшився, досягнувши мікрометрового значення $d \approx 2$ мкм.

2.3.2. Визначення густини НК титану

В процесі накладення великих кріодеформацій збільшується щільність різних деформаційних дефектів. Взаємодія найбільш можливих з них (дислокацій і двійників) при низьких температурах може призводити до виникнення нано- та мікротріщин. У цих умовах з'являється можливість деформаційного "розпушення" матеріалу, а отже, і зменшення його густини за рахунок зростання вільного об'єму.

Експерименти з визначення густини титану в НК стані виконувалися з використанням прецензійного методу вимірювання, який заснований на потрійному гідростатичному зважуванні зразків на повітрі та в дистильованій воді (Рис. 2.5.).

Даний метод дозволяє визначати густину матеріалу без фіксації його об'єму, що дає можливість оцінити густину зразків будь-якої геометричної форми з заданою відносною похибкою (в нашому випадку похибка не перевищувала 10^{-4}). Установка складається з аналітичних терезів, які мають похибку не більш 0,01 мг. Точність вимірювання робочої рідини не перевищувала 0,05%.

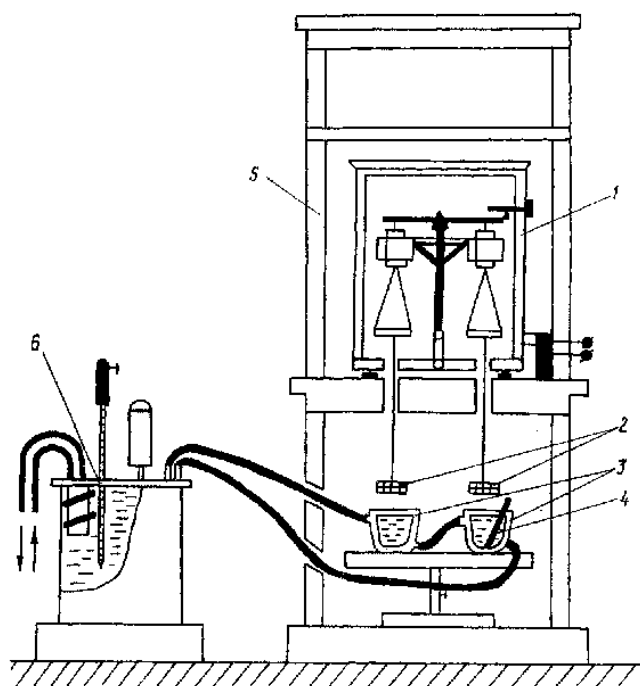


Рис. 2.5. Установка для прецизійного вимірювання густини:

1- аналітичні терези; 2 - система почепу зразків; 3 - посудини з робочою рідиною; 4 - термометр для контролю температури робочої рідини; 5 - витяжна шафа; 6 – ультратермостат.

Експериментальні дані з впливу кріодеформації і наступних відпалів, а також з впливу високого гідростатичного тиску ($P = 1 \text{ ГПа}$) на густину титану наведені в Табл. 2.2. Видно, що кріовальцювання дійсно викликало помітне зменшення густини НК титану. У той же час низькотемпературний ($T = 525 \text{ К}$) відпал протягом 45 хвилин нівелює дане зменшення більш ніж наполовину.

Таблиця 2.2. Значення модуля Юнга E , умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$, межі міцності σ_B і подовження до руйнування δ_f , а також густини ρ зразків нанокристалічного титану після кріодеформації e і наступних відпалів

Стан зразку	ρ , г/см ³	ρ , г/см ³ (P = 1 ГПа)	E , ГПа	$e = 1,95$		
				$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_f , %
Стан поставки	4,4945		115,24	300	420	26
Після кріовальцювання	4,4810	4,4898	108,46	860	945	6
Кріовальцювання + відпал 525 К	4,4880	4,4898	113	815	900	6,5
Кріовальцювання + відпал 725 К	4,4835	4,4835	115,08	665	700	11

Спостережувана зміна густини в принципі може бути пов'язана з утворенням (при кріовальцюванні) і заліковуванням (після відпалу) нанопористості яка, як показано в [164,165], формується, наприклад, в процесі такого виду інтенсивної пластичної деформації, як РККП. На користь цього припущення свідчить різке підвищення густини після впливу на зразки високого гідростатичного тиску (1GPa), яке інтенсивно впливає [64] на дефекти "пустотної" природи. Показово, що тиск не позначився на кріодеформованих і відпалених при 725K зразках НК титану отриманого з використанням методу КМФЗ.

Іншою вірогідною причиною спостережуваного зменшення густини ρ НК титану можна розглядати істотне збільшення щільності дислокацій Λ в результаті кріовальцювання. В рамках лінійної теорії пружності наявність дислокацій не повинно позначатися на середньої щільності кристала. Однак на близькій відстані від ядра внаслідок їх дуже високих значень деформації не можуть бути описані лінійною теорією пружності. Ангармонічні члени є досить великими, а під дією гідростатичного тиску вони викликають додаткову дилатацію, і дислокації повинні зменшувати густину матеріалу [166].

Зробимо оцінку можливості спостерігати наведену в Табл. 2.2 зміну густини титану внаслідок збільшення щільності дислокацій. Вираз для зміни густини матеріалу $\Delta\rho/\rho$, викликаного збільшенням щільності дислокацій Λ , має вид $\Delta\rho/\rho \approx 3/2b^2\Lambda$. З Табл. 2.2. для кріодеформованого зразка маємо $\Delta\rho/\rho = 3 \cdot 10^{-3}$. Тоді для досягнення спостережуваної зміни густини ρ необхідно мати щільність дислокацій $\Lambda \approx 2(\Delta\rho/\rho)/3 \cdot b^2$ або $\Lambda \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$. З огляду на високий ступінь кріодеформацій ($e = 1,95$), це значення представляється реальним, так як під величиною Λ мається на увазі повна щільність дислокацій. Не виключено, однак, що велика їх частина знаходиться в межах зерен (кристалітів). Це є додатковим чинником, який призводить до підвищення локальної щільності дислокацій, що ускладнює коректну оцінку зміни густини матеріалу, викликаного збільшенням Λ .

2.4. Дослідження фізико-механічних властивостей

2.4.1. Низькотемпературна деформаційна установка.

При визначенні механічних властивостей титану використовувалася установка (деформаційна машина МРК-1) для проведення випробувань на одновісний розтяг (Рис. 2.6.), яка була розроблена в ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України [167]. Установка складається з деформаційного пристрою та апаратури, що реєструє.

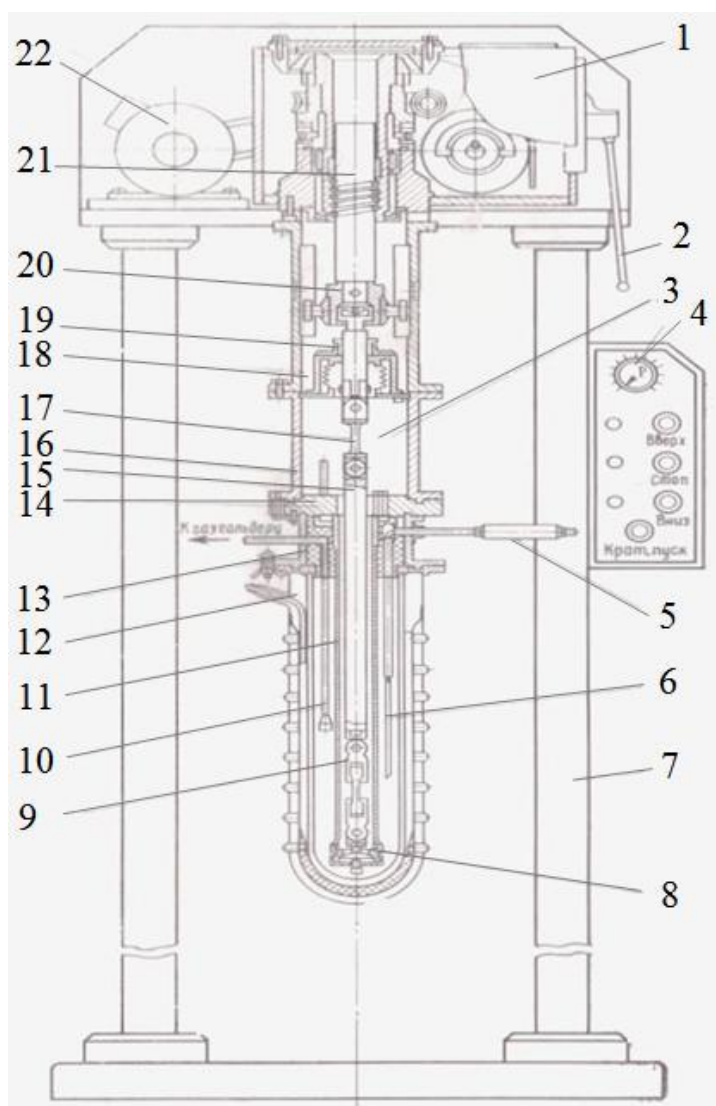


Рис. 2.6. Схема низькотемпературної деформаційної установки:

1 - редуктор, 2 – ручка перемикачів швидкостей, 3 – камера динамометру, 4 – регулятор швидкості, 5 - переливалка, 6 – робочий простір, 7 - рама, 8 – опорна п'ята, 9 – затискувачі до зразка, 10 - випаровувач, 11 – зовнішня силова труба, 12 – металічний дьюар, 13,14,16,18 – циліндри з фланцями, 15 – шток, що тягне, 17-динамометр, 19 – ущільнювач, 20 – направляюча муфта, 21 – пара гвинт-вентя кочення, 22 – електродвигун [167].

Підставкою деформаційної машини є жорстка сталева рама 7, на верхній плиті якої розташований чотириступеневий редуктор. Знизу до плити жорстко прикріплена система циліндрів з фланцями 13, 14, 16 і 18. Низькотемпературний вузол складається з гелієвого дьюара, який знаходиться в дьюарі з рідким азотом 12. Ця система утворює робочу камеру 6 і камеру динамометра 3, яка потрібна для розміщення та температурної стабілізації трубчастого динамометра. Герметичність камер забезпечується гумовим ущільнювачем 19. У циліндр 13 впаяні переливалка 5 з охолоджувальною рідиною і патрубки для вакуумування дьюара, відкачування парів гелію і з'єднання з газгольдером. До фланця 14 кріпиться зовнішня силова труба 11 зі змінною сферичною опорою 8. Внутрішній шток 15 зі змінним динамометром 17 з'єднується з гвинтом 21 направляючої муфтою. У трубі і штоку є вушка для кріплення захватів 9. Регулювання швидкості приводу здійснюється магнітним підсилювачем в діапазоні від 5×10^{-3} до 50 мм /хв. Перемикання швидкостей на порядок здійснюється рукояткою 2, а в межах порядку-регулятором 4, без припинення деформування зразка.

Вимірювальний вузол складається з трубчастого динамометра 17 на який приклеєні чотири тензодатчика, які складають міст з двома активними і двома пасивними опірниками. Урівноваження моста проводиться опорними, (Рис. 2.7.).

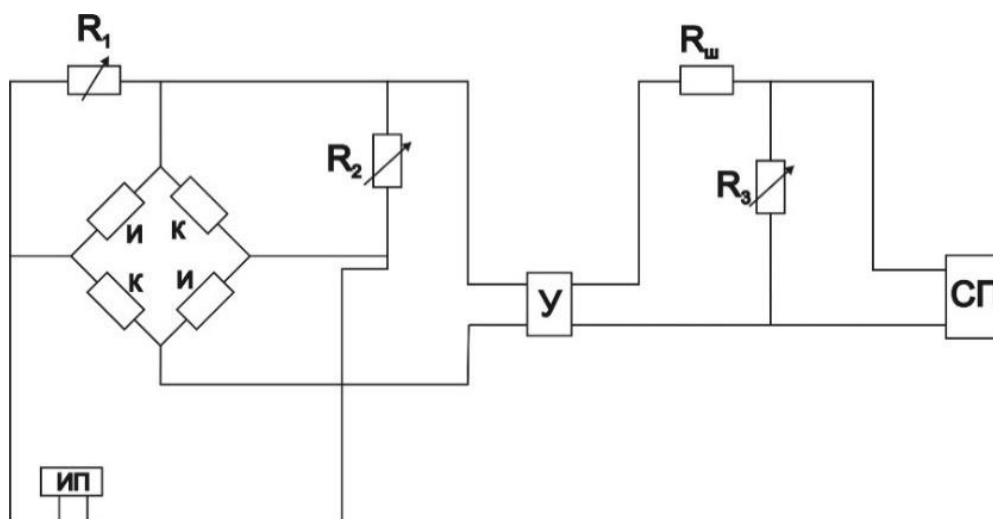


Рис. 2.7. Принципова схема вимірювання навантаження:

И, К – вимірювальні та компенсаційні тензодатчики, ИП – джерело живлення, У – підсилювач постійного струму Ф116/І,
СП – вимірювальний самописний прилад КСП-4, $R_{ш} \approx 200$ Ом.

Сигнал розбалансування моста, пропорційний навантаженню, надходить на підсилювач Ф-116 і далі через погоджувальні опори R_{III} та R_3 на самописний прилад КСП-4. Зміна масштабу записи можлива шляхом зміни коефіцієнта підсилення Ф-116 та величини R_3 . Швидкість руху стрічки КСП-4: 60-1800 мм/год. В ході експериментів реєструвалися діаграми розтягування в координатах "навантаження P - час t ".

В експериментах з розтягнення номінальна швидкість пластичної деформації складала $\dot{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ з можливістю її зміни в п'ять разів при фіксованих температурах в інтервалі 4,2 – 400 К. Отримати температури цього інтервалу, користуючись однією охолоджуючої середовищем, неможливо. В роботі використовувалися кілька методів отримання температур.

Інтервал температур 4,2 – 110 К отримували примусовим обдуванням парами гелію. Пари гелію прокачувалися форвакуумним насосом через зміювик з отворами спрямованими на зразок. Ступінь охолодження визначався інтенсивністю прокачування, що задається вентилями тонкого і грубого регулювання.

Температурний інтервал 145 – 250 К можливо отримувати при використанні в якості холодоагенту пари азоту. Примусове охолодження парами забезпечується випаровуванням азоту за допомогою нагрівача. Температура регулюється зміною потужності, яка подається на нагрівач, поміщений в транспортний дьюар. Вимірювання температури в зазначених інтервалах робиться за допомогою напівпровідникових термометрів з арсеніду галію і платиновим термометром опору.

2.4.2. Основні характеристики міцності і пластичності

Основні характеристики міцності і пластичності досліджуваного титану ВТ1-0 з різним середнім розміром зерен визначались використовуючи зареєстровані в експериментах з квазістатичного одновісного розтягу діаграми «напруження-деформація» в інтервалі температур 4,2 – 395 К. Номінальна швидкість пластичної деформації $\dot{\varepsilon}$ складала $\approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Зразки для деформування у вигляді подвійних лопаток (Рис. 2.8.) вирізались за допомогою штампів з криводвальцьованої смуги у напрямку вальцювання. Розмір робочої частини складав: 0,55 x 5 x 25 (мм)³.

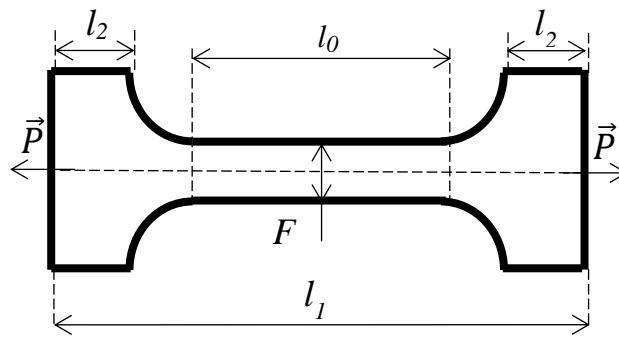


Рис. 2.8. Вигляд зразку для експериментів з розтягу.

З характерних для полікристалічних матеріалів деформаційних кривих параболічної форми були знайдені наступні характеристики міцності і пластичності:

- умовна межа плинності $\sigma_{0,2} = P_{0,2}/F_0$ – напруження, що відповідає пластичній деформації $\varepsilon = 0,2\%$. Тут $P_{0,2}$ – навантаження при даному ступені пластичної деформації, а F_0 – вихідна площа поперечного перерізу зразка;

- межа міцності $\sigma_B = P_{\max}/F_0$ – максимальне напруження на діаграмі деформації;

- відносне подовження δ , як рівномірне – δ_u , так і до розриву – δ_f .

При визначенні швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_\dot{\varepsilon}$ інженерні діаграми розтягу перебудовувались в координатах «справжнє напруження-справжня деформація». Дійсне напруження σ є – відношенням прикладеного навантаження P до дійсної площини поперечного перерізу зразка F :

$$\sigma = P/F, \quad (2.2)$$

тоді як дійсна деформація e визначалася з умови сталості об'єму матеріалу та врахування безперервної зміни розмірів зразка при його пластичної деформації

$$e = \int_{l_n}^{l_k} \frac{dl}{l} = \ln(l_k/l_n) \quad (2.3)$$

де l_k – кінцева довжина та l_n – початкова довжина зразка

Швидкісна чутливість деформуєчого напруження $S = (\Delta\sigma/\Delta\ln \dot{\varepsilon})_T$ вимірювалась при зміні швидкості деформації $\dot{\varepsilon}$ в п'ять разів – як бік її збільшення, так і зменшення

Висновки до розділу 2

1. Використовуючи кріодеформування вальцюванням при температурі рідкого азоту та подальший відпал (метод КріоМФЗ) отримано НК титан з різним розміром зерен. Виготовлені зразки для проведення дослідження при деформації розтягом.

2. Виконано мікроструктурну характеристикацію досліджуваних зразків НК титану. Зокрема, методами просвічуючої електронної мікроскопії досліджено деформаційну мікроструктуру та визначено середній розмір зерен і характер їх розподілу за розміром.

3. Обмірковано методологію обробки зареєстрованих діаграм розтягу з метою визначення основних параметрів міцності та пластичності.

РОЗДІЛ 3

ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ

В розділі проаналізовані і узагальнені результати експериментальних досліджень характеристик міцності при квазістатичному розтязі титану технічної чистоти VT1-0 при зміні середнього розміру зерна від мікрометрових до нанорозмірних значень в інтервалі температур 4,2 – 395 К. Вивчена відповідність одержаних експериментальних залежностей умовної межі плинності від розміру зерна $\sigma_{0,2}(d)$ класичному співвідношенню Холла-Петча $\sigma_y(d^{-1/2})$. Коректному аналізу результатів сприяло використання технологічної процедури варіювання розміру зерна в широкому інтервалі значень з застосуванням кріодеформування та подальшого відпалу, що забезпечувало близький мікроструктурний стан зразків та збереження їх вихідного хімічного складу. Для з'ясування фізичного механізму зернограничного зміцнення залученні існуючі в літературі результати мікроструктурних досліджень та відповідні теоретичні моделі, зокрема, згідно яких при наявності залежності радіуса дислокаційної петлі від розміру нанозерна, напруження зародження дислокацій на границі зерна обернено пропорційне розміру зерна $\sigma \sim 1/d$.

3.1. Вплив наномасштабного розміру зерна на деформаційні діаграми «напруження-деформація» та їх характеристики

Аналіз одержаних в роботі деформаційних діаграм розтягу, показаних на Рис. 3.1. в координатах «деформаційне напруження-відносне подовження», дають загальне уявлення про вплив зміни структурного стану від великозернистого до нанокристалічного на закономірності пластичної деформації титану в широкому інтервалі температур. Крім іншого, вони є джерелом достатньо вичерпної інформації щодо впливу розміру зерна з нанорозмірним значенням на пластичну деформацію титану технічної чистоти VT1-0 в діапазоні температур 4,2 – 395 К.

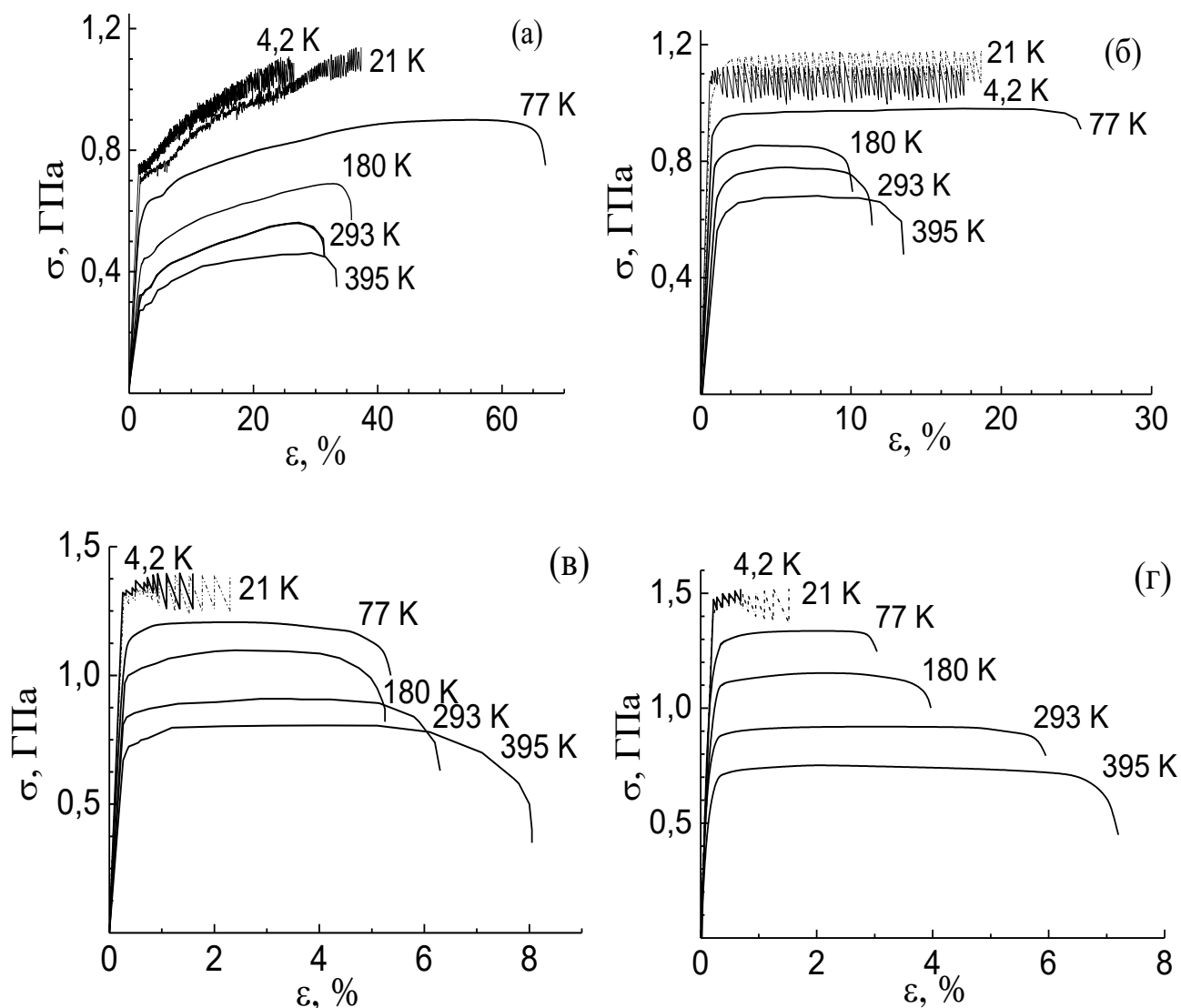


Рис. 3.1. Інженерні криві розтягу «напруження-деформація» титану ВТ1-0 з розміром зерен 2 мкм (а), 80 нм (б), 45 нм (в) і 35 нм (г) при температурах 4,2 - 395 К.

