

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. Веркіна
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. Веркіна
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

РУСАКОВА ГАННА ВІКТОРІВНА

УДК 539.533: 621.785.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ МІКРОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ
УЛЬТРАДРІБНОЗЕРНИСТИХ І НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

104 – Фізика та астрономія

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

Науковий керівник: Фоменко Лариса Степанівна, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків – 2017

АНОТАЦІЯ

Русакова Г. В. Низькотемпературні мікромеханічні властивості нових ультрадрібнозернистих і наноструктурних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 – Фізика та астрономія). – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2017.

Дисертація присвячена вирішенню низки актуальних наукових задач, спрямованих на з'ясування механізмів пластичної деформації та руйнування представників двох важливих класів консолідованих наноструктурних матеріалів – фулериту C_{70} і нанокристалічного титану, приготовленого методом кріовальцювання, а також ультрадрібнозернистих сплавів Al-3,8 ат.% (1 ваг. %) Li та AZ31 (Mg-3 ваг. % Al, 1 ваг. % Zn, 0,2 ваг. % Mn), отриманих за допомогою різних способів інтенсивної пластичної деформації. Методом мікроіндентування вивчено основні закономірності мікропластичності зазначених матеріалів в інтервалі температур 77-300 К. Результати дослідження викладено в чотирьох експериментальних розділах дисертації.

Принципову новизну мають результати, одержані при вивченні фулериту C_{70} , оскільки на момент початку даної роботи були відсутні будь-які відомості про низькотемпературну пластичність цього кристала, в той час як механічні властивості його «найближчого родича» фулериту C_{60} було вивчено достатньо детально. В дисертаційній роботі методами оптичної мікроскопії та мікроіндентування вперше було досліджено морфологію монокристалів C_{70} , анізотропію мікропластичності та температурну залежність мікротвердості за Віккерсом в інтервалі температур 77 – 350 К,

що включає всі відомі фазові переходи в цьому кристалі. Було визначено основну систему ковзання дислокацій – $(0001)[11\bar{2}0]$. Установлено та детально вивчено анізотропію пластичної течії при індентуванні, виявлено зменшення ступеня анізотропії зі зниженням температури, що вказує на зміну внеску додаткових до основної систем ковзання. Вперше встановлено кореляцію особливостей мікропластичності кристалів C_{70} з низькотемпературним структурним фазовим перетворенням «деформована гексагональна щільноупакована фаза – моноклінна фаза». Виявлено чіткий злам на температурній залежності мікротвердості в зоні фазового переходу: слабка температурна залежність мікротвердості в деформованій гексагональній щільноупакованій фазі змінюється на сильну в моноклінній фазі. Запропоновано інтерпретацію особливостей мікропластичності, побудовану на уявленнях про взаємодію дислокацій з орієнтаційними станами молекул.

Отримані для кристалів C_{70} температурні залежності мікротвердості були зіставлені з літературними даними для фулериту C_{60} та вказані їх основні відмінності: (1) відсутність сходинки на температурній залежності мікротвердості для кристалів C_{70} , яка спостерігається в кристалах C_{60} в зоні температури фазового переходу, (2) відсутність плато, яке примикає до вказаної сходинки з боку низьких температур. Причиною таких відмінностей може бути, по-перше, відсутність в кристалах C_{70} аналога пентагонних і гексагонних конфігурацій, властивих низькотемпературній фазі C_{60} , наявність яких забезпечує поличку на температурній залежності мікротвердості. По-друге, по-різному протікає процес орієнтаційного впорядкування молекул в кристалах C_{60} і C_{70} , що, відповідно, по-різному впливає на опір руху дислокацій.

В роботі для дослідження неоднорідності мікроструктури нанокристалічних та ультрадрібнозернистих матеріалів був з успіхом використаний метод мікроіндентування. Ступінь неоднорідності металічних полікристалів (Ti, AZ31, Al-Li) з різним розміром зерна було вивчено шляхом

отримання та аналізу залежностей мікротвердості від навантаження на індентор, або глибини проникнення індентора (розмірний ефект при індентуванні) та від координати індентування. Залежності мікротвердості від навантаження на індентор мали вигляд або висхідних кривих (збільшення мікротвердості зі зменшенням навантаження), або кривих з максимумом в зоні малих навантажень. При великих навантаженнях залежності мікротвердості від навантаження на індентор виходили на насичення. Вплив навантаження на величину мікротвердості суттєво послаблювався для зміцнених матеріалів з малим розміром зерна. На основі аналізу та узагальнення отриманих результатів зроблено висновок про те, що спостережуваний розмірний ефект при індентуванні обумовлений суперпозицією двох факторів: градієнтом мікромеханічних властивостей в поверхневому шарі та формуванням геометрично необхідних дислокацій, які забезпечують утворення відбитка.

Установлено, що ступінь неоднорідності структури (характер залежності мікротвердості від координати та площини індентування) нанокристалічних і ультрадрібнозернистих заготовок, отриманих різними методами, залежить від конкретного матеріалу та методу інтенсивної пластичної деформації. Показано, що в результаті багатостадійної термомеханічної обробки з завершальним чотирипрохідним рівноканальним кутовим пресуванням за маршрутом В_С заготовок магнієвого сплаву AZ31 формується практично однорідна ультрадрібнозерниста мікроструктура. Достатньо однорідною виявилася структура нанокристалічних заготовок чистого титану та титану технічної чистоти, отриманих методом кріовальцювання, а також структура заготовок сплаву Al-Li, отриманих методами комбінованої прямої та рівноканальної кутової гідроекструзії. Результати роботи дозволяють зробити висновок, що всі досліджені матеріали цілком придатні для практичного застосування в різних областях, а чистий титан може бути використаний також в медицині. Робота в цілому демонструє суттєву інформативність неруйнівного методу мікроіндентування

для характеристики нових матеріалів з високою міцністю, обумовленою специфічною ультрадрібнозернистою та нанокристалічною структурою.

В роботі для з'ясування механізмів пластичної деформації було досліджено вплив різних внутрішніх і зовнішніх факторів на механічні характеристики вивчених матеріалів. Було отримано та проаналізовано залежності мікротвердості полікристалічного титану від чистоти, ступеня кріовальцювання, розміру зерна в межах від 10 мкм до 35 нм, а також від температури. Спостерігалась сильна залежність мікротвердості титану від чистоти: мікротвердість титану VT1-0 в 2,5 рази перевищувала мікротвердість йодидного титану. Це узгоджується з уявленнями про те, що механізмом, який контролює пластичну деформацію титану VT1-0, є взаємодія дислокацій з домішковими дефектами. Низькі значення мікротвердості йодидного титану обумовлені як меншою густиною домішкових дефектів, так і можливою зміною механізму деформації, а саме, переходом до контролювальної ролі подолання дислокаціями бар'єрів Пайєрлса в цьому особливо чистому титані.

Зафіксовано збільшення мікротвердості титану зі збільшенням величини кріодеформації, що добре описується модифікованим законом Воче, який передбачає асимптотичне насичення зміцнення по мірі збільшення кріодеформації. Даний результат становить інтерес з точки зору оптимізації режиму термомеханічної обробки, якщо метою фрагментації зерна є отримання високоміцного стану.

На залежності мікротвердості титану VT1-0 від розміру зерна в координатах Холла-Петча виявлено не один, як у випадку крупнозернистих матеріалів, а два лінійних відрізки, нахили яких суттєво відрізняються. На першому відрізку (розмір зерна ≥ 250 нм) пластичну деформацію полікристалічного Ti контролює двійникування (високий коефіцієнт Холла-Петча), на другому відрізку – пірамідальне ковзання (низький коефіцієнт Холла-Петча). Аномальний вплив розміру зерна на мікротвердість зафіксовано в сплаві AZ31: очікуване зміцнення при 100-разовому зменшенні

розміру зерна повністю компенсувалося зменшенням, обумовленим сприятливою для базисного ковзання текстурою, яка формується в процесі приготування ультрадрібнозернистого матеріалу методом рівноканального кутового пресування.

Проаналізовано температурні залежності мікротвердості полікристалів Ti, AZ31 та Al-Li з різним розміром зерна з використанням теоретичних розробок, що знайшли підтвердження у випадку макромеханічних експериментальних досліджень. Оцінено активаційні параметри пластичної деформації під індентором у вивчених матеріалах. Слабкий вплив розміру зерна на величини активаційного об'єму та енергії активації титану VT1-0 дозволив зробити висновок, що дислокаційний характер деформації зберігається і в нанокристалічному титані, а основними перешкодами для руху дислокацій, незалежно від розміру зерна, є локальні перешкоди – домішкові атоми проникнення та дислокації лісу. Інтенсивна пластична деформація шляхом кутової гідроекструзії спричинила значне збільшення мікротвердості сплаву Al-Li, насамперед за рахунок рівня далекодіючої компоненти; при цьому спектр локальних бар'єрів, якщо і змінився, то незначно. Температурні залежності мікротвердості крупнозернистих і ультрадрібнозернистих зразків сплаву AZ31 виявилися близькими між собою. Опір мікроздавлюванню, очевидно, обумовлений взаємодією ковзних базисних дислокацій з локальними перешкодами як у крупнозернистому, так і в ультрадрібнозернистому станах.

Методом мікроіндентування досліджено структурний стан, що формується в процесі розтягу з постійною швидкістю зразків нанокристалічного Ti та ультрадрібнозернистих сплавів AZ31 і Al-Li, а також крупнозернистих зразків вказаних матеріалів. Для зразків ультрадрібнозернистого сплаву Al-Li, продеформованих при температурах $T \leq 77$ K, встановлено кореляцію між локальною мікротвердістю $H_V(x)$ (x – координата вздовж осі зразка) і локальною деформацією $\varepsilon(x)$ (визначалася шляхом вимірювання зміни відстані між задалегідь нанесеними

рівновіддаленими мітками на поверхню вихідного зразка перпендикулярно до його осі). Збільшення $H_V(x)$ порівняно з мікротвердістю вихідного зразка пов'язане з накопиченням в процесі деформації дефектів кристалічної ґратки, головним чином дислокацій, і характеризує локальне зміцнення матеріалу, спричинене деформацією. Тому залежності $H_V(\epsilon_1)$ можна розглядати як аналог деформаційних кривих $\sigma(\epsilon)$, що має, однак, локальний характер, а не усереднений по зразку. При вищих температурах (295 К і 350 К) деформація ультрадрібнозернистого сплаву Al-Li не супроводжувалася збільшенням мікротвердості (деформаційним зміцненням); при цьому спостерігалася сильна локалізація пластичної деформації, яка спричиняла руйнування при низьких значеннях загальної деформації зразка. Причиною такої поведінки можуть бути як процеси анігіляції дислокацій, що відбуваються активніше при підвищенні температури, так і дія границь зерен як стоків дислокацій.

Ключові слова: фулерит C_{70} , нанокристалічний титан, ультрадрібнозернисті сплави Al-Li і AZ31, мікротвердість за Віккерсом, низькотемпературна мікропластичність.

ABSTRACT

Rusakova A. V. Low temperature micromechanical properties of new ultrafine-grained and nanostructural materials. – Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for the scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences (PhD) by speciality 01.04.07 “Solid state physics” (104 - Physics and astronomy). – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2017.

The thesis is devoted to the solution of a number of the topical scientific problems seeking to elucidate the mechanisms of plastic deformation and failure of

the representatives of two important classes of the consolidated nanostructured materials – fullerite C_{70} and nanocrystalline titanium produced by cryorolling, and ultrafine-grained alloys Al-3.8 at. % (1 wt. %) Li and AZ31 (Mg-3 wt. % Al, 1 wt. % Zn, 0.2 wt. % Mn) obtained by different methods of severe plastic deformation. In the temperature range 77-300 K, the fundamental laws of the microplasticity of the mentioned materials were studied by microindentation. The results of the investigation are presented in four experimental chapters of the thesis.

The results obtained in studies of fullerite C_{70} are fundamentally new as at the moment of the beginning of this work any knowledge about low temperature plasticity of this crystal was absent whereas mechanical properties of its “nearest relation” fullerite C_{60} were studied in sufficient detail. In the thesis morphology, microplasticity anisotropy and the temperature dependence of Vickers microhardness of the C_{70} single crystals in the temperature range 77 – 350 K involving all known phase transitions were first studied using optical microscopy and microindentation. The primary dislocation slip system (0001) $[11\bar{2}0]$ was determined. The anisotropy of plastic flow at the indentation was established and studied in detail. A decrease in the anisotropy coefficient as temperature decreases was revealed indicating the change of contribution of supplementary slip systems to basic one. The correlation of the microplasticity features of C_{70} crystals with low temperature structural transfer “deformed hexagonal close-packed phase – monoclinic phase” was first established. On the temperature dependence of microhardness, the clear kink in the phase transfer region was discovered: the weak temperature dependence of microhardness in deformed hexagonal close-packed phase changes to the strong one in monoclinic phase. The interpretation of the microplasticity features based on the notions about the dislocation interaction with orientation states of molecules was suggested.

The obtained temperature dependences of microhardness for C_{70} crystals were compared with the available data for fullerite C_{60} and the main differences were pointed out: (1) the absence of the step on the temperature dependence of microhardness for C_{70} crystals that is observed in C_{60} crystals in the temperature

region of the phase transfer, (2) the absence of the plateau that is adjacent to the mentioned step as viewed from low temperatures. Such differences can be firstly caused by the absence of analogue of the pentagonal and the hexagonal configurations in C_{70} crystals that are inherent in the low temperature phase of C_{60} , their presence ensures the plateau on the temperature dependence of microhardness. Secondly, the process of the orientation ordering of molecules in C_{60} and C_{70} crystals is realized in different ways that has correspondingly different effect on the resistance to dislocation motion.

In the thesis microindentation was used with success for the investigation of inhomogeneity of the microstructure of nanocrystalline and ultrafine-grained materials. The inhomogeneity degree of the metal polycrystals (Ti, AZ31, Al-Li) with different grain size was studied by obtaining and analyzing of the dependences of microhardness on the indenter load or the indentation depth (indentation size effect) and on the indentation coordinate. The dependences of microhardness on the indenter load had the form of either ascending curves (the microhardness increase as the load decreases) or curves with a maximum in the small loads range. The dependences reached the saturation at the large loads. The load effect on the microhardness considerably decayed for the strengthened materials with a small grain size. On the ground of analyze and generalization of obtained results from the dependence of microhardness on the impression size for all studied metal samples it was concluded that observed indentation size effect was due to superposition of two factors: the gradient of micromechanical properties in the surface layer of the samples and the generation of geometrically necessary dislocations which provide the formation of the impression.

In the thesis it was established that the inhomogeneity degree of the structure (the character of the dependence of microhardness on the coordinate of impression and the plane of indentation) of nanocrystalline and ultrafine-grained billets obtained by different methods depended on specific material and method of severe plastic deformation. It was shown that many-stage thermomechanical treatment with the concluding four-pass equal-channel angular pressing following route B_C

of the billets of AZ31 magnesium alloy resulted in rather homogeneous ultrafine-grained microstructure. It was found that the structure of nanocrystalline billets of pure and commercially pure titanium obtained by cryorolling and the structure of the billets of Al-Li alloy obtained by methods of combined direct and equal channel angular hydrostatic extrusion was sufficiently homogeneous. The results of the thesis allow concluding that all studied materials are well suited for practical application in the different fields of use, and pure titanium can also be used in medicine. The thesis as a whole shows essential informativity of nondestructive method of microindentation for characterization of new materials with high strength provided by specific ultrafine-grained and nanocrystalline structure.

For the elucidation of the mechanisms of plastic deformation, it was investigated the effect of different internal and external factors on the mechanical characteristics of the studied materials. The dependences of microhardness of polycrystalline titanium on purity, cryorolling degree, grain size in the range from 10 μm to 35 nm and the temperature were obtained and analyzed. It was detected the strong dependence of microhardness of titanium on purity: microhardness of VT1-0 titanium was 2.5 times more than microhardness of iodide titanium. This result is in the agreement with the notions that the plastic deformation of VT1-0 titanium is controlled by the interaction of dislocations with impurity defects. Small values of microhardness of iodide titanium are caused by both smaller dislocation density and impurity defects and possible changes of the deformation mechanism, namely, the transfer to the controlling role of the Peierls barrier as a main barrier for dislocation motion in this very-high-purity titanium.

It was noticed that the enhancement of microhardness of titanium with the increment of imposed strain can be described by the Voce empirical law which predicts asymptomatic saturation of strengthening as the strain degree increases. The result is of interest for the optimization of the thermomechanical treatment regime if the aim of grain fragmentation is the obtaining of high-strength state.

It was established that the dependence of microhardness on the grain size of VT1-0 titanium in the Hall-Petch coordinates was described not one straight-line

as in the case of coarse-grain materials but it had two linear ranges with considerably different slopes, resulting in a bilinear behaviour. In the first range (grain size ≥ 250 nm) the plastic deformation of polycrystalline Ti is controlled by twinning (a high Hall-Petch coefficient), in the second range – by pyramidal slip (a low Hall-Petch coefficient).

Abnormal effect of grain size on microhardness was determined in AZ31 alloy: expected strengthening at 100-fold decreasing of grain size was completely compensated by softening provided favorable for basal slip texture formed during preparation of ultrafine-grained material by equal-channel angular pressing.

The temperature dependences of microhardness of polycrystals Ti, AZ31 and Al-Li with different grain size were analyzed using the theoretical developments supported by macromechanical experimental investigations. The activation parameters of dislocation plastic deformation beneath the indenter of the studied materials were estimated. The weak effect of grain size on the values of activation volume and activation energy of titanium VT1-0 made it possible to conclude that the dislocation character of plastic deformation retained in nanocrystalline titanium and the most probable obstacles for the dislocation motion regardless of the grain size were the local barriers – impurity atoms and forest dislocations. Severe plastic deformation by angular hydrostatic extrusion resulted in significant increase in microhardness of Al-Li alloy first of all owing to a rise of the long-range component level; in this case even if the spectrum of local barriers changed, the changes are insignificant. The temperature dependences of microhardness of coarse-grain and ultrafine-grained samples of AZ31 alloy were found to be close. The resistance to microindentation evidently is caused by interaction of slipping basal dislocations with local barriers both in coarse-grain and ultrafine-grained states.

Using the technique of microindentation, the structural state forming in tension with constant strain rate of the samples of nanocrystalline titanium and ultrafine-grained AZ31 and Al-Li alloys as well coarse-grain samples of mentioned materials was investigated. The correlation between the local microhardness $H_V(x)$

(x is a coordinate along the sample axis) and the local strain $\varepsilon(x)$ (was defined by the measurements of the distance change between the preliminary creating marks on the surface on the initial sample perpendicularly to its axis) was established. Increase of $H_V(x)$, as compared with microhardness of the initial sample, is attributed with accumulation of crystal lattice defects, essentially dislocations, during straining and it characterizes local hardening of the material induced by straining. Thus the dependences $H_V(\varepsilon_l)$ can be discussed as analog of the stress-strain curves $\sigma(\varepsilon)$ but which have local character not averaged over the sample. At higher temperatures (295 K and 350 K) the straining of ultrafine-grained Al-Li alloy was not attended with an increasing microhardness (i.e. with a strain hardening); under these conditions the strong localization of plastic deformation responsible for failure at low values of total deformation of the sample was observed. The cause of such behaviour can be both processes of dislocation annihilation which occur more active at the temperature increase and the action of grain boundaries as dislocation sinks.

Keywords: fullerite C_{70} , nanocrystalline titanium, Al-Li and AZ31 ultrafine-grained alloys, Vickers microhardness, low temperature microplasticity.

Список публікацій здобувача:

1. Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, С.В. Лубенец и В.А. Москаленко, ФНТ **36** (7), 809 (2010).
2. Ю.З. Эстрин, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец и А.В. Русакова, ФНТ **37** (6), 677 (2011).
3. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, Ю.А. Осипьян, В.И. Орлов, Н.С. Сидоров и А.Н. Изотов, ФНТ **38** (3), 286 (2012).
4. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и В.А. Москаленко, ФНТ **38** (10), 1240 (2012).
5. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, ФНТ **40** (3), 330 (2014).

6. A.V. Rusakova, S.V. Lubenets, L.S. Fomenko, V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, *Low Temp. Phys.* **41** (8), 649 (2015).
7. Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 9-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2009), с. 26.
8. А.В. Русакова и Л.С. Фоменко, в: *Сборник тезисов IV Университетской научно-практической конференции магистрантов НТУ «ХПИ»*, (НТУ «ХПИ», Харьков, 2010), с. 123–125.
9. С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.В. Русакова и Ю.З. Эстрин, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 49-й Международной конференции* (Киев, 2010), с. 68.
10. А.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 51 Международной конференции* (ННЦ ХФТИ, Харьков, 2011), с. 343.
11. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2011: Book of Abstracts of II International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2011), p. 124.
12. A.V. Rusakova, L.S. Fomenko and S.V. Lubenets, in: *Book of Abstracts of 12th International Symposium on Physics of Materials* (Prague, 2011), p. 33.
13. А.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец и В.А. Москаленко, в: *HighMatTech: Сборник тезисов 3-й Международной конференции* (Киев, 2011), с. 287.
14. П.А. Забродин и А.В. Русакова, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 10-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2011), с. 97.
15. П.А. Забродин, Н.В. Исаев и А.В. Русакова, в: *XX Петербургские чтения по проблемам прочности: Сборник тезисов Международной конференции* (Санкт-Петербург, 2012), с. 105-108.
16. Анна Русакова, в: *Эврика-2012: Сборник тезисов Международной научной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике* (ЛНУ, Львов, 2012), E10.

17. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2012: Book of abstracts of III International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2012), p. 143.
18. Ганна Русакова, в: *Еврика-2013: Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2013), D18.
19. A.V. Rusakova and P.A. Zabrodin, in: *Low temperature physics – 2013: Book of abstracts of IV International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2013), p. 103.
20. A.V. Rusakova, L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, in: *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013): Book of abstracts of International research and practice conference* (Bukovel, 2013), p. 155.
21. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, в: *Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: Сборник тезисов V Международной конференции* (Москва, 2013), с. 355-356.
22. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 11-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2013), с. 147.
23. Ганна Русакова і Павло Забродін, в: *Еврика-2014: Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2014), с. 130.
24. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2014: Book of abstracts of V International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2014), p. 129.
25. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 55 Международной конференции* (НИЦ ХФТИ, Харьков, 2014), с. 112.
26. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2015: Book of abstracts of VI International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2015), p. 90.

27. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 12-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2015), с. 107.

28. А.В. Русакова, С.В. Лубенец и Л.С. Фоменко, в: *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем: Сборник тезисов конференції* (Київ, 2016), с. 282.

29. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2016: Book of abstracts of VII International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2016), p. 167.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	31
1.1. Термінологічні підходи до поняття «наноматеріали».	
Класифікація наноматеріалів.....	31
1.2. Механічні властивості фулеритів.....	34
1.2.1. Фулерени – нова алотропна форма вуглецю.....	34
1.2.2. Фулерит C_{60} та його структурні стани.....	36
1.2.3. Методи виявлення та рухливість дислокацій у фулериті C_{60}	38
1.2.4. Механічні характеристики фулериту C_{60}	42
1.2.5. Кореляція аномалій пластичності зі структурними перетвореннями в кристалах C_{60}	43
1.2.6. Механізми пластичної деформації фулериту C_{60}	46
1.3. Механічні властивості нанокристалічних (НК) металів і сплавів.....	47
1.3.1. Основні особливості пластичної деформації НК матеріалів.....	47
1.3.2. Механізми пластичної деформації в полікристалах з різним розміром зерна.....	56
1.3.3. Механізми та моделі деформації, пов’язаної з границями зерен.....	65
Висновки до розділу 1.....	77
РОЗДІЛ 2. ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	79
2.1. Вибір об’єктів дослідження.....	79
2.2. Структура та фізичні характеристики досліджуваних матеріалів. Отримання ультрадрібнозернистих (УДЗ) і	

НК заготівок, приготування зразків.....	81
2.2.1. Фулерит C_{70}	81
2.2.2. Титан.....	88
2.2.3. Магнієвий сплав AZ31.....	91
2.2.4. Твердий розчин Al-Li.....	91
2.3. Методи дослідження.....	92
2.3.1. Індентування як метод механічних досліджень.....	92
2.3.2. Вимірювання мікротвердості в інтервалі температур 77-350 К.....	101
2.3.3. Дослідження первинної та вторинної анізотропії механічних властивостей методом мікроіндентування...	105
Висновки до розділу 2.....	108
РОЗДІЛ 3. МІКРОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ФУЛЕРИТУ C_{70} В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР 77-350 К..	111
3.1. Анізотропія мікротвердості.....	111
3.2. Вплив на мікротвердість величини навантаження на індентор...	115
3.3. Температурна залежність мікротвердості.....	117
Висновки до розділу 3.....	121
РОЗДІЛ 4. ВИВЧЕННЯ НЕОДНОРІДНОСТІ МІКРОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НК Ti ТА УДЗ СПЛАВІВ AZ31 ТА Al-Li.....	123
4.1. Розмірний ефект при індентуванні та оптимальне навантаження на індентор. Істинна (класична) твердість.....	123
4.1.1. Чистий НК титан; роль відпалу та стану поверхневого шару.....	125
4.1.2. Титан VT1-0; концепція геометрично необхідних дислокацій.....	130
4.1.3. Сплав AZ31; вплив температури індентування.....	135

4.1.4. Сплав Al-Li; особливості розмірного ефекту.....	135
4.2. Характеризація методом мікроіндентування структурної неоднорідності вихідних, підданих інтенсивній пластичній деформації (ПД) та відпалених зразків.....	139
4.2.1. Криовальцьовані зразки чистого титану та титану VT1-0..	139
4.2.2. УДЗ сплав AZ31, отриманий методом рівноканального кутового пресування (РККП). Виявлення систематичної залежності мікротвердості від координати індентування.....	154
4.2.3. Екстудовані заготовки сплаву Al-Li.....	157
Висновки до розділу 4.....	159
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ РІЗНИХ ВНУТРІШНІХ І ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІВ ТИТАНУ І СПЛАВІВ AZ31 ТА Al-Li.....	161
5.1. Залежність мікротвердості титану від чистоти, структурного стану та площини індентування.....	161
5.2. Залежність мікротвердості полікристалів титану VT1-0 від розміру зерна.....	167
5.2.1. Вплив криодеформації на мікроструктуру зразків.....	171
5.2.2. Зміцнення в результаті криодеформації, співвідношення Холла-Петча.....	175
5.3. Температурна залежність мікротвердості Ti та сплавів AZ31 і Al-Li.....	181
5.3.1. Чистий титан і титан VT1-0; термоактиваційний аналіз процесу мікровдавлювання.....	184
5.3.2. Сплав AZ31.....	191
5.3.3. Сплав Al-Li в КЗ і УДЗ станах.....	194
Висновки до розділу 5.....	196

РОЗДІЛ 6. ЛОКАЛЬНЕ ЗМІЦНЕННЯ В ПРОЦЕСІ ДЕФОРМАЦІЇ ТА	
ПЛАСТИЧНІСТЬ ЗРАЗКІВ НК Тi ТА УДЗ СПЛАВІВ	
AZ31 I Al-Li.....	198
6.1. Про пластичність чистого титану після кріовальцювання.....	200
6.2. Вплив деформації розтягом з постійною швидкістю на структуру зразка НК титану VT1-0.....	202
6.3. Мікротвердість деформованих КЗ і УДЗ зразків сплаву AZ31.....	205
6.4. Мікротвердість деформованих зразків сплаву Al-Li.....	207
6.4.1. Структурна неоднорідність деформованих КЗ зразків.....	207
6.4.2. Зв'язок мікротвердості УДЗ зразків з локальною деформацією.....	210
Висновки до розділу 6.....	214
ВИСНОВКИ.....	216
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	219
ДОДАТОК 1. Список публікацій здобувача.....	234

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

d – розмір зерна

H_V – мікротвердість за Віккерсом

T - температура

ε – загальна деформація

e – дійсна деформація

b – вектор Бюргерса

P – навантаження на індентор

σ - напруження

T_c – критична температура

V – активаційний об'єм

m – індекс швидкісної чутливості границі текучості (деформувального напруження)

τ^* – ефективне напруження

θ – коефіцієнт зміцнення

σ_Y – границя текучості полікристала

σ_0 – границя текучості монокристала

k – коефіцієнт Холла-Петча

μ - модуль зсуву

ρ – густина дислокацій

$\dot{\varepsilon}$ – швидкість деформації

a – радіус відбитка

K_1 – коефіцієнт анізотропії мікротвердості I роду

h – глибина проникнення індентора

U_0 – висота потенціального бар'єра

ε_u – однорідна деформація

ε_l – локальна деформація

НК – нанокристалічний

УДЗ – ультрадрібнозернистий

КЗ – крупнозернистий

ГЦК – гранецентрований кубічний

ГЩУ – гексагональний щільноупакований

РККП – рівноканальне кутове пресування

ДГЩУ – деформований гексагональний щільноупакований

ПК – простий кубічний

ПД – інтенсивна пластична деформація

ГНД – геометрично необхідні дислокації

ISE – indentation size effect (розмірний ефект при індентуванні)

ГЕ – гідроекструзія

КГЕ – кутова гідроекструзія

ВСТУП

Актуальність теми. Пріоритетним напрямком розвитку сучасної фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства є наноматеріали та нанотехнології. Підвищений інтерес до цього нового класу матеріалів як з боку фундаментальної, так і прикладної фізики пов'язаний з їх унікальними фізичними властивостями, що обумовлює значні перспективи для їх практичного застосування в таких важливих областях людської діяльності як промисловість, оборона, інформаційна сфера, радіоелектроніка, енергетика. Можливість практичного використання наноматеріалів обумовила інтенсивне вивчення їх механічних характеристик. Дійсно, незалежно від сфери застосування, будь-які функціональні матеріали повинні мати необхідний комплекс механічних властивостей. І, безумовно, першорядними є знання про пластичність та міцність наноматеріалів при використанні їх в якості конструкційних матеріалів. Тут особливо важливу роль грає оптимальне поєднання високих міцнісних та пластичних властивостей.