Видно, що зменшення розміру зерна до наномасштабних значень поряд з багаторазовим підвищенням характеристик міцності практично не впливає на прояв низькотемпературних особливостей пластичної деформації титану. Практично не змінюється температура початку стрибкоподібної пластичної плинності і аномалії температурної залежності межі плинності, яка для технічно чистого титану складає $T_a \approx 22$ К. Відсутність температурної, а як буде видно далі, і швидкісної чутливості вказує на те, що дані особливості зумовлені переходом від термічно активованого режиму пластичної деформації до квазідинамічного. Раніше було показано [168,169], що обидві низькотемпературні особливості мають

загальну природу і пов'язані з проявом інерційних властивостей дислокацій при їх русі через локальні бар'єри, які створені домішковими атомами проникнення.

У разі ВЗ титану в режимі усталеної стрибкоподібної пластичної плинності при температурах $T \lesssim 20$ К амплітуда стрибка напруження $\Delta\sigma$ звично [168,170] збільшується зі зростанням деформації (Рис. 3.1. (а)). Нормована на напруження плинності амплітуда стрибка $\Delta\sigma/\sigma$ на початку деформаційної кривої становить близько 3% і поступово збільшується до 8 – 11% на кінці неї (Рис. 3.2.).

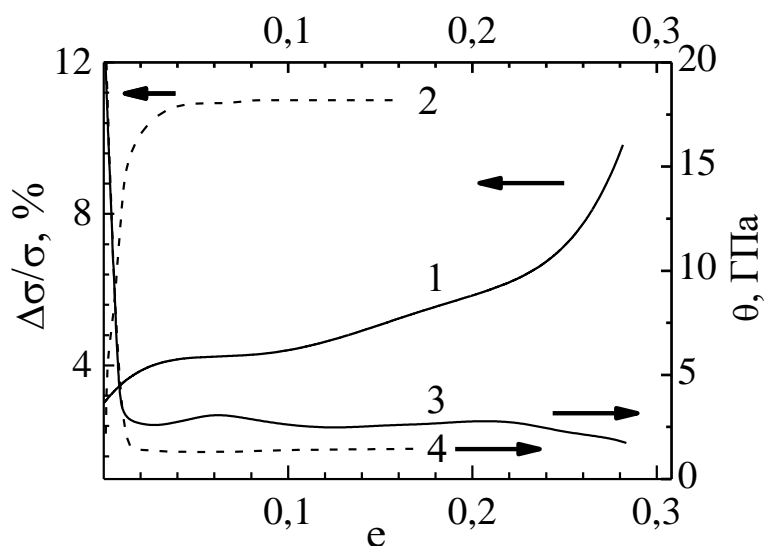


Рис.3.2. Кореляційні криві залежності відносної амплітуди стрибка напруження $\Delta\sigma/\sigma$ (1, 2) і швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)$ (3, 4), від деформації e при 4,2 К. 1, 3 - ВЗ ($d = 2$ мкм) і 2, 4 - НК ($d = 80$ нм) титан ВТ1-0.

У НК зразках характер стрибкоподібної пластичної плинності кардинально інший (Рис. 3.1. (б,в)). В області межі плинності спостерігається дуже невелике число стрибків з малою амплітудою ($\Delta\sigma/\sigma = 1-2\%$). Далі при достатньому резерві пластичності зразка їх відносна амплітуда різко збільшується до значень $\Delta\sigma/\sigma \approx 11\%$ (які, між іншим, співпадають з спостережним для ВЗ зразка) і не змінюється аж до моменту руйнування зразка (Рис. 3.2.). В цих випадках швидкість деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)$ є мінімальною і практично постійною до моменту розриву зразка. Таким чином, враховуючи в даному разі атермічність залежності $\sigma_{0,2}(T)$, можна стверджувати, що амплітуда стрибка напруження уздовж кривої розтягу при низькотемпературній плинності як ВЗ, так і НК титану визначається величиною швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_T$.

При дослідженні впливу нанометрового розміру зерна на пружньо-пластичні властивості виявлено зменшення динамічного модуля Юнга E для НК зразків. При розмірі зерна $d = 45$ нм E зменшується до 108 ГПа, а після відпалу при 725 К практично відновлює свої значення для початкового ВЗ стану ($E \approx 115$ ГПа). Аналогічний результат, але вдвоє менший ($\Delta E \approx 2$) був також отриманий в роботі [171] в експериментах на більш низьких частотах (~ 3 кГц). Зареєстроване зменшення модуля Юнга згідно дислокаційних теорій [172] можна розглядати як результат зменшення дислокаційного внеску в поглинання ультразвуку.

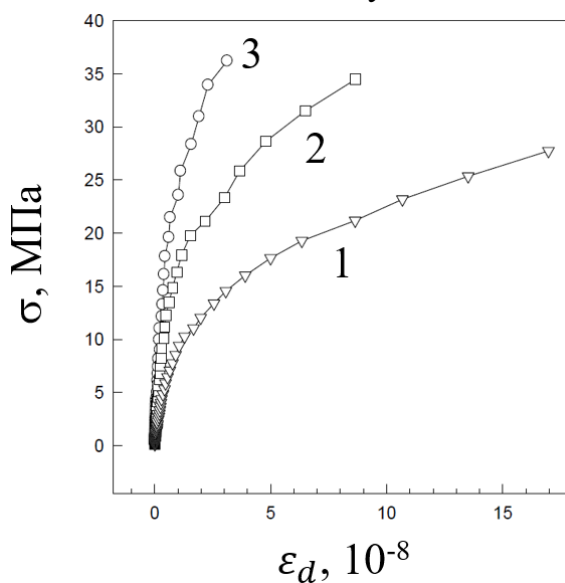


Рис. 3.3. Криві «напруження – мікропластична деформація» одержані згідно даних акустичних вимірювань при 293 К на зразках НК титану: (1) після кріовальцювання та після відпалу при 525 К (2) і 725 К (3).

Дійсно, це може мати місце при сильних пластичних деформаціях, коли кількість рухливих дислокацій у нанорозмірних зернах стає меншою або вони взагалі зникають після стикання до меж зерна. Таке пояснення підтверджується результатами з нелінійної непружної мікропластичної деформації, коли після кріодеформації рівень деформуючого напруження лише незначно збільшується, а після відпалу зростає приблизно в два рази (Рис. 3.4.). Таким чином, у ряді випадків при обговоренні експериментальних результатів, ймовірно, необхідно враховувати окремо щільність дислокацій всередині зерен від загальної щільності з урахуванням ЗГ дислокацій.

Вплив розміру зерен на макроскопічні механічні властивості титану ВТ1-0 демонструється даними з таких характеристик, як межа плинності $\sigma_{0,2}$ та відносне подовження при розтязі δ_f , що представляють інтерес в науковому і прикладному відношенні, які наведені в Табл. 3.1. В результаті зменшення розміру зерна від 20 мкм до 35 нм умовна межа плинності $\sigma_{0,2}$ при 293 К збільшується з ~ 300 МПа до 870 МПа, тоді як відносне подовження до руйнування δ_f падає з 25% до $\sim 6\%$.

Таблиця 3.1. Межа плинності $\sigma_{0,2}$ і відносне подовження при розтязі δ_f титану ВТ1-0 з різним розміром зерна при температурах 4,2 – 395 К.

Т, К	Характеристика	Розмір зерна d , нм				
		20000	2000	80	45	35
4,2	$\sigma_{0,2}$, МПа	675	690	1060	1310	1450
	δ_f , %	35	27	18	1,5	1,5
77	$\sigma_{0,2}$, МПа	540	590	900	1135	1260
	δ_f , %	55	50	25	4	4
180	$\sigma_{0,2}$, МПа	405	445	750	975	1090
	δ_f , %	40	35	10	6	5
293	$\sigma_{0,2}$, МПа	300	330	655	810	870
	δ_f , %	25,5	25	11	6	6
395	$\sigma_{0,2}$, МПа	220	255	560	680	730
	δ_f , %	30	33	13	10	7

Звертає на себе увагу факт менш істотного впливу розміру зерна на межу плинності $\sigma_{0,2}$ при низьких температурах в порівнянні з більш високими температурами. Так, при температурах 293 К і 395 К значення $\sigma_{0,2}$ відпаленого титану в результаті зменшення розміру зерна зростає приблизно в три рази, тоді як при 21 К і 4,2 К – лише в два рази. Ця особливість може вказувати на відмінність в механізмах ЗГ зміцнення і буде предметом обговорення в подальшому.

3.2. Залежність межі плинності від розміру зерна

3.2.1. Експериментальні залежності умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ від розміру зерна. Загальний аналіз.

Експериментальні значення умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ для зразків з різним розміром зерна були визначені використовуючи деформаційні діаграми при квазістатичному розтязі та отримані як в даній роботі (Рис. 3.1., Табл. 3.1.), так і раніше [170]. З метою виявлення ефекту ЗГ зміцнення знайдені значення $\sigma_{0,2}$ згідно співвідношенню Холла-Петч (1.1) були побудовані в координатах $\sigma_{0,2} - d^{-1/2}$ (Рис. 3.4).

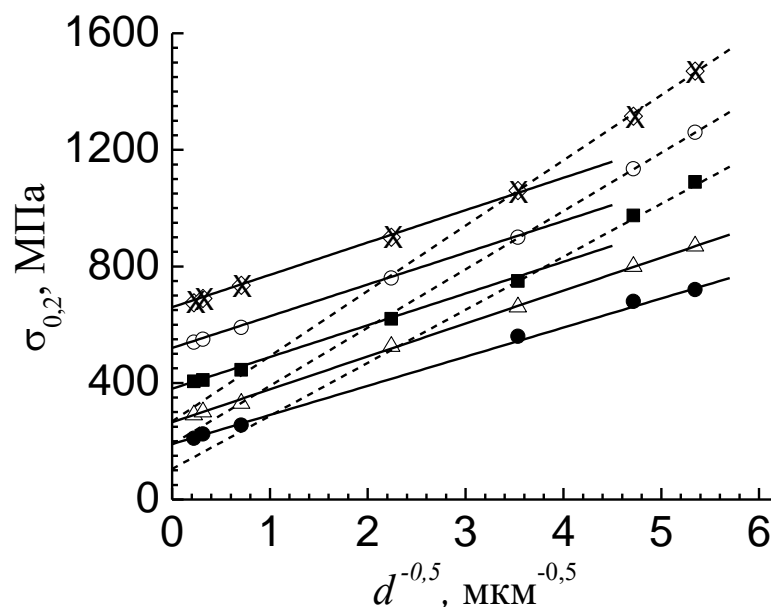


Рис. 3.4. Залежність умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ титану ВТ1-0 від розміру зерна в координатах $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ при температурах 4,2 (x), 21(\diamond), 77(\circ), 180(\blacksquare), 293(Δ) и 395 К(\bullet).

Коректність процедури аналізу гарантувалася виконанням наступних принципів систематизації використовуваних даних. А саме: значення $\sigma_{0,2}$ відповідають деформуючому напруженню при конкретному, невеликому ступені пластичної деформації ($\varepsilon = 0,2\%$), коли діючою деформаційною модою є виключно дислокаційне ковзання. Двійникування при даному ступені пластичної деформації навіть при низьких температурах практично не спостерігалось. По-друге, для варіації розмірів зерен в широкому інтервалі значень використовувався один і той

же метод – кріодеформація з подальшим відпалом, що забезпечувало практично однакову мікроструктурну передісторію зразків. Нарешті, відзначимо, що досліджувані зразки були виготовлені з матеріалу однакової чистоти.

Видно, що ефект ЗГ зміцнення при температурах 293 і 395 К може бути добре описаний співвідношенням Холла-Петча (1.1) при зменшенні середнього розміру зерна від мікрометрових до наномасштабних значень $d = 35$ нм. Відповідні емпіричні значення параметрів σ_0 і k_y в співвідношенні (1.1) наведені в Табл. 3.2. Відзначимо, що величина коефіцієнта ЗГ зміцнення $k_y \sim 0,1$ МПа м^{1/2} є близькою до отриманої в експериментах з мікроіндентування цього ж матеріалу для області деформацій здійснюваної ковзанням [148,173]. У літературі (дивись, наприклад, [54,149,174]) зустрічаються також більш високі значення k_y .

Таблиця 3.2. Емпіричні параметри σ_0 і k_y у співвідношенні Холла-Петча (1.1) при температурах 4,2 – 395 К для діапазонів розмірів зерен $d \geq d_{cr}$ і $d \leq d_{cr}$.

T, К	$d \geq d_{cr}$		$d \leq d_{cr}$	
	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

У той же час в роботі [19] на залежності умовної межі плинності від розміру зерна $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$, як і на залежності мікротвердості $H_V(d^{-1/2})$ [148] для зразків титану технічної чистоти спостерігається дві лінійні ділянки з різними нахилами. Можливою причиною розбіжності з результатами даної роботи є різний структурний стан, що відповідав вимірюванням. Зокрема, виміряні значення

мікротвердості H_V відповідають представницькій деформації $\sim 7\%$ на відміну від $\varepsilon = 0,2\%$.

З іншого боку, в області температур $T \lesssim 180$ К на залежностях $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ при переході від структурного стану з мікронним/субмікронним розміром зерен до НК стану виявляється відхилення експериментальних значень $\sigma_{0,2}$ від лінійного ходу класичного співвідношення Холла-Петча в сторону більш високих значень межі плинності (Рис. 3.4.). При цьому 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 $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$. Проте, неможливо пояснити спостережувану при цьому різку зміну знайдених параметрів $\sigma_{0,2}$ і k_y в співвідношенні (1.1). Напруження σ_0 , що відображає опір руху дислокацій в тілі зерна, при фіксованій температурі зменшується в три рази, а коефіцієнт ЗГ зміцнення k_y збільшується в два рази (Табл. 3.2.). При цьому для діапазону розмірів зерен більших критичного ($d \geq d_{cr}$) низькотемпературні значення параметра k_y практично збігаються з отриманими для температур 293 К і 395 К (Табл. 3.2).

Відзначимо, що раніше про «позитивний» нахил в співвідношенні Холла-Петча повідомлялося для УДЗ/НК матеріалів, в яких зменшення розміру структурних елементів, таких як дислокаційні комірки, субзерна або зерна, досягалося різними методами: великими деформаціями [59,175], вакуумним осадженням з газової фази [67], гарячою екструзією порошків [36].

3.2.2. Механізм зернограничного зміцнення. Діапазон мікрометрових і субмікронних розмірів зерен

Численні експериментальні дані для ВЗ, УДЗ і НК матеріалів з літератури і отримані в даній роботі вказують на наявну складність у прогнозуванні їх міцності при зменшенні розміру зерна до наномасштабних значень. Свідченням цього є наявна різноманітність залежностей межі плинності як функції розміру зерна [29,33,36,40,54,66,67,82,176]. На Рис. 3.5. наведено приклади деяких з типів нахилів Холла-Петч, які спостерігаються при переході від мікро- до наномасштабних розмірів зерен [29,33,54,67].

Тут крива 3 відповідає співвідношенню (1.1), виконання якого в ряді випадку зберігається при зменшенні зерна аж до ~ 10 нм [35]. Зворотному виду залежності Холла-Петча, тобто з «від'ємним» нахилом коефіцієнта k_y , відповідає крива 1, характерна для діапазону нанорозмірних зерен [29,33]. В роботі [67] повідомляється про «позитивні» нахили k_y з двома критичними розмірами зерен (d_{cr1} і d_{cr2}), близько яких спостерігається зміна механізму зміцнення (Рис. 3.5., крива 4). При цьому в області розмірів зерен $d_{cr2} < d < d_{cr1}$ показник ступеня при d в рівнянні (1.1) змінювався від $-1/2$ до -1 , а для $d < d_{cr2}$ цей показник дорівнює -3 .

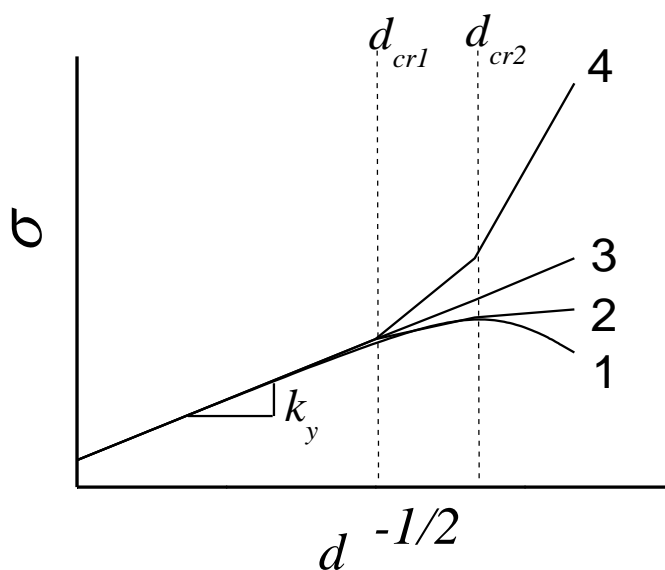


Рис.3.5. Схематичне зображення зміни межі плинності в залежності від розміру зерна в ВЗ, УДЗ і НК металах.

Для фундаментального обґрунтування співвідношення (1.1) існує велика кількість теоретичних моделей. Останнім часом їх короткий аналіз, із зазначенням на наявність припущень і гіпотез, що експериментально не підтверджуються, був проведений багатьма авторами [33,68-71,177]. Фізичні механізми, що є в основі цих моделей, можуть змінюватися в залежності від структурного масштабу, але їх дислокаційна природа зберігається, по суті, при всіх масштабах довжин [72]. Первісною і найбільш цитованою є модель, заснована на концепції дислокаційних скупчень, що генеруються всередині зерна і потім блокуються міжзеренною границею [73]. Будучи джерелом концентрації зсувних напружень в вершині скупчення, вони активізують ковзання в сусідньому зерні [27]. Це стає можливим,

коли сума зовнішнього напруження і напруження в голові скупчення дислокацій більша, ніж певне порогове напруження. Тут залежність міцності від розміру зерна зумовлена фактом обмеження довжини скупчення розміром зерна, що визначає граничну величину напруження в голові скупчення. В результаті модель скупчення прогнозує лінійну залежність між межею плинності і зворотним квадратним коренем від розміру зерна.

Існує багато варіантів цієї базової моделі, які узагальнені в огляді [74] і згідно з усіма ними ЗГ зміцнення описується рівнянням виду (1.1). Однак ці добре сформульовані моделі страждають непереконливістю внаслідок наступних серйозних недоліків. Дислокаційні скупчення рідко спостерігаються в експерименті [74,75], а також відсутні прямі докази зв'язку довжини дислокаційних скупчень з розміром зерна [74,76]. Крім того, в роботі [75] вказується на відсутність спостережень про передачу ковзання до сусіднього зерна на початковому етапі пластичної деформації. Тим більше, наприклад, в титані довжина ліній ковзання, утворених дислокаціями від внутрішньозеренних джерел [75,77] зі збільшенням деформації стає коротшою, і, отже, зменшується ймовірність їх гальмування границями зерен.

За відсутності дислокаційних скупчень або їх важливості були запропоновані альтернативні моделі ЗГ зміцнення. Однією з них є модель ЗГ джерел, заснована на ідеї ЗГ виступів (сходинок), які можуть бути джерелами дислокацій на початковій стадії пластичної плинності [78]. Існують переконливі експериментальні докази наявності дислокаційних петель, випущених границями зерен [79-82]. У цьому випадку коефіцієнт k_y в рівнянні (1.1) є функцією щільності ЗГ джерел [83] або повної довжини дислокацій, випущених границею зерна на одиницю її площі [78]. Отримане співвідношення для ЗГ зміцнення має таку ж функціональну форму, що і рівняння (1.1). Однак, як і в моделі дислокаційних скупчень, відсутні прямі докази зв'язку щільності сходинок на границях зерен з щільністю дислокацій.

Ще однією моделлю ЗГ зміцнення, пов'язаною з деформаційним зміцненням, є композитна модель [84], яка розширює уявлення про роль границь зерен як джерел дислокацій [78]. Ця модель відрізняється від моделі зі сходами на границі

зерен тим, що в ній, не обговорюючи конкретний механізм з метою пояснення рівняння (1.1), із загальної щільності дислокацій виділяються так звані геометрично необхідні дислокації (ГНД). Виникнення даних дислокацій пов'язане з наявністю пружної і пластичної несумісності на границях зерен з різною кристалографічною орієнтацією [85]. Їх щільність обернено пропорційна розміру зерна. Механічні властивості приграничної області відрізняються більш високим ступенем зміцнення в порівнянні з внутрішнім об'ємом зерна, для якого характерним є відносно однорідний напружений стан. Відношення об'ємів цих двох областей залежить від розміру зерна. Згідно [85,86] в даній композитній моделі показник ступеня в співвідношенні (1.1) з більшою ймовірністю дорівнює -1, ніж -1/2. Проте необхідно відзначити, що ймовірність формування зазначеного мікроструктурного стану при величині пластичної деформації ($e = 0,2\%$), яке відповідає умовній межі текучості, є малою ймовірною.

Вище було відмічено, що найбільш часто згадувана модель ЗГ зміцнення на основі дислокаційних скупчень реально не має прямих експериментальних доказів [74]. Інші моделі [59,84,179], запропоновані для полікристалів з мікронним і субмікронним зерном, згідно висновку авторів огляду [71] по ефекту Холла-Петча за шістьдесят років, також вважаються дискусійними.

Раніше [77,80,179-181], використовуючи методи оптичної та просвічувальної електронної мікроскопії, була вивчена еволюція картини ковзання і деформаційна мікроструктура в зразках моно- і полікристалічного титану на початковому етапі пластичної деформації в широкому інтервалі температур (4,2 - 423 К). Встановлено, що морфологія і кінетика виникнення смуг ковзання залежить від відносної рухливості гвинтових і крайових сегментів дислокаційної петлі. При кімнатних і підвищених температурах, коли рухливість гвинтових і крайових компонент може вважатися близькою, в монокристалах та ВЗ полікристалах поряд з зернограничними активними є і внутрішньозеренні дислокаційні джерела. Смуги ковзання утворені внутрішньозеренними джерелами апроксимуються двома групами дислокацій протилежного знаку. Їх довжина на початковій стадії деформації порівнянна з розмірами зерна в полікристалі або монокристалічного

зразка і помітно зменшується зі ступенем деформації (Рис. 3.6. (а,б)) [77]. При цьому внесок однієї смуги ковзання в повну деформацію зразка залишається приблизно постійним. Тобто, в одній смузі викликається тільки обмежене число дислокацій, і потім джерело замикається.

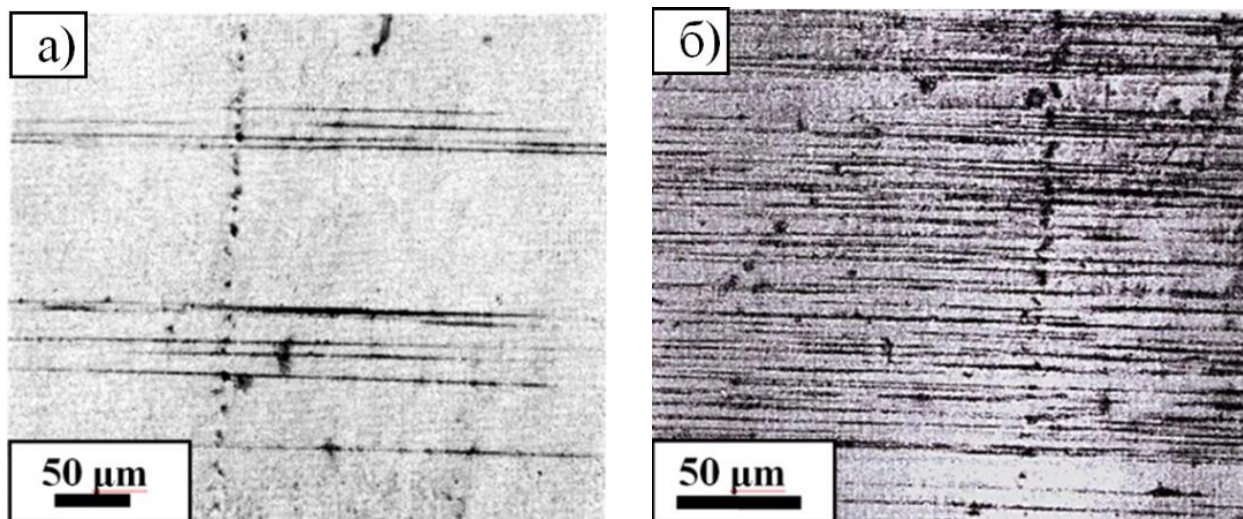


Рис. 3.6. Розвиток смуг призматичного ковзання у V3 титані при температурі $T = 293$ К: (а) – $\varepsilon = 0,65$ %, (б) – $\varepsilon = 4,7$ % [77].

При порівняно малих відносних деформаціях ($\varepsilon < 4\%$) щільність дислокацій швидко зростає. У зерні полікристалічного зразка їх розподіл певною мірою є однорідним – хоча щільність дислокацій біля границь зерен трохи вище [180,181], що є наслідком активності при даних температурах як внутрішньозеренних, так і приповерхневих (зернограничних) джерел.

При зниженні температури ($T \lesssim 200$ К) відносна рухливість крайових дислокацій стає істотно вищою, ніж гвинтових. Приповерхневі і ЗГ дислокаційні джерела стають домінуючими (Рис. 3.7. (а,б)) [77,80]. У порівнянні з кімнатною і підвищеними температурами змінюється і морфологія смуг ковзання та кінетика їх утворення. Виникла біля границі смуга, маючи форму клина (Рис. 3.7. (а)) [77], розвивається вглиб кристала (або зерна). Можна говорити про те, що при розширенні дислокаційної петлі крайові сегменти, перетинаючи зерно, залишають його, в результаті чого субструктура зразка складається з прямолінійних відрізків гвинтових дислокацій [179].

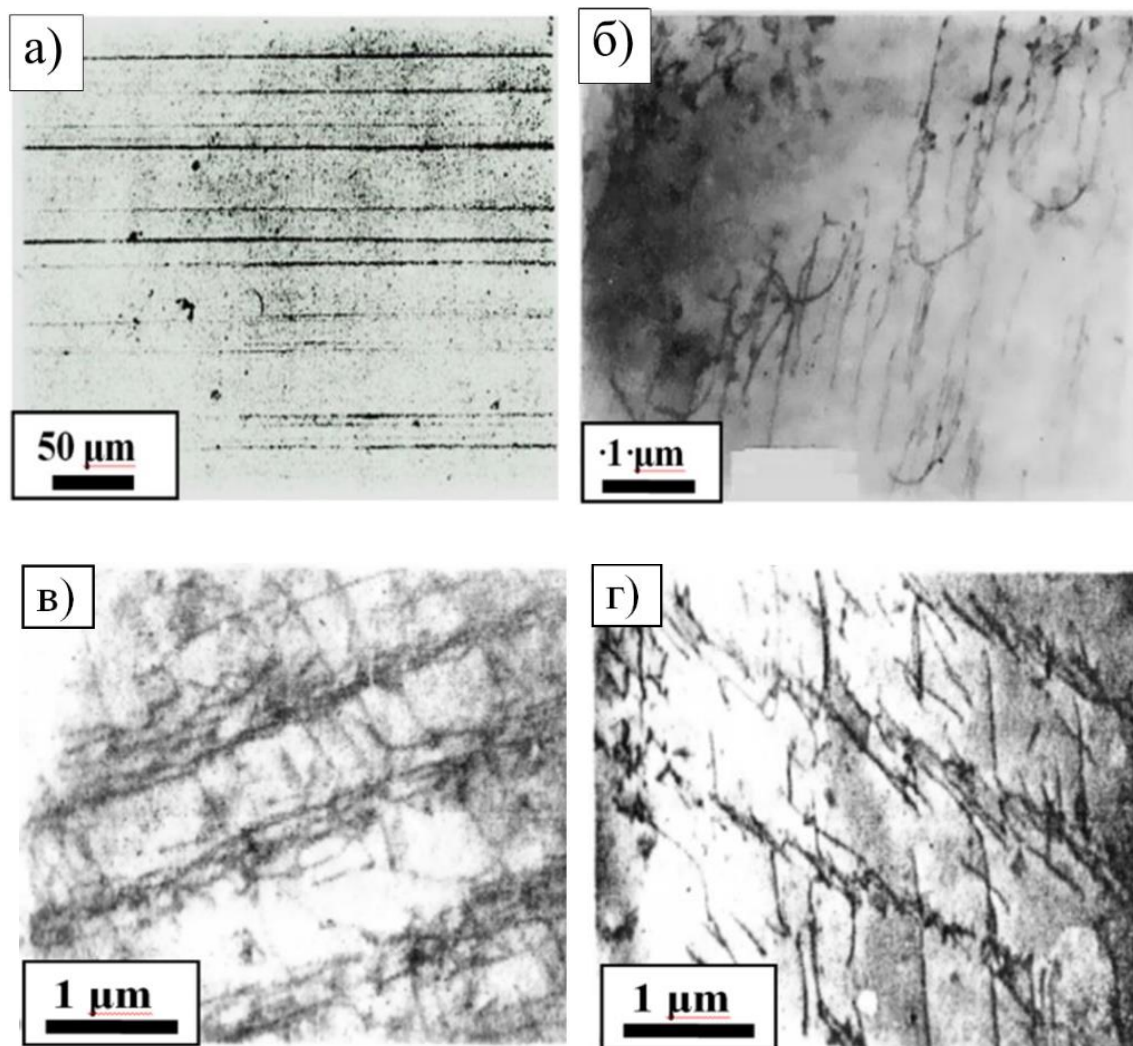


Рис. 3.7. Оптичне (а) і електронно-мікроскопічне (б – г) зображення смуг ковзання в ВЗ титані при низьких температурах [77,80,180]:
 $T = 77 \text{ K}$, $\varepsilon = 0,25 \%$ (а), $\varepsilon \sim 1 \%$ (б), $\varepsilon = 2 \%$ (в); $T = 4,2 \text{ K}$, $\varepsilon = 1,5 \%$.

На Рис. 3.6. (в, г) [180] показані електронно-мікроскопічні зображення таких смуг ковзання, утворених на початковій стадії пластичної деформації при 77 К (Рис. 3.7(в)) і 4,2 К (Рис. 3.7(г)), які складаються з гвинтових дислокацій.

Наведені вище результати дослідження еволюції деформаційної мікроструктури на початковому етапі пластичної плинності надають можливість дати фізичне обґрунтування виконання співвідношення Холла-Петча для межі плинності титану з мікронним і субмікронним розміром зерен ($d \geq d_{cr}$) в досить широкому інтервалі температур. З великою часткою ймовірності можна вважати, що при низьких температурах ($T \lesssim 200 \text{ K}$) механізм, що лежить в основі

співвідношення (1.1), пов'язаний виключно з активністю ЗГ дислокаційних джерел. При підвищенні температури до кімнатних значень з ЗГ джерелами почнуть конкурувати внутрішньозеренні дислокаційні джерела. Збільшення активності останніх і перехід до змішаних дислокаційних джерел, як видно на Рис. 3.4., не порушує відповідності експериментальних даних залежності $\sigma_{0,2} - d^{-1/2}$. Цей результат є експериментальним підтвердженням даних по дискретному дислокаційному моделюванню [182], згідно з яким активність ВЗ дислокаційних джерел, обмежених лише границями зерна, також призводить до залежності виду $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$. Можна також припустити, що в результаті різного впливу домішок втілення на рухливість крайової і гвинтової компоненти дислокаційної петлі, зі збільшенням чистоти матеріалу температура активізації ВЗ джерел буде зміщуватися в бік більш низьких значень.

3.2.3. Механізм зернограничного зміцнення. Діапазон наномасштабних значень розміру зерен

Зі зменшенням розміру зерна до наномасштабних значень дислокаційні механізми деформації властиві полікристалам з мікронним/субмікронним зерном втрачають свою важливість, що обумовлює порушення виконання класичного співвідношення Холла-Петча (1.1) [71]. Як було відмічено в розділі 1, в деяких випадках вважається, що відсутність ВЗ дислокаційної активності і, відповідно, зменшення щільності дислокацій, обумовлене зміною дислокаційного механізму деформації, може сприяти зниженню нахилу Холла-Петча при розмірах зерен менше ~ 30 нм [87-90].

У вивчених зразках НК титану, використовуючи методи просвічувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу, була встановлена близькість розмірів зерен і розмірів кристалітів (областей когерентного розсіювання) при їх значеннях менше ~ 50 нм [103,104]. Цей результат вказує на досить досконалу внутрішню структуру зерен в зразках НК титану, отриманого методом криомеханічної фрагментації зерна і досліджених в даній роботі. Це може бути підтвердженням існуючих уявлень про неможливість накопичення в

нанорозмірних зернах дислокацій, що створюють спотворення кристалічної ґратки. Однак це ще не є доказом повної відсутності внутрішньозеренної дислокаційної активності у вивчених зразках титану з розміром зерна ≈ 50 нм.

Тим не менше, знайдені в даній роботі експериментальні залежності межі плинності титану технічної чистоти від розміру зерна d при температурах 293 К і 395 К можуть бути досить добре апроксимовані співвідношенням Холла-Петча в координатах $\sigma_{0,2} - d^{-1/2}$ аж до наномасштабних значень $d = 35 - 80$ нм (Рис. 3.4.).

У короткому огляді [33] основних механізмів, відповідальних за пластичну деформацію НК металів, зазначається, що згідно з результатами молекулярного динамічного моделювання та аналітичного опису [90-94] переважаючими при розмірах зерен в діапазоні 20–50 нм є процеси зародження/анігіляції дислокацій на границях зерен і ЗГ проковзування. Вважається, що дислокації, які виникли у однієї границі нанорозмірного зерна, після безперешкодного його перетину поглинаються протилежною границею. Виникаючі на границях зерен дислокації перетинають зерно і поглинаються протилежною границею. Спостережуване при даних умовах збільшення індексу швидкісної чутливості пояснюється дислокаційною активністю, що пов'язана із зародженням або відкріпленням дислокацій від меж зерен. Такий узгоджений хід пластичної деформації за допомогою процесів зародження-поширення-поглинання дислокацій було підтверджено при молекулярно-динамічному симулюванні [120].

Таким чином, збереження залежності $\sigma^{0,2}(d^{-1/2})$ в НК титані технічної чистоти при температурах $T \gtrsim 293$ К може свідчити про те, що вказаний розмір зерна є ще великим, щоб підтримати механізм внутрішньозеренного дислокаційного ковзання, але все ще не досить малим, щоб ЗГ процеси домінували над ВЗ деформацією.

При низьких температурах для титану з нанорозмірним зерном виявлено відхилення експериментальних значень $\sigma_{0,2}$ від лінійного ходу, що відповідає співвідношенню Холла-Петч, який спостерігається у ВЗ/УДЗ зразках (Рис. 3.4.) У ВЗ титані діаметр дислокаційної петлі, що генерується ЗГ джерелом (дивись її

фронтальний сегмент на Рис. 3.7. (б)), практично не залежить від розміру зерна і визначається відносною рухливістю її гвинтової і крайової компонент. З іншого боку, робота по переміщенню фронтального сегмента дислокаційної петлі (крайової компоненти) прирівнюється до енергії її гвинтових відрізків, що залишилися позаду, і енергії деформації напруження для емісії дислокації в першому наближенні може бути виражено рівнянням $\tau = \alpha Gb/d$ [89]. Такий же вид залежності $\tau(d)$ для матеріалів з нанорозмірним зерном був отриманий в роботах [88,90,95], в яких припускається обернена пропорційність між радіусом дислокаційної петлі і діючим на неї напруженням та було зроблено припущення, що розмір петель, зароджуються на ГЗ, пропорційний розміру зерна, тобто. напруження зародження обернено пропорційне розміру зерна $\sigma \sim d^{-1}$. Що ще більш важливо, довжина джерела буде варіюватися в залежності від розміру зерна, якщо границі зерен існували в площині перпендикулярній границі джерела [92,94].

З урахуванням зазначених вище теоретичних моделей аналіз зареєстрованих в роботі залежностей $\sigma_{0,2}(d)$ при низьких температурах ($T \lesssim 180$ К) був виконаний, використовуючи степеневу формулу виду

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_{nc} d^x. \quad (3.1)$$

Для визначення оптимальних значень показників ступеня x в рівнянні (3.1) були знайдені скориговані коефіцієнти детермінації R^2_{adj} (квадрат множинного коефіцієнта кореляції R), які можуть змінюватися від 0 до 1. Чим ближче значення коефіцієнта R^2_{adj} до 1, тим краще досліджувана функція описує експериментальні точки на графіку. Встановлено, що найбільш високі значення коефіцієнта детермінації $R^2_{adj} \geq 0,998$ відповідають показнику ступеня $x = -0,5$ в рівнянні (3.1) для діапазону розмірів зерен $d \geq d_{cr}$, а для області наномасштабних значень $d \leq d_{cr}$ показник ступеня $x = -0,8$. Використовуючи знайдені значення показників ступеня ($x = -0,5$ і $x = -0,8$), на Рис. 3.8. зміна межі текучості $\sigma_{0,2}$ з розміром зерна d для титану технічної чистоти при температурах ≤ 180 К було апроксимовано залежностями $\sigma \sim (d^{-0,5})$ і $\sigma \sim (d^{-0,8})$ відповідно до рівнянні (3.1). Доданок σ_0 в рівнянні (3.1) має ті ж значення, що і в рівнянні (1.1), в зв'язку з тим, що існуючі

теорії не прогнозують одночасної зміни параметрів σ_0 і k_y в одному і тому ж матеріалі при фіксованій температурі.

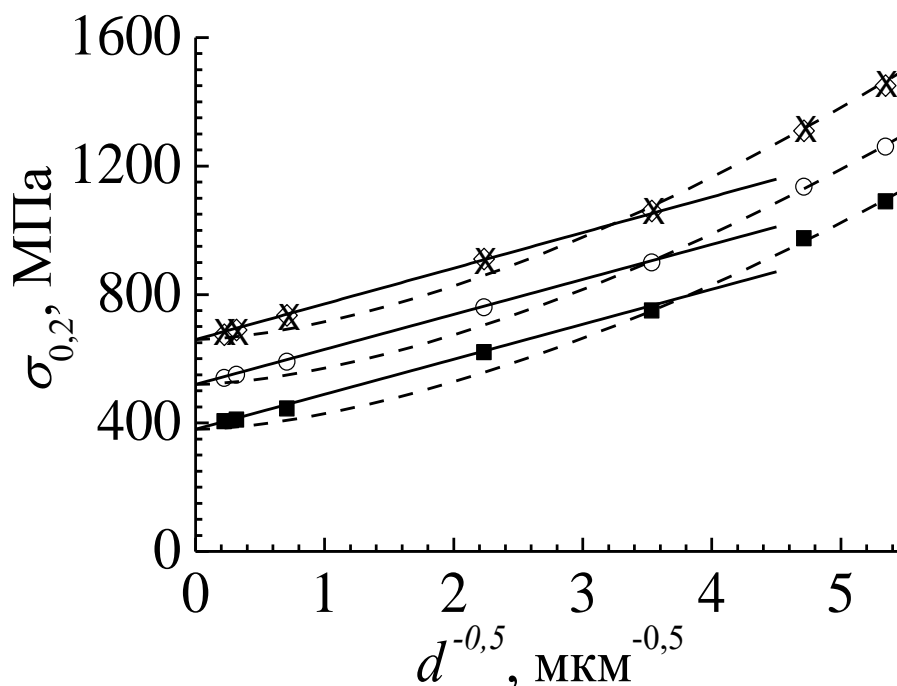


Рис. 3.8. Експериментальні залежності межі текучості $\sigma_{0,2}$ від розміру зерна d для титану ВТ1-0 при температурах 4,2 (x), 21(◇), 77(○) и 180 К(■) апроксимовані залежностями $\sigma_{0,2} \sim (d^{-0,5})$ (—) и $\sigma_{0,2} \sim d^{-0,8}$ (---).

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, вказується, що розмір петель, що зароджуються на ГЗ, пропорційний розміру зерна, тобто, напруження зародження обернено пропорційне розміру зерна $\sigma \sim d^{-x}$. 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 рівнянні (1.1). Їх значення разом зі значеннями напруження тертя σ_0 для вивчених температур наведені в Табл. 3.3.

Таблиця 3.3. Емпіричні параметри σ_0 і k_{nc} згідно співвідношення $\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_{nc} d^{-0,8}$ при температурах 4,2 – 180 К.

Т, К	180 К	77 К	21 К	4,2 К
σ_0 , МПа	380	520	660	660
k_{nc} , МПа· $\mu\text{м}^{4/5}$	49	51	54	54
d_{cr} , нм	70	80	95	95

Коли зерно стає більшим, механізм ЗГ зміцнення для НК стану змінюється на зародження дислокацій на уступах ГЗ. Цей механізм дає для ЗГ зміцнення таку ж функціональну форму, що і рівняння (1.1). У цьому випадку коефіцієнт k_y в рівнянні (1.1) є функцією щільності ЗГ джерел або повної довжини дислокацій, випущених границею зерна на одиницю її площі. Точки перетину залежностей $\sigma_{0,2}(d^{-0,5})$ і $\sigma_{0,2}(d^{-0,8})$ на Рис. 3.8. дозволяють визначити графічним способом критичні розміри зерен d_{cr} , близько до яких відбувається зміна механізмів ЗГ зміцнення при низьких температурах. Видно (Табл. 3.3), що при підвищених температурах критичний розмір зерен d_{cr} зменшується і спостереження особливостей на залежностях $\sigma_{0,2}(d)$ при температурах 293 К і 395 К буде можливим при більш дрібному зерні.

Висновки до розділу 3

1. Вперше зареєстровані деформаційні діаграми зміцнення та визначені характеристики міцності і пластичності при квазістатичному розтязі об'ємного НК титану технічної чистоти VT1-0 зі зменшенням середнього розміру зерна від 2 мкм до 35 нм при різному розподілу їх за значенням в інтервалі температур 4,2 – 395 К.

2. Вперше встановлено, що притаманні ВЗ титану низькотемпературні особливості пластичної деформації (стрибкоподібна плинність і атермічність температурної залежності межі плинності), які пов'язані з переходом від термоактивованого до динамічного режиму пластичності, обмовленого проявом дислокаціями при русі інерційних властивостей, зберігаються і в НК структурному стані.

3. Вперше встановлено, що відповідність залежності межі плинності від розміру зерна співвідношенню Холла-Петча та фізичне обґрунтування його справедливості при температурах вище 200 К пов'язані з внутрішньозеренним дислокаційним ковзанням, а при низьких температурах – з активністю ЗГ дислокаційних джерел.

4. Вперше у випадку НК титану ($d \sim 80 - 35$ нм) з мономодальним розподілом зерен за розміром зареєстрована низькотемпературна ($T < 180$ К) особливість зернограничного зміцнення, що спостерігається як «позитивне» відхилення від співвідношення Холла-Петча в бік більш високих значень напруження плинності, та пояснюється появою залежності діаметра дислокаційної петлі ЗГ джерела від розміру наномасштабного зерна, а напруження її зародження є обернено пропорційним розміру зерна $\sigma \sim 1/d$.