Наноматеріали - це або окремі наночастинки, один із лінійних розмірів яких лежить в межах від 1 до 100 нм, або їх ансамблі (наноstrukturні матеріали). Якщо наночастинки займають фіксовані положення в об'ємі наноstrukturного матеріалу та жорстко пов'язані між собою, то говорять про консолідовані наноматеріали. В даній роботі вивчено механічні властивості представників двох важливих класів консолідованих наноматеріалів, а саме, фулериту C_{70} та нанокристалічного (НК) титану. Крім того, суттєву увагу було приділено дослідженню механічних властивостей ультрадрібнозернистих (УДЗ) сплавів Al-Li та AZ31 з розміром зерна ~ 1 мкм. Всі вивчені матеріали мають велике прикладне значення.

Фулерит C_{70} – кристалічне тверде тіло, синтезоване в 1990 р. Воно побудоване з наночастинок – молекул C_{70} , які разом з молекулами C_{60} було відкрито в 1985 р. Керлом, Крото та Смолі (R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley, Нобелівська премія з хімії за 1996 р.). Актуальність і важливість

виконаних в роботі досліджень мікромеханічних властивостей фулериту C_{70} пов'язані з тим, що на момент початку даної роботи були відсутні будь-які знання про низькотемпературну пластичність цього кристала, тому практично всі результати було отримано вперше.

До недавнього часу для покращення міцнісних властивостей металічних матеріалів використовували, як правило, легування та/або зміну фазового складу. В останні роки для покращення механічних характеристик стали застосовувати підходи, що базуються на формуванні у матеріалів мікро- та нанокристалічної структури, наприклад, методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Міцність об'ємних УДЗ та НК матеріалів суттєво перевищує міцність крупнозернистих (КЗ) аналогів, зі збереженням при певних умовах прийнятного співвідношення між міцністю та пластичністю.

Роботи по створенню конструкційних УДЗ та НК матеріалів знаходяться поки що на початковій стадії. Тому особливо важливими для отримання УДЗ та НК матеріалів із заданими властивостями є дослідження, спрямовані на з'ясування механізмів пластичної деформації та зміцнення цих матеріалів. Аналіз літературних даних показує, що такі дослідження проводилися переважно на металах і сплавах з гранецентрованою кубічною (ГЦК) ґраткою. В той же час важливі для прикладних цілей металічні матеріали з гексагональною щільноупакованою (ГЦУ) ґраткою мають низку особливостей порівняно з ГЦК матеріалами, зокрема, яскраво виражену анізотропію, обмежену кількість можливих систем ковзання, схильність до двійникування тощо. Вивчення механічних властивостей ГЦУ титану та магнієвого сплаву AZ31, виконане в даній роботі, є важливим та актуальним, враховуючи також прикладне значення цих матеріалів.

Підвищення міцності полікристалів при зменшенні розміру зерна супроводжується, як правило, таким несприятливим ефектом як зниження пластичності (сильне зменшення однорідної або граничної деформації до руйнування). Важливим та актуальним завданням є з'ясування природи

зниженої пластичності УДЗ і НК матеріалів та розробка методів подолання цього недоліку. В даній роботі для таких досліджень було обрано ГЦК сплав Al-Li, який проявляє знижену пластичність уже в УДЗ стані.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу було виконано з 2009 р. по 2016 р. у відділі фізики реальних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичних планів за відомчими темами Національної академії наук України: тема «Нові закономірності і механізми непружної деформації твердих тіл в умовах помірного та глибокого охолодження» (номер держреєстрації 0107U000943, термін виконання 2008-2012 рр.), тема «Фізико-механічні властивості нанокристалічних, ультрадрібнозернистих та аморфних твердих тіл в умовах низьких та наднизьких температур» (номер держреєстрації 0112U2638, термін виконання 2012-2014 рр.), тема «Дослідження закономірностей та механізмів низькотемпературної деформації сучасних структурно модифікованих матеріалів» (номер держреєстрації 0115U001160, термін виконання 2015-2017 рр.); комплексний науковий проект «Квантові явища в наносистемах та наноматеріалах при низьких температурах» (номер держреєстрації 0110U00685, термін виконання 2010-2014 рр.), проект за темою «Дослідження механізму керованого формування об'ємного нанокристалічного стану титану з метою розроблення фізичних основ технологій виготовлення нових функціональних матеріалів» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» (номер держреєстрації 0110U006594, термін виконання 2010-2014 рр.). Крім того, 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.).

Мета та задачі дослідження. Основною *метою* даної роботи є встановлення фізичних механізмів низькотемпературної пластичної

деформації представників двох важливих класів консолідованих наноматеріалів: фулериту C_{70} і нанокристалічного титану, а також сплавів з ультрадрібнозернистою структурою Al-Li та AZ31.

Об'єкт дослідження – низькотемпературні процеси пластичної деформації та руйнування в двох наноматеріалах (фулерит C_{70} і НК титан, отриманий кріовальцюванням), а також в УДЗ сплавах Al-Li та AZ31.

Предмет дослідження – особливості пластичної деформації фулериту C_{70} , обумовлені низькотемпературним фазовим переходом, і механізми пластичної деформації УДЗ (Al-Li та AZ31) та НК (титан) матеріалів, дія яких пов'язана з малим розміром зерна.

Мета роботи та стан проблеми, що вивчається, визначили наступні конкретні **завдання дослідження**:

1. Вивчити мікромеханічні властивості фулериту C_{70} : визначити системи ковзання, вивчити анізотропію мікропластичної деформації, виміряти мікротвердість в інтервалі температур 77-350 К, що включає всі відомі фазові переходи в цьому кристалі, з метою виявлення та аналізу особливостей на температурній залежності мікротвердості в околі точок фазових переходів.

2. Вивчити розмірні ефекти в пластичності: отримати та проаналізувати залежності мікротвердості титану від середнього діаметра зерна в широкому інтервалі розмірів зерен, включаючи нанометровий діапазон; дослідити природу розмірного ефекту при індентуванні (залежність мікротвердості від глибини проникнення індентора).

3. Дослідити методом мікроіндентування однорідність структури УДЗ сплавів AZ31 та Al-Li, отриманих в умовах рівноканального кутового пресування (РККП) та методом комбінованої прямої та рівноканальної кутової гідроекструзії відповідно, а також НК титану, отриманого в результаті кріовальцювання. Ці дані важливі для розробки рекомендацій по вдосконаленню технології отримання даних матеріалів.

4. Отримати температурні залежності мікротвердості полікристалів титану та сплавів Al-Li та AZ31 з різним розміром зерна. Застосувати метод термоактиваційного аналізу для оцінки активаційних параметрів процесу пластичної деформації, що дозволить висловити обґрунтовані припущення щодо реалізації конкретних механізмів пластичної деформації.

5. Встановити зв'язок між величинами локальної мікротвердості та локальної деформації в зразках сплаву Al-Li, деформованих розтягом до руйнування в широкому інтервалі температур. З'ясувати природу низької пластичності УДЗ сплаву Al-Li при температурах поблизу та вище кімнатної.

Методи дослідження. Для вивчення механічних властивостей матеріалів, характеристикації їх структурного стану, отримання відомостей про процеси пластичної деформації та руйнування було використано метод мікроіндентування. Мікротвердість за Віккерсом H_V вимірювали на стандартному твердомірі ПМТ-3 при кімнатній температурі; спеціальному низькотемпературному пристрої з вільно підвішеною пірамідою Віккерса в інтервалі температур 77 – 300 К; на ПМТ-3 і на мікроскопі Neophot з приставками для нагрівання зразка в інтервалі 300 – 350 К. Метод мікроіндентування надзвичайно зручний для вивчення малих об'єктів, таких як монокристали фулериту C_{70} і НК матеріали. Застосування цього методу забезпечує достатню кількість даних для статистичної обробки при невеликій кількості досліджуваного матеріалу. Дослідження поверхні зразків проводили методом оптичної мікроскопії. Для аналізу характеристик зеренної структури зразків титану, а саме розподілу зерен за розміром, було використано дані електронної мікроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. Вперше систематично досліджено низькотемпературні мікромеханічні властивості та анізотропію мікротвердості нового вуглецевого наноструктурного матеріалу – фулериту C_{70} : визначено основну систему ковзання дислокацій та виявлено на температурній залежності мікротвердості особливість (у вигляді зламу), котра пов'язана з

орієнтаційним фазовим переходом «деформована ГЦУ гратка → моноклінна гратка».

2. Вперше отримано та детально проаналізовано температурні залежності мікротвердості полікристалів титану VT1-0 з різним розміром зерна. Встановлено дислокаційний характер деформації в нанокристалічному титані та основні перешкоди для руху дислокацій – локальні бар'єри.

3. Виявлено два інтервали з лінійною залежністю мікротвердості титану від розміру зерна в координатах Холла-Петча. Встановлено, що пластичну деформацію полікристалічного титану в першому інтервалі (розмір зерна ≥ 250 нм) контролює двійникування, а в другому – пірамідальне ковзання.

4. Досліджено кореляцію між мікротвердістю та величиною локального пластичного зсуву в ультрадрібнозернистих зразках Al-Li. Відповідні зони локалізації виникали в процесі попереднього деформування розтягом в інтервалі температур 4,2 – 350 К. Встановлено, що при $T \geq 295$ К причиною сильної локалізації деформації, яка призводить до руйнування, є відсутність помітного деформаційного зміцнення.

Наукове та практичне значення отриманих результатів. Наукова значущість отриманих в дисертаційній роботі нових результатів визначається тим, що вони є надійною експериментальною базою для подальшого розвитку теорії низькотемпературної пластичності та міцності УДЗ і НК матеріалів. Експериментальні результати дослідження мікропластичності фулериту C_{70} є основою для розвитку теорії руху дислокацій в цих кристалах.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що для характеристики нових, перспективних для використання в широкому інтервалі температур матеріалів запропоновано та ефективно застосовано метод мікроіндентування. Визначено одну з механічних характеристик матеріалів, мікротвердість, та її залежність від різних зовнішніх факторів і дефектної структури. Встановлено, що досліджені в роботі УДЗ сплави AZ31 та Al-Li, отримані методом РККП і методом комбінованої прямої та рівноканальної

кутової гідроекструзії, відповідно, а також НК титан, отриманий методом кріовальцювання, достатньо однорідні, що розширює можливості їх практичного застосування. Показано також, що процес зміцнення титану в результаті низькотемпературного вальцювання відбувається з насиченням: починаючи з деформації $\epsilon \approx -(1-2)$, збільшення ступеня вальцювання призводить до слабкого зростання значення мікротвердості. Цей результат показує, що вимірювання мікротвердості можна використовувати як простий та ефективний експрес метод дослідження, який дозволяє визначити оптимальний режим термомеханічної обробки, якщо метою фрагментації зерен є отримання високоміцного стану.

Особистий внесок здобувача. Наукові статті [1-6], в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві. Здобувач приймала участь у постановці задач досліджень [1,2,4-6]; найважливіші експериментальні результати, що лежать в їх основі, було отримано особисто здобувачем. Вона безпосередньо приймала участь у всіх етапах обробки, систематизації та аналізу експериментальних даних, а також у підготовці результатів до опублікування у вигляді наукових статей [1,2,4-6] та особисто доповідала результати на конференціях високого рівня.

В роботі [3] здобувач приймала участь в проведенні експериментів на фулериті C_{70} при температурах в інтервалі 77-300 K; нею особисто було виконано вимірювання мікротвердості модельного матеріалу – кристала Zn; вона приймала участь в обговоренні та написанні статті.

Автором сформульовано та обґрунтовано висновки та положення окремих розділів дисертації, сумарні висновки та узагальнення. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на міжнародних та вітчизняних конференціях: Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 1-4 грудня 2009); Університетська науково-практична конференція магістрантів НТУ «ХП» (Харків, 22-25 березня 2010); Международная

конференция «Актуальные проблемы прочности» (Киев, 14-18 июня 2010);
Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков,
16-20 мая 2011); International Conference for Young Scientists
«Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2011) (Kharkiv, June 6-10, 2011);
International Conference «12th International symposium on physics of materials»
(Prague, Czech Republic, September 4-8, 2011); Международная конференция
«HighMatTech» (Киев, 3-7 октября 2011); Міжнародна конференція «Фізичні
явища в твердих тілах» (Харків, 6-9 грудня 2011); XX Петербургские чтения
по проблемам прочности (Санкт-Петербург, Россия, 10-12 апреля 2012);
Міжнародна конференція «ЕВРИКА-2012» (Львів, 19-22 квітня 2012);
International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics»
(ICYS–LTP–2012) (Kharkiv, May 14-18, 2012); Міжнародна конференція
«ЕВРИКА-2013» (Львів, 15-17 травня 2013); International Conference for
Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2013) (Kharkiv, June
3-7, 2013); International research and practice conference “Nanotechnology and
Nanomaterials” (NANO-2013) (Bukovel, August 29– September 1, 2013);
Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и
наноматериалов» (Москва, Россия, 26-29 ноября 2013); Міжнародна
конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 3-6 грудня 2013);
Міжнародна конференція «ЕВРИКА-2014» (Львів, 15-17 травня 2014);
International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics»
(ICYS–LTP–2014) (Kharkiv, June 2-6, 2014); Международная конференция
«Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 9-13 июня 2011); International
Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2015)
(Kharkiv, June 2-5, 2015); Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих
тілах» (Харків, 1-4 грудня 2015); Конференция «Современные проблемы
физики металлов и металлических систем» (Киев, 25-27 мая 2016);
International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics»
(ICYS–LTP–2016) (Kharkiv, June 6-10, 2016); International Conference for

Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2016) (Kharkiv, June 6-10, 2016).

Публікації. Основні результати дисертації викладено в 6 статтях [1-6], які опубліковано у провідних фахових наукових журналах, а також у тезах 23 доповідей на конференціях [7-29].

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 225 найменувань та одного додатку. Повний об'єм дисертації складає 237 аркушів, основний об'єм – 128 аркушів. В роботі наведено 10 таблиць і 95 рисунків.

РОЗДІЛ 1

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Термінологічні підходи до поняття «наноматеріали».

Класифікація наноматеріалів

Існує декілька підходів до визначення поняття «наноматеріали» (див. рис. 1.1) [30]. Найпростіший з них пов'язаний з геометричними розмірами елементів структури. В цьому випадку в сучасній літературі під наноматеріалами розуміють об'єкти з характерним розміром структурних елементів від 1 до 100 нм [31,32].

Мінімальне значення 1 нм пов'язують з граничним розміром об'єкта, в якому ще зберігаються всі елементи симетрії кристалічного матеріалу: при зменшенні розміру кристала, що характеризується строгим набором елементів симетрії, настає такий момент, коли деякі з елементів симетрії втрачаються. Для найбільш поширених кристалів з об'ємноцентрованою кубічною та ГЦК ґраткою такий критичний розмір дорівнює трьом координаційним сферам, що для випадку заліза складає близько 0,5 нм, а для нікелю – близько 0,6 нм. Верхня границя діапазону чисто умовна та обрана з тих уявлень, що помітні та цікаві з технічної точки зору зміни фізико-механічних властивостей матеріалів (міцності, твердості, коерцитивної сил та інше) починаються при зниженні розмірів зерен саме нижче 100 нм.

У другому підході [32,33] прийнято до уваги визначну роль границь поділу в формуванні властивостей наноматеріалів. Третій підхід [34] ґрунтується на понятті характерного розміру для певного фізичного явища. Так для міцнісних властивостей це буде розмір бездефектного кристала, для магнітних властивостей – розмір однодоменого кристала, для електропровідності – довжина вільного пробігу електронів. Четвертий підхід [35] передбачає, що при зменшенні об'єму речовини або його компоненти до

розмірів нанодіапазону виникає нова властивість. Крім того, існує також комплексний підхід, який об'єднує перший і четвертий підходи.

У зв'язку з таким різноманіттям підходів у 2011 р. Європейська комісія визнала за необхідне формалізувати поняття «наноматеріали». Згідно з офіційним визначенням [36] до наноматеріалів рекомендується відносити матеріали, які містять частинки у вільному стані, у стані груп або агломератів (тобто коли частинки зв'язані деяким стороннім матеріалом), як мінімум 50 % з яких мають один з лінійних розмірів у межах від 1 до 100 нм. Окремо відзначається, що в конкретних випадках, коли мова йде про здоров'я, навколишнє середовище або конкурентоспроможність, частину частинок з розмірами 1-100 нм можна брати в межах від 1 до 50 відсотків. Також відзначається, що фулерени, графенові пластівці та вуглецеві нанотрубки, у яких один з вимірів може бути менше нанометра (наприклад, лист графену товщиною в один атом вуглецю, радіус якого дорівнює 91 пікометру), також належать до наноматеріалів.

За ступенем структурної складності наноматеріали поділяються на наночастинки та наноструктурні матеріали (рис. 1.2) [37]. Наночастинки становлять нанорозмірні комплекси певним чином взаємозв'язаних атомів або молекул. Наноструктурні матеріали становлять ансамблі наночастинок. В таких матеріалах наночастинки грають роль структурних елементів. Наноструктурні матеріали поділяються за характером взаємозв'язку наночастинок на консолідовані наноматеріали та нанодисперсії. До консолідованих наноматеріалів належать компактні твердофазні матеріали, які складаються з наночастинок, що мають фіксоване просторове положення в об'ємі матеріалу та жорстко зв'язані безпосередньо один з одним.

Дана робота присвячена вивченню механічних властивостей представників двох важливих класів консолідованих наноматеріалів: фулериту C_{70} і НК чистого титану та титану технічної чистоти BT1-0, а також УДЗ сплавів на основі магнію AZ31 та алюмінію Al-3,8 ат.% Li.



Рис.1.1. Термінологічні підходи до поняття «наноматеріали» [30].



Рис. 1.2. Класифікація наноматеріалів за структурними ознаками [37].

1.2. Механічні властивості фулеритів

В даному підрозділі мова буде йти про нові вуглецеві наноматеріали: фулерени (наночастинки) та фулерити (консолідовані наноструктурні матеріали). Буде розглянуто структуру молекули C_{60} та кристала C_{60} , а також фазові перетворення в цьому кристалі, які проходять при зміні температури. Крім того, буде проаналізовано стан проблем вивчення механічних властивостей та передбачувані механізми деформації фулериту C_{60} , а також вплив фазових перетворень в цьому кристалі на особливості температурної залежності мікротвердості. Виходячи з цього, буде сформульовано одну з задач дослідження.

1.2.1. Фулерени – нова алотропна форма вуглецю. Під алотропією розуміють здатність хімічних елементів існувати у вигляді двох або декількох простих речовин (алотропних форм) з різними фізичними та хімічними властивостями. Алотропія може бути обумовлена утворенням молекул з різним числом атомів (наприклад, кисень O_2 та озон O_3) або кристалів даного елемента з різною структурою.

До недавнього часу були відомі 3 алотропні форми вуглецю: алмаз, графіт і карбін (рис. 1.3). В 1985 р. було відкрито молекулярну форму вуглецю – фулерени, серед яких найбільш симетричною є молекула C_{60} , побудована з 60 атомів вуглецю [38] (рис. 1.4 (а)). В 1991 р. було отримано вуглецеві нанотрубки [39] (рис. 1.4 (б)), які становлять згорнутий в циліндр (без шва) моноатомний шар графіту, а в 2004 р. отримано графен [40] (рис. 1.4 (в)) – моноатомний графіт. Ці відкриття ознаменували початок нової ери - ери вуглецю, вони були високо оцінені науковою громадськістю. За відкриття молекули C_{60} (рис. 1.5) три хіміки (Керл, Крото, Смолі) отримали в 1996 р. Нобелівську премію з хімії [41], а за відкриття графену в 2010 р. було присуджено Нобелівську премію з фізики [42].

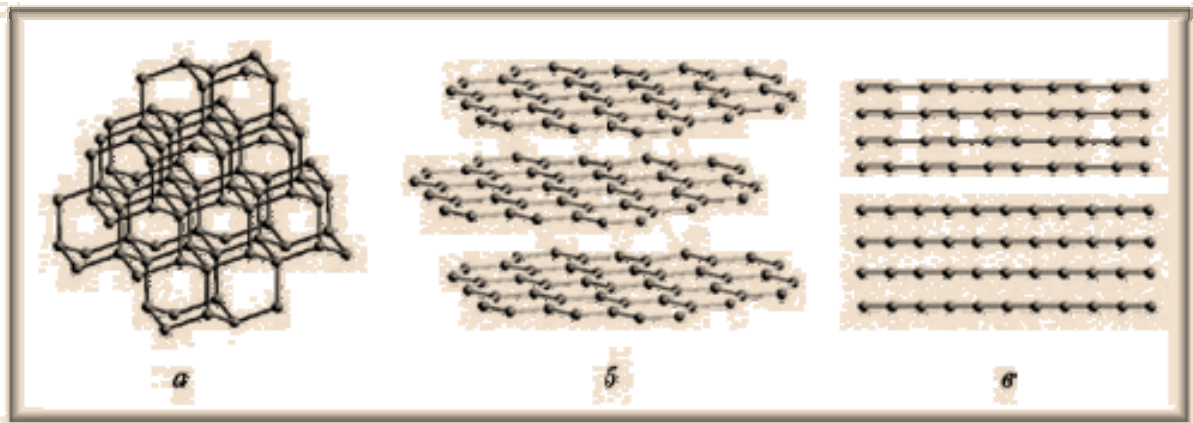


Рис. 1.3. Алотропні форми вуглецю: а) алмаз (просторова форма); б) графіт (площинна форма); в) карбін (лінійна форма).

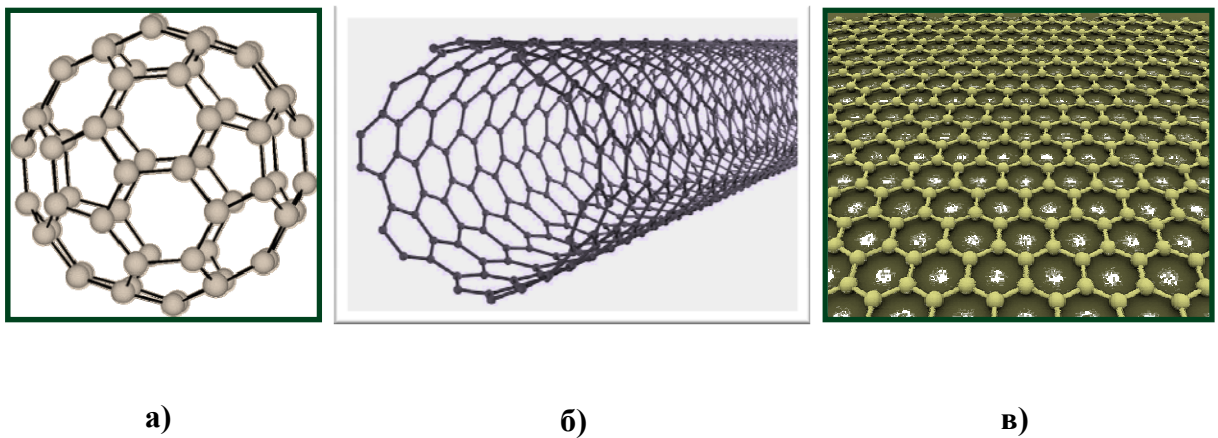


Рис. 1.4. Нові вуглецеві наноматеріали [38-40]: а) фулерен C_{60} ; б) вуглецева одностінна нанотрубка; в) графен.

Молекула C_{60} – це порожниста молекула, за своєю формою схожа на футбольний м'яч (рис. 1.5). Поверхня молекули утворена шести- та п'ятикутними гранями. Фулерен C_{60} має форму зрізаного ікосаедра (рис. 1.5). Поверхня молекули складається з 20 гексагонів та 12 пентагонів, 60 атомів вуглецю розташовані в вершинах зрізаного ікосаедра. Атоми зв'язані один з одним одинарними та подвійними ковалентними зв'язками.

1.2.2. Фулерит C_{60} та його структурні стани. Фулерити – це молекулярні кристалічні тверді тіла, побудовані з наномолекул C_n ($n > 20$). Зокрема, фулерит C_{60} побудований з молекул C_{60} . Кристал C_{60} було синтезовано в 1990 р. [43]. Кристал отримав назву фулерит C_{60} або твердий (solid) C_{60} . Фулерит C_{60} може існувати в двох структурно різних фазах (рис. 1.6): вище критичної температури $T_c = 260$ К структура може бути описана як ГЦК [44]. В цій фазі молекули C_{60} здійснюють квазивільне обертання. При критичній температурі кристал C_{60} переходить в низькотемпературну просту кубічну (ПК) фазу [44], яка відрізняється від ГЦК структури частковим орієнтаційним впорядкуванням молекул (рис. 1.6 (а)). Обертання молекул припиняється, але молекули все ще можуть здійснювати стрибки між різними молекулярними орієнтаціями.

Взаємна орієнтація молекул в ПК структурі має 2 рівноважних положення, відомих як пентагонна (П) і гексагонна (Г) конфігурації [45] (рис. 1.6 (б)). (П) і (Г) конфігурації відповідають орієнтації подвійного зв'язку одної молекули навпроти центра пентагона чи гексагона, відповідно, сусідньої молекули.

Нарешті при температурі поблизу 90 К рух молекул стає дуже повільним. Орієнтаційний непорядок, що залишився, заморожується, в результаті утворюється орієнтаційне скло [46].