РОЗДІЛ 4

ДЕФОРМАЦІЙНЕ ЗМІЦНЕННЯ ТА РЕЗЕРВ ПЛАСТИЧНОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ

Характер деформаційної кривої зміцнення, відображаючи як початковий структурний стан, так і його еволюцію в процесі деформування, визначає не тільки міцнісні властивості матеріалу, але й потенціальні можливості його практичного використання. В такому випадку важливим параметром деформаційної кривої є швидкість деформаційного зміцнення, що суттєвим чином впливає на експлуатаційні властивості металу, зокрема, стабільність пластичної плинності, а відповідно, і на резерв пластичності, утомну міцність, тощо. В наноструктурних матеріалах зменшення розміру зерна до наномасштабних значень поряд зі значним підвищенням характеристик міцності супроводжується падінням рівномірної деформації, що є перешкодою для їх практичного використання. Основною причиною цього згідно критерію Консіде є зниження швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial\epsilon)_\epsilon$ при високому рівні міцності σ_ϵ , що сприяє локалізації пластичної деформації (утворенню «шийки»).

В цьому розділі наведені результати дослідження впливу наномасштабного розміру зерна на виникнення нестабільності (локалізації) процесу пластичної деформації і на резерв пластичності НК титану VT1-0, одержаного кріомеханічною фрагментацією зерна, з визначенням ефекту швидкості деформаційного зміцнення і швидкісної чутливості деформуючого напруження в інтервалі температур 4,2 – 293 К. Розглянуто мікроструктурний аспект проблеми.

4.1. Деформаційне зміцнення

4.1.1. Вплив розміру зерна на швидкість деформаційного зміцнення

Для визначення значень швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial\epsilon)_\epsilon$ інженерні діаграми розтягування (дивись Рис. 3.1.) попередньо перебудовувалися в координатах «справжнє напруження – справжня деформація», що враховувало зміну в процесі деформації повної довжини і поперечного перерізу зразків.

На Рис. 4.1. наведені залежності швидкості зміцнення θ для титану з середніми значеннями розміру зерен $d = 45$ нм, 80 нм і 2 мкм і різним характером розподілу зерен за розмірами при температурах 293 К, 77 К і 4,2 К. На початковій стадії при деформаціях $\varepsilon < 0,005$, менших фізичної межі плинності (тобто, моменту, коли швидкість пластичної деформації зразка стає близькою до тієї, що задається машиною), величина θ для НК стану виявляється нижчою за значення для ВЗ титану. Аналогічну поведінку θ можна відстежити також на кривих «напруження – мікропластична деформація», отриманих на підставі акустичних вимірювань в амплітудно-залежній області (дивись Рис. 3.3.). Надалі, як видно на Рис. 4.1., величина θ для НК титану спадає швидше, ніж для ВЗ титану. Механізми відповідальні за початковий хід кривої деформаційного зміцнення в НС металах на даний час остаточно не встановлені і будуть аналізуватися нижче.

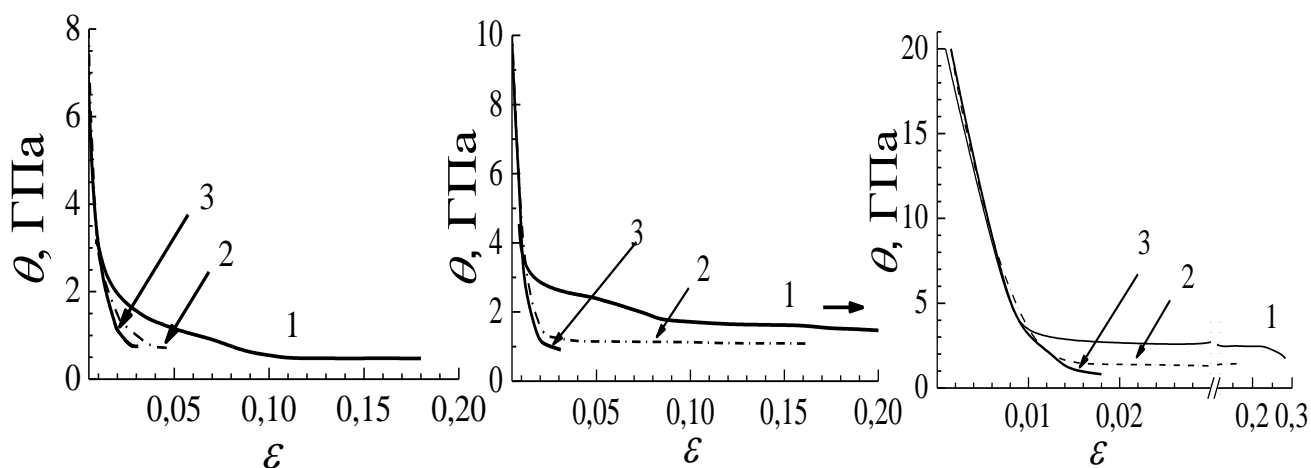


Рис. 4.1. Залежності швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial\varepsilon)_\varepsilon$ від істинної пластичної деформації ε титану з різним розміром зерна d : 2 мкм (1), 80 нм (2) і 45 нм (3) при 293 К (а), 77 К (б) і 4,2 К (в).

В той же час необхідно зауважити, що деформаційне зміцнення ВЗ титану визначається внутрішньозеренною субструктурою. Елементами таких субструктур, крім неупорядкованих дислокацій з відповідною щільністю, є також дислокаційні комірки і субзерна, що формуються на різних етапах еволюції дислокаційної субструктури при певних умовах деформування. Між іншим, в роботах [12,24] зазначено, що внаслідок малих кутів дезорієнтації ці структурні елементи не можуть розглядатися як наноструктурні. Характерною ознакою НК і

УДЗ матеріалів є наявність висококутових границь. Цим визначається лінія поділу між НС матеріалами і звичайними кристалічними матеріалами з субзеренною мікроструктурою, отриманою холодним вальцюванням або іншими методами обробки металів тиском.

4.1.2. Стадійність кривої деформаційного зміцнення

Зміни структурного стану зразку в процесі пластичної плинності, що відповідають конкретним механізмам деформаційного зміцнення, зумовлюють стадійний хід кривої «напруження–деформація» $\sigma(e)$, тобто наявність на ній декількох протяжних ділянок з відмінними значеннями швидкості деформаційного зміцнення $d\sigma/de$. Звичайно, стадійність чітко виражена для монокристалів з синглетним ковзанням. У випадку металічних полікристалів такої чіткості немає. Проте, застосувавши спеціальні методи аналізу «параболічних» деформаційних кривих полікристалів [183-186], вдається виявити стадійність зумовлену зміною структурного стану: від хаотично розподілених дислокацій до упорядкованих дислокаційних утворень [177,187]. Зокрема, використовуючи один з них, було встановлено, що криві зміцнення ВЗ титану складаються з двох (при низьких температурах) або трьох (при кімнатній і підвищеній температурі) стадій.

Для більш глибокого розуміння природи деформаційного зміцнення НС матеріалів подібна аналітична обробка була виконана для діаграм розтягу зразків дослідженого в роботі титану з наномасштабним розміром зерна. В даному випадку кожна з ділянок кривої може бути апроксимована рівнянням Людвіка

$$\sigma = \sigma_0 + K e^n \quad (4.1)$$

з постійними в межах стадій реологічними параметрами K (коефіцієнт деформаційного зміцнення) і n (показник деформаційного зміцнення). Рівняння (4.1) є емпіричним і параметри K і n , що входять в нього не завжди мають простий фізичний зміст. Проте, в тих випадках, коли стадійність зміцнення є вираженою досить чітко, переходи від однієї стадії до іншої супроводжуються різкими стрибками величин і навіть зміною знаків цих параметрів. Особливу роль як індикатор стадійності грає показник деформаційного зміцнення n .

Обмежений резерв пластичності не дозволив застосувати зазначений вище метод обробки деформаційних кривих до всіх НК зразків. Лише деякі з зареєстрованих в роботі деформаційних кривих НК титану могли бути проаналізовані з використанням методу Крусса-Жауля з метою виявлення їх стадійності. Зокрема, ця процедура була проведена з кривими розтягу НК титану ($d = 45$ нм), зареєстрованими при 293 К і 395 К (Рис. 3.1. (в)). Чисельно здиференційовані і перебудовані в подвійних логарифмічних координатах $\lg(\partial\sigma/\partial e) - \lg e$ плавні криві зміцнення перетворюються в ламані лінії (Рис. 4.2.), що складаються з двох прямолінійних відрізків з різними значеннями кута нахилу. Для порівняння на Рис. 4.2. наведені також дані роботи [187] для ВЗ титану.

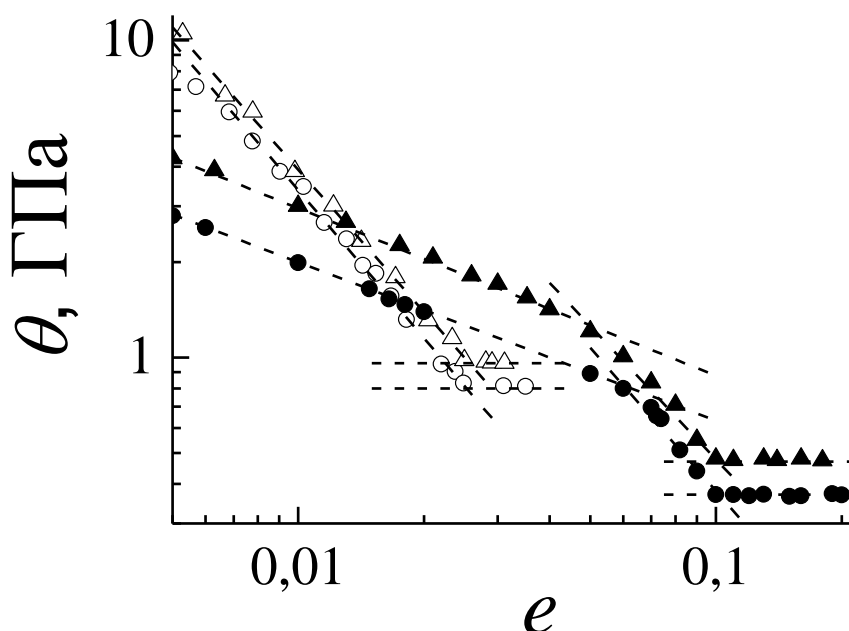


Рис. 4.2. Залежності швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_e$ від справжньої пластичної деформації e , перебудовані в логарифмічних координатах згідно співвідношення (4.2) для НК (Δ, \circ) і ВЗ (\blacktriangle, \bullet) титану ВТ1-0 при температурах 293 К (Δ, \blacktriangle) і 395 К (\circ, \bullet).

Рисунок 4.2. ілюструє в явному вигляді стадійність деформаційного зміцнення як ВЗ, так і НК титану. Криві зміцнення $\sigma - e$ НК титану на відміну від ВЗ титану складаються з двох стадій, кожна з яких описується рівнянням Людвіка (4.1) або відповідним йому рівнянням

$$\lg(\partial\sigma/\partial e)_v = \lg(K_v n_v) + (n_v - 1) \lg e, \quad (4.2)$$

де індекс $\nu = 1, 2, \dots$ позначає номер окремої стадії. З графіків на Рис. 3.1. (в) і Рис. 4.2. з використанням рівняння (4.2) були знайдені значення реологічних параметрів K_ν і n_ν для кожної окремої стадії, а також значення критичних деформацій e_ν і напруження σ_ν , вище яких структурний стан, властивий стадії ($\nu-1$), стає нестійким і відбувається його перебудова. Значення деформації e_ν відповідають зламам кривих на Рис. 4.2. і дозволяють знаходити значення σ_ν . Величини параметрів $n_{\nu-1}$ і $\lg(K_\nu / n_\nu)$ визначаються коефіцієнтами рівнянь прямолінійних відрізків на Рис. 4.2.

Деформаційне зміцнення звично пов'язане з далекодійними внутрішніми напруженнями σ_i . У свою чергу, ефективні напруження σ^* в разі титану залежать від температури, швидкості деформації та вмісту домішок занурення [188]. Для ВЗ титану величини ефективних напружень σ^* при деформаціях $e > 0,005$ практично не залежать від деформації [187-189]. Можна вважати, що хід деформаційної кривої вище цих значень e відображає зміну величини внутрішнього напруження σ_i , що обумовлено субструктурою, яка формується в процесі пластичної деформації. Виходячи з цього, було проведено порівняльний аналіз стадійності швидкості деформаційного зміцнення θ для НК і ВЗ титану для деформацій $e > e_1 \approx 0,006$.

Отримані значення реологічних параметрів для стадій деформаційного зміцнення ВЗ і НК титану наведені в Табл. 4.1. Постійні значення параметрів K_ν і n_ν стадій відображають плавний, властивий даним ділянкам деформаційних кривих, характер зміцнення. Згідно [187] показник деформаційного зміцнення n_1 в рівнянні (4.1) для стадії I кривої напруження – деформація ВЗ ($d \approx 35$ мкм) титану в інтервалі температур 77 – 395 К дорівнює приблизно 0,5 (дивись Табл. 4.1.) і відображає процес збільшення щільності хаотично розподілених дислокацій в попередньо відпаленому зразку в процесі деформації. Фізичний сенс параметра K_1 в даному випадку відображає інтенсивність накопичення дислокацій в процесі пластичної деформації. Для НК титану початкова (I) стадія зміцнення кривої розтягу характеризується від'ємними значеннями параметрів n і K (Табл. 4.1.), що

вказує на іншу фізику деформаційного зміцнення і на відсутність стадії аналогічної стадії I, що спостерігається для ВЗ титану.

Таблиця 4.1. Емпіричні значення реологічних параметрів у рівнянні Людвіка (4.1) для стадій деформаційного зміцнення для ВЗ ($d \approx 35$ мкм) [187] і НК ($d = 45$ нм) [дана робота] титану VT1-0.

d , мкм	T , К	Стадія I				Стадія II				Стадія III			
		σ_1 , МПа	e_1	n_1	K_1 , МПа	σ_2 , МПа	e_2	n_2	K_2 , МПа	σ_3 , МПа	e_3	n_3	K_3 , МПа
0,035	373	240	0,005	0,45	340	300	0,06	-0,8	-6,5	330	0,095	1,0	370
	293	325	0,005	0,44	450	430	0,07	-0,8	-7,5	460	0,10	1,0	480
0,045	393	-	-	-	-	755	0,08	-0,51	-7,4	800	0,023	1,0	810
	293	-	-	-	-	854	0,07	-0,54	-5,3	950	0,025	1,0	970

Стадія II для ВЗ титану з від'ємними значеннями $K_2 < 0$ і $n_2 < 0$ крім роботи [187] (дивись Табл. 4.1.) раніше спостерігалася також для Fe [184] і Zr [190] при аналізі кривих «напруження–деформація» з використанням методу Крусс-Жауля. У разі відпаленого ВЗ титану [187] стадія II відповідає рівню пластичної деформації на кривій зміцнення, коли при досягненні критичної щільності рухомих крайових дислокацій ($\Lambda \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$) відбувається процес їх самоорганізації, в результаті якого утворюються смугові елементи субструктури мезоскопічного масштабу – так звані дислокаційні смуги переорієнтації (СП). Ці структурні елементи спостерігалися і були вивчені в роботах [179,187]. В результаті швидкої перебудови дислокаційної структури наявні крайові дислокації «витрачаються» на створення стінок СП. Як наслідок, падає інтенсивність накопичення дислокацій і помітно зменшується їх щільність в просторі між стінками СП, тобто в тій хаотичній неупорядкованій субструктурі, яка перед цим визначала швидкість деформаційного зміцнення на попередній стадії. У Fe [184] і Zr [190] стадія II з від'ємними значеннями K_2 і n_2 пояснюється динамічним поверненням за рахунок поперечного ковзання при утворенні комірчастої мікроструктури. За своєю

природою цей процес формування дезорієнтованих дислокаційних структур можна вважати аналогічним утворенню СП у ВЗ титані.

Відсутність для зразків НК титану початкової стадії аналогічної стадії I, що спостерігається для ВЗ титану, може розглядатися як наслідок відсутності активності внутрішньозеренних дислокаційних процесів і можливості накопичення дислокацій в середині нанорозмірного зерна [103,104]. Тобто I стадія для НК зразків є по своїй природі аналогічною стадії II для ВЗ титану, коли падає інтенсивність накопичення дислокацій і помітно зменшується їх щільність в просторі між стінками СП. У НК титані зменшення щільності дислокацій усередині нанозерен є результатом зміни механізму пластичної деформації. Виниклі при активності ЗГ джерела дислокації перетинають зерно і поглинаються протилежною його границею без накопичення в зерні. Це і є причиною спостережуваного швидкого падіння швидкості деформаційного зміцнення, що проявляється як спостережувані негативні значення параметрів K_2 і n_2 .

Стадія III для ВЗ титану пов'язується з досягненням при кімнатній і підвищених температурах певної щільності дислокацій або СП, чи двійників при низьких температурах. Ця стадія, що відповідає лінійному зміцненню (як і стадія I) передбачається дислокаційними теоріями зміцнення полікристалів [191]. Згідно з ними довжина вільного пробігу дислокацій обмежена розмірами дислокаційних конфігурацій, які сформовані в процесі попередньої деформації: дислокаційних комірок, дезорієнтованих СП, двійникових ламелей та ін. Тобто на стадії лінійного зміцнення III пластична плинність визначається процесами, що розвиваються на внутрішніх поверхнях поділу (границях) цих структурних елементів.

У НК титані, який отримано методом КМФЗ, до основних структурних елементів слід віднести границі зерен (кристалітів), фрагменти нанодвійників та гвинтові дислокації. В цьому разі пластична деформація буде контролюватися механізмами, які тісно пов'язані з внутрішніми границями поділу. А саме: через нездатність зерен нанометрового діапазону до накопичення дислокацій процес на стадії лінійного зміцнення ($n_3 = 1$) відбуватиметься за рахунок поступового

включення ЗГ дислокаційних джерел і вичерпання дислокацій при їх поглинанні протилежними границями зерен (кристалітів).

4.2. Нестабільність (локалізація) пластичної деформації НК титану

Оптимізація процесів отримання і використання НС матеріалів вимагає поряд з досягненням високої міцності мати інформацію про контрольований вплив структурного стану і умов деформування на їх пластичність. Низька пластичність (зокрема, величини рівномірного подовження) НК титану при розтязі (див. Рис. 3.1.) може розглядатися як результат раннього прояву пластичної нестійкості. Така поведінка є характерною для наноструктурних матеріалів і пояснюється низьким значенням швидкості зміцнення θ і, як наслідок, проявом пластичної нестабільності відповідно до критерію Консіде

$$\theta = (\partial\sigma/\partial e)_e \leq \sigma. \quad (4.3)$$

У нашому випадку підтвердженням цьому є залежності $(\partial\sigma/\partial e)$ від e для титану в НК стані, наведені на Рис. 4.1. (криві 2 і 3).

Вивчаючи вплив наномасштабного розміру зерна на нестабільність (локалізацію пластичної плинності) вираз (4.3), записаний як $h = (1/\sigma) (\partial\sigma/\partial e)_e = 1$, де h - безрозмірний параметр зміцнення, може бути використано для визначення рівномірної деформації. На Рис. 4.3. 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.

Результати графічних оцінок наведені в Табл. 4.2. Найбільш різке зменшення параметра зміцнення h з деформацією спостерігається для зразків з моноmodalною НК структурою.

Введення в НК матрицю за допомогою відпалу деякої частки зерен субмікронних розмірів робить залежності $h(e)$ більш плавними, а знайдені значення рівномірної деформації e_u вищими. Такий позитивний вплив гетерогенного (біmodalного) характеру мікроструктури на пластичність при розтязі виявлено в кількох дослідженнях [13,16].

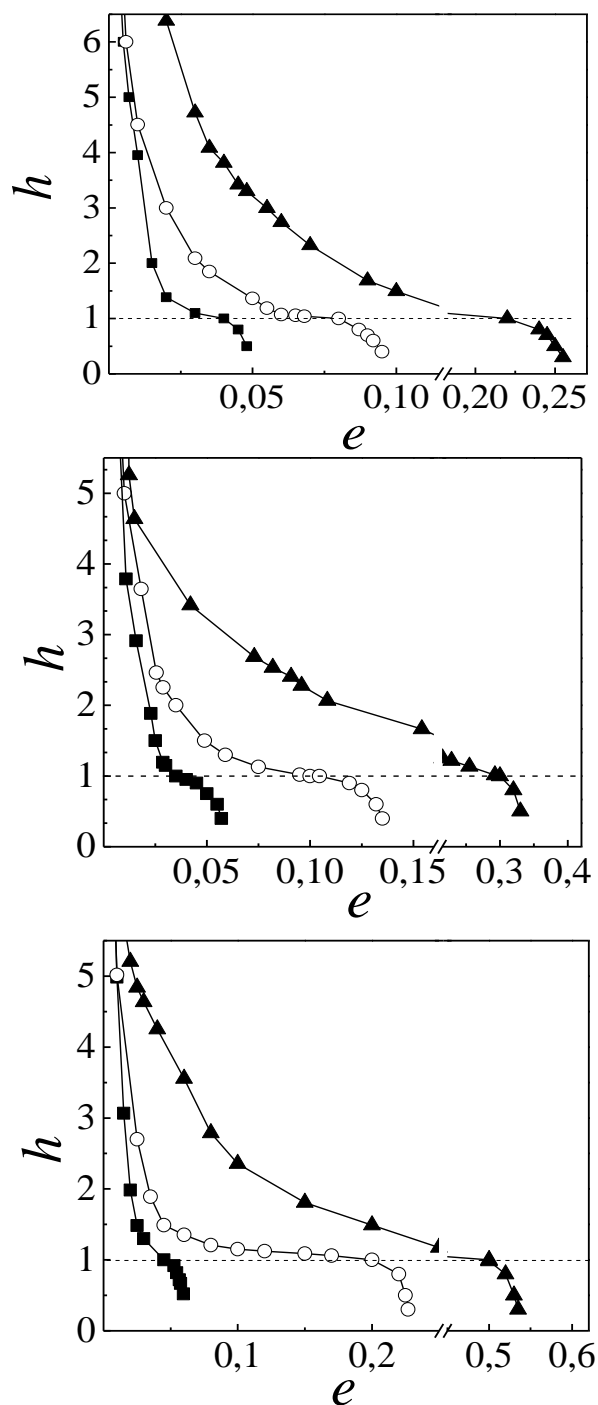


Рис. 4.3. Залежність параметра деформаційного зміцнення $h = (1/\sigma) (\partial\sigma/\partial\varepsilon)$ від ступеня деформації e для титану ВТ1-0 з різним розміром зерна d : 2 мкм (▲), 80 нм (○), 45 нм (■) при температурах 293 (а), 180 (б) і 77 К (в).

Спостережувані закономірності в залежності $h(e)$ можуть бути пояснені зміною деформаційних механізмів зі зменшенням розміру зерна [192]. Зокрема, при зменшенні d від мікронних/субмікронних до нанометрових значень механізми

деформації, які пов'язані з внутрішньозеренною мікроструктурою, змінюються на ЗГ прослизання або поворот зерен (див. Літературу до статті [192]).

Таблиця 4.2. Значення рівномірного подовження e_u та індексу швидкісної чутливості напруження плинності m для титану VT1-0 з різним розміром зерна $d = 2$ мкм, 80 нм, 45 нм при температурах 293 К, 180 К, 77 К.

T, K		Розмір зерна, мкм		
		2	0,080	0,045
293	e_u	0,22	0,08	0,04
	m	0,021	0,014	0,011
180	e_u	0,28	0,10	0,045
	m	0,012	0,0085	0,008
77	e_u	0,50	0,20	0,045
	m	0,006	0,005	0,004

Відзначимо, що критерій Консіде заснований виключно на співвідношенні між напруженням і деформацією і не включає в себе зміни структурного стану матеріалу (дислокації, інші структурні елементи), а деформація e не є зміною, яка їх відображає. Однак останні дослідження показали, що це співвідношення тісно пов'язане з еволюцією субструктури. Стадійний характер деформаційного зміцнення титану уздовж кривої напруження-деформація, обумовлений еволюцією мікроструктури і виявлений як для ВЗ, так і НС титану, є цьому підтвердження [187,193].

У той же час в рівнянні Консіде не враховується швидкісний фактор, пов'язаний зі збільшенням локальної швидкості деформації при утворенні шийки. Зумовлене залежністю від швидкості деформації підвищення напруження плинності може ефективно пригнічувати утворення шийки, розширюючи область пластичної стабільності. Врахування швидкісної чутливості напруження плинності $m = (\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon})$ було зроблено в критерії нестійкості Харта [96]:

$$\left(\frac{1}{\sigma}\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\epsilon}}\right)_{\dot{\epsilon}} - 1 + \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}\right) \leq 0. \quad (4.4)$$

Якщо виходити з безрозмірного параметра зміцнення $h = (1/\sigma)(\partial\sigma/\partial\varepsilon)_{\dot{\varepsilon}} = 1$ і параметра чутливості до швидкості деформації m , критерій Харта для нестійкої деформації може бути представлений як $h + m \leq 1$. Тобто, підвищення h і/або m призводить до затримки виконання даної нерівності. Зокрема, врахування швидкісної чутливості може бути важливим при аналізі пластичних властивостей НК матеріалів, в яких спостерігається суттєва зміна величини m при зменшенні розміру зерна [108].

З наведених у Табл. 4.2 даних випливає, що при зміні середнього розміру зерна від 2 мкм до 45 нм швидкісна чутливість титану при кімнатній температурі падає в два рази (m зменшується від 0,022 до 0,011). При низьких температурах m для НК стану мало відрізняється від спостережуваного для ВЗ титану (див. Табл. 4.2). Відзначимо, що зменшення швидкісної чутливості m при подрібненні зерна властиве також НК і УДЗ ОЦК металам [96]. На противагу цьому для НК ГЦК металів параметр m в області кімнатних температур помітно збільшується в порівнянні з ВЗ аналогом [96]. Найбільш імовірно, що зазначені відмінності в залежності швидкісної чутливості напруження плинності від величини зерна пов'язані з конкретними дислокаційними механізмами, які контролюють пластичну деформацію цих металів.

У ВЗ титані технічної чистоти контролюючим механізмом є термічно активоване подолання дислокаціями локальних бар'єрів [188], що створюються домішковими атомами проникнення. При цьому термічна складова деформуючого напруження практично не залежить від величини зерна і пластичної деформації [187]. Було встановлено, що швидкісна чутливість m , яка є відгуком термічної складової напруги течії на зміну швидкості деформації, для НК титану, як і для ВЗ, не залежить від ступеня пластичної деформації і не змінюється уздовж кривої зміцнення. Це може бути опосередкованим свідченням збереження контролюючої ролі домішкового механізму в титані, принаймні, при зменшенні розміру зерна до ~ 100 нм. Можна вважати, що спостережуване зміцнення в процесі розтягу є зумовленим зростанням атермічної складової напруження плинності, яка визначається деформаційною мікроструктурою. У ВЗ титані при низьких

температурах вона складається з хаотично розподілених гвинтових дислокацій високої щільності і двійників [187]. Субструктурний стан нанорозмірного зерна є іншим, в зв'язку з чим інтенсивність деформаційного зміцнення НК титану різко падає. З іншого боку, з виразів (4.3) і (4.4) випливає, що при властивих НК титану високих значеннях σ збереження достатнього рівня рівномірної деформації можливо лише при високій швидкості деформаційного зміцнення і/або швидкісній чутливості. Однак, рівень наведених на Рис. 4.3. і в Табл. 4.2. значень h і m вказує на відсутність можливості підвищення стійкості пластичної плинності НК титану за рахунок збільшення швидкісної чутливості m . В даному випадку вирішальним стає геометричне знеміцнювання, яке призводить до розвитку локалізації з утворенням на ранньому етапі деформації макроскопічної смуги зсуву («шийки») і, як наслідок цього, – сильного падіння величини рівномірної деформації (Табл. 4.2.).

На деформованих розтягом плоских зразках, як правило, під кутом $\sim 55^\circ$ утворюється локалізована зона пластичної деформації (Рис. 4.4).

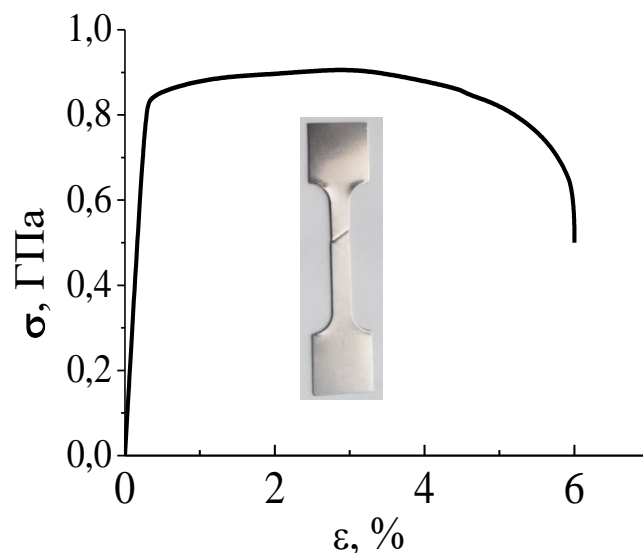


Рис. 4.4. Інженерна крива розтягу при 293 К і зразок з зоною локалізованої деформації НК титану VT1-0.

Знайдено, що при низькому загальному значенні відносного подовження до руйнування $\delta_f \approx 6\%$ відносна деформація в зоні шийки досягає $\sim 100\%$. В той же час, згідно даних з вимірювання мікротвердості H_V [194] значення H_V в області шийки лише на 10% перевищує величину мікротвердості в області прилеглий до

шийки. Цей результат є опосередкованим підтвердженням тези про низьке значення швидкості деформаційного зміцнення характерне для НК матеріалів, яке зумовлене неможливістю накопичення в нанорозмірному зерні відповідної щільності дислокацій.

4.3. Вплив наномасштабного розміру зерна на резерв пластичності

Із наведених вище даних випливає, що зменшення розміру зерна до наномасштабних значень спричиняє трикратне підвищення міцності титану технічної чистоти VT1-0 і супроводжується різким падінням відносного подовження до руйнування δ_f , тобто резерву пластичності (Рис. 3.1.). Знайдені значення δ_f для зразків з середнім розміром нанозерен 45 і 80 нм показані на Рис. 4.5. (криві 3 і 4) у вигляді температурних залежностей $\delta_f(T)$ для інтервалу $4,2 < T < 395$ К. Для порівняння наведені також залежності $\delta_f(T)$ для ВЗ титану VT1-0 з розміром зерен 2 мкм (дана робота) і 20 мкм ([159,170]).

Аналіз експериментальних результатів відносно застосовності критеріїв Консіде і Харта з метою пояснення і прогнозування рівномірного подовження [130,187] при вирішенні проблеми низької пластичності НК титану вказує на першочергову необхідність розгляду взаємозв'язку між структурним станом і характеристиками міцності і пластичності. Наведені на Рис. 4.5. дані та існуючі в літературі результати з дослідження деформаційної мікроструктури дають можливість обґрунтувати спостережувані закономірності у їх зміні в залежності від розміру зерна і визначити основи низькотемпературного резерву пластичності НК титану.

Пластична деформація полікристалічного ВЗ титану технічної чистоти окіл кімнатної температури здійснюється головним чином призматичним ковзанням $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ з підключенням інших деформаційних мод, таких як базисне $(0001)\langle 11\bar{2}0\rangle$ і пірамідальне $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ ковзання та механічне двійникування. При температурах нижче ~ 200 К залишається лише ковзання в площині призми та більш активним стає двійникування. Таке поєднання цих двох деформаційних мод

обумовлює суттєве підвищення низькотемпературного резерву пластичності ВЗ титану (Рис. 4.5., крива 1) [159,170].

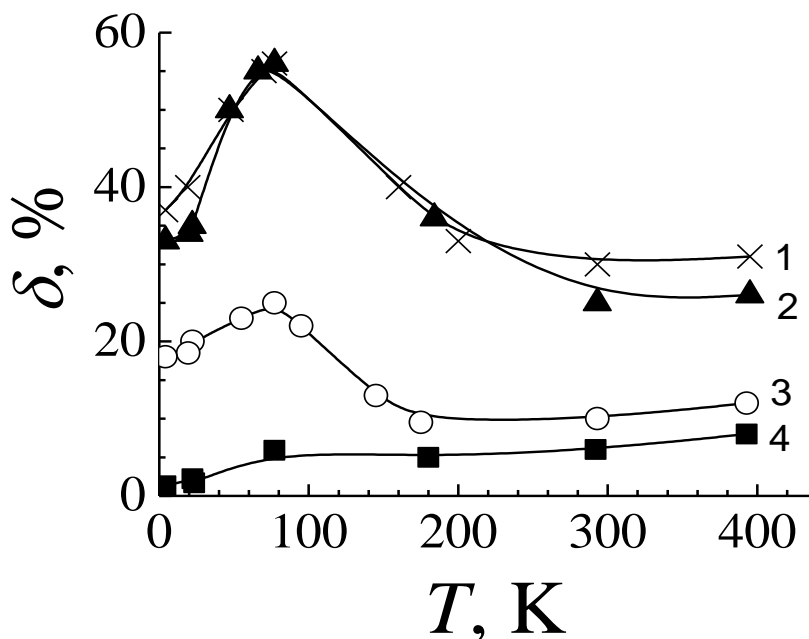


Рис. 4.5. Температурна залежність відносного подовження до руйнування δ_f титану ВТ1-0 з середнім розміром зерен d : 20 мкм (1), 2 мкм (2), 80 нм (3), 45 нм (4).

Для мономодального НК титану ($d = 45$ нм) значення δ_f в порівнянні з ВЗ титаном при кімнатній і підвищених температурах зменшується приблизно в чотири рази (порівняймо криві 1, 2 з кривою 4 на Рис. 4.5.). Змінюється також і характер залежності $\delta_f(T)$ властивий ВЗ титану (Рис. 4.5.). Значення δ_f для НК титану суттєво падає зі зниженням температури подібно малопластичним, проте, не крихким матеріалам і при воднево-гелієвих температурах складає лише 1,5%.

Спостережному факту є два переконливих пояснення. Перше пов'язане з відсутністю можливості накопичення в нанорозмірному зерні необхідної щільності дислокацій, яка зумовила б відповідне деформаційне зміцнення. Цей факт підтверджено в роботі [103,104] спільними електронно-мікроскопічними і рентгенодифракційними дослідженнями, де встановлено збіг розмірів зерен і областей когерентного розсіювання, що свідчить про достатньо досконалу внутрішню структуру нанозерен та відсутність в них дислокацій, які є джерелом ґраткових спотворень.

По-друге, як відмічалось вище, важливою деформаційною модою пластичної деформації титану є механічне двійникування; особливо це стосується низьких температур. Проте, в експериментах з динамічної деформації титану при кімнатній температурі в роботі [195] виявлене монотонне зменшення схильності до двійникування зерен в діапазоні розмірів від декількох мікрометрів до ~ 50 нм. Таким чином, можна припустити, що причиною низької пластичності моноmodalного за розподілом зерен за розміром НК титану з $d = 35$ і 45 нм (дивись Рис. 3.1. і Рис. 4.5., крива 4) є також відсутність можливості двійникування.

В той же час більш високі значення відносного подовження до руйнування δ_f і суттєво інший характер температурних залежностей $\delta_f(T)$ спостерігається для зразків НК титану з гетерогенним (біmodalним) розподілом зерен. В цьому структурному стані при середньому розмірі зерен 80 нм НК матриця містить біля 15% зерен субмікронного розміру ($d = 100 - 400$ нм) (Рис. 2.3. (б)) з розділу 2). Така зміна розподілу зерен за розмірами спричиняє ріст значення δ_f при $T = 293$ К практично в два рази (до 11%), а при 77 К δ_f збільшується до 25% і залишається достатньо високим в області воднево-гелієвих температур – 15% (для моноmodalного $\delta_f = 1,5\%$). Таким чином, наявність ультра дрібнозернистої фракції спричиняє не тільки ріст значення δ_f (до 10 разів при низьких температурах), але й змінює характер залежності $\delta_f(T)$. Він стає подібним до спостережуваного для ВЗ матеріалу. Тобто, є достатні підстави вважати, що в зернах субмікронного розміру двійникування є активним процесом, який в поєднанні з єдиною при низьких температурах призматичною системою ковзанням забезпечують підвищення пластичності в НК титані з біmodalним характером розподілу зерен.

Переконливим підтвердженням цьому є результати ПЕМ досліджень деформаційної мікроструктури зразків з біmodalного НК титану після розтягу при температурах 4,2 – 77 К. На Рис. 4.6. (б) спостерігається велика кількість нанодвійників шириною 40 - 80 нм, що виникли в робочій частині зразку, деформованого при 77 К. Звісно, що активність двійникування стає причиною збільшення швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial e)_e$ (Рис. 4.1., криві 2)

і, затримуючи виконання критерію Консіде (4.3) до більш високих значень деформації, буде сприяти збільшенню рівномірного подовження до руйнування δ .

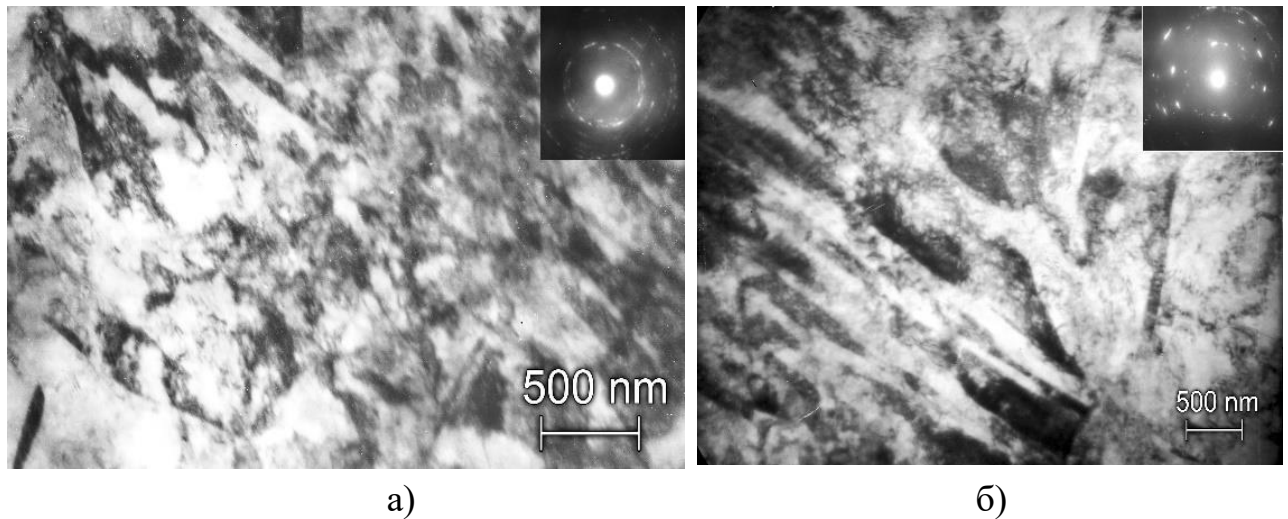


Рис. 4.6. Світлопільні ПЕМ зображення з мікроелектронограмами бімодального НК титану ($d = 80$ нм) після розтягу: а) – 293 К, $\varepsilon \approx 5\%$ і б) – 77 К, $\varepsilon \approx 10\%$. Область рівномірної деформації.

Спостережувану активізацію двійникування можна пов'язати з виявленим в роботі екстраординарним зростанням розміру зерен, яке було виявлено при квазістатичному розтязі і є особливо вражаючим в результаті криодеформації при T нижче ~ 140 К. Крім прямих вимірювань опосередкованим підтвердженням такого надзвичайного явища є розмір спостережуваних двійників, що досягає більше п'яти мікрометрів в довжину та 40 – 80 нм шириною, а також характер кілець і рефлексів на мікроелектронограмах в зразках деформованих при 77 К (Рис. 4.6. (б)). Теж значним, але суттєво меншим, це явище спостерігається при кімнатній і підвищених температурах, коли середній розмір зерна збільшується від 70 нм до ~ 280 нм (Рис. 4.6. (а)). Можливість двійникування в зернах таких розмірів є дуже низькою, що й відбивається на низькій величині подовження до руйнування δ_f при температурах вище ~ 140 К (Рис. 4.5., крива 3). Необхідно зазначити, що в УДЗ титані окремі нанодвійники при кімнатній температурі спостерігались у витягнутому зерні шириною лише більшою ~ 390 нм і в умовах динамічного деформування [195,196].

Серед механізмів зростання зерен під дією зовнішнього прикладеного напруження розглядаються: міграція границь зерен, зернограничне проковзування,

обертання зерен і їх коалесценція. Зареєстроване в даній роботі збільшення розмірів зерен в середньому від $\sim 150 - 400$ нм до більш ніж п'яти мікронів при низьких температурах ($T = 77$ К) протягом 2-3 хвилин деформування може свідчити про атермічну (зсувну) природу процесу. Раніше зростання зерен при деформації розтягом (хоча і не настільки сильне), а також при вимірюванні мікротвердості при кімнатних і низьких температурах спостерігали в НК і УДЗ Cu [197], Ni і сплавах (Ni-Fe, Co-P), отриманих електроосадженням [38,198]. Інтенсивне зростання зерен відбувається в тих областях зразка, де досягаються найбільші значення пружних напружень та їх градієнтів. Таким чином, значне збільшення пластичності НК титану з бімодальним розподілом зерен при низьких температурах ($T \lesssim 140$ К) може бути пояснено поєднанням двох процесів: динамічним зростанням зерен під дією розтягувального напруження і активізованого нанодвійникування в зернах мікрометрового/субмікронного розміру, що виникли під час деформації. Нанодвійникуванню сприяє аномальний ріст зерен, індукований деформацією при криогенних температурах. В той же час як прямі, так і опосередковані експериментальні дані вказують на відсутність двійникування в зернах нанометрового розміру ($d \lesssim 50$ нм). Отримані в роботі результати поглиблюють уявлення про роль двійникування в пластичній деформації як НС титану, так і ГЦУ металів, зокрема.

Важливим спостереженням є також той факт, що на відміну від ВЗ матриці, нанорозмірні двійникові прошарки практично чисті від дислокацій. Цей результат є опосередкованим підтвердженням уяви про неможливість накопичення дислокацій в нанорозмірних зернах/нанокристалітах внаслідок сил зображення і взаємодії з межами зерен. Як результат, спостерігається відсутність підтримки достатнього рівня швидкості деформаційного зміцнення θ наноструктурного матеріалу і прояв нестабільності плинності на ранній стадії деформації. Таким чином, проблема низького резерву пластичності НК або субмікрокристалічних матеріалів полягає не в крихкості, а в недостатньому рівні деформаційного зміцнення.

Висновки до розділу 4

Вивчено вплив зміни розміру зерен від мікрометрових до нанометрових значень та їх розподілу за розміром на коефіцієнт деформаційного зміцнення і пластичність титану при квазістатичному одновісному розтязі, що дозволило зробити наступні висновки.

1. Встановлено, що зареєстроване суттєве падіння швидкості (коефіцієнту) деформаційного зміцнення i , як наслідок, резерву пластичності, є невід'ємною властивістю мономодального НК стану та пов'язано з відсутністю можливості накопичення в нанорозмірному зерні/кристаліті дислокацій і деформаційних двійників.

2. За результатами вивчення впливу швидкості (коефіцієнту) деформаційного зміцнення і швидкісної чутливості напруження плинності на нестабільність (локалізацію) пластичної деформації титану з наномасштабним розміром зерна показано, що вирішальним в її прояві є геометричне знеміцнювання.

3. Вперше виявлено екстраординарне зростання зерен від субмікронних до мікрометрових значень в об'ємному бімодальному НК титані при квазістатичному розтязі в інтервалі температур 4,2 – 140 К, процес якого має атермічну (зсувну) природу.

4. Формування в НК титані гетерогенного (бімодального) структурного стану за рахунок введення в НК матрицю частки субмікронних зерен суттєво підвищує рівень пластичності НК титану та дозволяє оптимізувати важливе з прикладного боку співвідношення «міцність-пластичність».

5. На прикладі титану встановлена важлива роль двійникування (як додаткової деформаційної моди до призматичного ковзання) у процесі пластичної деформації наноструктурних ГЦУ металів з субмікронним розміром зерен, що не спостерігається у випадку НК стану (зерно менше ~ 100 нм).

РОЗДІЛ 5

КІНЕТИКА ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ

Зменшення розміру зерна полікристалів до наномасштабних значень зумовлює значну зміну фізико-механічних характеристик: багаторазове підвищення міцності разом з істотним зменшенням швидкості деформаційного зміцнення і резерву пластичності, помітну зміну швидкісної чутливості деформуючого напруження, та інше [33,199]. Ідентифікація фізичних механізмів пластичної деформації наноструктурних металів, які пов'язані з цими змінами, є важливою і на даний час дискусійною проблемою, що вимагає більш глибокого вивчення. Дослідження в даному напрямку представляють не тільки фундаментальний науковий інтерес, вони важливі як для оптимізації існуючих, так і розробки нових технологій отримання УДЗ і НК матеріалів із заданими властивостями.