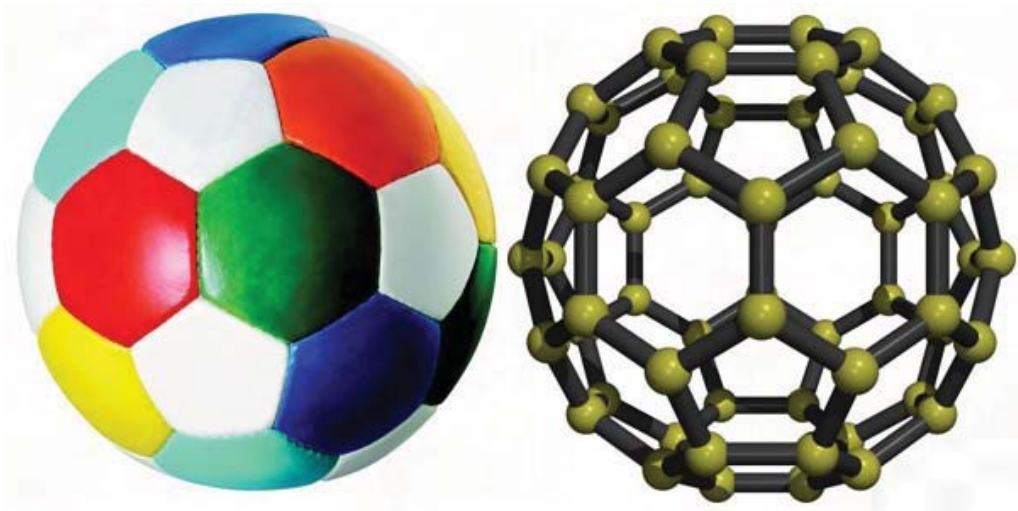


Рис. 1.5. Поверхнева форма молекули C_{60} та розташування атомів вуглецю на поверхні молекули [43].

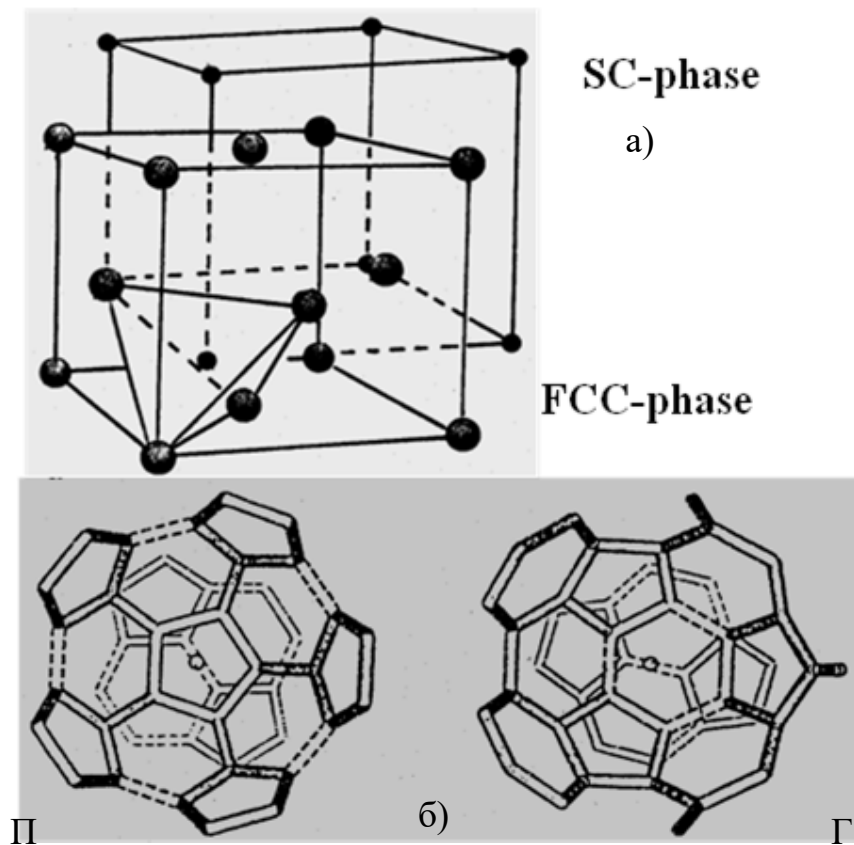


Рис. 1.6. Фази фулериту C_{60} : а) ПК (SC) фаза (вузли ґратки – центри тетраедрів молекул C_{60}); ГЦК (FCC) фаза (вузли ґратки – молекули C_{60}); б) П – пентагонна, Г – гексагонна конфігурації [44,45].

1.2.3. Методи виявлення та рухливість дислокацій у фулериті C₆₀.

Після синтезу кристалічного C₆₀ почалось інтенсивне вивчення різних фізичних властивостей цього матеріалу. Фулерит C₆₀ був абсолютно новим матеріалом, фізичні, в тому числі і механічні, властивості якого потрібно було вивчити. Роль дислокацій в пластичній деформації фулериту C₆₀ була не з'ясована. Більш того, деякі дослідники висловлювали сумнів у можливості існування дислокацій в кристалах C₆₀. Вони виходили з того, що величина вектора Бюргерса в фулериті повинна бути занадто великою, а отже занадто великою буде також енергія дислокації.

Але зараз вже немає сумніву в тому, що в кристалах C₆₀ присутні дислокації та що саме дислокації грають основну роль в пластичній деформації фулериту. За допомогою оптичного мікроскопа [47] та атомного силового мікроскопа [48] спостерігали лінії ковзання на гранях деформованих монокристалів C₆₀. Ці спостереження підтверджують зсувний характер пластичної деформації в фулериті. Вивчення напрямків ліній ковзання поблизу відбитка індентора було використано для визначення систем ковзання в кристалах C₆₀.

Згідно з даними атомно-силової мікроскопії сходинок, утворені смугами ковзання на поверхні (111) кристала, після деформації при кімнатній температурі до 7% мали максимальну висоту ~200 нм, а після деформації 24% - близько 1600 нм. Оскільки величина вектора Бюргерса дорівнює 1,002 нм (за даними високороздільної електронної мікроскопії [49] $b = \frac{1}{2}[110]$), то висота 1600 нм відповідає приблизно 1600 дислокаціям, що залишили кристал в межах вузької смуги ковзання. Автори [48] припускають, що розмноження дислокацій від початку пластичної течії та в процесі деформації забезпечують одні й ті самі джерела Франка-Ріда.

Для виявлення дислокацій розроблено методи термічного та хімічного травлення [50]. Хімічне травлення було використано для вивчення рухливості дислокацій в монокристалах C₆₀ [51].

Повні та часткові дислокації в твердому C_{60} спостерігали методом високороздільної електронної мікроскопії [49]. Показано, що дислокаційні конфігурації подібні до тих, які є властивими ГЦК металам та сплавам з низькою енергією дефекту упаковки.

Крім експериментальних спостережень ліній ковзання та дислокацій в C_{60} було виконано комп'ютерне моделювання структури ядра дислокацій [52]. Установлено, що дислокації дисоціюють на дві часткові дислокації Шоклі, розділені дефектом упаковки шириною $\sim(13-17) b$.

На рис. 1.7 показано відбиток індентора з добре розвинутою системою ліній ковзання поблизу відбитка. Вивчення геометрії ковзання на двох гранях $\{111\}$ та $\{100\}$ при температурах в інтервалі 77-300 К показало, що система ковзання $\{111\}\langle 110\rangle$ є єдиною як для ГЦК, так і для ПК фази [53].

На рис. 1.8 показано оптичну мікрофотографію поверхні (010) після деформації до 30 % та знімок в атомному силовому мікроскопі поверхні (111) кристала C_{60} , деформованого до 7 % [48].

Відомості про рухливість дислокацій в фулериті C_{60} [51] було отримано при вивченні руху дислокацій, що лідирують у промінях дислокаційної розетки, яка сформувалася поблизу відбитка індентора та виявлялася методом вибіркового хімічного травлення (рис. 1.9).

Довжина дислокаційного променя l в кристалах C_{60} залежала від величини навантаження на індентор P , тривалості навантаження t і температури T (рис. 1.10). Отримані дані було проаналізовано в рамках теоретичної залежності, запропонованої для напівпровідників [54]:

$$l = CP^{m(2m+1)}t^{1/(2m+1)}\exp[-\Delta H_0/kT(2m+1)]. \quad (1.1)$$

При виведенні цієї формули було припущено, що залежність швидкості руху дислокацій v від напруження σ описується степеневим законом

$$v \sim \sigma^m. \quad (1.2)$$

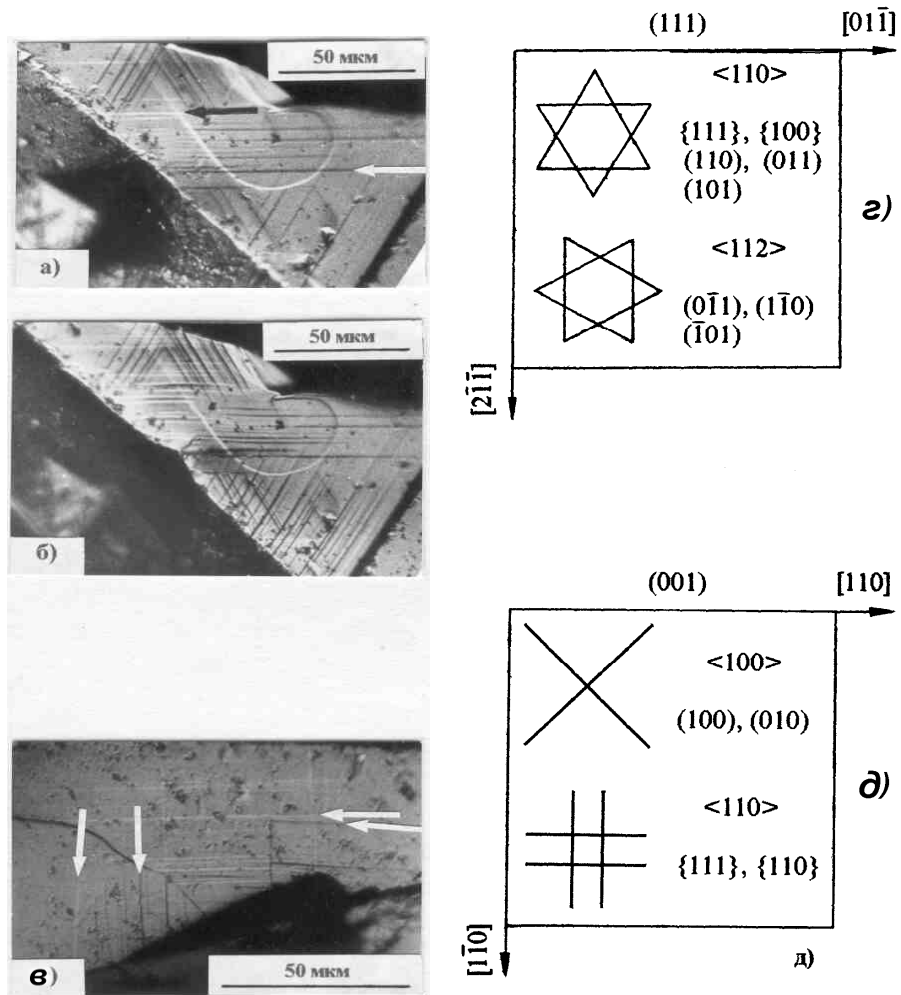


Рис. 1.7. Смуги ковзання поблизу відбитка індентора на площинах (111) (а, б) та (100) (в) і схеми слідів можливих площин ковзання $\{111\}$, $\{100\}$ та $\{110\}$ на габітусних площинах кристала C_{60} . Площина (111), напрямок слідів $\langle 110 \rangle$ та $\langle 112 \rangle$ (г); площина (001), напрямок слідів $\langle 100 \rangle$ і $\langle 110 \rangle$ (д) [53].

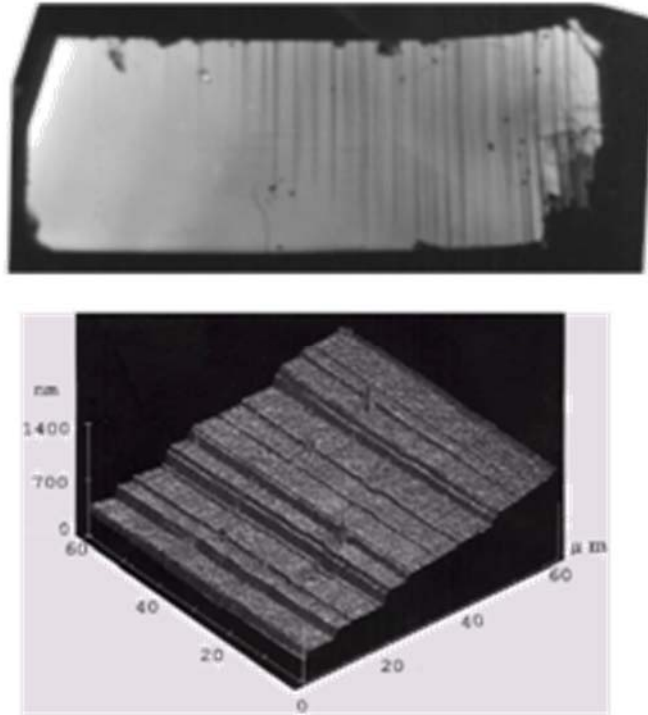


Рис. 1.8. Лінії ковзання в кристалах C_{60} (оптична та атомно-силова мікроскопія) [48].

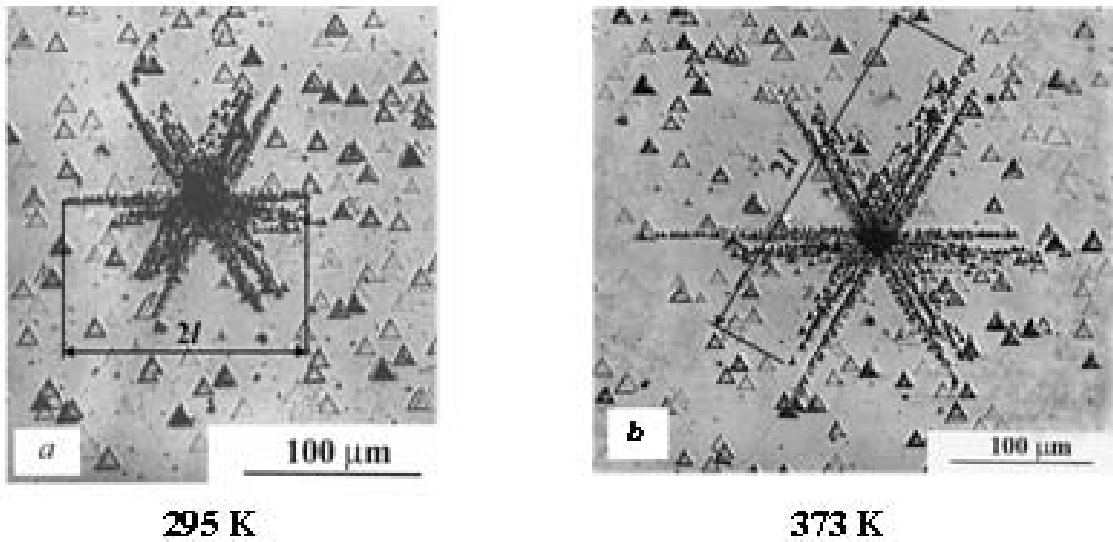


Рис. 1.9. Дислокаційна рухливість в монокристалах C_{60} [51].

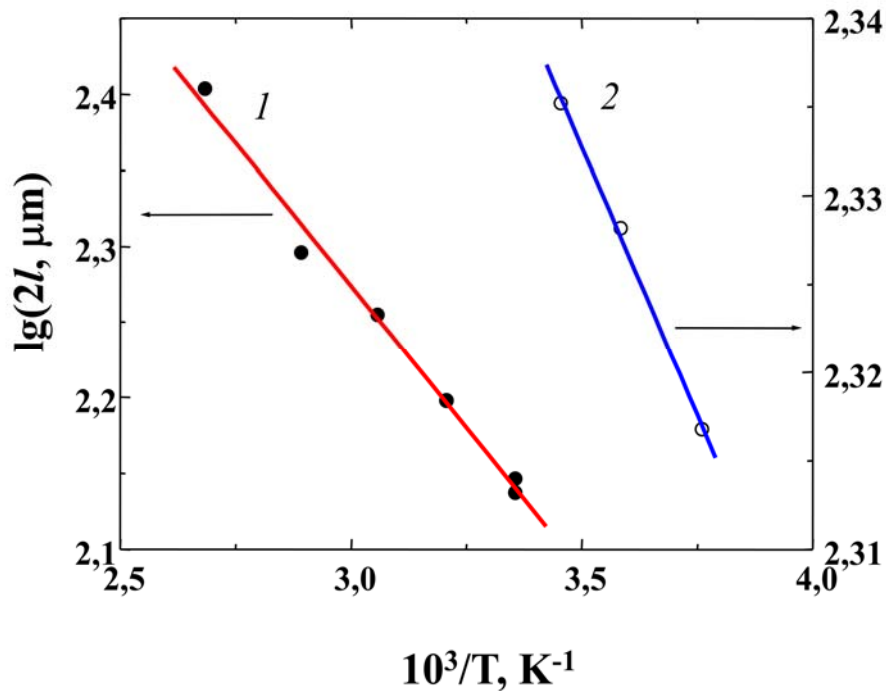


Рис. 1.10. Залежність довжини дислокаційного променя від температури індентування, 1 і 2 – різні кристали [54].

Аналіз отриманих експериментальних результатів дозволив оцінити величину показника степені m (вона виявилася залежною від структурної досконалості зразків та змінювалася в інтервалі від 2,3 до 24,5) та енергію активації для руху дислокацій ($\Delta H_0 = 0,4-0,5$ eV) [51].

1.2.4. Механічні характеристики фулериту C_{60} . Для визначення механічних характеристик фулериту C_{60} , таких як границя текучості, границя міцності, мікротвердість, гранична деформація до руйнування, було використано наступні методи випробувань: деформація з постійною швидкістю, релаксація напружень, мікроіндентування. Застосування перших двох методів дослідження потребувало подолання низки труднощів: 1) складність з вирощуванням кристалів C_{60} достатнього розміру (це потребувало кілька днів при строгому виконанні режиму росту) та непридатна для експериментів на стиск форма кристалів; 2) кристали C_{60} схильні до впливу навколишнього середовища, їх властивості змінюються з

часом; 3) великі кристали C_{60} виявилися крихкими. Крім того, з'ясувалося, що кристали C_{60} відзначаються спайністю по площині (111) [55], що, як правило, сприяє прояву крихкості.

На рис. 1.11 показано типові криві напруження-деформація для кристалів C_{60} , деформованих при $T = 300$ К зі швидкістю деформації 10^{-5} с^{-1} стиском вздовж осі $[11\bar{2}]$ [48] та вздовж осі $[110]$ [55,56]. Згідно з даними [55,56] величина границі текучості досліджених кристалів склала $\tau_y = 2,85$ МПа, а руйнування відбувалося при напруженні $\tau_f = 6,4$ МПа. Ця величина τ_y в 4 рази вище, ніж в роботі [48], що може бути пов'язано з різною структурною досконалістю вирощених кристалів.

На рис. 1.12 наведено криву релаксації напружень [56]; активаційний об'єм, розрахований за цією кривою, дорівнює $\sim 60 b^3$. Можливі механізми гальмування дислокацій в кристалах C_{60} обговорюються нижче.

Цими даними обмежуються результати, отримані методом деформації з постійною швидкістю стиску. Найбільш придатним методом дослідження структури деформованих кристалів і механічних властивостей фулериту C_{60} виявився метод мікроіндентування.

1.2.5. Кореляція аномалій пластичності зі структурними перетвореннями в кристалах C_{60} . Метод мікроіндентування було використано для вивчення впливу температури на механічні властивості кристалів C_{60} [47]. При кімнатній температурі величина мікротвердості склала близько 200 МПа. За величиною твердості кристали фулериту C_{60} можна порівняти з графітом, пластичними ГЦК металами та кристалами NaCl. На рис. 1.13 показано температурну залежність мікротвердості, отриману на трьох різних зразках в інтервалі температур 77-300 К. Крива 1 відповідає індентуванню площини (100), а криві 2 і 3 – площини (111). Величина мікротвердості кристалів C_{60} при кімнатній температурі варіювалася від 135 МПа до 250 МПа в залежності від досконалості кристалів і площини індентування.

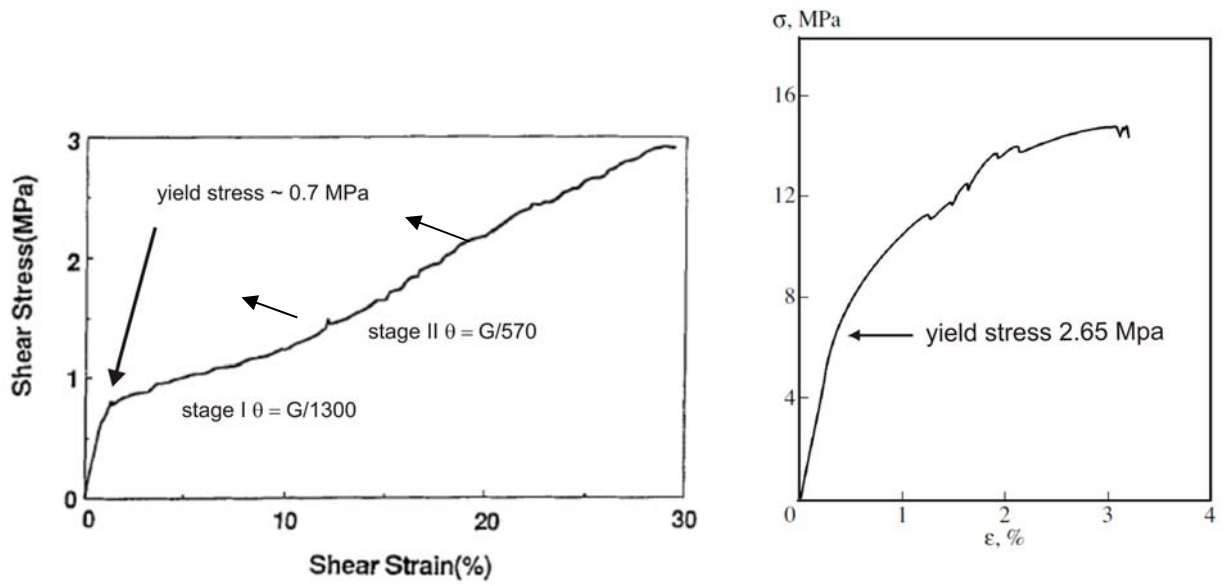


Рис. 1.11. Типові криві напруження-деформація кристалів C_{60} : а) [48], θ – коефіцієнт деформаційного зміцнення; б) [55,56].

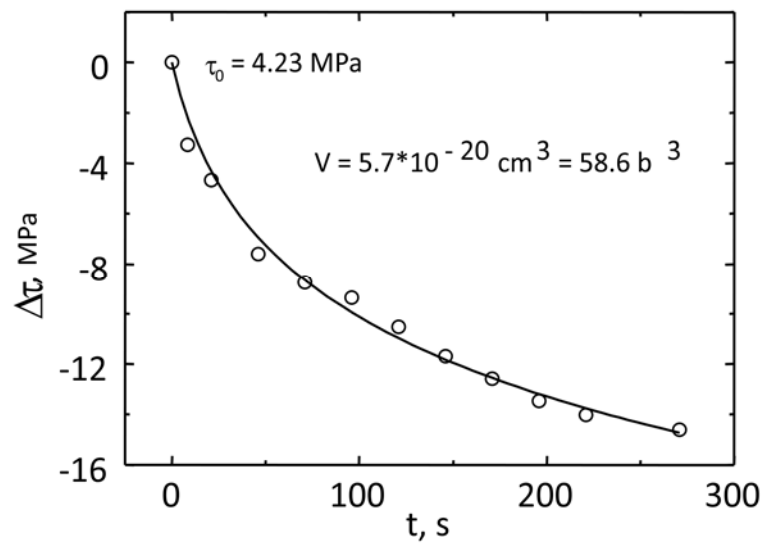


Рис. 1.12. Крива релаксації напруження монокристалу C_{60} [56].

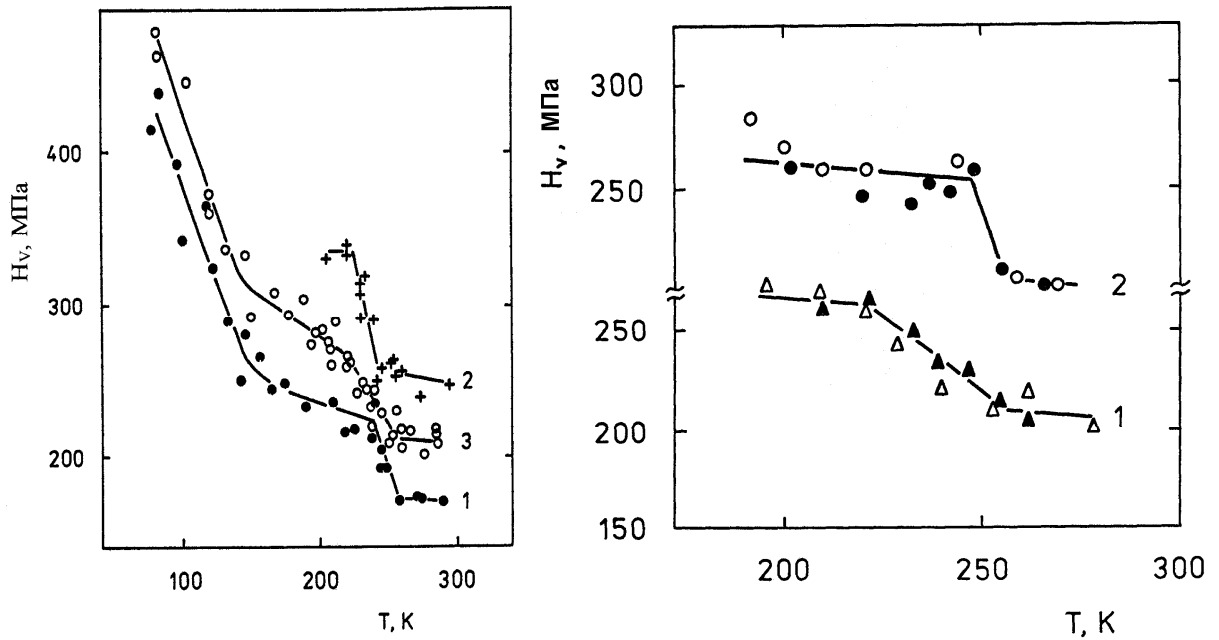


Рис. 1.13. Температурні залежності мікротвердості кристалів C_{60} [47].

Основні особливості на температурній залежності мікротвердості відтворювалися на всіх зразках. Мікротвердість зростала ступінчасто приблизно на 30 % при переході через температуру фазового перетворення $T_c = 260$ К і залежність $H_v(T)$ ставала крутішою при $T < T_0 = 160$ К. Ступінчасте зростання мікротвердості, пов'язане з фазовим переходом, відбувалося в температурному інтервалі 10-20 К. Відпал зразка призводив до звуження цього інтервалу.

Найбільш цікаві особливості спостерігаються поблизу фазового перетворення ГЦК-ПК і в низькотемпературній фазі: 1) атермічність у високотемпературній фазі при $T > 260$ К; 2) в інтервалі 260-240 К відбувається різке збільшення мікротвердості, після чого залежність виходить на протяжне плато в інтервалі 240-160 К; 3) при подальшому охолодженні мікротвердість знову доволі різко збільшується. Монотонне зростання мікротвердості при охолодженні є стандартною властивістю кристалічних матеріалів, проте наявність на цій залежності декількох

відрізків з чітко визначеними границями – специфічна особливість фулериту C_{60} , пов'язана з орієнтаційними перетвореннями в системі молекул.

Проаналізовано два типи релаксаційних процесів, що відбуваються в пружному полі дислокації, яка рухається в ПК фазі фулериту C_{60} [57,58]. Ці процеси обумовлені динамічною взаємодією дислокацій з обертальними ступенями свободи молекул. Кожен з них може давати значний внесок в гальмування дислокацій. Поблизу T_c основна роль належить релаксаційним втратам, що супроводжують взаємодію пружного поля дислокацій з полем параметра порядку, що відповідає цьому переходу. В зоні температур порядку 160 К максимальної величини досягають динамічні втрати дислокації, обумовлені термічно активованою релаксацією в системі пентагонних та гексагонних конфігурацій молекул, рівновага між якими порушується пружним полем дислокацій.