Пластична деформація металічних матеріалів при помірних та низьких температурах, звичайно, є термічно активованим процесом [188,200,201]. Співвідношення між швидкістю пластичної течії $\dot{\gamma}$, ефективним напруженням τ^* і температурою T прийнято описувати відомим рівнянням Арреніуса

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp \left[-\frac{H(\tau^*)}{kT} \right], \quad \tau^* = \tau - \tau_i. \quad (5.1)$$

Тут $H(\tau^*)$ – ефективна енергія (ентальпія) активації; τ^* – ефективне напруження зсуву, що дорівнює різниці між деформуючим напруженням τ і внутрішнім напруженням τ_i , обумовленим далекодіючими перешкодами; k – константа Больцмана; передекспоненціальний фактор $\dot{\gamma}_0$ – включає щільність рухливих дислокацій та частоту подолання бар'єру, він слабо залежить від ефективного напруження і температури. Основні особливості пластичної деформації пов'язані з конкретним видом залежності енергії (ентальпії) активації $H(\tau^*)$ від ефективного напруження τ^* . Якщо температура експерименту змінюється в дуже широких межах, то інтерпретація його результатів вимагає також обліку

температурної залежності внутрішніх напружень $\tau_i(T)$, які зумовлені впливом температури на величину адіабатичних модулів пружності металу [188].

У зазначених дослідженнях особлива увага приділяється вимірюванням і аналізу температурної залежності межі плинності і швидкісної чутливості деформуючого напруження, а також величини активаційного об'єму процесу пластичної деформації. Справжній активаційний об'єм V^* є похідною енергії (ентальпії) активації $H(\tau^*)$ в рівнянні (5.1) по ефективному напруженню τ^* , тобто:

$$V = -\frac{H(\tau^*)}{kT} = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau^*} \right)_T \quad (5.2)$$

Експериментально значення V^* визначається однією з основних диференціальних характеристик пластичності, так званої, фізично обґрунтованою швидкісною чутливістю деформуючого напруження $S = (\Delta \tau^* / \Delta \ln \dot{\gamma})_T$. Характерні значення активаційного об'єму V^* і залежності V^* від температури, ефективного напруження, величини деформації є вельми інформативними для визначення дійсних деформаційних механізмів [202]. Відзначимо, що умовою справедливості виразу (5.2) є припущення про сталість далекодіючого атермічного напруження τ_i .

У даному розділі здійснено системне порівняльне вивчення впливу мікронного і наномасштабного розміру зерна на температурну і швидкісну чутливість межі плинності титану технічної чистоти VT1-0 в широкому інтервалі температур (4,2 – 395 К). На основі теорії термічно активованого подолання дислокаціями локальних бар'єрів виконано термоактиваційний аналіз експериментальних значень і закономірностей зміни зазначених кінетичних параметрів, знайдені емпіричні параметри теорії і визначено фізичний механізм низькотемпературної пластичності НК титану.

5.1. Термічноактивовані параметри пластичності

5.1.1. Температурна залежність межі плинності

Передбачається, що при низьких температурах дислокаційна пластичність титану здійснюється рухом дислокацій в призматичній системі ковзання $\{10\bar{1}0\}\{11\bar{2}0\}$. На Рис. 5.1. наведені температурні залежності умовної межі

плинності $\tau_0(T) = 0,5 \sigma_{0,2}$ дослідженого титану VT1-0 в інтервалі 4,2 – 395 К для зразків з різним розміром зерна. Вище $T \sim 30$ К величина τ_0 з підвищенням температури монотонно зменшується, що вказує на термічноактивовану природу пластичної деформації як ВЗ, так і НК титану в даній області температур.

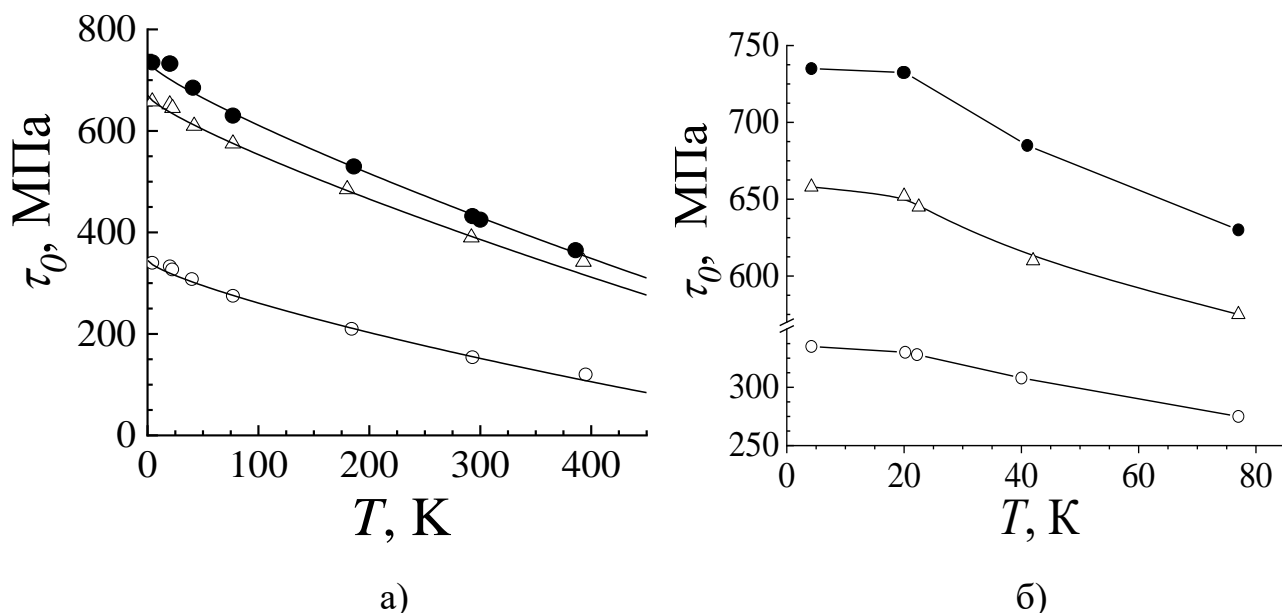


Рисунок 5.1. Температурні залежності межі плинності $\tau_0 = 0,5 \sigma_{0,2}$ полікристалічного титану VT1-0 для зразків з різним розміром зерна d : (○) – 2 мкм, (Δ) – 45 нм, (●) – 35 нм. а) – суцільні лінії – теоретичні залежності, отримані за допомогою формули (5.9), б) – характер залежності $\tau_0(T)$ при більш низьких температурах.

З іншого боку, з такими уявленнями не узгоджується атермічний характер залежності $\tau_0(T)$ при більш низьких температурах. Видно, що порогова температура T_a спостереженої особливості слабо залежить від розміру зерна і лише трохи підвищується для НК титану. Наявність атермічності на залежності $\tau_0(T)$ може бути пояснена переходом до квазідинамічного режиму пластичної деформації. Фізична природа даної аномалії обумовлена впливом інерційних властивостей дислокацій на процес їх руху через локальні бар'єри [168,169].

Зі зменшенням розміру зерна від мікрометрових до наномасштабних значень для НК титану при температурах вище 77 К відбувається якісна зміна чутливості межі плинності τ_0 до зміни температури $(\Delta \tau_0 / \Delta T)_{\dot{\epsilon}}$, тобто, спостерігається випрямлення залежності $\tau_0(T)$. Спостережуваний ефект може бути результатом збільшення відносної частки атермічної складової внутрішнього напруження τ_i

(зернограничного зміцнення згідно співвідношення Холла-Петч) в загальній величині деформуючого напруження $\tau_0 = \tau_i + \tau^*$, що зменшує вплив ефективного напруження τ^* (графічне) на характер залежності $\tau_0(T)$.

5.1.2. Швидкісна чутливість межі плинності

Температурні залежності швидкісної чутливості $S = (\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T$ титану з розміром зерна, що відповідає двом структурним станам: ВЗ ($d = 2$ мкм) і НК ($d = 45$ і 35 нм) показані на Рис. 5.2. Їх значення були знайдені близько межі плинності в експериментах зі зміною швидкості деформації в п'ять разів відносно базової при фіксованій температурі. Спостережувані залежності $S(T)$ є характерними для термічно активованої пластичної деформації більшості металів. Зокрема, для ВЗ титану ($d \approx 20$ мкм) вони були детально проаналізовані раніше

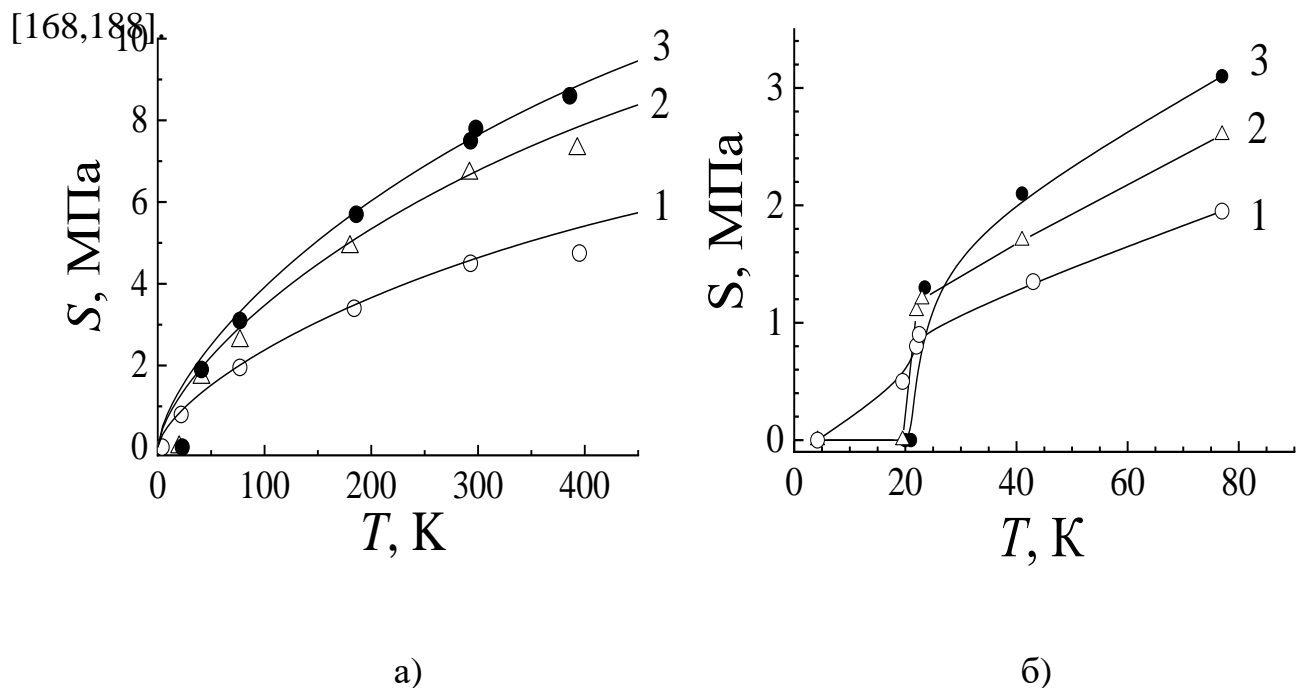


Рис. 5.2. Температурні залежності швидкісної чутливості $S = (\Delta\tau^*/\Delta\ln\dot{\gamma})_T$ титану з різним розміром зерна d : 2 мкм (1), 45 нм (2), 35 нм (3). Суцільні лінії (а) – теоретичні залежності, отримані за допомогою формули (5.10). б) – характер залежності при більш низьких температурах.

В області температур $T \lesssim 25$ К швидкісна чутливість S різко зменшується і досягає практично нульового значення при температурі T_a , яка відповідає появі атермічності межі плинності (Рис. 5.1.). При цьому зі зменшенням розміру зерна

область атермічності трохи розширюється. Видно, що абсолютні значення S залежать від розміру зерна і помітно збільшуються при його зменшенні до наномасштабних значень.

5.1.3. Активаційний об'єм

Використовуючи експериментальні дані зі швидкісної чутливості S (Рис. 5.2.), за формулою (5.2) був обчислений справжній активаційний об'єм процесу пластичної деформації V^* для ВЗ і НК зразків титану VT1-0. Знайдені значення V^* – важливого параметра при ідентифікації фізичних механізмів пластичності – для декількох температур наведені в Табл. 5.1. Видно, що зменшення розміру зерна від 2 мкм до 35 нм викликає зменшення величини активаційного об'єму V^* в $\sim 1,7$ рази в вивченій області термічно активованої пластичної деформації ($\sim 20 - 395$ K).

Таблиця 5.1. Активаційний обсяг 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 \pm	24	21	14

В титані технічної чистоти швидкість пластичної деформації контролюється термічно активованим подоланням дислокаціями локальних бар'єрів, створюваних домішковими атомами проникнення (кисень, азот) [169,188]. В цьому випадку, будучи функцією ефективних напружень $\tau^*(C)$ при постійній температурі T (формула 5.2), активаційний об'єм V^* для титану з мікрометровим розміром зерна залежить від концентрації домішки C і не залежить від ступеня пластичної деформації і величини зерна d [203]. З іншого боку, використання методу криомеханічної фрагментації зерна для отримання НК титану не призводить до зміни концентрації зазначених домішок в матеріалі. Таким чином, ефект

зменшення величини активаційного об'єму V^* при наномасштабних розмірах зерна вимагає пояснення і буде обговорюватися нижче.

З огляду на інформативну важливість при ідентифікації контролюючих механізмів пластичної деформації, як величини активаційного об'єму, так і його залежності від температури, на Рис. 5.3. залежності $V^*(T)$ для зразків з різним розміром зерна наведені в графічному виді.

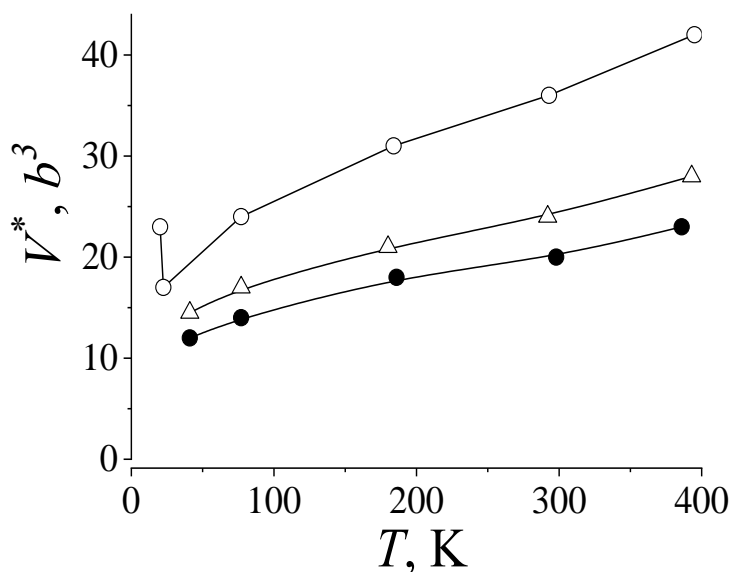


Рис. 5.3. Температурні залежності активаційного об'єму V^* титану з різним розміром зерна d : 2 мкм (\circ), 45 нм (Δ) і 35 нм (\bullet).

Спостережуване зменшення величини активаційного об'єму V^* при зниженні температури як для ВЗ, так і НК титану свідчить про термічно активований характер процесу пластичної деформації для зразків з обома структурними станами. В області температур 395 К – 40 К величина V^* НК титану монотонно зменшується від $24 b^3$ до $12 b^3$ і від $28 b^3$ до $13 b^3$ для зразків із середнім розміром зерна 35 нм і 45 нм відповідно. Спостережуване збільшення V^* при $T \approx 20$ К для ВЗ титану (Рис. 5.3.) відповідає області переходу до атермічності межі плинності (Рис. 5.1.) і не узгоджується з уявленнями про термічно активований характер пластичності, а пов'язано з проявом специфічних (інерційних) властивостей в динаміці дислокацій [168]. Подібний характер температурних залежностей $\tau_0(T)$ для НК і ВЗ титану (Рис. 5.1.) дозволяє припустити, що дана низькотемпературна особливість в поведінці дислокацій властива і НК стану.

5.2. Термоактиваційний аналіз

Досить хорошою аналітичною апроксимацією функції енергії (ентальпії) активації $H(\tau^*)$ в рівнянні (5.1), конкретний вид якої залежить від параметрів бар'єрів і статистики розподілу цих бар'єрів уздовж дислокації, є вираз [201]

$$H(\tau^*) = H_0 \left[1 - \left(\frac{\tau^*}{\tau_c} \right)^p \right]^q \quad (5.3)$$

Тут H_0 - енергетичний параметр, що характеризує взаємодію дислокації з локальним бар'єром; τ_c – критичне напруження безактиваційного подолання локального бар'єру; p і q – феноменологічні параметри, значення яких змінюється в межах $0 \leq p \leq 1$, і $1 \leq q \leq 2$. Значення критичного напруження τ_c і параметра p визначаються як властивостями бар'єру, так і статистикою розподілу дислокацій уздовж лінії дислокації. Точне значення параметра q залежить від форми бар'єра.

Відповідність експериментальних результатів термофлуктуаційному характеру пластичної деформації встановлюється шляхом порівняння їх температурних залежностей з наступними виразами, що впливають із співвідношень (5.1) і (5.3):

$$\tau_0 = \tau_{i0} + \tau_c \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{q}} \right]^{\frac{1}{p}} \quad (5.4)$$

$$\left(\frac{\Delta \tau^*}{\Delta \ln \dot{\gamma}} \right)_T = \left[\frac{\tau_c}{pqA} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{q}} \right] \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{q}} \right]^{\frac{1}{p-1}} \quad (5.5)$$

де

$$A = \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}} \right), T_0 = \frac{H_0}{kA} \quad (5.6)$$

Згідно дислокаційної теорії пластичності [166] параметри τ_c , τ_i , і H_0 , що характеризують взаємодію дислокацій з домішками і внутрішнім напруженням, пропорційні модулю зсуву G і повинні залежати від температури в міру залежності $G(T)$. У разі широкого інтервалу температур, як показано в роботі [188], нехтування залежністю $G(T)$ буде приводити до значних помилок при обчисленні зазначених

вище теоретичних параметрів. У нашому випадку аналіз експериментальних результатів проводиться в досить широкому інтервалі температур $20 \text{ K} \lesssim T \lesssim 395 \text{ K}$, що вимагає врахування поправок пов'язаних з температурною залежністю пружних постійних. Крім коректності аналізу в даній роботі врахування залежності $G(T)$ диктується також необхідністю зіставлення реальних результатів для НК титану з результатами, отриманими раніше [188,203] для ВЗ титану при єдиному підході до їх обговорення.

Записавши зміну пружного модуля з температурою у вигляді безрозмірною 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:

$$\tau_i(T) = \tau_{i0} g(T), \quad H_0 = H_{00} g(T), \quad \tau_c(T) = \tau_{c0} g(T) \quad (5.7)$$

G_0 , H_{00} і τ_{c0} є параметрами при абсолютному нулі. Залежність $g(T)$ для альфа-титану приведена в роботі [204] і може бути апроксимована лінійною функцією

$$g(T) = (1 - \lambda T). \quad (5.8)$$

Таким чином, більш строга процедура термоактиваційного аналізу [188], з огляду на співвідношення (5.7), дозволяє представити формули (5.4), (5.5) і (5.6) в наступному вигляді:

$$\tilde{\tau}_0(T) = \tilde{\tau}_{i0}(T) + \tilde{\tau}_{c0} \left[1 - \left(\frac{\tilde{T}}{T_{00}} \right)^{\frac{1}{q}} \right]^{\frac{1}{p}} \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{\Delta \tilde{\tau}}{\Delta \ln \dot{\gamma}} \right)_T = \left(\frac{\tau_{c0}}{pqA} \right) \left(\frac{\tilde{T}}{T_{00}} \right)^{\frac{1}{q}} \left[1 - \left(\frac{\tilde{T}}{T_{00}} \right)^{\frac{1}{q}} \right]^{\frac{1}{p-1}} \quad (5.10)$$

Тут введено такі позначення

$$\tilde{\tau}_0(T) = g^{-1}(T) \tau_0(T), \quad \left(\frac{\Delta \tilde{\tau}}{\Delta \ln \dot{\gamma}} \right)_T = g^{-1}(T) \left(\frac{\Delta \tau^*}{\Delta \ln \dot{\gamma}} \right)_T \quad (5.11)$$

$$\tilde{T} = g^{-1}(T) T, \quad T_{00} = \frac{H_{00}}{kA}$$

Процедура визначення емпіричних значень параметра A проводиться теж з врахуванням температурної залежності модуля зсуву. Диференціюванням рівняння (5.4) по температурі з використанням рівнянь (5.5), (5.7) і (5.8) отримуємо

$$A = -T \left(\frac{\Delta \tau^*}{\Delta \ln \dot{\gamma}} \right)_T^{-1} \left((1 - \lambda T) \frac{\partial \tau_0}{\partial T} + \lambda \tau_0(T) - (1 - \lambda T)^2 \frac{\partial \tau_{i0}}{\partial T} \right) \quad (5.12)$$

Якщо знайдені таким чином значення A виявляться постійними в досить широкому інтервалі температур, це буде свідченням справедливості застосування рівняння (5.1), в якому $\dot{\gamma}_0 = \text{const}$. При наявності залежності $A(T)$ можна говорити або про зміну контролюючого дислокаційного механізму, або про незастосування рівняння Арреніуса (5.1) [188].

Труднощі під час обговорення експериментальних даних можуть виникнути в зв'язку з необхідністю коректного обліку температурної залежності внутрішньої напруги $\tau_i(T)$, не пов'язаної з залежністю $G(T)$. У зв'язку з цим термоактиваційного аналіз отриманих результатів доцільно починати з аналізу температурної залежності швидкісний чутливості (5.10), яка не має параметру τ_{i0} . Однак ця залежність може дати лише емпіричні значення p , q , T та відношення T_{c0}/A . Для того, щоб визначити критичне напруження τ_{c0} , необхідно самостійно знайти параметр A (формула (5.12)), а вона явно містить похідну $d\tau_{i0}/dT$.