1.2.6. Механізми пластичної деформації фулериту C_{60} . В роботах [50,51] розглянуто можливі механізми гальмування дислокацій в кристалах C_{60} . Гальмування дислокацій може бути обумовлено або бар'єрами Пайєрлса, при цьому показник степені m в формулах (1.1) и (1.2) близький до одиниці ($m \approx 1$); або їх взаємодією з такими локальними бар'єрами як лісні дислокації, домішки та фотодимери, при цьому $m \gg 1$.

Дані мікро- [51] та макромеханічних [55,56] вимірювань, описані вище, досить добре узгоджуються між собою. На основі цих вимірювань зроблено висновок про те, що фактором, що визначає рухливість дислокацій в кристалах C_{60} , є не гальмування в рельєфі Пайєрлса, а взаємодія дислокацій з локальними бар'єрами. На користь цього свідчать високі порівняно з одиницею значення показника $m = 2,3-24,5$ [51], а також розумні для взаємодії дислокацій з локальними дефектами значення енергії активації 0,4-0,5 еВ і активаційного об'єму $60b^3$ [55,56]. При низьких температурах в ПК фазі потрібно враховувати також динамічну взаємодію дислокацій з обертальними ступенями свободи молекул C_{60} [57,58].

На закінчення даного підрозділу відзначимо, що на теперішній час виконано досить велику кількість робіт, присвячених дослідженню пластичної деформації кристалів C_{60} . Отримано переконливі докази дислокаційної природи деформації, вивчено рухливість дислокацій та визначено механічні характеристики даних кристалів. В той же час фулерит C_{70} , який є найближчим родичем фулериту C_{60} і був відкритий одночасно з ним, мало вивчений. Відома лише одна стаття [59], присвячена пластичності C_{70} при кімнатній і підвищених температурах. Відомості про механічні властивості C_{70} при температурах нижче кімнатної повністю були відсутні на момент початку наших досліджень. Це пов'язано з суттєво меншою кількістю фулериту C_{70} в одержуваній суміші двох речовин (C_{60} і C_{70}), з великими труднощами при вирощуванні крупних кристалів C_{70} , придатних для дослідження, а також з наявністю високотемпературного фазового переходу, який призводить до сильної дефектності площин габітусу, що ускладнює проведення експериментів по мікроіндентуванню. Практично всі результати по дослідженню механічних властивостей кристалів C_{70} отримано в даній роботі вперше.

1.3. Механічні властивості НК металів і сплавів

1.3.1. Основні особливості пластичної деформації НК матеріалів.

НК матеріали утворені монокристалними нанозернами, розділеними міжзеренними границями. На рис. 1.14 показано двомірну модель НК матеріалу, розраховану методом комп'ютерного моделювання [60]. Атоми, що належать границям (показано білими кружками), мають менш упорядковане розміщення, ніж атоми в зернах (чорні кружки).

Границі зерен характеризуються зниженою атомною густиною та відхиленням відстані між атомами від відстані в досконалій ґратці. Причиною цього є незбіг між кристалічними ґратками зерен різної орієнтації, які мають спільну границю поділу. Густина матеріалу в границях може бути на 20-40 % менше густини в зернах [61]. Ширина границь в НК матеріалах

складає приблизно 0,4-1 нм. За своєю структурою границі зерен в НК матеріалах близькі до границь зерен в КЗ матеріалах. В теперішній час в теорії НК матеріалів домінуючим є уявлення про нерівноважні границі поділу, які відзначаються підвищеною енергією через наявність дислокацій безпосередньо в границях [37].

Перехід від КЗ до НК матеріалів характеризується підвищенням частки міжзеренних границь в об'ємі матеріалу. На рис. 1.15 показано зміну об'ємної частки міжзеренних границь (пусті кружки), потрійних стиків (пусті трикутники) та границь поділу (чорні кружки) залежно від розміру зерна [62].

Під границями поділу розуміють міжзеренні границі разом з потрійними стиками. З рис. 1.15 видно, що частка границь поділу стає помітною при $d < 100$ нм (3 %) ті різко збільшується, починаючи з $d < 10$ нм (30 %), при $d = 5$ нм частка границь поділу складає 50 %. Збільшення частки границь поділу при зменшенні розміру зерна призводить до суттєвої зміни фізико-механічних властивостей матеріалу. В результаті властивості НК матеріалів значно відрізняються від властивостей їх КЗ аналогів.

Розглянемо основні особливості механічної поведінки НК матеріалів.

1. Для НК матеріалів характерні високі значення таких механічних характеристик як границя текучості, границя міцності, мікротвердість, які можуть в кілька разів перевищувати значення даних характеристик для крупнозернистих аналогів. Це робить НК матеріали надзвичайно перспективними для використання в якості конструкційних матеріалів [63].

2. НК матеріали проявляють властивість надпластичності при більш низьких температурах і при більших швидкостях деформації, ніж їх макро- та мікрокристалічні аналоги. Це суттєво полегшує обробку НК матеріалів.

3. НК матеріали відзначаються низькою пластичністю (граничною деформацією до руйнування), що обумовлено слабким деформаційним зміцненням цих матеріалів.

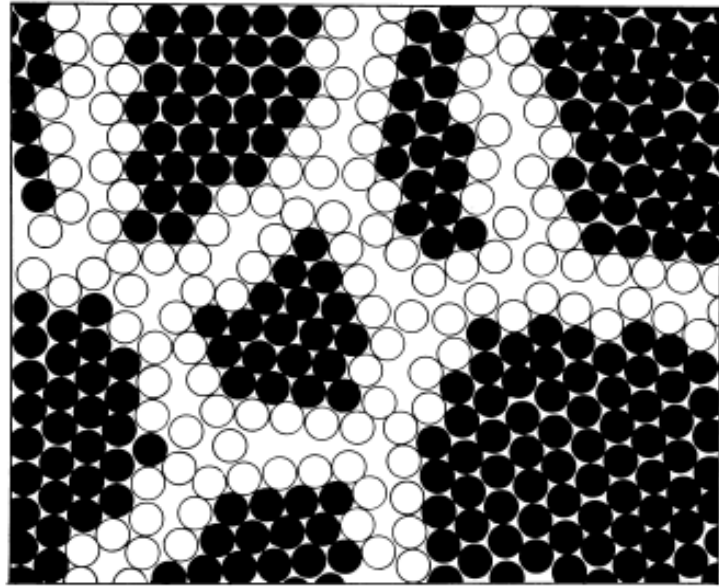


Рис. 1.14. Атомна структура двомірного нанокристала, розрахована методом комп'ютерного моделювання [60]. Атоми в зернах і в границях показано чорними та білими кружками відповідно.

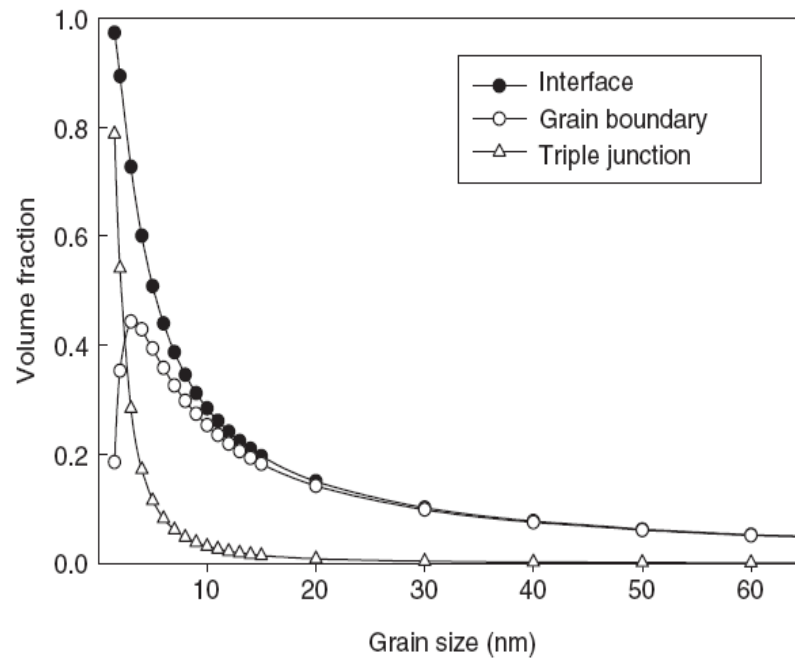


Рис. 1.15. Залежність об'ємної частки поверхонь поділу (чорні кружки), границь зерен (білі кружки) та потрійних стиків (трикутники) від розміру зерна [62].

Простежити за зменшенням коефіцієнта деформаційного зміцнення при зменшенні розміру зерна можна на рис. 1.16, на якому наведено деформаційні криві для полікристалічного алюмінію чистотою 99,3 % при кімнатній температурі [64]. Видно, що вже в ультрадрібнозернистому Al деформаційне зміцнення відсутнє, а процес руйнування починається майже одразу за границею текучості. Сильне зниження пластичності при зменшенні розміру зерна створює великі проблеми в плані практичного використання ультрадрібнозернистих та НК матеріалів.

На рис. 1.17 показано кореляцію між величиною границі міцності та величиною однорідної деформації, яка спостерігалася в полікристалах чистої міді [65] (затінена зона). Видно, що мідь, яка відрізняється високою границею міцності, має низьку пластичність, а високу пластичність має мідь з низькою границею міцності. У зв'язку з цим однією з задач при створенні конструкційних матеріалів є отримання оптимальних значень границі міцності та однорідної деформації.

4. Пластичність УДЗ і НК матеріалів може бути покращена за рахунок підвищення чистоти матеріалу або створення спеціальних видів розподілу зерен за розмірами. Насамперед мається на увазі бімодальний розподіл або просто широкий розподіл з великою дисперсією. Такі розподіли можуть бути реалізовані при спеціальних видах термообробки. Наприклад, в результаті відпалу вальцьованих зразків міді при температурі порядку 200 °C протягом невеликих відрізків часу (3 хвилини) було сформовано бімодальний розподіл зерен за розмірами: зерна мікронних розмірів виявилися заглибленими в матрицю з НК та ультрадрібних зерен з розмірами, меншими 300 нм (див. рис.1.18 (а)) [65]. Матричні зерна забезпечували високу міцність, в той час як неомогенна мікроструктура запускала механізми деформаційного зміцнення (рис. 1.18 (б)), які стабілізували деформацію, забезпечуючи високу пластичність при розтязі – 65 % подовження до розриву та 30 % однорідної деформації (рис. 1.19, крива *E*).

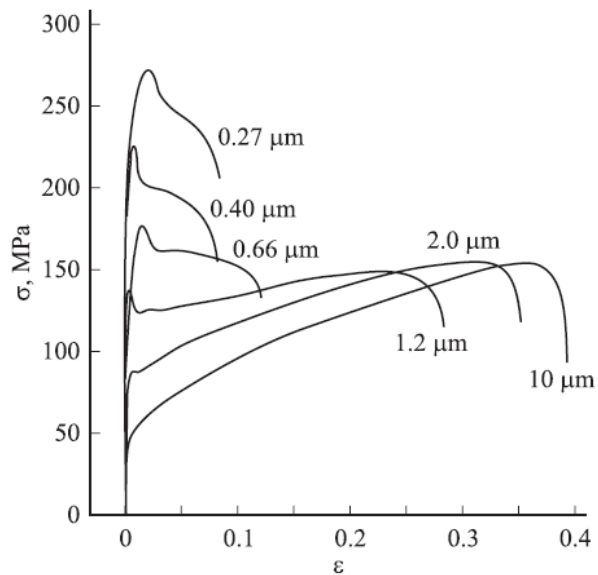


Рис. 1.16. Криві дійсне напруження - дійсна деформація для полікристалів Al 99,3 % з різним розміром зерна при кімнатній температурі [64].

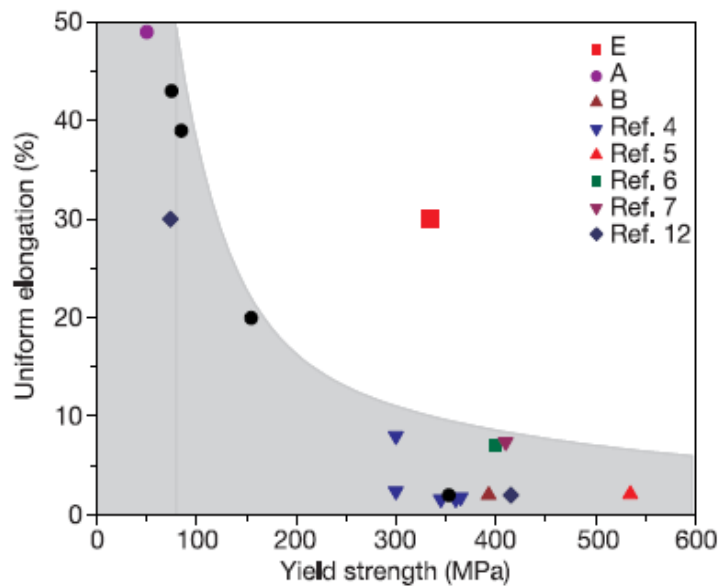


Рис. 1.17. Типова кореляція між границею міцності при розтязі чистої міді та однорідним подовженням [65]. Дані наведено для полікристалів зі звичайними, ультрадрібними та нанорозмірними зернами.

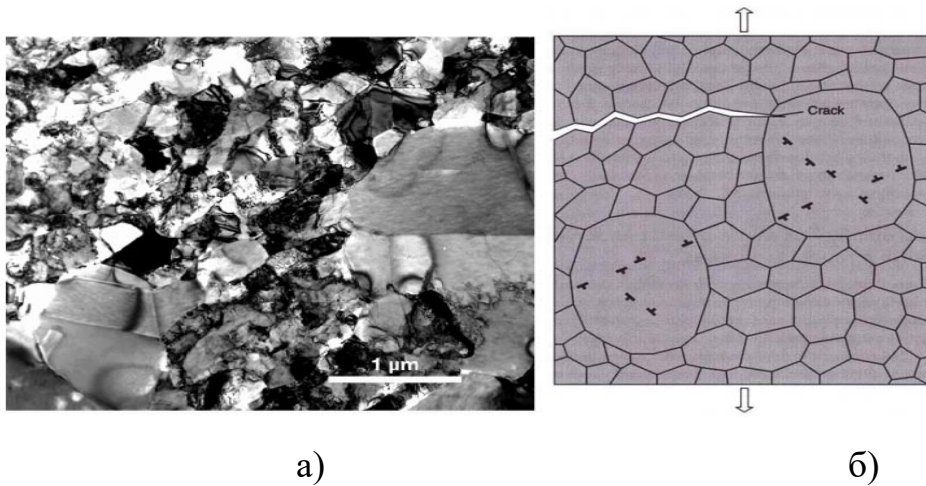


Рис. 1.18. *a* – Мікроструктура, сформована після термічної обробки (відпал при 200°C протягом 3 хвилин) зразка Cu , відвальцьованого при $T = 77\text{ K}$ до деформації $\varepsilon = 93\%$ (трансмійсна електронна мікроскопія). *б* – схема бімодальної структури та процесів, що відбуваються в ній [65].

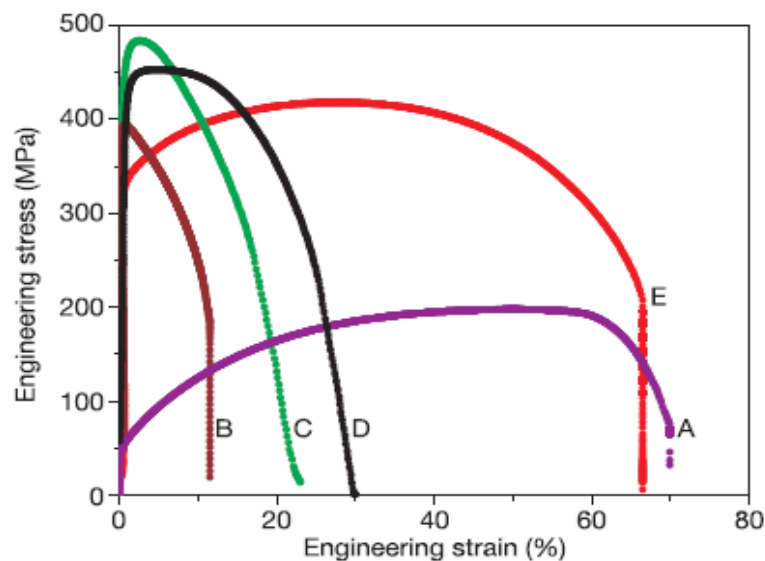


Рис. 1.19. Інженерні криві напруження-деформація для вихідних та підданих механотермічній обробці полікристалів Cu [65]: *A* – відпалена КЗ мідь. *B* – вальцювання при кімнатній температурі до $\varepsilon = 95\%$. *C* – вальцювання при температурі рідкого азоту до $\varepsilon = 93\%$. *D* - $\varepsilon = 93\% + 180^{\circ}\text{C}$, 3 хв. *E* - $\varepsilon = 93\% + 200^{\circ}\text{C}$, 3 хв.

Висока міцність, разом з прийнятною пластичністю, спостерігається також в УДЗ полікристалах, що містять нанодвійники. На рис. 1.20 приведено деформаційну криву зразка міді, приготованого методом імпульсного електроосадження, який містить нанодвійники шириною 15 нм, в той час як середній розмір основних зерен складав приблизно 400 нм [66]. Спостерігалось десятиразове збільшення границі міцності (порівняно з КЗ зразком, $d \sim 100$ мкм) на фоні високої однорідної деформації ($\sim 12\%$).

Деформація НК матеріалів, як і звичайних кристалів, має термоактивований характер, але величини термоактиваційних параметрів можуть суттєво відрізнятися від значень, характерних для КЗ матеріалів. Треба відзначити, що основний набір даних по термоактивованій пластичності на теперішній час отримано лише для ГЦК металів і сплавів.

З цих даних виходить, що експериментально визначувана величина енергії активації НК матеріалів близька до енергії активації зернограничної дифузії та зменшується з ростом напруження [67]. Величина активаційного об'єму складає $V \approx 10-40 b^3$, що на два порядки нижче, ніж для мікрокристалічних матеріалів (рис. 1.21) [68].

Індекс швидкісної чутливості границі текучості (деформувального напруження) m для НК матеріалів виявляється вище на порядок величини, ніж в КЗ аналогах (рис. 1.22). Така сильна зміна термоактиваційних параметрів при зменшенні розміру зерна може вказувати на зміну механізму пластичної деформації при переході від КЗ до НК матеріалів. Найбільш наглядно про таку зміну свідчать дані для сплаву Ni-18,75ат.% Fe в КЗ ($d = 35$ мкм) і НК ($d = 20$ нм) станах, отримані в широкому інтервалі температур 35-350 K [69,70]. В роботі [69] було проведено строгий термоактиваційний аналіз температурних залежностей деформувального напруження (при $\varepsilon = 2\%$) та швидкісної чутливості деформувального напруження, що дозволило отримати залежності активаційного об'єму від ефективного напруження для обох типів зразків (рис. 1.23).

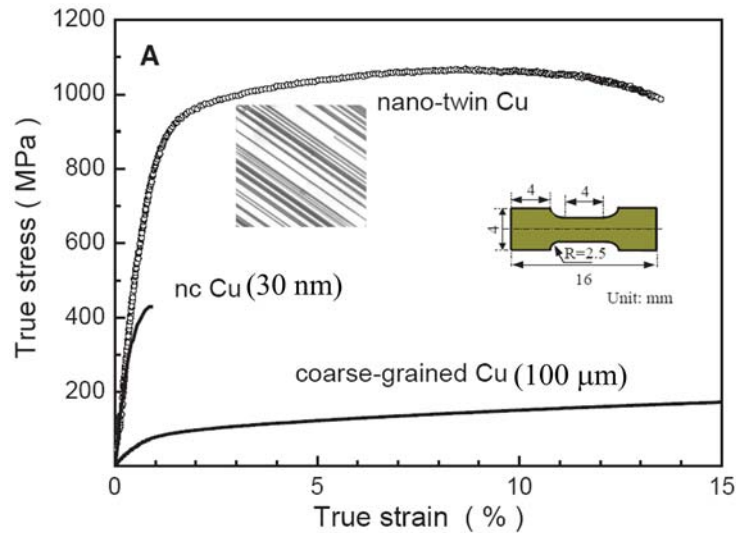


Рис. 1.20. Типові криві напруження-деформація розтягу для зразка Cu з нанодвійниками, отриманого методом імпульсного електроосадження (середній розмір зерна – 400 нм, середня ширина двійників – 15 нм) [66]. Для зіставлення наведено також деформаційні криві для КЗ і НК зразків Cu.

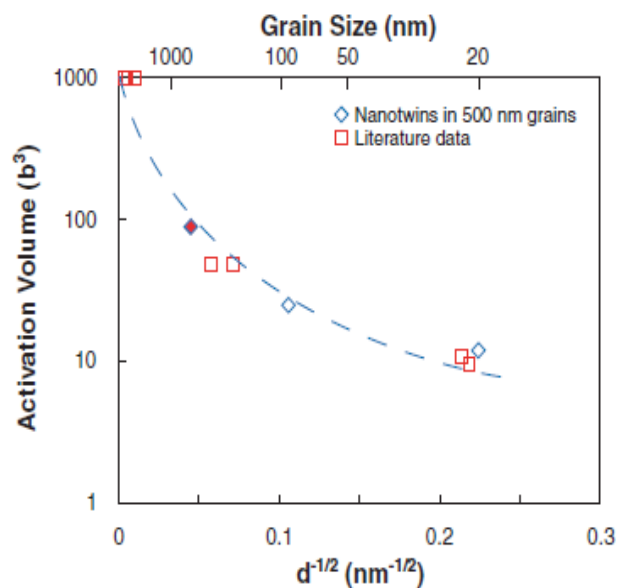


Рис. 1.21. Вплив розміру зерна на активаційний об'єм для кристалів чистих Cu та Ni [68]. Величину активаційного об'єму було розраховано за формулою $V = \sqrt{3}kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)$, де σ та ϵ - нормальні напруження та деформація.

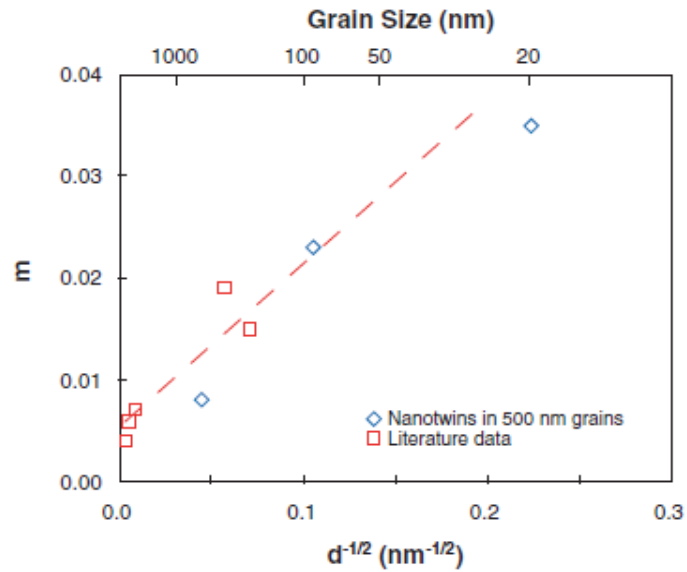


Рис. 1.22. Залежність індексу швидкісної чутливості $m = \frac{\sqrt{3} kT}{V\sigma}$ від розміру зерна для чистих *Si* та *Ni* при кімнатній температурі [68].

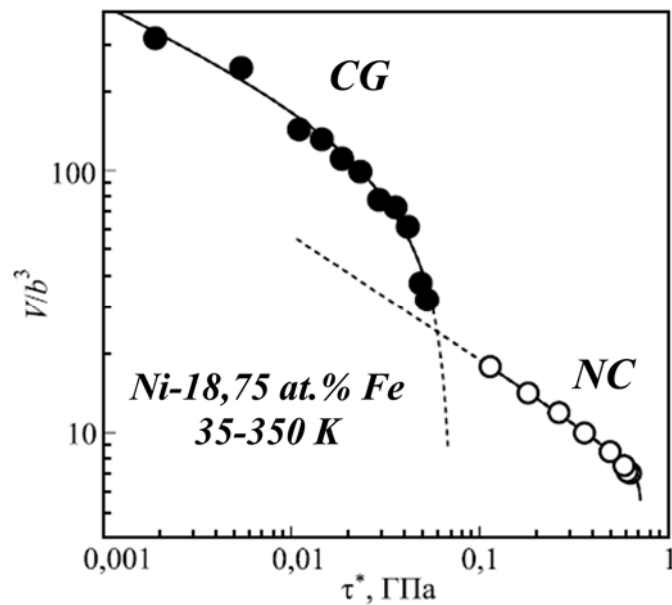


Рис. 1.23. Залежності активаційного об'єму від ефективного напруження τ^* [69]. Пусті та заповнені кружки – експериментальні значення для НК і КЗ сплавів, відповідно. Суцільні лінії – теоретичні залежності $V(\tau^*)$, штрихові лінії – формальна екстраполяція теоретичних залежностей.

З рис. 1.23 видно, що залежності $V(\tau^*)$ для КЗ і НК станів сплаву не збігаються, що може вказувати на неоднаковість бар'єрів, що контролюють термічно активовану пластичну течію.

На зміну типу бар'єра вказує також різниця між емпіричними значеннями параметрів H_{00} та q в формулі, що описує залежність енергії активації від ефективного напруження [69]. В НК матеріалах з розміром зерна $d \sim 10\text{-}20$ нм спостерігається обернений ефект Холла-Петча [71]. Цей ефект буде розглянуто нижче докладніше.

1.3.2. Механізми пластичної деформації в полікристалах з різним розміром зерна. Зміна властивостей матеріалу при змінненні розміру зерна, так званий розмірний ефект, прийнято аналізувати за допомогою графіка, осями якого є деяка характеристика даної властивості (ордината) та розмір зерна (вісь абсцис). При розгляді пластичних і міцнісних властивостей в якості механічної характеристики обирають границю текучості, границю міцності або мікротвердість. На осі абсцис звичайно відкладають не розмір зерна, а величину $1/d^{1/2}$. Такий вибір координати обумовлений тим, що для звичайних полікристалів зернограничне зміцнення добре описується емпіричним співвідношенням Холла-Петча (1.3) [72,73], згідно з яким різниця між границею текучості полі- та монокристала (σ_Y та σ_0 , відповідно) пропорційна величині $1/d^{1/2}$, де коефіцієнт пропорційності k називають коефіцієнтом Холла-Петча:

$$\sigma_Y = \sigma_0 + k/d^{1/2}. \quad (1.3)$$

Тоді в обраних координатах (координатах Холла-Петча) залежність границі текучості від $1/d^{1/2}$ буде представлена у вигляді прямої лінії.

На рис. 1.24 для широкого інтервалу розмірів зерен схематично показано залежність границі текучості полікристалів від $1/d^{1/2}$ [74]. Виходячи з наведеної схеми, можна виділити три інтервали розмірів зерен: I – $d > 100$ нм, II – $10 \text{ нм} < d < 100$ нм, III – $d < 10$ нм. В першому та другому

спостерігається зернограничне зміцнення, яке змінюється зернограничним знеміцненням в третьому інтервалі. Розмір зерна, який відповідає максимальному значенню границі текучості, називають найміцнішим (the strongest) розміром. Розглянемо більш докладно можливі механізми деформації на кожному з трьох відрізків.

I інтервал (зернограничне зміцнення). Основним механізмом деформації в цьому інтервалі розмірів зерен безперечно є внутрішньозеренне ковзання, яке здійснюється шляхом зародження та руху дислокацій в межах зерен. Границі зерен є нездоланими перешкодами для дислокацій, що рухаються. Збільшення кількості границь при зменшенні розміру зерна означає збільшення кількості перешкод, що звичайно призводить до зміцнення матеріалу.

Запропоновано декілька моделей (рис. 1.25), які дозволяють отримати функційну залежність границі текучості від розміру зерна у вигляді, аналогічному емпіричному співвідношенню Холла-Петча, а також описати відхилення від цього співвідношення при малих розмірах зерен [75].

Розглянемо модель дислокаційних скупчень (рис. 1.25 (a)) [76]. Під макроскопічною границею текучості полікристала σ_y розуміють таке напруження, при якому ковзання, що розпочалося в найбільш сприятливо орієнтованих зернах, поширюється на інші зерна та охоплює весь зразок (σ_y умовилися визначати при деформації $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-3}$). Якщо біля границі сприятливо орієнтованого зерна, в якому вже йде ковзання, сформувалося скупчення дислокацій, розташованих в одній площині ковзання, то напруження, утворене таким скупченням, спроможне породити джерело дислокацій в сусідньому зерні.

Відповідне напруження σ_r , яке діє на джерело, розташоване на відстані r від границі зерна [77]:

$$\sigma_r \approx (\sigma_a - \sigma_c) \sqrt{\frac{L}{r}} \quad (1.4)$$

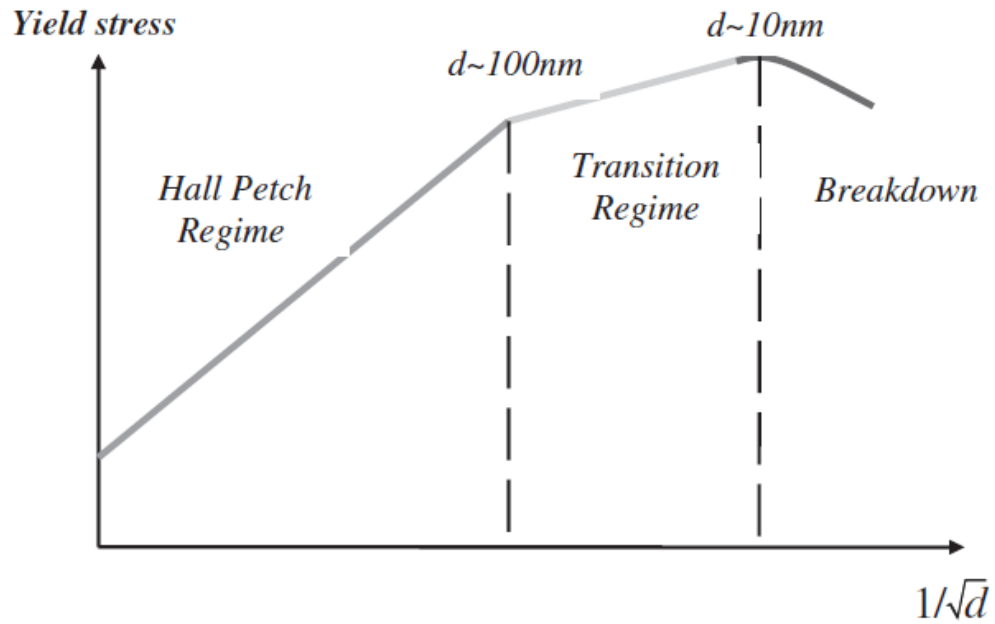


Рис. 1.24. Схематичне представлення залежності границі текучості від розміру зерна для мікрокристалічних, УДЗ і НК металів і сплавів [74].

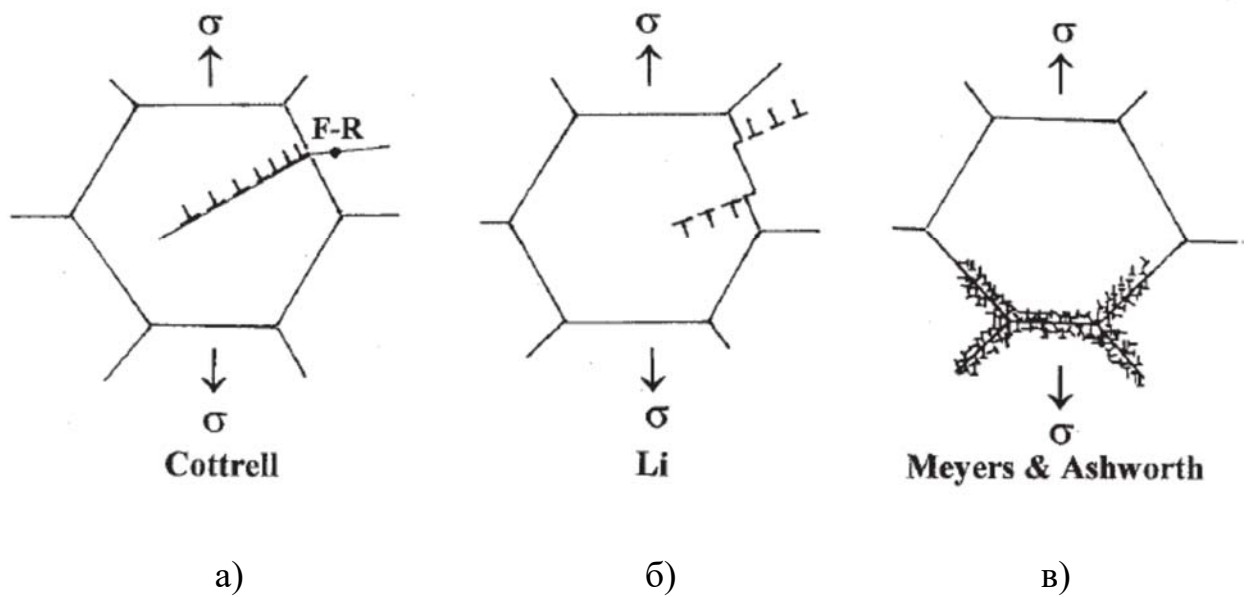


Рис. 1.25. Три моделі, запропоновані для пояснення співвідношення Холла-Петча [75].

Тут σ_a – прикладене напруження, $\sigma_c = \alpha\mu b\sqrt{\rho_f} = \alpha\mu\frac{b}{l_f}$ – напруження, необхідне для руху дислокації в об'ємі зерна через випадковий ліс дислокацій густиною ρ_f , $\alpha \approx 0,25-0,4$, μ – модуль зсуву, b – вектор Бюргерса дислокації, L – довжина дислокаційного скупчення (ототожнюється з розміром зерна d). Дислокаційне скупчення на границі сусідніх зерен схематично показано на рис. 1.25 (а).

Прирівнюючи σ_r критичному напруженню спрацьовування джерела дислокацій, яке за порядком величини відповідає значенню σ_c , відстань джерела від границі середній відстані між дислокаціями лісу (довжині ланки сітки Франка) $r \approx l_f$, а прикладене напруження границі текучості $\sigma_a = \sigma_Y$, отримаємо вираз, аналогічний (1.3):

$$\sigma_Y = \sigma_c + \sigma_c\sqrt{\frac{l_f}{d}} \quad (1.5)$$

з коефіцієнтом Холла-Петча $k = \sigma_c l_f^{1/2}$. Напруження σ_c відповідає границі текучості монокристала ($d \rightarrow \infty$) з густиною дислокацій ρ_f , що дорівнює густині дислокацій в зерні полікристала.

Питання про фізичну природу емпіричного співвідношення Холла-Петча (1.3) залишається дискусійним (див, наприклад, [77-81]). Наведемо деякі зауваження з цього приводу:

1. В [77,78] відзначається, що, хоча в деяких випадках спостерігалася передача ковзання завдяки впливу скупчень, цей ефект навряд чи є основним (або єдиним), який контролює початок стійкої пластичної течії полікристала та величину границі текучості.

2. Вираз для залежності напруження в голові скупчення дислокацій від довжини скупчення виду $\sigma \sim d^{1/2}$ є справедливим для безперервного розподілу нескінченно малих дислокацій [76]. Порівняння напруження, розрахованого в цьому наближенні, з напруженням, розрахованим, виходячи з точних положень дискретного ряду дислокацій, показало, що залежність

$\sigma \sim d^{-1/2}$ не є коректною, наближуючись до неї лише у випадку великої кількості дислокацій в скупченні [78].

3. Важко уявити собі існування скупчень в крупних зернах в пластичних сплавах довжиною, що дорівнює діаметру зерна. Крім того, формування дислокаційних скупчень з гвинтових або змішаних дислокацій практично виключене через властиву їм схильність до поперечного ковзання [81].

Спостереження за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії показують наявність щільних дислокаційних клубків біля границь зерен, що підвищує опір пластичній течії та деформаційне зміцнення цих зон (приграничних мантій) порівняно з рештою об'єму зерна. Це може суттєво впливати на границю текучості полікристала та на залежність границі текучості від розміру зерна. Розрахунок залежності $\sigma_Y(d)$ в моделі приграничних дислокаційних мантій (рис. 1.25 (в)) дав наступний результат [82]:

$$\sigma_Y = \sigma_c + k_1 d^{-1/2} - k_2 d^{-1}, \quad (1.6)$$

де коефіцієнти k_1 та k_2 залежать від границь текучості матеріалу в зоні границі та в об'ємі зерна. Другий член в цьому рівнянні призводить до відхилення від залежності Холла-Петча при малих розмірах зерен $d \leq 100$ нм.

Автори огляду [81] зазначають, що, імовірно, найбільш простий і найбільш загальний спосіб відтворити співвідношення Холла-Петча полягає в оцінці границь зерен як джерел дислокацій [83] (рис. 1.25 (б)). Згідно з [83] повна густина дислокацій в об'ємі даного зерна

$$\rho = \frac{3m}{d}, \quad (1.7)$$

де m – повна довжина дислокацій, емітованих в кожне сусіднє зерно одиницею площі границі зерна. Використання класичної залежності напруження течії від густини дислокацій $\sigma = \sigma_0 + \alpha \mu b \sqrt{\rho}$ приводить до виразу, подібному співвідношенню (1.3):

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha \mu b \sqrt{3m\rho^{-1}} = \sigma_0 + kd^{-1/2}. \quad (1.8)$$

Цей механізм також має свої недоліки. Емісія дислокацій з границь зерен спостерігалася в реальному експерименті [84] і підтверджується молекулярно-динамічним моделюванням [85]. Проте, структура границь не є постійною, як припускалося в [83], а залежить від розміру зерна, особливо при переході в нанометровий діапазон $d \leq 100$ нм. На структуру границь і на залежність $\sigma(d)$ можуть впливати анігіляція та/або входження дислокацій в границі зерен. Спостережувані суттєві відхилення від співвідношення Холла-Петча пов'язані з цими та іншими ефектами (наприклад, залишкова поруватість внутрішньозеренна та гранична, а при розмірах $d \leq 10$ нм проковзування зерен) [81]. Нижче розглянемо ці порушення закону Холла-Петча (відрізки I та II на рис. 1.24) та можливі механізми, що лежать в їх основі.

На II-му відрізку вище описаний процес, певно, порушується, ми бачимо помітне відхилення від початкового нахилу, яке іноді описують як зменшення коефіцієнта Холла-Петча. Величина границі текучості досягає максимуму при $d \sim 10$ нм. На підставі того, що на II-му відрізку так само, як і на I-му, відбувається зернограничне зміцнення, можна вважати, що і в цьому інтервалі розмірів зерен деформація головним чином здійснюється внутрішньозеренним дислокаційним ковзанням. Але тут порівняно з I-м відрізком суттєво змінюється роль границь зерен [86]. Якщо на I-му відрізку границі зерен є нездоланими перешкодами для дислокацій, що рухаються, то на II-му відрізку границі зерен починають грати роль джерел та стоків для дислокацій.

На рис. 1.26 схематично показано зародження дислокацій в кристалах з різним розміром зерна [86]. В крупних зернах (ліва частина рисунка) зародження дислокацій може відбуватися шляхом роботи джерела Франка-Ріда, розташованого всередині зерна. В цьому випадку по мірі розвитку деформації густина дислокацій в зерні збільшується, що призводить до

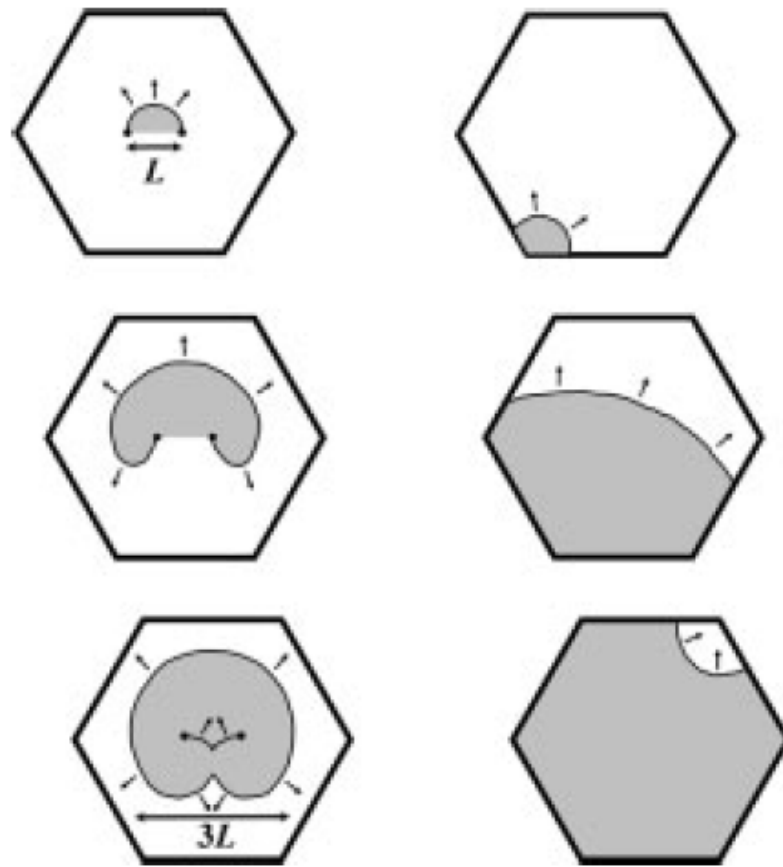


Рис. 1.26. Розмноження дислокацій шляхом активації джерела Франка-Ріда при відстані L між точками закріплення в звичайному КЗ металі (зліва) та зародження і поглинання дислокацій в нанозерні (справа) [86].

деформаційного зміцнення. В нанозернах джерела Франка-Ріда не спостерігали, що й не є дивним, оскільки критичне напруження спрацьовування джерела в таких малих зернах занадто велике порівняно з величинами границі текучості, які фіксуються експериментально. Дійсно, найбільша відстань між точками закріплення відрізка дислокації, який діє в зерні як джерело Франка-Ріда, не перевищує, як видно на рис. 1.26, величину $L \approx d/3-d/4$.

Напруження Орована у випадку закріпленої крайової дислокації складає $\sigma = \mu b/L$. Для повної дислокації та часткової дислокації Шоклі в Pd оцінка дає величини 4,8 ГПа та 2,4 ГПа при $d = 10$ нм для $L = d/4$ [86]. Ці напруження більше найвищих значень границь текучості для НК чистих металів. Незважаючи на той факт, що високі критичні напруження роблять роботу стандартних джерел дислокацій малоюмовірною, існують експериментальні підтвердження дислокаційного характеру деформації в НК матеріалах принаймні до $d \approx 10-20$ нм [87,88]. Але, як показують результати комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки, в НК матеріалах реалізується цілковито інший порівняно з КЗ матеріалами механізм емісії дислокацій.

Нові дислокації, часто часкові, зароджуються на границях зерен (потрійних стиках), перерізають зерно та поглинаються границею на протилежній стороні зерна, як показано на рис. 1.27 [89]. Таким чином, густина дислокацій в зернах не збільшується по мірі розвитку деформації, що погоджується зі слабким деформаційним зміцненням НК матеріалів.

III відрізок на залежності границі текучості від розміру зерна (рис. 1.24) є відображенням оберненого ефекту Холла-Петча: зменшення розміру зерна викликає не зміцнення, а знеміцнення матеріалу (див., наприклад, рис. 1.28 [90,91]), що звичайно пов'язують зі зміною механізму пластичної деформації, а саме, з переходом від внутрішньозеренного дислокаційного ковзання до механізмів деформації, пов'язаних з границями зерен [71].

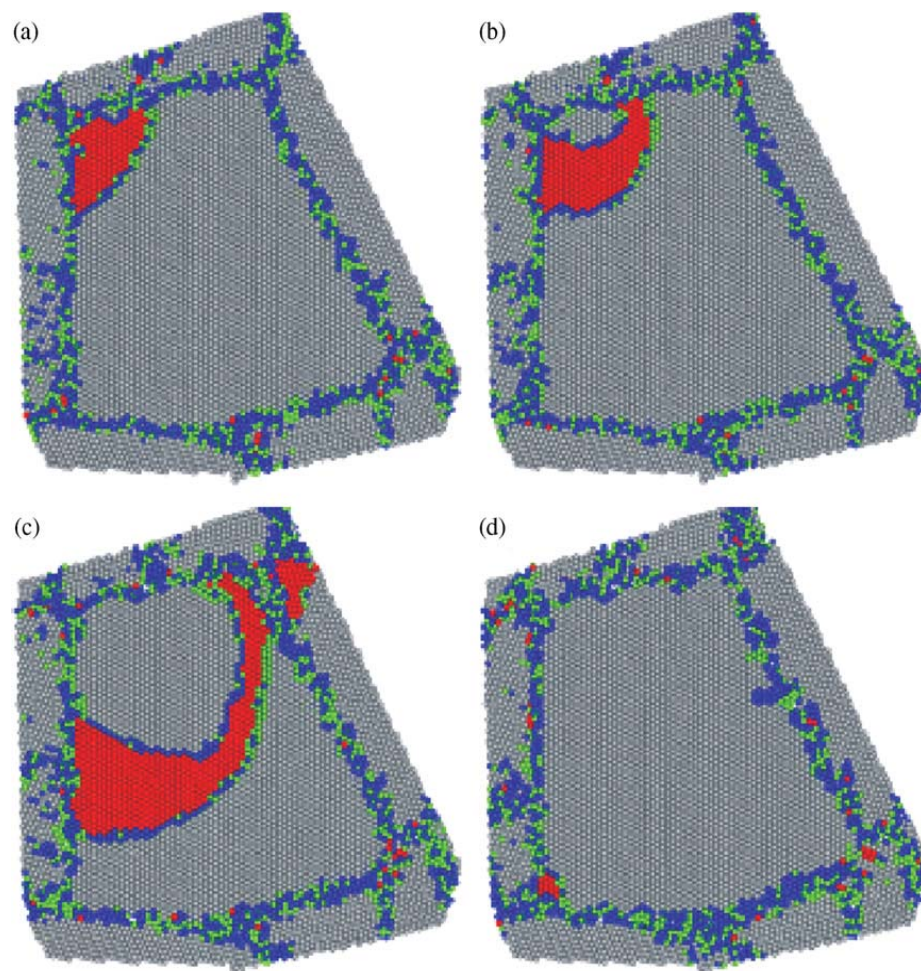


Рис. 1.27. Дислокаційний механізм деформації, запропонований в рамках молекулярної динаміки: (a) – зародження дислокації, що лідирує, (b) - дислокація, що замикає, слідує за дислокацією, що лідирує, (c) - дислокації проходять через все зерно, (d) – дислокації поглинаються на протилежних границях зерна. Моделювання проведено на зразку НК Al, що містить 15 зерен з розміром 12 нм [89].

Починаючи з $d \approx 10$ нм, дислокаційна активність всередині зерен припиняється. Всі дислокації входять в границі, зерна виявляються бездислокаційними. Як показує комп'ютерне моделювання [92], деформація матеріалів з такими малими зернами забезпечується процесами на границях (рис. 1.29 (а)), тоді як для кристалів з великими зернами в зернах видно дефекти упаковки, що виникли під час руху дислокацій через зерно (рис. 1.29 (б)).

Комп'ютерне моделювання методом молекулярної динаміки, виконане в роботі [93] для системи із 100 мільйонів атомів, дозволило авторам отримати деформаційні криві для нанокристалів міді з розміром зерна від 5 до 50 нм (рис. 1.30 (а)). Виявилось, що напруження течії та міцність мають максимум при розмірі зерна порядку 10-15 нм (рис. 1.30 (б)). Цей максимум є наслідком зміни механізму мікроскопічної деформації, а саме, наслідком переходу від пластичності, пов'язаної з дислокаціями (крупніші зерна), до зернограничного проковзування (малі зерна), що проілюстровано на рис. 1.31.

Серед можливих механізмів деформації для розмірів зерен порядку та менше 10 нм розглядають наступні: повзучість Кобла, зернограничне проковзування, обертання зерен.

1.3.3. Механізми та моделі деформації, пов'язаної з границями зерен. В деформацію НК матеріалів з розміром зерна $d \approx 10-20$ нм основний внесок дають процеси, які реалізуються на границях зерен, а саме, проковзування по границях зерен, міграція границь, обертання зерен і зерногранична дифузія [93]. Повзучість Кобла, найбільш рання модель деформації, безпосередньо пов'язаної з границями, – це одна з моделей дифузійної повзучості. Особливість цього виду повзучості полягає в тому, що дифузія здійснюється не по об'єму матеріалу, як у випадку ґраткової повзучості Набарро-Херрінга, а по границях зерен.

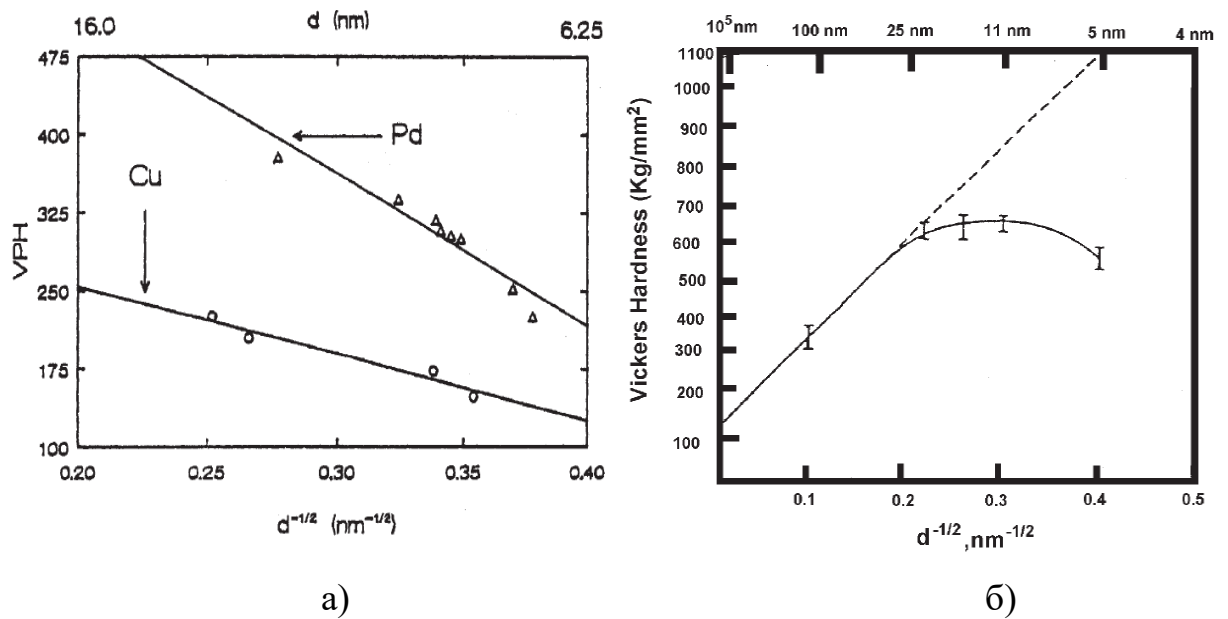


Рис. 1.28. Ілюстрація зворотного ефекту Холла-Петча в кристалах Cu, Pd [90] (а) та об'ємного електроосадженого Ni [91] (б).

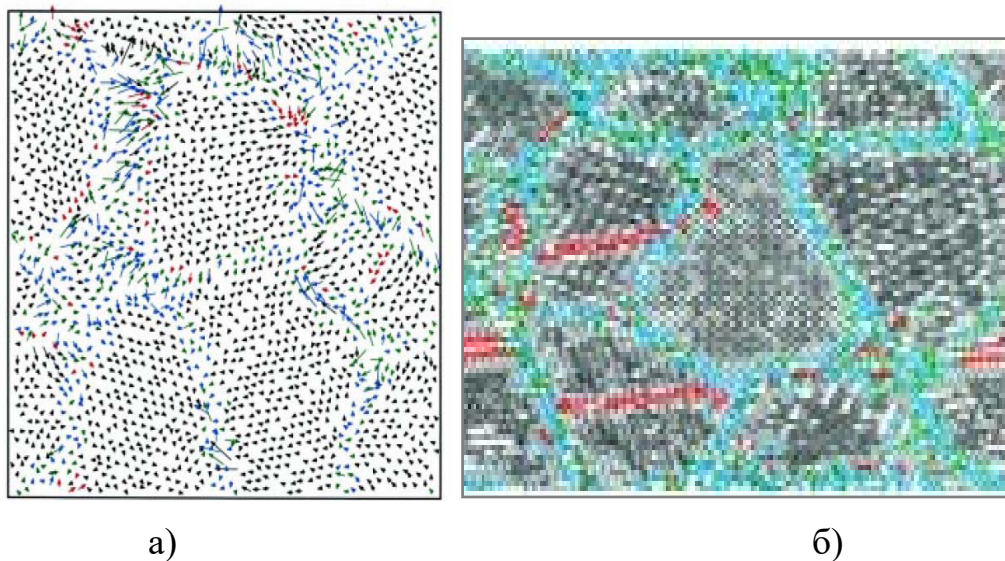


Рис. 1.29. Перехід від міжзеренної до внутрішньозеренної пластичності. а – зміщення атомів в області границь зерен в зразку міді Cu_5 ($d = 5$ нм), спричинене пластичною деформацією, що дорівнює 3,2 % загальної деформації. б - пластична деформація в зразку Cu_8 ($d = 8$ нм), ініційована зародженням дислокацій на границі зерна в потрібній точці, $\epsilon = 4,1$ % [92].

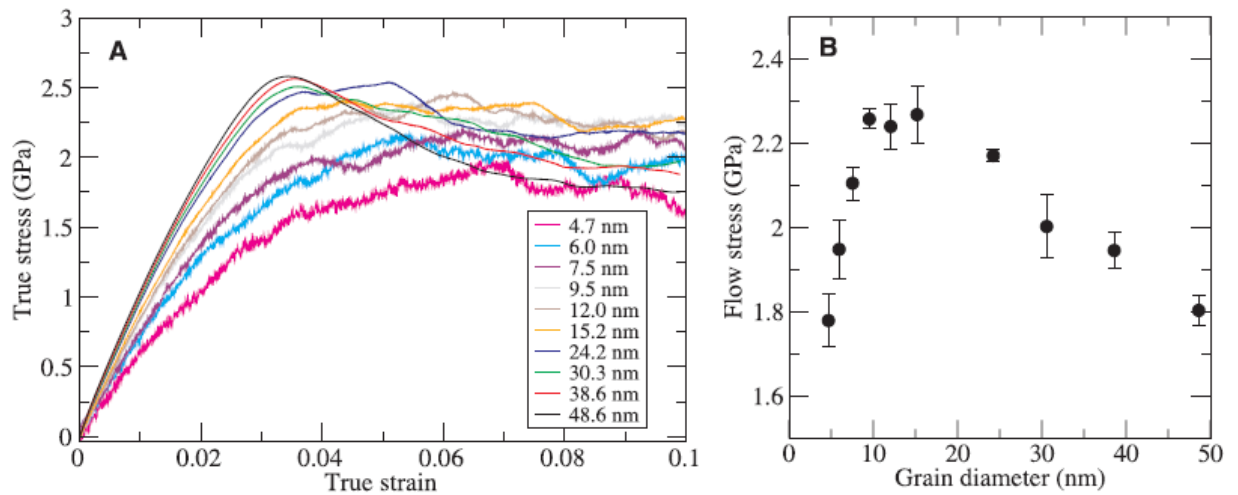


Рис. 1.30. Вплив розміру зерна на напруження течії [93] (результати комп'ютерного моделювання). (А) – Криві напруження-деформація, отримані методом молекулярної динаміки для 10 різних розмірів зерен. (В) – Залежність напруження течії, визначеного як середнє напруження в інтервалі деформацій від 7 до 10 %, від розміру зерна. Максимум на кривій, що відповідає розміру зерна $d \approx 10-15$ нм, пов'язаний з переходом від дислокаційної пластичності до механізмів деформації, пов'язаних з границями зерен.