Цю проблему можна вирішити, якщо існує досить широкий діапазон температур, в якому внутрішнє напруження τ_{i0} взагалі не залежать від температури або похідна $d\tau_{i0}/dT$ невелика порівняно з $d\tau_0/dT$. У цьому випадку A можна оцінити до першого наближення за формулою

$$A = -T \left(\frac{\Delta\tau^*}{\Delta \ln \dot{\gamma}} \right)_T^{-1} \left((1 - \lambda T) \frac{\partial \tau_0}{\partial T} + \lambda \tau_0(T) \right) \quad (5.13)$$

Раніше [168,188] значення параметра A , використовуючи формулу (5.13), були визначені для полікристалічного титану з мікрометровим розміром зерна і різною концентрацією кисню. Була встановлена його атермічність і, відповідно, можливість вважати залежність внутрішнього напруження $\tau_{i0}(T)$ досить слабкою, що вказувало на можливість застосування рівняння Арреніуса для опису процесу пластичної деформації ВЗ титану.

Дані про температурну залежність модуля зсуву титану для активної при низьких температурах призматичної $\{10\bar{1}0\}\{11\bar{2}0\}$ системи ковзання $G = C_{66}$ наведені в роботі [204]. У широкій області температур залежність $G(T)$ може бути апроксимована аналітичним виразом

$$G(T) = G(0)(1 - \lambda T), \quad G(0) = 44,6 \text{ ГПа}, \quad \lambda = 8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1} \quad (5.14)$$

На Рис. 5.4. наведені результати обчислення параметра A з використанням формул (5.13) і (5.14), а також значень $S = \left(\frac{\Delta\tau^*}{\Delta\ln\dot{\gamma}} \right)_T$ (Рис. 5.2.) та похідних $d\tau_0/dT$, отриманих чисельним диференціюванням згладжених залежностей $\tau_0(T)$ в даній роботі (Рис. 5.1.).

В інтервалі досліджених температур отримані значення A добре узгоджуються з результатами попередніх досліджень для ВЗ титану [168,188]. Для всіх розмірів зерен спостерігається неістотна залежність значення A від температури в досить широкому інтервалі вище деякої граничної. Це дає підставу вважати можливу залежність внутрішньої напруги $\tau_i(T)$ в даному температурному інтервалі досить слабкою. Таким чином, емпірична оцінка величини параметра A з використанням отриманих експериментальних даних і аналіз його температурної залежності підтверджують застосовність співвідношень (5.1) і (5.3) для опису процесу термічно активованої пластичної деформації НК титану.

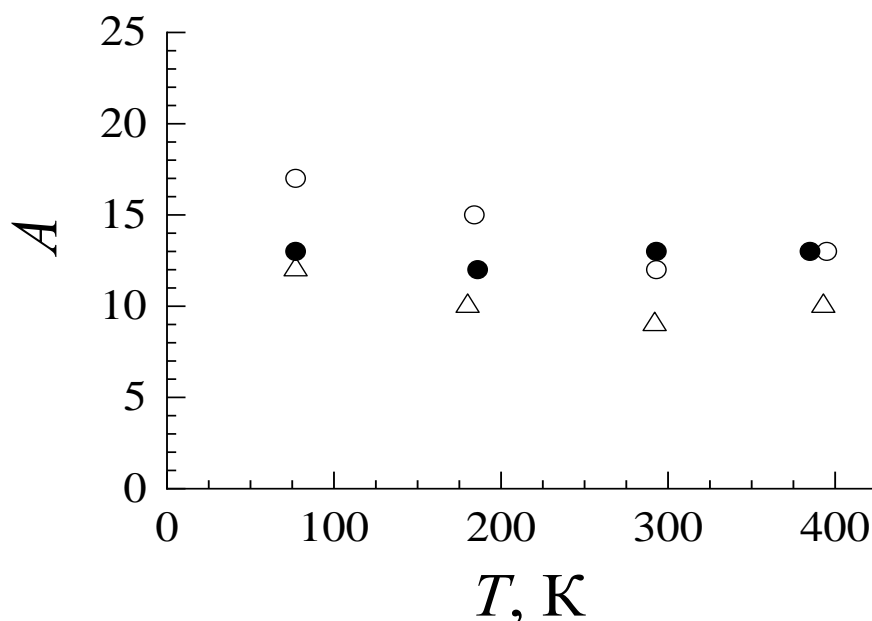


Рис. 5.4. Температурні залежності параметра $A = \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}} \right)$, для титану з розміром зерна d : 2 мкм (\circ), 45 нм (Δ) і 35 нм (\blacksquare), розрахованого згідно з рівнянням (5.13).

Зіставлення експериментальних температурних залежностей межі плинності $\tau_0(T)$ і чутливості межі текучості до швидкості деформації $\left(\frac{\Delta\tau^*}{\Delta\ln\dot{\gamma}} \right)_T$, показаних на

Рис. 5.1. і 5.2. з теоретичними залежностями (5.9) і (5.10) і процедура спільної апроксимації цих функцій дозволили знайти значення параметрів p , q , τ_{i0} , τ_{c0} , H_{00} і T_{00} . Виконаний аналіз показав, що максимальна відповідність експериментальних результатів вказаними формулами як для ВЗ, так і НК титану досягається при $p = 1$ і $q = 3/2$. Знайдені значення показників ступеня p і q відповідають отриманим раніше для ВЗ титану з різною концентрацією домішкових атомів кисню [168,188]. Значення $p = 1$ відповідає статистиці розподілу бар'єрів уздовж лінії дислокації, для якої середня довжина дислокаційного сегмента не залежить від ефективного напруження. При цих значеннях p і q крива температурної залежності $\left(\frac{\Delta\tau^*}{\Delta\ln\dot{\gamma}}\right)_T$ повинна бути лінійною в координатах $\left[\left(\frac{\Delta\tau^*}{\Delta\ln\dot{\gamma}}\right)_T - \tilde{T}^{\frac{2}{3}}\right]$, що підтверджується Рис. 5.5.

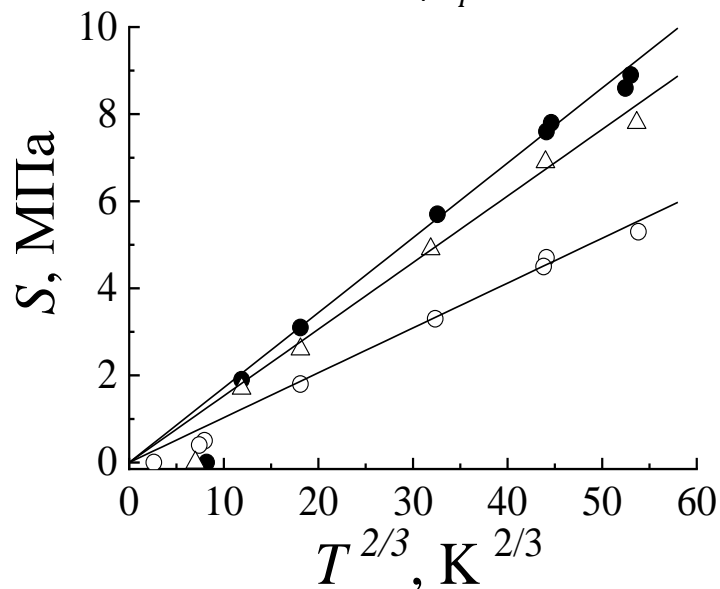


Рис. 5.5. Температурні залежності швидкісної чутливості границі текучості (див. Рис. 5.2.) в координатах $\left[\left(\frac{\Delta\tau^*}{\Delta\ln\dot{\gamma}}\right)_T - \tilde{T}^{\frac{2}{3}}\right]$. Позначення ті ж, що і на Рис. 5.2.

Вимірюючи величини кутів нахилу прямих на Рис. 5.5., був обчислений параметр τ_{c0}/A та скориставшись значеннями A були визначені емпіричні значення τ_{c0} . У Табл. 5.2. наведені значення теоретичних параметрів термічно активованої пластичної деформації титану з різним розміром зерна.

Емпіричні значення параметра τ_{c0} (Табл. 5.2) дозволяють, використовуючи співвідношення (5.4) або (5.9) разом з експериментальною залежністю $\tau_0(T)$, оцінити емпіричні значення внутрішніх напружень $\tau_i^e(T)$ [188]:

$$\tau_i^e = g(T)\tau_{i0}(T) = \tau_0(T) - g(T)\tau_{c0} \left[1 - \left(\frac{\tilde{T}}{T_{00}} \right)^{\frac{1}{q}} \right]^p \quad (5.15)$$

Таблиця 5.2. 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	15	47	12	1,39	1350	1	3/2
45 нм	40	30	12	1,24	1200	1	3/2
2 мкм	70	5	14	1,2	1000	1	3/2

В даному способі визначення внутрішнього напруження, запропонованому в роботі [188], є елемент невизначеності. Однак, він може виявитися більш строгим і надійним, ніж звичайне припущення про температурну незалежність τ_{i0} і ототожнення цієї величини з високотемпературною асимптотичною величиною межі текучості τ_0 . Якщо внутрішнє напруження може бути вимірним експериментально, точність цього методу перевіряється шляхом порівняння зі значеннями, розрахованими за формулою (5.15). На Рис. 5.6. показані температурні залежності емпіричних значень внутрішнього напруження $\tau_i^e(T)$, отриманих за допомогою формули (5.15) для титану з різним розміром зерна. Спостерігається відсутність (ВЗ титан) або слабкий (НК титан) вплив на характер залежності $\tau_i^e(T)$ факторів не пов'язаних з температурною залежністю модуля пружності.

З іншого боку, концентрація домішок в вивчених зразках є однаковою.

Тому можна припустити, що основним джерелом збільшення внутрішніх напружень в НК титані при фіксованій температурі, крім дефектів деформаційного походження, є зернограничне зміцнення (ефект Холла-Петч). Порівняльний аналіз показаних на Рис. 5.6. залежностей $\tau_i^e(T)$, отриманих за допомогою формули (5.15) (символи), і температурних залежностей напружень обумовлених зменшенням розміру зерна відповідно до співвідношенню типу Холла-Петч (суцільні лінії 1 і 3) є цьому підтвердженням. В останньому випадку при розрахунках були використані

значення коефіцієнта зернограничного зміцнення k_y і показника ступеня x , отримані в роботі [205].

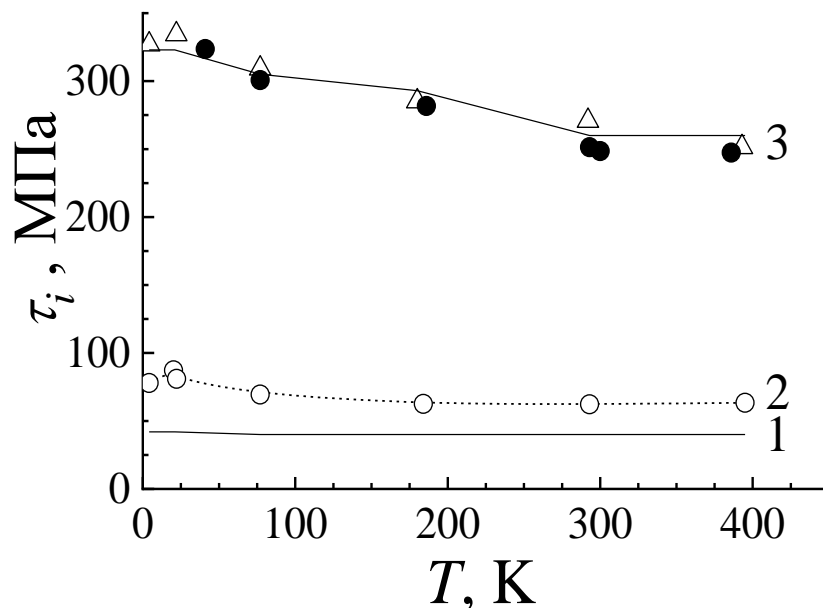


Рис. 5.6. Температурні залежності емпіричних значень τ_i^e внутрішніх напружень для ВЗ (\circ) і НК (\bullet , Δ) титану, отримані за допомогою формули (5.15), суцільні лінії – залежності відповідно до співвідношення типу Холла-Петча $\tau = \tau_0 + kd^{-x}$. (Докладніше див. текст). Позначення що і на Рис. 5.1.

Крім цього слід зазначити, що в ВЗ титані крім розміру зерна d додатковий внесок в величину τ_i^e вносять і інші дефекти внутрішньозеренної структури (порівняй залежності 1 і 2. Рис. 5.6.). На противагу цьому в НК титані температурні залежності емпіричних значень $\tau_i^e(T)$ повністю збігаються з температурними залежностями величини $\Delta\tau_i = k_y d^{-x}$, викликані зменшенням величини зерна. Це узгоджується з результатами мікроструктурних досліджень [206], які вказують на досить досконалу внутрішньозеренну структуру нанорозмірних зерен в НК титані, отриманому кріомеханічною фрагментацією зерна, підтверджуючи припущення про неможливість накопичення в нанозернах дислокацій, що створюють ґраткові спотворення.

У ВЗ титані технічної чистоти величина активаційного об'єму V^* і його залежність від ефективного напруження $V^*(\tau^*)$ відповідають механізму термічно активованого подолання дислокаціями локальних бар'єрів, створюваних домішковими атомами втілення [168,188]. Конкретна залежність $V^*(\tau^*)$

визначається видом залежності енергії (ентальпії) активації $H(\tau^*)$ від ефективного напруження τ^* (5.3). З іншого боку, для температурної залежності $V^*(T)$ з співвідношень (5.2), (5.3) і (5.10) слідує

$$V^*(T) = - \left(\frac{\partial H}{\partial \tau^*} \right)_T = \left(\frac{pqH_{00}T}{\tau_{c0}T_{00}} \right) \left(\frac{\tilde{T}}{T_{00}} \right)^{-\frac{1}{q}} \quad (5.16)$$

Тоді згідно (5.16) з урахуванням значень теоретичних параметрів, наведених у Табл. 5.2., і розглядуваних теоретичних уявлень про механізм пластичної деформації, експериментальні дані Рис. 5.3. повинні відповідати апроксимації в координатах $V^*(T) - T^{1/3}$.

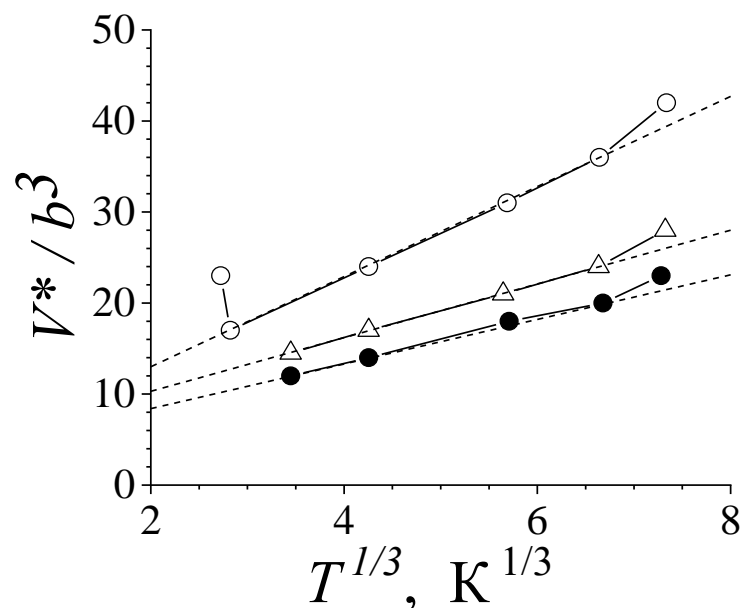


Рис. 5.7. Температурні залежності активаційного об'єму V^* , представлені в координатах $V^*(T) - T^{1/3}$, згідно з формулою (5.15).

Видно, що добре узгодження між експериментальними даними та теоретичною залежністю є в області температур нижче ~ 300 К (Рис. 5.7.). Це значення температури добре збігається зі значенням T_a , знайденим в роботі [188], як граничної температури, що розділяє низькотемпературну ($p = 1, q = 3/2$) і високотемпературну ($p = 2/3, q = 3/2$) області, застосовності формули (5.1). Зміна значення $p = 2/3$ на $p = 1$ може бути пояснена досягненням ефективними напруженнями τ^* достатньо великих (критичних) значень, коли статистика Фріделя поступається статистиці з постійною середньою довжиною дислокаційного сегмента.

Експериментально спостережуване зменшення величини активаційного об'єму $V^* = bdL$ можна пов'язати з аналізованим в роботі [188] феноменологічним параметром β , що представляє відношення середньої довжини дислокаційного сегмента $L(\tau^*)$ до середньої відстані між домішками в площині ковзання $l_c = bC^{-1/2}$. Для досить сильних перешкод ($\delta = \frac{f_m}{2EL} = 1$) граничне значення довжини дислокаційного відрізка L (статистика Фріделя)

$$L = \left(\frac{2E_L b}{\tau^* C} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.17)$$

f_m – максимальне значення сили, при якій бар'єр долається без термічної активації, $E_L = (Gb^2/2)$ – власна енергія одиниці довжини дислокації. Як зазначено в [25] в цьому граничному випадку доцільно очікувати, що, беручи до уваги додаткову жорсткість дислокації при вигині, можна прогнозувати застосування при високих ефективних напруженнях і додаткової статистики.

Підвищення жорсткості дислокаційної лінії при вигині може бути наслідком прояву залежності діаметра дислокаційної петлі, що генерується ЗГ джерелом від розміру зерна d при досягненні наномасштабних значень. Напруження зародження дислокацій на міжзеренній границі в даному випадку обернено пропорційне розміру зерна $\sigma \sim 1/d$. При цьому, важливо, що довжина джерела буде варіюватися в залежності від розміру зерна, якщо границі зерен знаходились в площині перпендикулярно границі джерела [92-94]. Більш детально взаємозв'язок між формою дислокаційної петлі, що розширюється в наномасштабному зерні, і розміром зерна було розглянуто в роботі [207].

Відстань між домішками в площині ковзання для вивченого титану ($C \approx 0,36$ ат.%) становить $l_c \approx 17 b$. При величині активаційного об'єму $V^* = bdL = 36 b^3$ при 293 К 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 призвело до зменшення параметра β до значення $\approx 1,2$ внаслідок посилення перешкоди з боку домішкового атома.

Таким чином, термоактиваційний аналіз експериментальних даних дозволяє зробити висновок, що при зменшенні розміру зерна до значень в кілька десятків нанометрів швидкість пластичної деформації НК титану технічної чистоти, як і в разі ВЗ титану [188], контролюється термоактивованим подоланням дислокаціями локальних бар'єрів, створюваних домішковими атомами втілення (кисень, азот).

Висновки до розділу 5

1. Вперше знайдені значення межі плинності та її швидкісної чутливості для НК титану з середнім розміром зерен 35 нм і 45 нм та моноmodalьним розподілом за розмірами і встановлена їх залежність від температури в інтервалі 4,2 – 395 К.

2. На основі теорії термічно активованого подолання дислокаціями локальних бар'єрів виконано термоактиваційний аналіз зареєстрованих температурних залежностей межі плинності і швидкісної чутливості та визначено механізм пластичності НК титану – термічно активований рух дислокацій через домішкові бар'єри втілення. Отримані емпіричні значення теоретичних параметрів взаємодії дислокацій з локальними бар'єрами, а також і внутрішніх напружень.

3. Вперше показано, що теоретичний аналіз зареєстрованих в експериментах температурних залежностей умовної межі плинності і її швидкісної чутливості при варіації розміру зерен від 35 нм до 2 мкм і температури від 4,2 К до 395 К дозволяє розділити ефекти домішкового і зернограничного зміцнення.

4. Вперше виділено 3Γ внесок у загальну величину умовної межі плинності та встановлено відповідність цього внеску співвідношенню типу Холла-Петча. На противагу ВЗ зразкам, де внутрішні напруження обумовлені як розміром зерна, так і внутрішньозеренною субструктурою, в моноmodalьному НК титані їх величина визначається виключно розміром зерна. Цей результат вказує 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.

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.

Достовірність результатів забезпечувалась надійністю використаної експериментальної методики, відтворюваності експериментальних даних та коректною інтерпретацією отриманих результатів на основі сучасних теорій дислокаційних механізмів пластичної деформації металів і сплавів.

Основні **найбільш важливі результати** даної дисертаційної роботи можна сформулювати у вигляді наступних висновків:

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.

ПОДЯКА

На завершення, бажаю висловити дуже щирю вдячність своєму науковому керівнику, к.ф.-м.н. Москаленко Владиславу Андрійовичу за надання ним мені великої кількості знань та досвіду із фізики металів та сплавів, за дуже велику підтримку у написанні даної дисертаційної роботи, розуміння та добре, чуйне ставлення на всіх етапах роботи.

Хочу висловити велику подяку д.ф.-м.н. Нацику Василю Дмитрієвичу за рецензування цієї дисертаційної роботи- його досвідчені, доречні зауваження та поради.

Дуже дякую усім співробітникам відділу фізики реальних кристалів ФГІНТ ім. Б.І. Веркіна за підтримку та підказки, досить жваві дискусії та обговорення отриманих даних та їх інтерпретацію на семінарах. Окремо хочу висловити велику подяку к.ф.-м.н. Смирнову Олександрю Ремовичу за отримання електронно мікроскопічних зображень титану та допомогу в виготовленні нанокристалічних зразків титану (кріовальцюванням) та Шляхову Валерію Володимировичу за допомогу в виготовленні нанокристалічних зразків титану (кріовальцюванням).

Висловлює щирю подяку всім тим хто надав поради та всіляку допомогу на усьому протязі написання цієї дисертаційної праці!

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. H. Gleiter: *Prog. Mater. Sci.* **33** (1989) 223–315.
2. S.R. Agnew, B.R. Elliott, C.J. Yongdahl, K.J. Hemker, J.R. Weertman, *Mater. Sci. Eng. A* **285** (2000) 391.
3. P. G. Sanders, G. E. Fougere, L. J. Thompson, J. A. Eastman, J. R. Weertman, *Nanostr. Mater.* **8** (1997) 243.
4. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* **45** (2000) 103.
5. R.Z. Valiev, *Nature Mater.* **3** (2004) 511.
6. R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng. A* **137** (1991) 35.
7. R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, *J. Mater. Res.* **17**, (2002) 5.
8. В.М. Сегал, В.И. Резников, Ф.Е. Дробошевский, В.И. Копылов, *Металлы* **1**, (1981) 99.
9. V.M. Segal, *Mater. Sci. Eng. A* **271**, (1999) 322.
10. N. Tsuji, Y. Saito, H. Utsunomiya, S. Tanigawa, *Scripta Mater.* **40** (1999) 795.
11. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov, *Mater. Sci. Eng. A* **503** (2009) 14.
12. Y. Estrin, A. Vinogradov, *Acta Mater.* **61** (2013) 782.
13. Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, *Nature* **419** (2002) 912.
14. Y.B. Lee, D.H. Shin, K.T. Park, W.J. Nam, *Scripta Mater.* **51** (2004) 355.
15. T.R. Lee, C.P. Chang, P.W. Kao, *Mater. Sci. Eng. A* **408**, (2005) 131.
16. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко, *ФНТ* **35** (2009) 1160.
17. S.H. Ahn, Y.B. Chun, S.H. Yu, K.H. Kim, S.K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A* **528**, (2010) 165.
18. D.H. Hong, S.K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A* **555** (2012) 106.
19. S.V. Zharebtsov, G.S. Dyakonov, A.A. Salem, V.I. Sokolenko, G.A. Salishchev, G.A. Semiatin, *Acta Mater.* **61** (2013) 1167.
20. М.А. Тихоновский, П.А. Хаймович, К.В. Кутний, И.Ф. Кисляк, В.С. Оковит, Т.Ю. Рудычева, *ФНТ* **39** (2013) 1261.
21. T. Miitschele and R. Kirchheim, *Scr. Metall.* **21**, (1987) 1101.