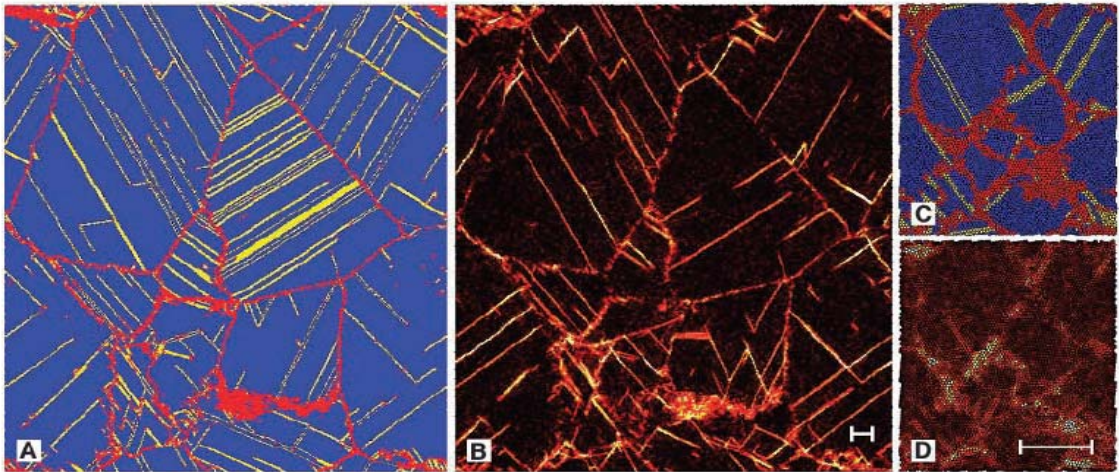


Рис. 1.31. Вид деформації при різних розмірах зерен [93]. (A) – структура, яка виникла після 10 % деформації для середнього $d = 49$ нм. Сині атоми розташовані в досконалій ГЦК ґратці; жовті – в дефектах упаковки та границях двійників; червоні – в границях зерен і дислокаційних ядрах. (B) – після додаткової деформації (деформацію було збільшено від 10 до 11 %). Видно, що основна деформація перебігала всередині зерен по площинам ковзання. (C та D) – показують те саме для системи з $d = 7$ нм. Тут більша частина деформації перебігала по границях зерен. Оскільки система на рисунках (A) та (B) містить 102 мільйона атомів, кружки, які показують окремі атоми, опущені. Масштабний відрізок на (B) та (D) дорівнює 5 нм.

Така модель є найкращою для НК матеріалів, які деформують при кімнатній температурі, з огляду на високу об'ємну частку атомів матеріалу, що належать поверхням розділу. Загальну ілюстрацію природи дифузійної повзучості показано на рис. 1.32 (а) [94].

Самодифузія викликає пластичну течію матеріалу, якщо речовина перетікає від границь, підданих стиску (вертикальні границі), до границь, які знаходяться під дією напружень розтягу (горизонтальні границі).

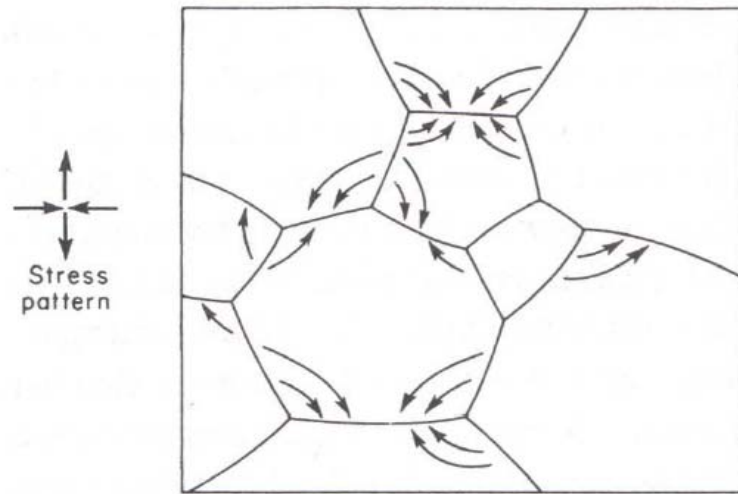
Повзучість Кобла відбувається завдяки переміщенню під дією напруження зернограничних вакансій вздовж границь зерен (рис. 1.32 (б)) із зони напружень розтягу до стиснених зон [95] та описується рівнянням [96]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{14\pi\Omega D_{gb}\delta\sigma d^{-3}}{kT}, \quad (1.9)$$

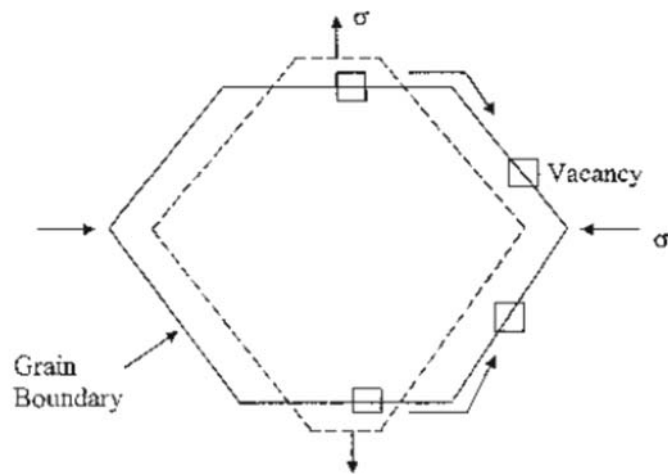
де D_{gb} – коефіцієнт зернограничної дифузії, δ - ширина границі зерна, Ω - об'єм вакансії, σ - напруження течії, k – постійна Больцмана, T – температура, d – розмір зерна.

Звернемо увагу на лінійну залежність швидкості повзучості Кобла від напруження (в'язкий характер деформації). Відзначимо також, що енергія активації дифузії по границях зерен значно менше (до двох разів) енергії активації об'ємної дифузії, що суттєво підвищує швидкість повзучості Кобла порівняно зі швидкістю повзучості Набарро-Херрінга. Крім того, з наведеного рівняння видно, що швидкість повзучості обернено пропорційна кубу розміру зерна (а не квадрату d , як у випадку повзучості Набарро-Херрінга), тому повзучість Кобла може давати помітний внесок в деформацію в НК матеріалах з найменшими розмірами зерен.

Проте основним механізмом деформації НК матеріалів при $d \sim 10$ нм все ж вважають проковзування по границях зерен [71,93]. Під зернограничним проковзуванням розуміють відносний зсув сусідніх зерен, який локалізований на границях між зернами та є добре відомим механізмом



а)



б)

Рис. 1.32. а - схематичне зображення дифузійної повзучості (повзучість Набарро-Херрінга) [94]; б - зерногранична дифузійна повзучість (повзучість Кобла) [96].

деформації в матеріалах, які проявляють надпластичну поведінку. На рис. 1.33 показано просту схему зернограничного проковзування вздовж сходинок і плоских ділянок границі (фасеток) в бікристалі. Акомодация напружень, що виникають в результаті зернограничного проковзування, може відбуватися пружно (рис. 1.33 (с)), за рахунок процесів дифузії (рис. 1.33 (d)), шляхом внутрішньозеренного ковзання (рис. 1.33 (e)) або шляхом локальної міграції границь зерен (рис.1.33 (f)). Акомодация при зернограничному проковзуванні може відбуватися також за рахунок міграції потрійних стиків, руху вільного об'єму всередині границь зерен та обертання зерен [94].

Крім комп'ютерного моделювання [92], було запропоновано також кілька аналітичних моделей, які описують внесок зернограничного проковзування в процес пластичної деформації [67]. Найбільш перспективною з них видається концепція термоактивованого зернограничного зсуву, запропонована Конрадом і Нараяном [95]. Згідно з цією моделлю швидкість макроскопічного зсуву, який є результатом атомних зсувів на границі зерна, описується наступним виразом:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\delta\vartheta_D}{d} \sinh\left(\frac{\tau_e V}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right), \quad (1.10)$$

де $\delta = 3b$ – ширина границі зерна, ϑ_D – частота Дебая, $\tau_e = \tau - \tau_0$, ефективна компонента зсувного напруження, τ_0 – критичне обернене напруження для зсуву зернограничних атомів, V – активаційний об'єм ($V = b^3$), ΔF – вільна енергія Гельмгольца. Аналіз експериментально отриманої в роботах [90,91] залежності мікротвердості ($H_V=3\sigma$) Cu від розміру зерна, виконаний в [96] з використанням формул (1.9) та (1.10), дозволив авторам зробити висновок про те, що модель зернограничного зсуву [95] краще описує пластичну деформацію НК матеріалів з $d \approx 10-20$ нм, ніж модель Кобла. Дійсно, головною різницею двох моделей є залежність швидкості деформації (напруження) від розміру зерна: для повзучості Кобла σ_c пропорційне d^3 ,

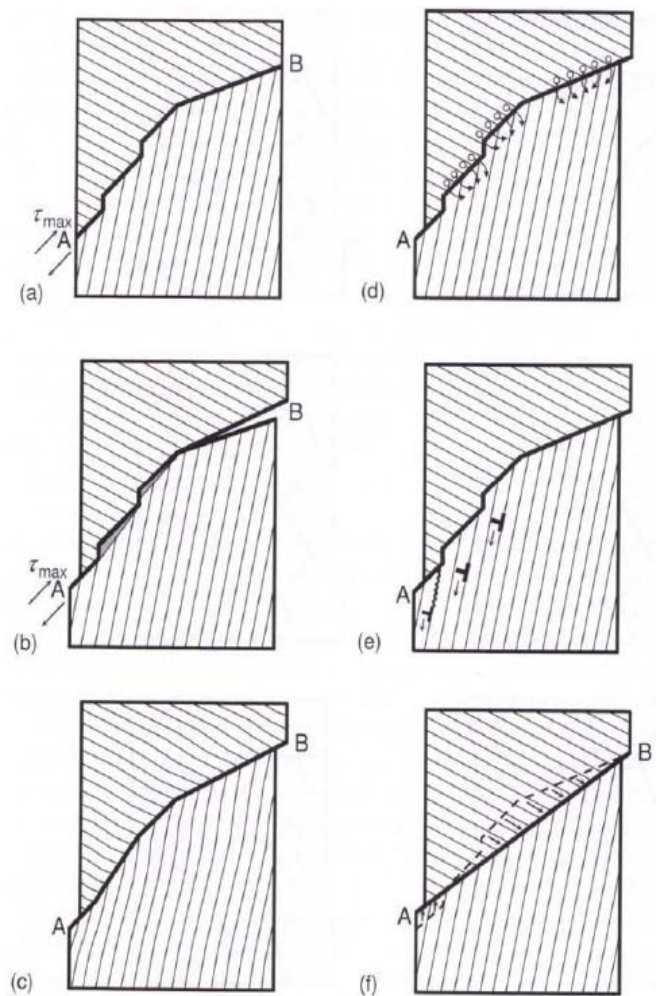


Рис. 1.33. Зернограничне проковзування вздовж границі бікрystalа, яка містить сходи́нки та фасетки. (а) Початковий стан. (б) Неакомодоване зернограничне проковзування призводить до утворення зон, де сусідні зерна проникають одне в одне (показані сірим кольором), та зон, де утворюються пустоти (показані білим кольором). (с) Пружна акомодация. (d) Дифузійна акомодация. (e) Акомодация за рахунок внутрішньозеренного ковзання. (f) Акомодация шляхом локальної міграції границі зерна [94].

в той час як для моделі Конрада-Нараяна σ_e пропорційне d . Звідси на графіку залежності $\log(\sigma_e)$ від $\log(d)$ у випадку реалізації моделі Кобла нахил повинен бути рівним 3, в той час як для моделі зернограничного зсуву нахил дорівнює 1, якщо гіперболічний синус дорівнює своєму аргументу. Як видно на рис. 1.34 нахил суттєво ближче до 1, ніж до 3.

Ще як один з потенційно важливих механізмів деформації в НК матеріалах, особливо в комбінації з іншими механізмами, зокрема, з зернограничним проковзуванням, розглядають обертання зерен. Важлива роль цього процесу підтверджується як експериментальними спостереженнями під час деформування НК матеріалів у просвічувальному електронному мікроскопі (рис. 1.35), так і обчисленнями методом молекулярної динаміки [97].

Схему деформації, обумовленої зернограничним проковзуванням і обертанням зерен, показано на рис. 1.36. З рисунка видно, як обертання зерен призводить до їх росту в результаті злиття, що спостерігається експериментально та показано на рис. 1.35.

Висновки до розділу про механізми деформації НК матеріалів:

1. Серед можливих механізмів деформації НК матеріалів з $d < 10$ нм розглядають кілька механізмів, пов'язаних з границями зерен: зернограничне проковзування; повзучість, обумовлена дифузією по границях зерен та потрійних стиках; обертання зерен. На теперішній час існує консенсус з приводу того, що дані процеси дійсно є домінуючими при таких малих розмірах зерен [98].

2. В проміжному інтервалі розмірів зерен $10 \text{ нм} < d < 100 \text{ нм}$ існує конкуренція між звичайним ковзанням ґратових дислокацій та дифузійною деформацією (рис. 1.37 і 1.38); відносний внесок цих видів деформації залежить від розподілу зерен за розмірами [99,100].

3. Основними носіями пластичної деформації для матеріалів з розмірами зерен в інтервалі $d = 10\text{-}30$ нм є часткові ґратові дислокації, які

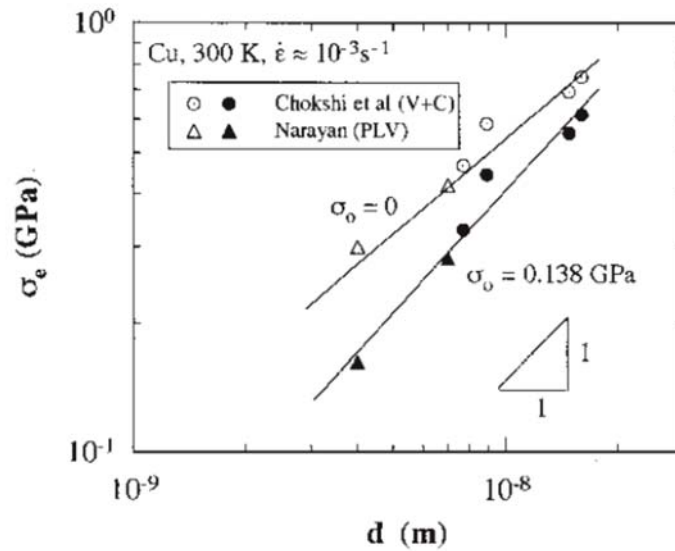


Рис. 1.34. Залежність ефективного нормального напруження $\sigma_e = \sigma - \sigma_0$, де $\sigma = H_V/3$, від розміру зерна в логарифмічних координатах для Cu при двох значеннях σ_0 [96].

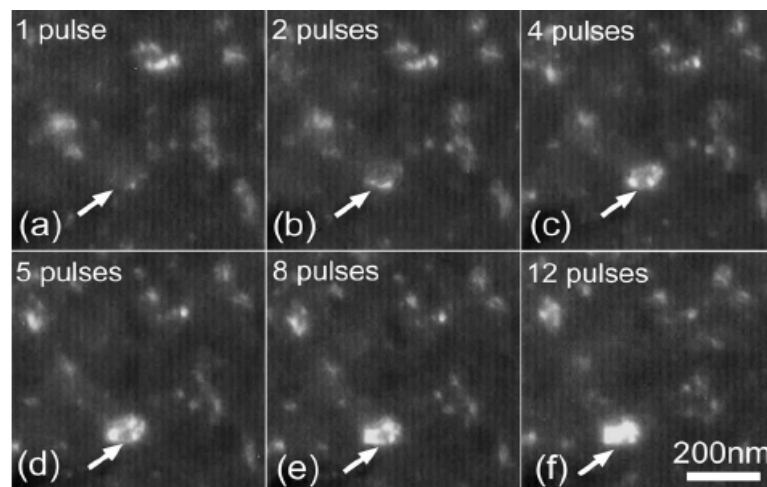


Рис. 1.35. Серія *in situ* темнопільних зображень в просвічувальному електронному мікроскопі, яка показує весь процес обертання та росту зерен в процесі деформації [97].

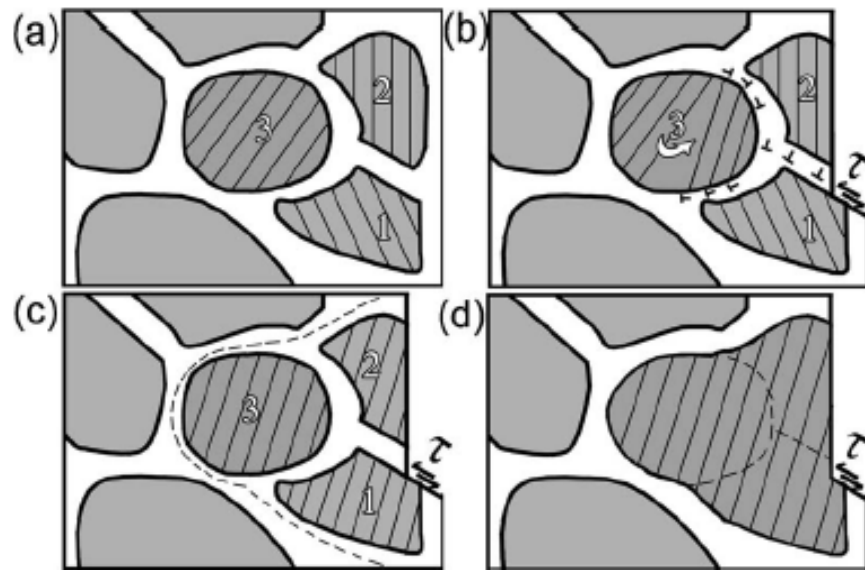


Рис. 1.36. Запропонований механізм деформації НК матеріалів [97]: зернограничне проковзування трансформується в обертання гратки в сусідньому зерні. *a* – До пластичної деформації НК Ні характеризується висококутовими границями зерен. *b* – Зсув двох нанозерен 1 і 2 в результаті ковзання зернограничних дислокацій та подальша поява обертання гратки в сусідньому нанозерні 3 в результаті переповзання зернограничних дислокацій. *c* – Множинне обертання зерен, що приводить згодом до злиття зерен. *d* – Велике зерно із зеренними субграницями, виділеними пунктирними лініями, що виникли через неповне злиття зерен.

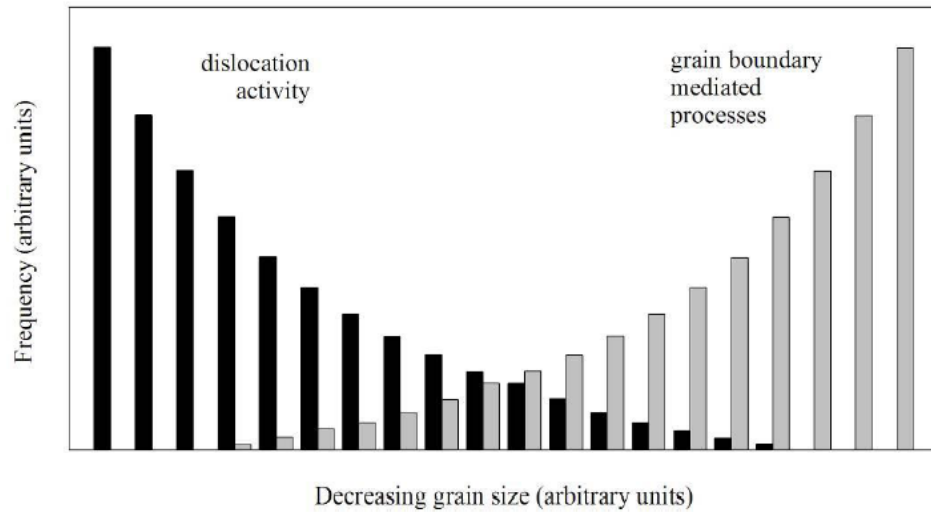


Рис. 1.37. Схематичне зображення конкуренції між деформаційними механізмами в НК матеріалах: залежність від розміру зерна дислокаційної активності та процесів, пов'язаних з границями зерен [99].

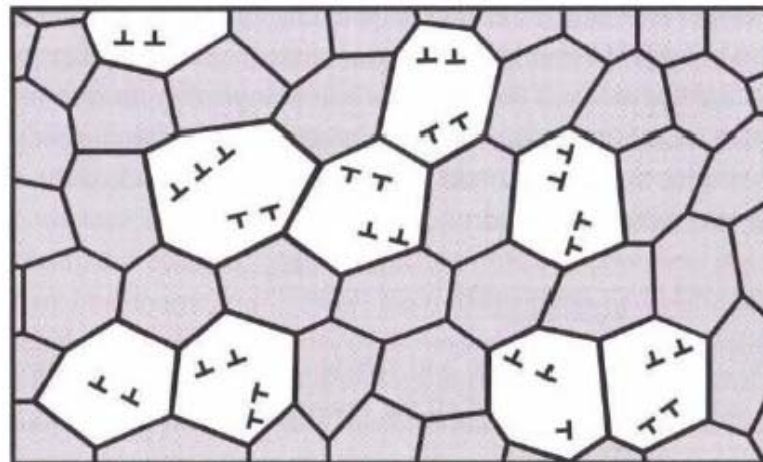


Рис. 1.38. Ковзання гратових дислокацій (показані значками) та дифузійні види деформації в малих (показані сірим кольором) зернах [100].

генеруються дислокаційними джерелами, розташованими в границях зерен. Рух цих дислокацій може супроводжуватись утворенням дефектів упаковки та деформаційних двійників.

4. В інтервалі розміру зерен $d = 30-100$ нм носіями пластичної деформації переважно є повні ґраткові дислокації, що генеруються та анігілюють в границях зерен.

Висновки до розділу 1

1. На теперішній час найбільш вивченими є механічні властивості фулериту C_{60} , який має ГЦК ґратку. Встановлено дислокаційний характер деформації, розроблено метод виявлення дислокацій та вивчено їх рухливість, визначено основні механічні характеристики: границі текучості та міцності, мікротвердість, активаційні параметри. Отримано температурну залежність мікротвердості, на якій виявлено дві особливості. Перша особливість, сходинка на залежності $H_V(T)$, спостерігається при температурі фазового переходу ГЦК \rightarrow ПК ($T \sim 260$ К). Її було інтерпретовано як наслідок наявності динамічної компоненти напруження тертя дислокації, яка обумовлена взаємодією пружного поля дислокації з полем параметра порядку та обчислена поблизу точки переходу в рамках теорії Ландау безперервних фазових переходів. Друга особливість проявляється у вигляді зламу на залежності $H_V(T)$ при $T \sim 160$ К. Припускається, що в цій області температур максимальної величини досягають динамічні втрати дислокації, обумовлені термічно активованою релаксацією в системі пентагонних і гексагонних конфігурацій молекул, рівновага між якими порушується пружним полем дислокації.

2. Розглянуто особливості розвитку пластичної деформації в НК матеріалах. Підвищення границі текучості при зменшенні розміру зерна не підкорюється закону Холла-Петча, а при розмірі зерна нижче критичного $d \sim 20$ нм границя текучості зменшується при зменшенні розміру зерна

(аномальний Холл-Петч). Для НК матеріалів характерна висока швидкісна чутливість напруження деформації (малий активаційний об'єм). В той час як для КЗ матеріалів здійснення деформації з постійної швидкістю потребує збільшення напруження деформації (деформаційне зміцнення), для НК матеріалів характерною є псевдопружна – абсолютно-пластична поведінка. Пластичність (гранична деформація до руйнування) НК матеріалів не є великою (порядку декількох відсотків). Вона може бути покращена за рахунок підвищення чистоти матеріалу або шляхом утворення спеціального розподілу зерен за розмірами (бімодального або просто широкого розподілу зерен).

3. Дія механізмів пластичної деформації, пов'язаних з границями зерен (дифузійна повзучість, проковзування по границях, обертання зерен), найбільш імовірна при розмірі зерен в НК матеріалах ≤ 10 мкм. Для великих розмірів зерен працюють, очевидно, дислокаційні механізми: деформація здійснюється внутрішньозеренними дислокаціями, які зароджуються на границях та перерізають об'єм зерна.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вибір об'єктів дослідження

В останні роки все більшу увагу дослідників привертають полікристалічні матеріали з наддрібним розміром зерна. Це пов'язано з тим, що порівняно з крупнозернистими аналогами УДЗ ($d \approx 0,1-1$ мкм) і НК ($d \approx 1-100$ нм) матеріали відрізняються покращеними фізико-механічними властивостями, зокрема, в декілька разів підвищується границя міцності матеріалу, при цьому зберігається достатній ресурс пластичності. Отримання УДЗ і НК матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями грає велику роль для оптимізації конструкцій, підвищення їх надійності, покращення міцнісних та зносостійких властивостей виробів.

Об'ємні УДЗ і НК матеріали здебільшого отримують методами інтенсивної пластичної деформації, одним з яких є метод рівноканального кутового пресування [101]. Як показують експериментальні дослідження [71,102], розподіл деформації по об'єму заготовки, що пройшла ПД, може бути неоднорідним. Відповідно, розподіл зерен за розмірами, дислокаційна структура в об'ємі зерен, міжзеренна розорієнтація, текстура та механічні властивості також неоднорідні [103-107]. Це знижує якість кінцевого продукту. Становить інтерес розробка інших способів отримання НК матеріалів, які позбавлені цього недоліку.

Серед металів з ГЩУ граткою суттєве прикладне значення має титан, який широко застосовується в хімічній промисловості та аерокосмічній техніці. Він також успішно використовується в медицині в якості ортопедичних і стоматологічних імплантатів, а також судинно-кардіологічних стентів. Для медичних цілей важливо мати чистий титан з достатнім рівнем міцності без наявності в ньому домішок інших металів, що грають зміцнювальну роль, але токсичних для організму людини. Тому найкращим способом зміцнення титану, як матеріалу біомедичного призначення, є отримання НК або УДЗ

структури. В деяких випадків для цього використовують методи ПД, зокрема, РККП [108]. Нещодавно [109,110] для отримання об'ємних напівфабрикатів титану з нанометровим розміром зерна було запропоновано метод кріомеханічної обробки, альтернативний методам ПД. Одним з його варіантів є вальцювання при температурах, близьких до температури рідкого азоту. До переваг цього методу необхідно віднести невисокий рівень накладаних пластичних деформацій, заморожування процесів рекристалізації, а у випадку металів зі зниженою симетрією кристалічної ґратки активізацію двійникування. Підключення двійникування забезпечує значну фрагментацію зерна [111].

Підвищений інтерес дослідників до легких магнієвих сплавів, які також мають ГЩУ ґратку, пов'язаний з їх високими питомими міцнісними характеристиками, що робить їх перспективними для практичного використання в автомобільній, авіаційно-космічній та електронній техніці. Проте суттєвим недоліком цих сплавів є малий ресурс пластичності, що обтяжує їх обробку. Цей дефект може бути подоланий шляхом спеціальної термомеханічної обробки, зокрема, за допомогою РККП [112-115]. З'ясувалося, що даний вид ПД не тільки збільшує механічні характеристики магнієвих сплавів, але й покращує їх здатність до формозміни при порівняно низькій температурі 150⁰ С.

Сплави Al-Li викликають інтерес фізиків та металознавців через оптимальні міцнісні характеристики та низьку густину, що робить їх особливо привабливими для авіаційної, космічної та кріогенної техніки [116].

Фулерени C₆₀, C₇₀ та інші багатоатомні молекули вуглецю C_n становлять нову алотропну форму вуглецю. Її було виявлено в 1985 р. Г. Крото (Англія), Р.Ф. Керлом і Р. Смоллі (США) в парах графіту після лазерного опромінення твердого зразка [38]. В 1990 р. В. Кретчмер і Д. Хаффман (Німеччина) [43] отримали кристалічний стан фулеренів, який носить назву фулерити. Молекули фулерену в цих кристалах пов'язані між собою слабкими зв'язками Ван-дер-Ваальса. Фізичні, в том числі й механічні,

властивості фулериту C_{60} вивчено достатньо докладно (див. Розділ 1). На момент початку даного дослідження відомості про механічні властивості фулериту C_{70} були вкрай обмежені, а для температур нижче кімнатної були повністю відсутні.

Фулерити є перспективними для використання в напівпровідниковій техніці, електроніці, медицині та фармакології.

Перш ніж перейти до подальшого викладення, потрібно відзначити, що матеріали для дослідження були надано нашими співавторами в рамках наукового співробітництва: фулерит C_{70} – Ю.А. Осип'ян, В.І. Орлов, М.С. Сидоров, О.М. Изотов (Інститут фізики твердого тіла РАН, м. Черногловка); титан – В.А. Москаленко, О.Р. Смирнов (ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, м. Харків); AZ31 – Ю.З. Естрін (ARC Centre of Excellence for Design in Light Metals, Department of Materials Engineering, Monash University and CSIRO Division of Process Science and Engineering, Clayton, Australia); Al-Li – М.В. Ісаєв (ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, м. Харків), гідроекструзію сплаву проведено в Донецькому фізико-технічному інституті ім. О.О. Галкіна НАН України, м. Донецьк В.З. Спусканюком та О.А. Давиденком.

2.2. Структура та фізичні характеристики досліджуваних матеріалів. Отримання УДЗ і НК заготовок, приготування зразків

2.2.1. Фулерит C_{70} .

Молекула фулерену C_{70} має симетрію D_{5h} та форму, близьку до витягнутого еліпсоїда обертання. Поверхня еліпсоїда укладена з правильних шести- та п'ятикутників, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю. Висота молекули вздовж довгої осі еліпсоїда дорівнює приблизно 0,78 нм. Діаметр екваторіального кола, що проходить через центри атомів вуглецю, складає 0,694 нм, а діаметр кола, що є віддаленим від екваторіальної площини на один шар, дещо більший – 0,699 нм. Це означає, що структура молекули C_{70} характеризується слабкою перетяжкою в екваторіальній площині. Будову молекули C_{70} докладно вивчено в роботі [117], її детальний опис наведено в огляді [118]. Про отримання фулериту C_{70}

(твердотільний стан цієї модифікації вуглецю) в достатній кількості було повідомлено в 1990 р. в роботі [43], а перші кристали міліметрових розмірів було вирощено з парової фази в 1996 р. [119].

Еліпсоїдальна форма молекули обумовлює суттєву відмінність кристалогеометричних і фізико-механічних властивостей фулериту C_{70} від раніше вивченого фулериту C_{60} , молекула якого має ікосаедричну симетрію Ih та близьку до сферичної форму [118].

При достатньо високій температурі молекули в фулериті C_{70} знаходяться в стані майже вільного обертання відносно своїх центрів мас. В цій орієнтаційно розупорядкованій фазі реалізуються дві можливі структури щільно упакованих куль: ГЦК ґратка ($Fm\bar{3}m$) з послідовністю упаковки ABCABC... та «ідеальна» ГЦУ ґратка ($P6_3/mmc$ зі співвідношенням параметрів $c/a = 1,63$) з послідовністю упаковки АВАВ.... Невелика різниця в енергіях цих двох структур обумовлює їх можливе співіснування або окремий ріст у вигляді кристалів малих розмірів [120,121].

При охолодженні в обох структурах фулериту C_{70} відбуваються два фазових перетворення першого роду, пов'язаних з орієнтаційним упорядкуванням молекул. Обертання молекул виморожується в два етапи: спочатку припиняється обертання навколо короткої осі при його зберіганні відносно довгої осі (проміжна фаза); при низькій температурі обертання виморожується повністю та утворюється орієнтаційно упорядкована структура.

Для високотемпературної ГЦК фази при зниженні температури спостерігається така послідовність ґраткових перетворень: ГЦК (γ -фаза) \rightarrow ромбоедрична (β -фаза) \rightarrow моноклінна (α -фаза). За даними роботи [122] температури переходів α - β та β - γ при нагріванні зразка з вихідною моноклінною структурою наступні: $T_{\alpha-\beta} = 295$ К, $T_{\beta-\gamma} = 345$ К. Значення температур переходів залежать від термічної передісторії, ступеню чистоти та структурної довершеності досліджуваного матеріалу. В [123] показано, що

домішка C_{60} сильно зміщує обидва переходи в сторону низьких температур. В номінально чистому фулериті C_{70} переходи спостерігали при наступних температурах: $T_{\alpha-\beta} = 282$ К, а $T_{\beta-\gamma} = 361$ К. Проміжна β -фаза утворюється, коли початкова кубічна ґратка зазнає ромбоєдричне спотворення: відбувається витягування кубічної елементарної комірки вздовж одного з діагональних напрямків $\langle 111 \rangle$ в результаті орієнтування вздовж цього напрямку довгих осей молекул C_{70} . Кожна ГЦК елементарна комірка з $a = 14,943$ Å трансформується в одну з чотирьох ромбоєдричних комірок в тригональній просторовій групі ($R\bar{3}m$) з параметром ґратки $14,96$ Å та зменшенням кута між ребрами до $85,7^\circ$. Наявність в ГЦК ґратці чотирьох рівноправних напрямків $\langle 111 \rangle$ спричиняє формування чотирьох по-різному орієнтованих ромбоєдричних доменів [124]. При зниженні температури зникає також теплове обертання молекул навколо довгих осей та відбувається перехід фулериту в моноклінну структуру ($P2_1$ або $C2$). Порядок укладки щільно упакованих шарів молекул при цих фазових переходах зберігається. При повільному зміненні температури всі три фази обернено рівноважні [122].

Певний залишковий безлад в фулериті C_{70} може існувати навіть при температурах нижче 280 К [122]. В [125] спостерігалася теплова аномалія при температурі 50 К, яка пов'язується з фазовим переходом другого роду типу орієнтаційного склування.

Якщо при високій температурі первинною є «ідеальна» ГЦУ структура, то при охолодженні спостерігається наступна послідовність ґраткових перетворень: ГЦУ (γ' -фаза) \rightarrow деформована ГЦУ (ДГЦУ γ'' -фаза) \rightarrow моноклінна (α -фаза). Згідно з даними [120] температури переходів мають наступні значення: $T_{\gamma''-\alpha} = 276$ К, $T_{\gamma''-\gamma'} = 337$ К. Проміжну ДГЦУ структуру можна описати як «деформовану» ГЦУ структуру, витягнену вздовж осі c ($c/a \approx 1,82$) в результаті орієнтування довгих осей молекул в цьому напрямку. Припинення теплового обертання молекул навколо довгих

осей при температурі переходу $T_{\gamma''-\alpha}$ перетворює ДГЩУ структуру в моноклінну [120,123].

При термоцикуванні всі перераховані вище структурні перетворення супроводжуються температурним гістерезисом. Переходи структур ГЦК \rightarrow ромбоедрична (γ - β) та ГЩУ \rightarrow ДГЩУ (γ' - γ'') характеризуються значним переохолодженням ΔT до 50 К та 15 К, відповідно. Для переходів ромбоедрична \rightarrow моноклінна (β - α) та ДГЩУ \rightarrow моноклінна (γ'' - α) температурний гістерезис малий (1-2 К). Ці дані було отримано в калориметричних вимірюваннях на двофазних зразках, які склалися переважно з ГЦК фази, проте містили невелику кількість ГЩУ фази [123]. В роботах [126,59] фазовий перехід ДГЩУ \rightarrow ГЩУ ($\gamma'' - \gamma'$) спостерігався при температурах 340 К [126] та 348 К [126,58] з переохолодженням $\Delta T = 35$ К та $\Delta T = 40$ К при зворотному переході ГЩУ \rightarrow ДГЩУ ($\gamma' - \gamma''$), тобто $T_{\gamma'-\gamma''} = 305$ К [126] та близьке до цього значення $T_{\gamma'-\gamma''} = 308$ К [59].

Критичний огляд даних про структуру та фазові переходи в фулериті C_{70} наведено в статті [127]. Структура фулериту C_{70} та її зміна з температурою впливають на фізичні, в том числі й на механічні властивості кристалів.

Монокристали C_{70} , вивчені в даній роботі, було вирощено в Інституті фізики твердого тіла РАН (Чорноголовка). Вирощування здійснювали з газової фази. Процедура вирощування полягала в наступному. Вихідний порошок фулериту C_{70} чистотою 99,5% очищували в два етапи в кварцовій ампулі в динамічному вакуумі $\sim 10^{-3}$ Торр. На першому етапі при температурі 300-400 $^{\circ}\text{C}$ протягом 2-3 годин проходило очищення від слідів органічних розчинників. На другому етапі при температурі 630-680 $^{\circ}\text{C}$ порошок випарювався та конденсувався на холодній частині ампули. При цьому здійснювалося очищення від інших домішок, зокрема, від кисню.

Після описаної процедури навіску порошку масою 1-2 г розміщували в кварцову ампулу діаметром 9-10 мм, відкачували до залишкового тиску $\sim 10^{-4}$

Торр та залютовували. Ампулу розміщували в горизонтальну піч опору, нагріту до температури $680\text{ }^{\circ}\text{C}$. В печі створювали температурний градієнт $2\text{-}3^{\circ}$ на довжині $100\text{-}120$ мм (довжина ампули). Тривалість процесу росту монокристалів складала чотири доби. Після охолодження до кімнатної температури кристали виймали з ампули, візуально сортували за якістю та розмірами, розміщували в нові скляні ампули, які вакуумували. Кристали зберігали захищеними від світла до проведення експериментів.

Вирощені кристали C_{70} мали ГЩУ морфологію та лінійні розміри до 2 мм. Зовнішній вигляд одного з кристалів з розмірами порядку $1\times 1\times 1$ мм³ показано на рис. 2.1 (а): верхня грань кристала відповідає кристалографічній площині (0001) , а бокові грані – площинам піраміди $\{1\bar{1}01\}$ з кутом $\alpha \approx 75^{\circ}$ між ребрами. На горизонтальній площині (0001) видно нарід паразитного кристала. Розгортку поверхні іншого кристала C_{70} показано на рис. 2.1 (в); тут чітко розрізняються три типи габітусних площин кристала: площина базису (0001) , площина піраміди $\{1\bar{1}01\}$ та площина призми $\{10\bar{1}0\}$. Частина вирощених кристалів мала не об'ємну, а пластинчасту форму з основною гранню (0001) . Вимірювання мікротвердості проводили на кристалах обох типів.

Відомо, що габітус кристалів визначається кристалографічними площинами з мінімальною поверхневою енергією. Можливу морфологію кристалів C_{70} було теоретично розраховано в роботі [121] з використанням потенціалу Леннарда-Джонса для опису міжмолекулярної взаємодії та показано на рис. 2.1 (б) для кристалів C_{70} , які мають ГЩУ ґратку. Порівняння передбаченої морфології з формою кристалів, вирощених в даній роботі, показує їх добре узгодження.

Оптичні дослідження габітусних поверхонь наших монокристалів C_{70} показали, що вони не є такими рівними та дзеркально гладкими, як габітусні площини $\{100\}$ та $\{111\}$ кристалів фулериту C_{60} , вирощених з газової фази [119]. На площині (0001) кристалів C_{70} спостерігалися кристалографічно орієнтовані шорсткості (рис. 2.2 (а)), які мали тонку структуру (рис. 2.2 (б)).

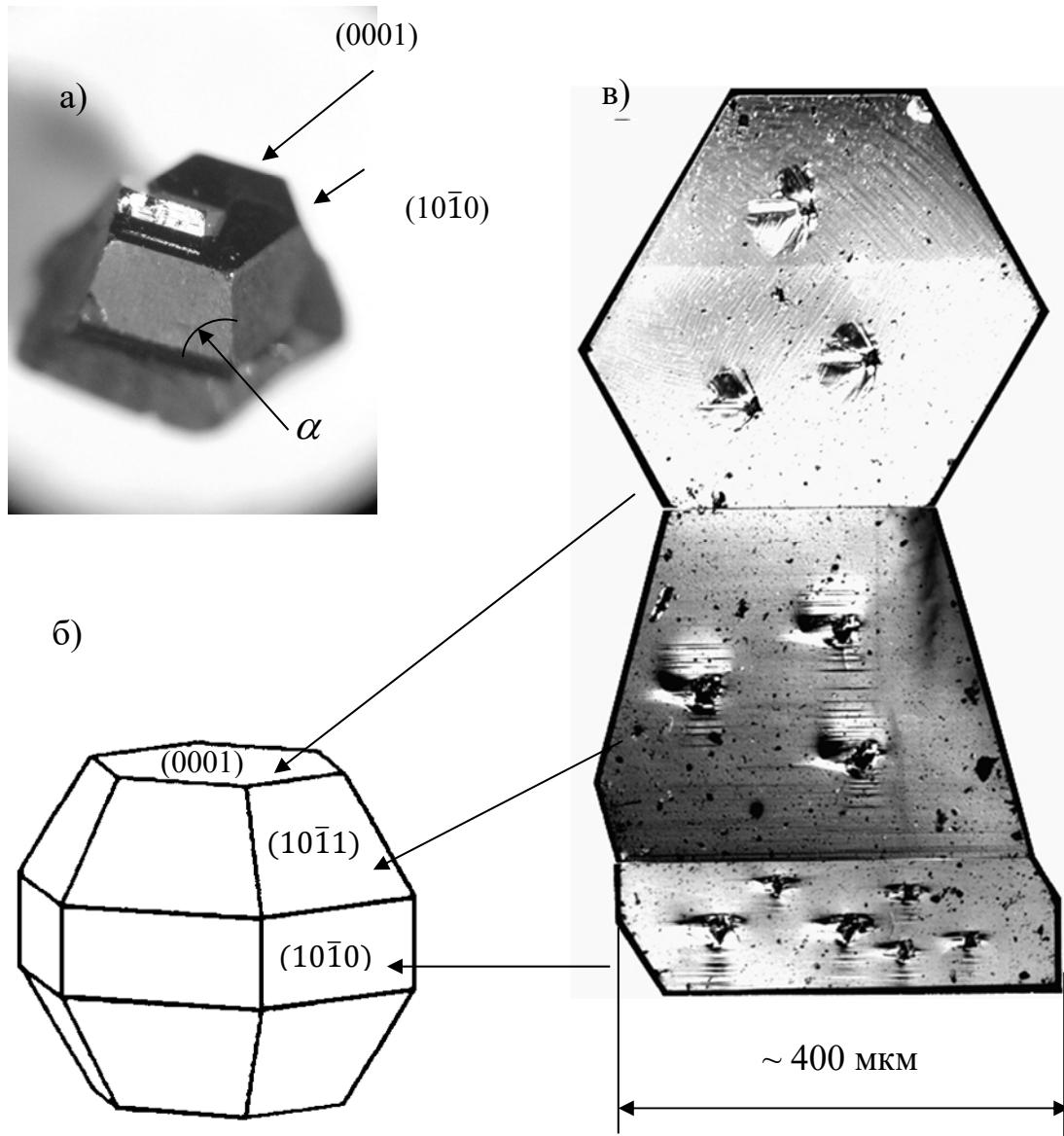
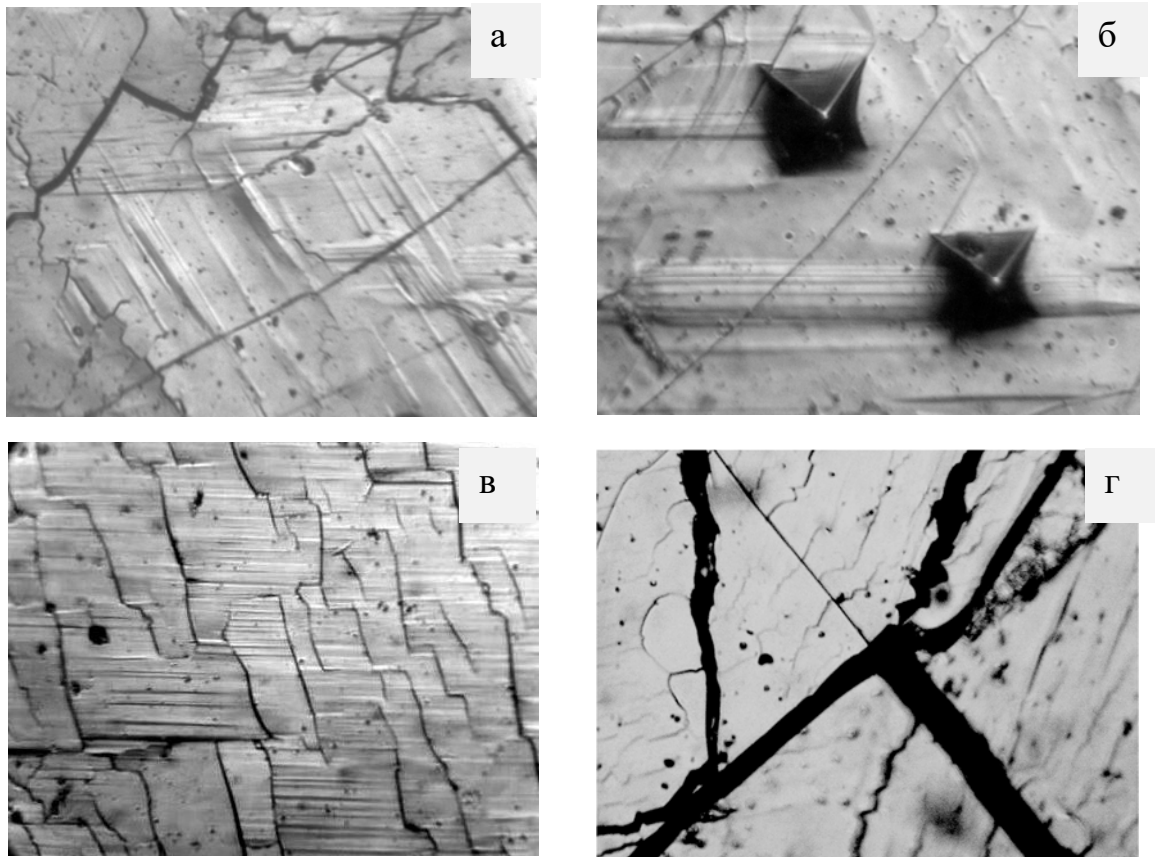


Рис. 2.1. Реальна (а) та теоретична [121] (б) морфологія кристалів S_{70} . На розгортці одного з кристалів (в) показано відбитки індентора на базисній (0001) , пірамідальній $(10\bar{1}1)$ та призматичній $(10\bar{1}0)$ площинах; на двох останніх площинах поблизу відбитків індентора, нанесених при $P = 0,05$ Н, видно сходишки ковзання, паралельні лініям перерізу площин спостереження з базисною площиною.



20 мкм

Рис. 2.2. Мікроструктура габітусних базисної (0001) (а, б, з) та пірамідальної ($10\bar{1}1$) (в) площин кристалів C_{70} до (а, б, в) та після (з) нагрівання до температури, що перевищує температуру фазового перетворення ДГЩУ \rightarrow ГЩУ $T_{\gamma''-\gamma'} = 348$ К.

Ці шорсткості та їх тонка структура, напевно, виникли при охолодження вирошеного кристала. Вони стійкі, на них не впливає навіть значна зовнішня деформація, локалізована біля відбитка індентора, як видно на рис. 2.2 (б). Рельєф на площині $\{1\bar{1}01\}$ (рис. 2.2 (в)) має одну чітку орієнтацію, паралельну сліду площини базису (0001) (напрямок типу $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). Крім того, на обох габітусних площинах спостерігали зигзагоподібні лінії, особливо густо розташовані на площині піраміди (рис. 2.2 (в)). Вони, ймовірно, становлять поверхневі мікротріщини. Такі тріщини могли з'явитися при охолодженні як спосіб релаксації внутрішніх напружень, що виникають в результаті фазового переходу ГЦУ \rightarrow ДГЦУ ($\gamma' - \gamma''$), при якому суттєво збільшується параметр ґратки в напрямку осі c . Природа шорсткостей, зигзагоподібних ліній, їх структурних особливостей і вплив їх на фізико-механічні властивості кристалів потребують подальшого дослідження.

Руйнівний вплив внутрішніх напружень, пов'язаних з фазовим переходом ДГЦУ \rightarrow ГЦУ, ми спостерігали в зоні підвищених температур при вимірюванні температурної залежності мікротвердості кристалів S_{70} . Морфологію поверхні кристала, який нагрівався до температури, що перевищує температуру фазового перетворення, показано на рис. 2.2 (г).

2.2.2. Титан. Було вивчено титан різного домішкового складу: йодидний, чистий (переплавлений) і ВТ1-0. Хімічний склад цих трьох марок титану наведено в Табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

Хімічний склад титану, ваг. %

Марка титану	Fe	C	O ₂	N ₂	H ₂
Йодидний титан	0,04	0,01	0,02	0,02	0,003
Чистий титан	0,04	0,02	0,04	0,03	0,005
Технічний ВТ1-0	0,2	0,1	0,08	0,04	0,008

З таблиці видно, що чистий титан за концентрацією домішок займає проміжне положення між йодидним титаном і титаном марки VT1-0.

Для вимірювання мікротвердості йодидного титану кілька монокристальних утворень було відокремлено механічним шляхом від полікристалічного прутка, отриманого методом дисоціації йодиду титану. Фрагмент прутка показано на рис. 2.3.

Мікротвердість йодидного титану вимірювали шляхом індентування габітусної площини монокристала. Орієнтація цієї площини близька до базисної (0001). Про це свідчить взаємне розташування ліній ковзання, які добре видно на рис. 2.4.

Кути, утворені пересічними лініями ковзання, близькі до 60° , що узгоджується з уявленням про те, що основними площинами ковзання в титані є площини призми $\{10\bar{1}0\}$.

На невелике відхилення габітусної площини від площини базису вказує деяке відхилення кутів між пересічними лініями ковзання від 60° , несиметрична форма відбитка індентора, а також наявність сходинок ковзання на габітусній площині. При збігу площини спостереження з базисною, в якій лежить напрямок ковзання $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, сходинок повинні бути відсутніми.

Чистий титан вивчали в двох структурних станах – з нанометровим і мікронним розмірами зерна. Чистий НК титан було отримано вальцювання до відносної деформації $\varepsilon \approx 86\%$ ($\varepsilon = \Delta h/h_0$; істинна деформація $e = \ln(h/h_0)$; $\Delta h = h - h_0$, h_0 та h — товщини пластини до та після вальцювання) при температурі, близькій до температури рідкого азоту [110]. Згідно з даними трансмісійної електронної мікроскопії середній розмір зерна після кріовальцювання склав ~ 35 нм. Збільшення розміру зерна до ~ 50 мкм досягалося шляхом високотемпературного відпалу НК титану при $T = 650^\circ\text{C}$ протягом 2 годин в вакуумі $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па.

Зразки титану марки VT1-0, приготовані з вихідного листа (заводська поставка), мали розмір зерна ~ 10 мкм. Після кріовальцювання

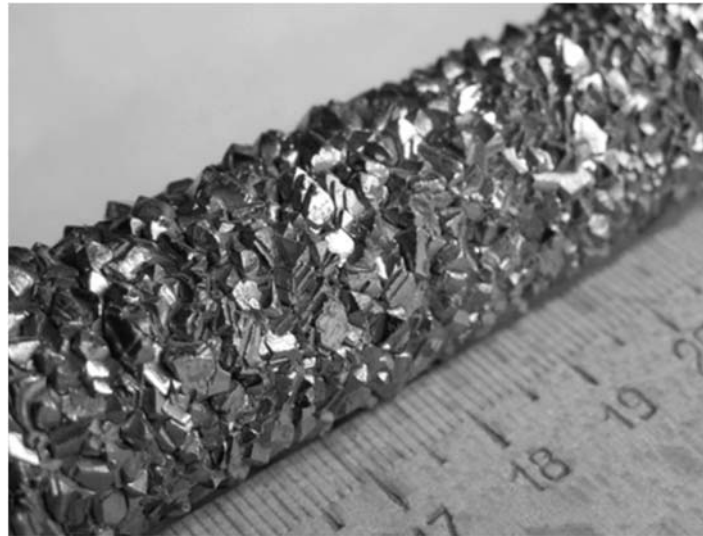


Рис. 2.3. Фрагмент прутка йодидного титану, отриманого осадженням з газової фази. Пруток складається з окремих зрощених монокристалних утворень, габітусні площини яких є відбивальними площинами.

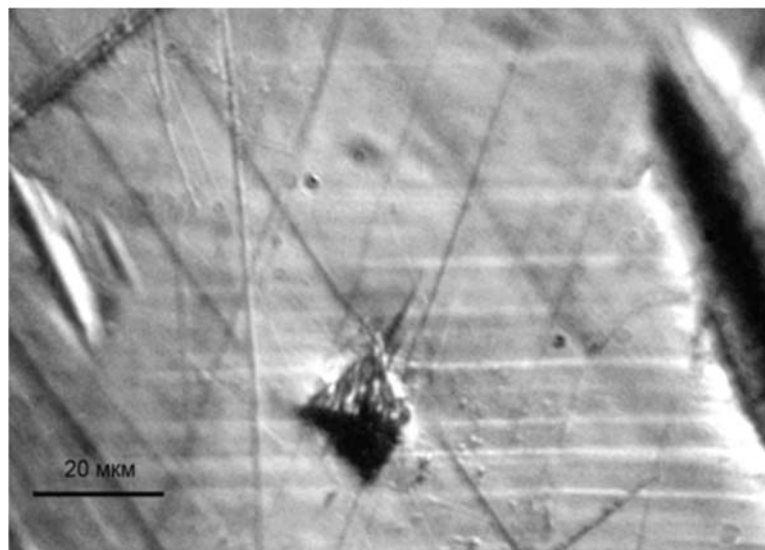


Рис. 2.4. Лінії ковзання на площині габітусу, близької до базисної площини (0001), в монокристалі йодидного титану. Внизу – відбиток індентора.

до відносної деформації стиску $\approx 86\%$ (істинна деформація $e = -1,95$) середній розмір зерна склав ~ 35 нм. Для отримання зразків з різним розміром зерна (перша серія зразків) ступень деформації при вальцюванні варіювали в межах від $e = -0,06$ до $e = -3$. Друга серія становила зразки, розмір зерна яких змінювали в бік збільшення шляхом відпалу матеріалу з $d \approx 35$ нм в різних температурних режимах (Табл. 2.2).

Таблиця 2.2.

Умови отримання зразків із заданим розміром зерна

Розмір зерна	
35 нм	Кріовальцювання до $\varepsilon \approx 0,86$
43 нм	Кріовальцювання + відпал при $T = 525$ К протягом 45 хв.
70 нм	Кріовальцювання + відпал при $T = 725$ К протягом 45 хв.
1 мкм	Кріовальцювання + відпал при $T = 943$ протягом 45 хв.