22. C. Suryanarayana, D. Mukhopadhyay, S.N Patankar, F.H Froes, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2114.
23. C. Suryanarayana: *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 1.
24. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, and Y.T. Zhu, *JOM* **58** (2006) 33.
25. C.C. Koch, *Bulk Nanostructured Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, (2009).
26. E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc.* **B 64** (1951) 747.
27. N.J. Petch, *Iron Steel Inst.* **174** (1953) 25.
- 28 C.E. Carlton and P.J. Ferreira, *Acta Mater.* **55** (2007) 3749.
29. K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, *Acta Mater.* **51** (2003) 5743-5774.
30. H. Van Swygenhoven and J.R. Weertman, *Mater. Today* **9** (2006) 24.
31. A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, *Scripta Metall.* **23** (1989) 1679.
32. J. Schiotz and K.W. Jacobsen, *Science* **301** (2003) 1357.
- 33 M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *JOM* **58** (2006) 41.
34. C.S. Pande, K.P. Cooper, *Prog. Mater. Sci.* **54** (2009) 689.
35. H.J. Choi, S.W. Lee, J.S. Park, D.H. Bae, *Scr. Mater.* **59** (2008) 1123.
36. H.J. Choi, S.W. Lee, J.S. Park, D.H. Bae, *Mater. Trans.* **50** (2009) 640.
37. G. Jeong, J. Park, S. Nam, S.E. Shin, J. Shin, D. Bae, H. Choi, *Arch. Metall. Mater.* **60** (2015) 1287.
38. U. Erb, *Nanostructured Materials* **6** (1995) 533.
39. S. Takeuchi, *Scr. Mater.* **44** (2001) 1483-1487.
40. F. Louchet, J. Weiss, and T. Richeton, *Phys. Rev. Letter.* **97** (2006) 075504.
41. J.R. Weertman, *Mater. Sci. Eng. A* **166** (1993) 161.
42. G.W. Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel, *Scripta Metall.* **23** (1989) 2013.
43. S. Takaki, K. Kawasaki, Yuji Kimura, *J. Mater. Process. Techn.* **117** (2001) 359.
44. J.S.C. Jang and C.C. Koch, *Scripta Metall. Mater.* **24** (1990) 1599.
45. J.B. Savader, M.R. Scanlon, R.C. Cammarata, D.T. Smith and C. Hayzelden, *Scripta Mater.* **36** (1997) 29.
46. T.R. Malow and C.C. Koch, *Metall. Mater. Trans. A* **29**, (1998) 2285.

47. D. Jang, M. Atzmon, J. Appl. Phys. **93** (2003) 9282.
48. Y.B. Chun, S.H. Ahn, D.H. Shin and S.K. Hwang, Mater. Sci. Eng. **A508**, (2009) 253.
49. D. Wu, J. Zhang, J.C. Huang, H. Bei, T.G. Nieh, Scripta Mater. **68**, (2013) 118.
50. Q. Zhou, J. Zhao, J.Y. Xie, F. Wang, P. Huang, T.J. Lu, K.W. Xu, Mater. Sci. Eng. **A608** (2014) 184.
51. R. Zheng, J-P. Du, S. Gao, H. Somekawa, Sh. Ogata, N. Tsuji, Acta Mater. **198** (2020) 35.
52. X. Zhang, H. Wang, R.O. Scattergood, J. Narayan, C.C. Koch, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee, Acta Mater. **50** (2002) 4823.
53. Ch. Yuan, R. Fu, F. Zhang, X. Zhang, F. Liu, Mater. Sci. Eng. **A 565** (2013) 27.
54. A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Vliev, A.K. Mukherjee, Scripta Mater. **45** (2001) 747.
55. R.J. Asaro and S. Suresh, Acta Mater. **53** (2005) 3369.
56. P.G. Sanders, J.A. Eastman and J.R. Weertman, Acta Mater. **45** (1997) 4019.
57. G.W. Nieman, J.R. Weertman and R.W. Siegel, J. Mater. Res. **6** (1991) 1012.
58. A.W. Thompson, Acta Metall. **23** (1975) 1337.
59. A.W. Thompson, Met. Trans. **8A** (1977) 833.
60. B.P. Kashyap, K. Tangri, Acta Metall. **43** (1995) 3971.
61. D.J. Lloyd, Metal. Sci. **14** (1980) 193.
62. S. Sangal, K. Tangri, Scripta Metall. **23** (1989) 2079.
63. J.W. Wyrzykowski, M.W. Grabski, Metal. Sci. **17** (1983) 445.
64. С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, В.Т. Марушко, В.А. Сагайдюк, Вопросы материаловедения **33** (2003) 201.
65. C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang, Acta Materialia **53** (2005) 4019.
66. С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, В.Л. Свечников и др., Металлофиз. и новейш. технол. **25** (2003) 1153.
67. S.A. Firstov, T.G. Rogul, O.A. Shut, Functional Materials **16** (2009) 4.
68. A. Lasalmonie, J.L. Strudel, J. Mater. Sci. **21** (1986) 1837.
69. T.T. Zhu, A.J. Bushby, D.J. Dunstan, Mater. Technol. **23** (2008) 193.
70. M. Kato, Mater. Trans. **55**, (2014) 19.

71. Z.C. Cordero, B.E. Knight, C.A. Schuh, *Intern. Mater. Rev.* **61**, (2016) 495.
72. N. Hansen, *Scripta Mater.* **51** (2004) 801.
73. J.D. Eshelby, F.C. Frank and F.R.N. Nabarro, *Philos. Mag.* **42** (1951) 351.
74. J.C.M. Li, Y.T. Chou, *Metall. Trans.* **1**, (1970) 1143.
75. Е.Ф. Дударев, Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов, Изд-во ТГУ, Томск (1988) 255.
76. L.E. Murr, *Appl. Phys. Lett.* **24** (1974) 533.
77. В.Н. Ковалева, В.А. Москаленко, В.И. Старцев, *ФММ* **52** (1981) 391.
78. J.C.M. Li, *TMS-AIME* **227** (1963) 239.
79. E. Hornbogen, *Trans. ASM* **56** (1963) 16.
80. А.Р. Смирнов, В.А. Москаленко, *Металлофизика* **14** (1992) 9.
81. К.-Н. Chia, К. Jung, H. Conrad, *Mater. Sci. Eng. A* **409** (2005) 32.
82. A. Godon, J. Creus, S. Cohendoz, et al. *Scr. Mater.* **62**, (2010) 403.
83. J.C.M. Li, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 525.
84. M.F. Ashby, *Philos. Mag.* **21** (1971) 399.
85. U.F. Kocks, *Metall. Trans.* **1** (1970) 1121.
86. J.P. Hirth, *Metall. Trans.* **3**, (1972) 3047.
87. S. Ichikawa, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito, *Nanostr. Mater.* **11** (1999) 1301.
88. M. Legros, B.R. Elliott, M.N. Rittner, J.R. Weertman, K.J. Hemker, *Phil. Mag. A* **80**, (2000) 1017.
89. G.M. Cheng, W.W. Jian, W.Z. Xu, H. Yuan, P.C. Millet, Y.T. Zhu, *Mater. Res. Lett.* **1** (2013) 26.
90. M. Hommel, O. Kraft, *Acta Mater.* **49** (2001) 3935.
91. V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter, *Phil. Mag. Lett.* **83** (2003) 385.
92. R.J. Asaro, P. Krysl, B. Kad, *Phil. Mag. Lett.* **83**, (2003) 733.
93. X.Z. Liao, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3564.
94. V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter, *Nature Mater.* **3**, (2004) 43.
95. S. Cheng, J.A. Spencer, and W.W. Milligan, *Acta Mater.* **51**(2003) 4505.

96. E.W. Hart, *Acta Metall.* **15** (1967) 351-355.
97. C.C Koch, D.G Morris, K. Lu, A. Inoue A. *MRS Bull.* **24** (1999) 54.
98. E. Ma, *Scripta Mater.* **49** (2003) 663.
99. Y. T. Zhu, X.Z Liao, *Nature Mater.* **3** (2004) 351.
100. Y. H. Zhao, X. Z. Liao, S. Cheng, E. Ma, Y.T. Zhu, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2280.
101. D. Jia, K.T. Ramesh, E. Ma, *Acta Mater.* **51** (2003) 3495.
102. Y.M. Wang, E. Ma, *Mater. Sci. Eng. A* **375–377** (2004) 46.
103. Ю.М. Погрибная, В.А. Москаленко, И.С. Брауде, *ФНТ* **44** (2018) 580.
104. V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, Yu.M. Plotnikova, I.S. Braude, and R.V. Smolianets, *Mater. Sci. Eng. A* **700**, (2017) 707.
105. Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, S. V. Petegem, B. Schmitt, *Science* **304** (2004) 273.
106. Y.M. Wang, E. Ma, *Acta Mater.* **52**, (2004) 1699.
107. Y. Shi, M. Li, D. Guo, T. Ma, Zh. Zhang et al., *Mater. Letters* **108** (2013) 228.
108. Q. Wei, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 1709.
109. W.G. Johnston, J.J. Gilman, *J. Appl. Phys.* **30**, (1959) 129.
110. Q. Wei, S. Cheng, K.T. Ramesh, E. Ma, *Mater. Sci. Eng. A* **381** (2004) 71.
111. L. Lu, S.X. Li, K. Lu, *Scr. Mater.* **45** (2001) 1163.
112. J. Chen, L. Lu, K. Lu, *Scr. Mater.* **54** (2006) 1913.
113. A.J. Kalkman, A.H. Verbruggen, S. Radelaar, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6612.
114. H. Miyamoto, K. Ota, T. Mimaki, *Scr. Mater.* **54** (2006) 1721.
115. Y.M. Wang, A.V. Hamza, E. Ma, *Acta Mater.* **54** (2006) 2715.
116. E. Dalla Torre, P. Spatig, R. Schaublin, M. Victoria, *Acta Mater.* **53** (2005) 2337.
117. H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A.G. Froseth, *Acta Mater.* **54** (2006) 1975.
118. R.C. Hugo, H. Kung, J.R. Weertman, R. Mitra, J.A. Knapp, and D.M. Follstaedt, *Acta Mater.* **51** (2003) 1937.
119. M. Kato, *Mater. Sci. Eng. A* **516** (2009) 276.
120. H. Van Swygenhoven, A. Caro, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11246.
121. Q. Wei, I. Kecskes, T. Jiao, K.T. Ramesh, *Acta Mater.* **52** (2004) 1859.
122. Q. Wei, T. Jiao, S.N. Mathaudhu, E. Ma, et al. *Mater. Sci. Eng. A* **358** (2003) 266.

123. Q. Wei, K.T. Ramesh, E. Ma, I. Kecskes, *Appl. Phys Lett.* **86** (2005) 101907.
124. Q. Wei, T. Jiao, Ramesh, E. Ma, *Scr. Mater.* **50** (2004) 359.
125. S. Hwang, C. Nishimura, P.G. McCormick, *Scripta Mater.* **44** (2001) 1507.
126. Z. Trojanova, P. Lukac, Z. Sazara, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 437.
127. D. Jia, Y.M. Wang, K.T. Ramesh, E. Ma, Y.T. Zhu, R.Z. Valiev, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 611.
128. Y.K. Li, F. Liu, G.P. Zheng, D. Pan, Y.H. Zhao, Y.M. Wang, *Mat. Sci. Eng. A* **573** (2013) 141.
129. J. Liu, A.S. Khan, L. Takas, Ch.S. Meredith, *Int. J. Plast.* **64** (2015) 151.
130. P.B. Смолянец, А.А. Москаленко, *ФНТ* **43** (2017) 1400.
131. P. Cavaliere, *Phys.* **B 403** (2008) 569.
132. F. Wang, B. Li, T.T. Gao, P. Huang, K.W. Xu, T.J. Lu, *Surf. Coat. Techn.* **228** (2013) 254.
133. K.V. Kutniy, O.I. Volchok, I.F. Kislyak, M.A. Tikhonovsky, G. Storozhilov, *Mater. Sci. Eng. Technol.* **42** (2011) 114.
134. A.V. Podolskiy, H.P. Ng, I.A. Psaruk, E.D. Tabachnikova, R. Lapovok, *J. Mater. Sci.* **49** (2014) 6803.
135. Y.T. Zhu, T.C. Lowe, and T.G. Langdon, *Scripta Mater.* **51** (2004) 825.
136. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **299** (2001) 59.
137. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **303** (2001) 82.
138. Zh. Fan, H. Jiang, X. Sun, J. Song et al. *Mater. Sci. Eng. A* **527**, (2009) 45.
139. A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee, *Scr. Mater.* **45** (2001) 747.
140. R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee, *Scr. Mater.* **49** (2003) 669.
141. Y.H. Zhao, J.E. Bingert, X.Z. Liao, et al., *Adv.Mater.* **18** (2006) 2949.
142. Y.H. Zhao, T. Topping, J.F. Bingert, et al., *Adv. Mater.* **20** (2008)3028.
143. D.K. Yang, P.D. Hodgson, C.E. Wen, *Scr. Mater.* **63** (2010) 941.
144. E. Ma, Y.M. Wang, Q.H. Lu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 4932.
145. K.Y. Zhu, A. Vassel, F. Brisset, K. Lu, J. Lu, *Acta Mater.* **52** (2004) 4101.
146. L. Lu, R. Schwaiger, Z.W. Shan, M. Dao, et al., *Acta Mater.* **53** (2005) 2169.

147. Z.W. Wang, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Y.H. Zhao, et al., *Scr. Mater.* **60** (2009) 52.
148. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *ФНТ* **41** (2015) 835.
149. J.L. Milner, F. Abu-Fahra, C. Bunget, T. Kurfess, V. Hammond, *Mater. Sci. Eng. A* **561** (2013) 109.
150. P. Luo, Q. Hu, X. Wu, *Metall. Mater. Trans. A* **47** (2016) 1921.
151. В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова, В.Д. Нацик, Й. Мишкуф, К. Чах, В.В. Столяров, Р.З. Валиев, *ФНТ* **28** (2002) 1211.
152. A.V. Podolsky, C. Mangler, E. Schater, E.D. Tabachnikova, M.J. Zehetbauer, J. *Mater. Sci.* **48**, (2013) 4689.
153. Zh. Li, L. Fu, B. Fu, A. Shan, *Mater. Sci. Eng.* **558** (2012) 309.
154. Y.M. Wang, R.T. Ott, T. van Buuren, et al., *Phys. Rev.* **B 85** (2012) 014101.
155. W.H. Yin, F. Xu, O. Ertorer, et al., *Acta Mater.* **61** (2013) 3781.
156. H. Conrad, *Mater. Sci. Eng. A* **341** (2003) 216.
157. G. Lütjering and J.C. Williams, *Titanium*, Springer, Berlin, (2003).
158. У. Цвиккер, *Титан и его сплавы*, *Металлургия*, Москва (1979).
159. V.A. Moskalenko, V.I. Startsev, V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **9** (1980) 503.
160. Р.А. Ульянов, В.А. Москаленко, *Металловедение и термическая обработка* **8** (1966) 830.
161. F.D. Rosi, F.C. Perkins, L.L. Seigle, *Trans. AIME* (1956) 115.
162. F. Xu, X. Zhang, H. Ni, Y Cheng, Y. Zhu, Q. Liu, *Mat. Sci. Eng. A* **564** (2013) 22.
163. J. Gil Sevillano, J. Aldazabal, *Scripta Mater.* **51** (2004) 795.
164. V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, V. Sklenicka, I. Saxl, *Physics of the Solid State* **49** (2007) 1874.
165. V.I. Betekhtin, V. Sklenicka, I. Saxl, B.K. Kardashev, A.G. Kadomtsev, M.V. Narykova, *Physics of the Solid State* **52** (2010) 1629.
166. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва (1967) 580 с.
167. Б.И. Веркин, В.В. Пустовалов, *Низкотемпературные исследования пластичности и прочности (приборы, техника, методы)*, Энергоиздат, Москва (1982) 198 с.

168. В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, В.Н. Ковалева, В.В. Пустовалов, С.Э. Шумилин, ФНТ **22** (1996) 1459.
169. V.A. Moskalenko, V.D. Natsik, and V.N. Kovaleva, Mater. Sci. Eng. A **309–310** (2001) 173.
170. V.N. Kovaleva, V.A. Moskalenko, Cryogenics **29** (1989) 1002.
171. Ю.А. Семеренко, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, Металлофиз. нов. технол. **35** (2013) 499.
172. A.V. Granato, K. Lucke, J. Appl. Phys. **27** (1956) 583.
173. И.А. Курзина, И.А. Божко, Г.Ю. Юшков, Е.М. Окс, Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев, Фундаментальные проблемы современного материаловедения **9** (2012) 422.
174. D.A. Konstantinidis, E.C. Aifantis, Nanostructural Materials **10** (1998) 1111.
175. R.Z. Valiev, N.A. Enikeev, T.G. Langdon, Kovove Mater. **49** (2011) 1.
176. R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, C.S. Pande, Acta Mater. **46** (1998) 4527.
177. В.И. Трефилов, В.Ф. Моисеев, Э.П. Печковский, И.Д. Горная, А.Д. Васильев, Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов, Наукова думка, Киев (1989).
178. J.H. Conrad and K. Jung, Mater. Sci. Eng. A **406** (2005) 78.
179. V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, Mater. Sci. Eng. A **246** (1998) 282.
180. A.R. Smirnov and V.A. Moskalenko, Proceedings of the XIIth Conf. on Applied Crystallography, Cieszyn (Poland), 23–27 Aug. 1988, Z. Bojarski, T. Bold, and H. Krzton (eds.), Silesian Univer., Katowice (1988), Vol. 1, p. 219.
181. А.Р. Смирнов, В.А. Москаленко, ФММ **66** (1988) 799.
182. B. Blanckenhagen, P. Gumbsch, and E. Arzt, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **9** (2001) 157.
183. C. Crussard and B. Jaoul, Rev. Met. Paris **8** (1950) 589.
184. S. N. Monteiro and R. E. Reed-Hill, Metallurg. Trans. **2** (1971) 1947.
185. S. N. Monteiro and R. E. Reed-Hill, Metallurg. Trans. **4** (1973) 1011.
186. H. J. Kleemola and M. A. Nieminen, Metallurg. Trans. **5** (1974) 1863.

187. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, В.Н. Ковалева, В.Д. Нацик, ФНТ **28** (2002) 1310.
188. V.N. Kovaleva, V.A. Moskalenko, V.D. Natsik, Phil. Mag. **70** (1994) 423.
189. G. Baur, P.J. Lehr, Less-Common Met. **69** (1980) 203.
190. S.I. Mannan and P. Rodrigues, Trans. Indian Inst. Met. **6** (1973) 49.
191. Ф.Р.Н. Набарро, З.С. Базинский, Д.В. Холт, Пластичность чистых монокристаллов, Металлургия, Москва (1967).
192. Y.T. Zhu, X.Z. Liao, and X.L. Wu, Progr. Mater. Sci. **57** (2012) 1.
193. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, Р.В. Смолянец, ФНТ **40** (2014) 1071.
194. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко, ФНТ **38** (2012) 1240.
195. J.L. Sun, P.W. Trimby, X. Si, X.Z. Liao, N.R. Tao and J.T. Wang, Scripta Mat. **68** (2013) 475.
196. J.L. Sun, P.W. Trimby, F.K. Yan, X.Z. Liao, N.R. Tao and J.T. Wang, Scripta Mat. **69** (2013) 428.
197. K. Zhang, J.R. Weertman and J.A. Eastman., App. Phys. Let. **87** (2005) 061921.
198. М.Ю. Гуткин, К.Н. Микаелян, И.А. Овидько, ФТТ **50** (2008) 1216.
199. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007) 398 с.
200. H. Conrad, J. Metals **16** (1964) 582.
201. U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, Prog. Mater. Sci. **19** (1975) 288.
202. A. Evans, R. Rowlings, Phys. Stat. Sol. **34** (1969) 9.
203. V.A. Moskalenko, V.N. Puptsova, Mat. Sci. Eng. **16** (1974) 269.
204. E.S. Fisher and C.J. Renken, Phys. Rev. **135** (1964) A482.
205. Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко, ФНТ **45** (2019) 947.
206. Ю.М. Плотникова, В.А. Москаленко, И.С. Брауде, ФНТ **42** (2016) 1503.
207. P. Gu, B.K. Kad, M. Dao, Philos. Mag. Let. **92** (2012) 111.

ДОДАТОК А.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

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** // Фізика низьких температур / Low temperature Physics. – 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 // Фізика твердого тела / Physics of the Solid State. – 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 // «Металлофізика и новейшие технологии» / Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2016. V. 38, №. 2 – P. 189-203.
5. Неустойчивость пластической деформации нанокристаллического титана при низких температурах / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко // Фізика низьких температур / Low temperature Physics. – 2017. Т. 43, №. 9 – С. 1400-1404.
6. Низкотемпературная особенность зернограничного упрочнения нанокристаллического титана / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко // Фізика низьких температур / Low temperature Physics. – 2019. Т. 45, №. 7 – С. 947-957.
7. Кинетика низкотемпературной пластичности нанокристаллического титана / **Р.В. Смолянец**, В.А. Москаленко // Фізика низьких температур / Low temperature Physics. – 2020. Т. 46, №. 7 – С. 771–775.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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. Объёмный 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», 9–13 червня 2014: тези доп. – Україна, Харків, – С. 159.

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 ran $T = 4,2-400$ K / **R.V. Smolianets** // VII International Conference for Professionals and for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2017», May 29 – June 2 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv. – 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. – 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. – 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. – 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. – С. 136.

ДОДАТОК Б.**ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ.**

- 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).