2.2.3. Магнієвий сплав AZ31 (Mg - 3 ваг. % Al, 1 ваг. % Zn, 0,2 ваг. % Mn). Вихідний матеріал становив заготовки, отримані шляхом лиття під тиском. Заготовки піддавали багатоступеневому гарячому вальцюванню при температурі 370°C з 85-відсотковим зменшенням товщини, а надалі інтенсивній пластичній деформації шляхом чотирипрохідного РККП при температурі 200°C за маршрутом B_c (поворот на 90° в одному напрямку). Як показали оптичні та електронно-мікроскопічні дослідження, вихідні полікристали мають дендритну мікроструктуру з середнім розміром зерен ~ 250 мкм (КЗ зразки). В результаті наступної термомеханічної обробки, яка включала РККП, сформувалися майже рівновісні зерна з середнім розміром $\sim 2,5$ мкм (УДЗ зразки) [128] та текстура з переважною орієнтацією базисної площини під кутом $\sim 45^{\circ}$ до напрямку пресування [129,130].

2.2.4. Твердий розчин Al-Li. Об'єктами дослідження були полікристали твердого розчину заміщення Al-Li з рівноважною

концентрацією літію 3,8 ат. %. Як вихідний КЗ матеріал використовували зразки Al-Li, отримані вальцюванням з подальшим відпалом при 823 К та гартуванням в льодяну воду.

УДЗ структурний стан отримували з литої заготовки циліндричної форми методом прямої гідроекструзії (середній розмір зерна $d = 4$ мкм), а також методом комбінованої прямої гідроекструзії (ГЕ) та рівноканальної кутової гідроекструзії (КГЕ) (середній розмір зерна $d = 1-2$ мкм), схеми яких детально описано в [131-133]. Екструдовані заготовки мали діаметр 12 мм, з яких методом електроіскрової різки отримували плоскі зразки для мікроіндентування. Мікромеханічні властивості вивчали також на гідроекструдованих зразках, які було піддано розтягу в деформаційній машині з криостатом для рідкого гелію при температурах 4,2, 77, 295 і 350 К та постійній швидкості штока, що відповідає початковій швидкості деформації $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ [134].

2.3. Методи дослідження

2.3.1. Індентування як метод механічних досліджень. Індентування є одним з видів деформування, при якому спостерігаються інтенсивні локальні спотворення твердого тіла. Взаємодія індентора (штампа) з пружним або пружнопластичним матеріалом звичайно розглядають в рамках механіки суцільного середовища. Рішення пов'язаних з цим задач методами математичної теорії пружності та пластичності має велике прикладне значення та становить фундаментальний інтерес для побудови теорії випробування матеріалів на твердість. Індентування як метод механічних досліджень широко використовується для вивчення фізичних механізмів пластичності та міцності різних матеріалів.

Твердість - одна з найбільш поширених характеристик, що визначає якість металів, сплавів, керамік, можливість їх застосування в різних конструкціях і при різних умовах роботи. Випробування на твердість порівняно прості та проводяться частіше, ніж визначення інших механічних

характеристик матеріалів: границі текучості, характеристик деформаційного зміцнення, міцності, відносного подовження та інших.

В основі науки про твердість лежить робота Герца [135], в якій він розв'язав задачу про пружний контакт двох тіл сферичної форми. У випадку контакту сферичного індентора з пружним напівпростором отримано співвідношення між радіусом відбитка a , радіусом індентора R , прикладеним навантаженням P та пружними властивостями тіл, що контактують [135,136]:

$$a^3 = \frac{3}{4} \frac{PR}{E^*}, \quad (2.1)$$

де наведений модуль пружності визначається виразом

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2}, \quad (2.2)$$

E_1 , ν_1 , E_2 , ν_2 - модулі пружності та коефіцієнти Пуассона тіл, що контактують. Контактний тиск або середнє напруження під індентором у випадку пружного контакту пропорційне відношенню $\frac{a}{R}$, яке характеризує середню деформацію у відбитку:

$$p_m = \frac{P}{\pi a^2} = \left[\frac{4}{3} \frac{E^*}{\pi} \right] \frac{a}{R}. \quad (2.3)$$

Залежність $p_m \left(\frac{a}{R} \right)$ показано на рис. 2.5. Після того, як напруження під індентором досягає рівня границі текучості досліджуваного матеріалу, залежність $p_m \left(\frac{a}{R} \right)$ відхиляється від лінійної. Це свідчить про перехід чисто пружного контакту до пластичного контакту. Середній контактний тиск в умовах розвинутої пластичної зони називають твердістю зразка H [136].

Деформування сферичним індентором (випробування за Брінеллем) представляє особливий інтерес з точки зору вимірювання твердості та зв'язку з кривими деформації при одновісному навантаженні. Тому звернемо увагу на це питання дещо детальніше.

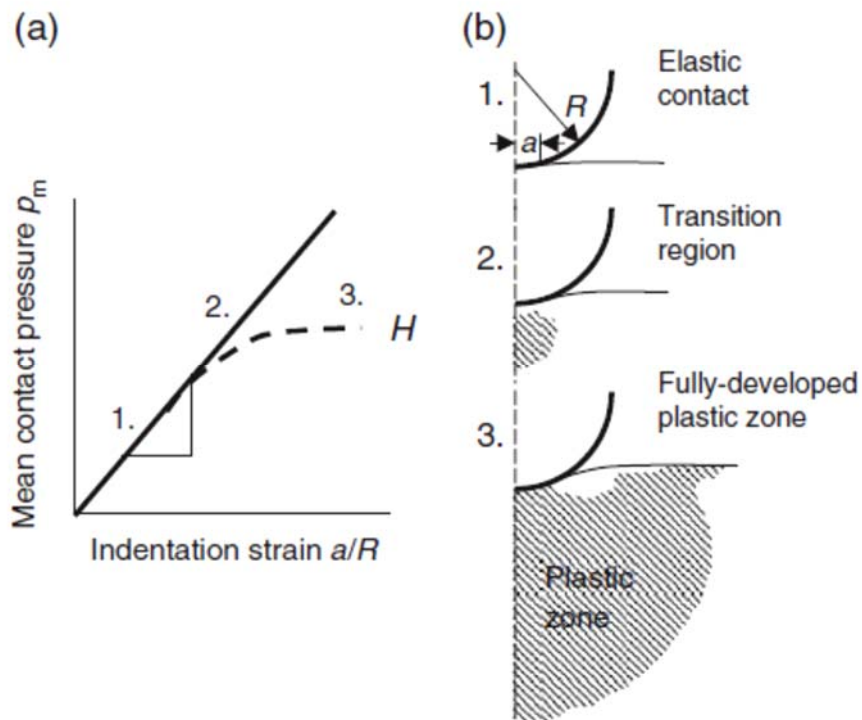


Рис. 2.5. Залежність середнього тиску p_m або напруження під індентором від деформації a/R для сферичного індентора (a) та схема еволюції пластичної зони (b) [136].

Експерименти показали [137,138], що середній контактний тиск або твердість за Брінеллем лінійно пов'язані з тимчасовим опором σ_u матеріалу або з його границею текучості σ_y у вимірюваннях на розтяг (стиск), якщо не враховувати деформаційне зміцнення:

$$p_m = C\sigma_y. \quad (2.4)$$

Ішлінський [139] та інші автори (див. книгу [140]) показали, що у випадку пластичного деформування кулькою пружнопластичного середовища коефіцієнт пропорційності (constraint factor) у співвідношенні (2.4) між середнім контактним тиском p_m та одновісним напруженням течії σ_y $C \approx 3$. Чисто емпіричне співвідношення (2.4), встановлене Брінеллем ще в 1900 р., знайшло теоретичне обґрунтування.

Тейбор [137,138] заклав основи методу визначення механічних властивостей матеріалів за діаграмою індентування. Він вперше показав можливість отримання цілої кривої деформування при заглибленні кульового індентора. Він припустив, що геометрично подібним відбиткам повинні відповідати подібні розподіли деформацій і що представницька деформація, пропорційна a/R , як в рівнянні (2.3), може бути використана для характеристики поля деформації. Тейбор показав, що для реальних пружнопластичних металів (тобто які зміцнюються в процесі деформації) залежності середнього контактного тиску від відношення d/D (d і D - діаметри відбитка та сферичного індентора) достатньо точно відповідають кривим напруження-деформація при стиску (або розтязі), якщо контактний тиск і одновісне напруження пов'язані співвідношенням (2.4) з $C = 2,8$, а представницька деформація прийнята рівною

$$\varepsilon_r = 0,2 \frac{a}{R} \quad (2.5)$$

Як видно, з (2.5) витікає, що еквівалентна пластична деформація при заглибленні кулі обмежена 20%, коли діаметр відбитка стає рівним діаметру індентора $d = D$. Це ілюструють рис. 2.6 та рис. 2.7.

Таким чином, заглиблення кулі під дією різних навантажень дозволяє отримати криву твердості, яка дає суттєво більшу інформацію, ніж результати заглиблення конуса або піраміди, які відповідають лише одній точці на цій кривій.

При заглибленні конуса (або піраміди) на різні глибини формуються подібні відбитки, які створюють подібні поля деформацій в зоні відбитка. Середній тиск на поверхні відбитка виявляється постійною величиною. В процесі заглиблення кулі на різні глибини середній тиск у відбитку змінюється в залежності від кута заглиблення φ (див. рис. 2.8 (а)) або від ступеню деформації d/D . Побудова діаграм твердості за допомогою конічного або пірамідального індентора потребує декількох інденторів з різними кутами загострення φ (рис. 2.8 (б)). Кулю ж можна розглядати як універсальний індентор зі змінним кутом загострення φ , що зменшується по мірі заглиблення.

Наведемо формули для обчислення твердості H , середньої деформації ε під інденторами різної геометрії та глибини h заглиблення індентора в найчастіше використовуваних випробуваннях - за Брінеллем, Віккерсом і Берковичем:

1. Індентор - куля (Брінелль)

$$H_C = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (2.6)$$

$$\varepsilon = 0,2 \frac{d}{D} = 0,2 \cos \varphi, \quad h = D\{1 - [1 - (d/D)^2]^{1/2}\}. \quad (2.7)$$

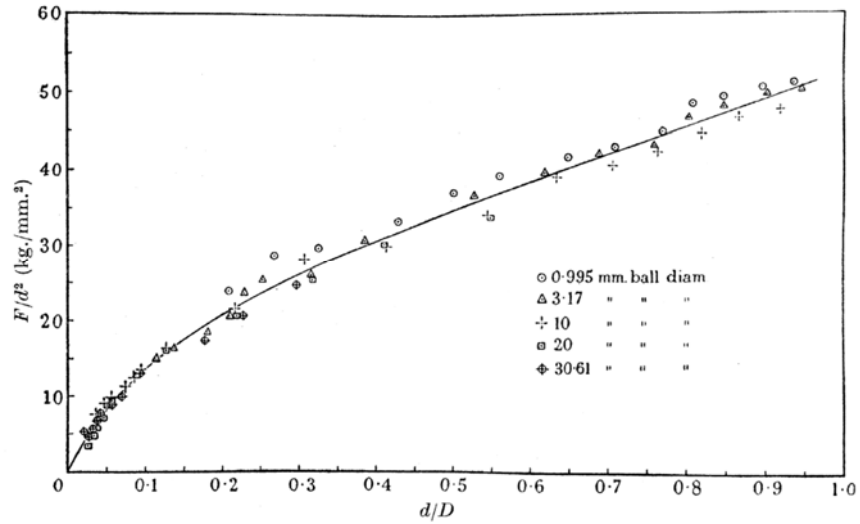


Рис. 2.6. Залежність між середнім контактним тиском і величиною відношення d/D при індентуванні відпаленої міді сферичними інденторами різного діаметра від 1 до 30 мм [137,138] (Тейбор використав експериментальні дані Крупковського).

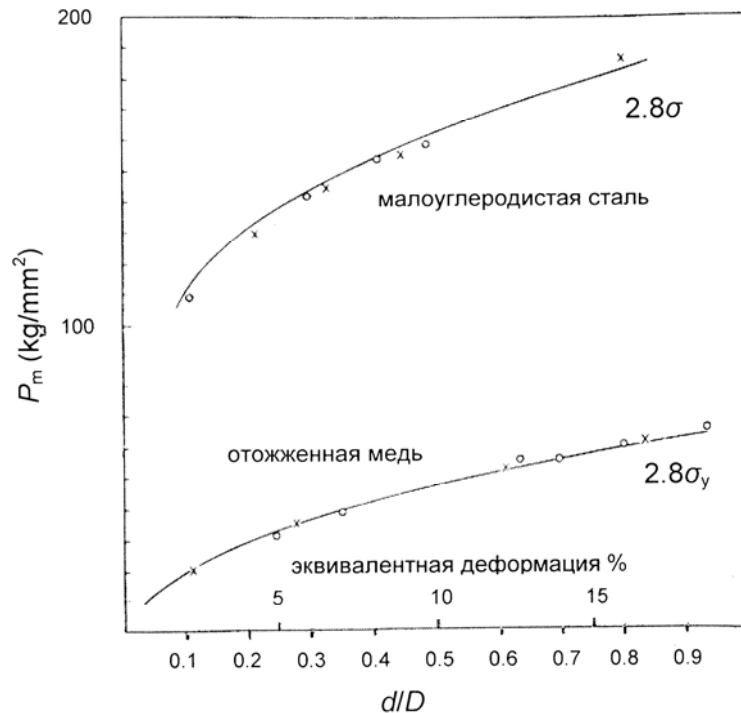


Рис. 2.7. Залежність між середнім контактним тиском і величиною відношення d/D при індентуванні сферичним індентором маловуглецевої сталі та відпаленої міді: $\circ \times$ – виміряна твердість, — криві деформації при одновісному стиску [137,138].

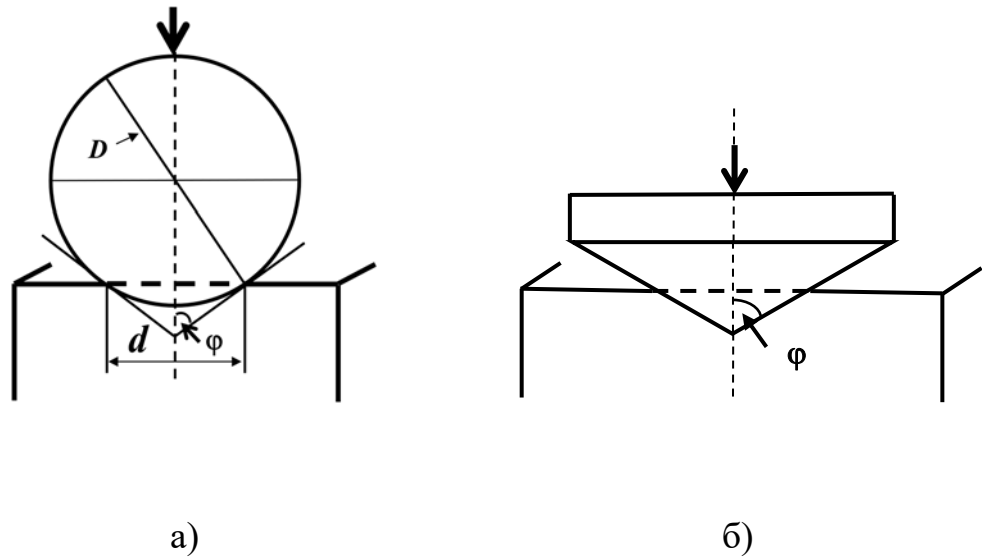


Рис. 2.8. Схема випробування на твердість сферичним (за Брінеллем) (а) та пірамідальним (за Віккерсом) (б) інденторами. Для пірамідального індентора ϕ - кут між гранню та віссю піраміди.

2. Індентор - піраміда з квадратною основою (Віккерс)

$$H_V = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (2.8)$$

d – діагональ відбитка; середня деформація під індентором згідно з [141,142] та глибина проникнення індентора

$$\varepsilon = \ln \sin \varphi, \quad h = d/7, \quad (2.9)$$

кут $\varphi = 68^\circ$, представницька деформація $\varepsilon \approx 7,6\%$. Кут $\varphi = 68^\circ$ ($2\varphi = 136^\circ$) обрано з таких міркувань, що величина твердості за Брінеллем при $\frac{d}{D} = 0,375 \cong \cos 68^\circ$ майже дорівнює величині твердості за Віккерсом $H_C \cong H_V$.

3. Індентор – піраміда з тригранною основою (Беркович)

$$H_B = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{P}{a^2}, \quad (2.10)$$

a – сторона відбитка; середня деформація під індентором згідно з [141,142] та глибина проникнення індентора

$$\varepsilon = \ln \sin \varphi, \quad h = 0,19a, \quad (2.11)$$

кут $\varphi = 65^\circ$, представницька деформація $\varepsilon \approx 9,8\%$.

В наведених формулах твердість обчислено діленням сили, яка діє на індентор, на площу поверхні контакту індентора із зразком. Значний фізичний зміст [143] надається величині твердості, при визначенні якої використовується площа проекції поверхні відбитка на поверхню зразка (твердість за Мейером H_M). При такому визначенні геометрія індентора не має значення, а величина твердості H_M представляє середній тиск на поверхню відбитка.

В останні 30-40 років розроблено високоточні прилади, які дозволяють одночасно записувати навантаження на індентор і переміщення індентора

(інструментальне інденування). Це суттєво розширило як можливості дослідження механічних властивостей різних матеріалів (крихких і пластичних твердих тіл, еластомерів, біологічних об'єктів), так і коло задач, які вирішуються при використанні методів інденування. Особливо треба відзначити наноінденування, яке успішно застосовують не лише для оцінки механічних властивостей тонких плівок товщиною нанометрового діапазону. Сучасна техніка дозволяє проводити локальне інденування окремих мікронних, субмікронних і наноструктурних складових, розрізаних в оптичний мікроскоп, що дає можливість вибірково оцінювати їх механічні властивості при вивченні полікристалічних, багатофазних, композиційних і градієнтних матеріалів.

Експерименти з інденування можуть бути використані не лише для оцінки такої фундаментальної характеристики матеріалу як твердість, але й для визначення інших механічних властивостей: модуль Юнга та криві напруження-деформація при інденуванні сферичним індентором, границя текучості у випадку пружнопластичного матеріалу, напруження течії при представницькій деформації для реального пружнопластичного матеріалу, характеристики деформаційного зміцнення, закономірності повзучості, оцінка залишкових напружень, що виникли в результаті різних технологічних процесів, в'язкість руйнування крихких матеріалів тощо.

Метод мікроінденування корисний при порівнянні механічної поведінки різних матеріалів, дозволяє проводити локальні вимірювання твердості окремих фаз, зерен і міжзеренних границь, досліджувати анізотропію механічних властивостей. Наявність високого гідростатичного тиску під тупим індентором забезпечує пластичну деформацію при більш низьких температурах, ніж це можливо у випадку інших методик, а також в матеріалах, крихких за своєю природою. Незважаючи на те, що виміряні в експериментах з мікроінденування величини не є простими, експериментальні дослідження дозволяють встановити існування певних кореляцій між значеннями твердості та границі текучості. Для крихких

матеріалів та сильно наклепаних металів корисним є емпіричне співвідношення між мікротвердістю Віккерса H_V та границею текучості σ_0 : $H_V/\sigma_0 \approx 3$. На протилежність цьому для пластичних матеріалів дане співвідношення не є постійним, залежить від багатьох факторів і може бути в багато разів більше трьох.

Індентування – найпоширеніший метод визначення твердості, тому в англійській літературі встановився термін «indentation hardness», тобто твердість, виміряна методом індентування (а не іншим способом, наприклад, за висотою, на яку відскочила кулька, або шкрябанням тощо). Підкреслимо, що індентування – порівняно простий і до того ж неруйнівний метод випробування, який, як бачимо, дозволяє отримати велику різноманітність властивостей досліджуваного матеріалу.

Досягнення в науці про твердість та в методах індентування періодично узагальнюються на міжнародних конференціях та друкуються в журналі *Journal of Materials Research* [144-147].

В даній роботі дослідження проведено з використанням стандартного твердоміра ПМТ-3 і мікроскопа Neophot з невеликими приставками для підігріву зразка (температури 300-350 К), а в низькотемпературному інтервалі 77-300 К за допомогою спеціального твердоміра з вільно підвішеним індентором. Обидва прилади обладнані алмазною пірамідою Віккерса. Методика вимірювань та коло вирішених задач описано в наступних розділах.

2.3.2. Вимірювання мікротвердості в інтервалі температур 77-350 К. Вивчення механічних властивостей фулеритів, особливо при низьких температурах, сполучено з цілою низкою методичних труднощів. Малі розміри та форма цих кристалів обмежують використання таких стандартних методів як деформація стиском або розтягом з постійною швидкістю, релаксація напружень або повзучість. В дослідженні механічних властивостей таких малих об'єктів найпридатнішим є метод

мікроіндентування. Його ефективність продемонстровано раніше при вивченні монокристалів фулериту C_{60} [53] такого ж невеликого розміру, як і кристали C_{70} . Цей метод є також надзвичайно зручним при вивченні впливу фазових переходів на механічні властивості фулеритів, оскільки дозволяє отримати на одному зразку дуже детальну температурну залежність такої механічної характеристики як мікротвердість; зміну температури можна проводити з кроком 1-2 К.

Застосування методу мікроіндентування виявилось доцільним і при дослідженні НК і УДЗ матеріалів. Це пов'язано з тим, що об'єм таких матеріалів, як правило, незначний, що не дозволяє мати достатню кількість макрозразків для механічних випробувань іншого типу. Значне число відбитків, нанесених на невеликій площі зразка, дозволяє уникнути розкидів вимірюваної механічної величини, пов'язаних з різною дефектною структурою різних макрозразків, і забезпечує достатню статистику при обчисленні мікротвердості.

Для визначення мікротвердості монокристалів C_{70} індентування проводили на габітусних площинах без додаткової обробки.

Для вимірювання мікротвердості полікристалічних зразків титану та сплавів AZ31 та Al-Li поверхню спочатку шліфували механічно на наждачному папері з різним розміром абразивного зерна. Остаточну дзеркально гладку поверхню отримували поліровкою на м'якій замші або фетрі з пастою ГОИ (основний компонент – двооксид хрому). Відзначимо, що дзеркально полірована поверхня зразків AZ31 через кілька днів при витримуванні зразка в природних умовах ставала тьмяною, ймовірно, в результаті окиснення. Вимірювання на такій поверхні, виконані через тиждень після останнього шліфування та полірування зразків, показали, що середнє значення мікротвердості зменшилося приблизно на 10 %. Тому всі подальші вимірювання мікротвердості проводили на свіжій полірованій поверхні.

Експерименти при кімнатній температурі було виконано на стандартному твердомірі ПМТ-3. Для вимірювання мікротвердості при знижених температурах використовували спеціальний пристрій з вільно підвішеним індентором [148] (рис. 2.9). Зразок охолоджували газоподібним або рідким азотом, який подавали в камеру з транспортного дьюара за допомогою спеціальної переливалки з нагрівачем на нижньому кінці.

Експерименти при температурах 300-350 К (для вивчення зразків фулериту C_{70}) виконували на приладі ПМТ-3 та мікроскопі Neophot, обладнаних спеціальними високотемпературними приставками.

Оскільки заглиблення індентора в матеріал при постійному навантаженні є одним з видів повзучості і отже є процесом кінетичним, то час навантаження треба обирати таким, щоб пластична деформація в основному закінчилася і відбиток прийняв стаціонарні, рівноважні розміри. У випадку крихких матеріалів і/або низьких температур для цього достатньо 5-10 с. В наших експериментах час навантаження складав 10 с. Навантаження на індентор змінювали в інтервалах $P = 0,005 - 0,5$ Н для фулериту C_{70} і $P = 0,01 - 2,2$ Н для інших матеріалів.

Відзначимо, що кожна точка на графіках $H_V(P)$ та $H_V(T)$ відповідає середньому значенню мікротвердості, обчисленому за десятьма відбитками індентора. На графіках залежності мікротвердості від координат $H_V(x_i)$ при вивченні структурної неоднорідності КЗ, УДЗ і НК зразків, а також впливу деформації розтягу на зміну структури кожна точка відповідає одному відбитку.

На закінчення даного підрозділу треба особливо відзначити, що використання в даній роботі пристрою для низькотемпературного мікроіндентування до температури 77 К суттєво розширило можливості методу в дослідженні механічних властивостей і механізмів пластичної деформації твердих тіл.

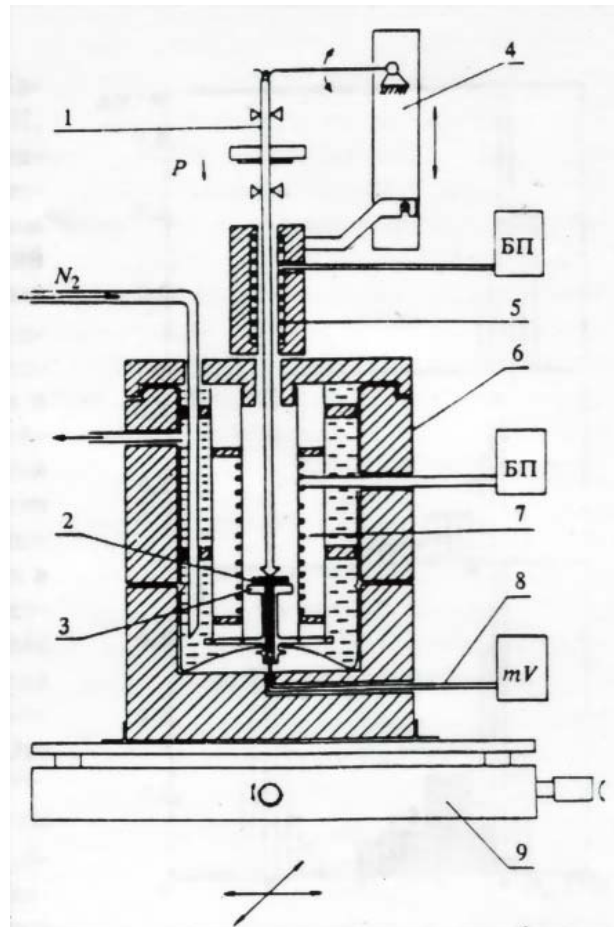


Рис. 2.9. Пристрій для індентування зразків в інтервалі температур 77 – 300 К: 1 – індентор з алмазною пірамідкою та тарілкою для вантажу; 2 – зразок; 3 – столик для кріплення зразка; 4 – штатив; 5, 7 – пічка; 6 – розбірна камера з пінопласту; 8 – термопара; 9 – двокоординатний столик [148].

2.3.3. Дослідження первинної та вторинної анізотропії механічних властивостей методом мікроіндентування. Під анізотропією фізичних властивостей розуміють залежність величин, які характеризують ці властивості, від напрямку. В кристалічному матеріалі більшість властивостей є анізотропними, що обумовлено періодичним розташуванням атомів в кристалічній ґратці та пов'язано з її симетрією. Анізотропія тим сильніше виражена, чим нижче симетрія кристала. Математично анізотропні властивості кристалів характеризуються векторами та тензорами, на відміну від ізотропних властивостей (наприклад, густини), які описуються скалярними величинами. Пружні властивості кристалів описуються тензором четвертого рангу.

Анізотропія механічних властивостей – різниця механічних характеристик: пружності, пластичності та міцності в різних напрямках твердого тіла. Вона поділяється на первинну анізотропію досконалих монокристалів і вторинну, набуту в процесі механічної та термічної обробки. Анізотропія пластичності та міцності монокристала визначається анізотропією пружних модулів і фіксованим набором систем ковзання дислокацій для даної кристалічної ґратки.

Анізотропія мікротвердості за Віккерсом монокристала проявляється в залежності величини мікротвердості від орієнтації відбитка відносно кристалографічних напрямків досліджуваної грані (анізотропія I роду) та кристалографії площини індентування (анізотропія II роду), а також у спотворенні форми відбитка порівняно з пірамідальною формою індентора.

Полікристалічні тіла, що складаються з великою кількістю кристалічних зерен (кристалітів), орієнтованих довільно, квазіізотропні. Проте при механічній обробці тиском (вальцювання, пресування, волочіння, РККП, гідроекструзія тощо) відбувається поворот зерен та їх кристалографічних осей вздовж напрямків максимальної деформації. В результаті в металі виникає переважна орієнтація кристалітів або текстура, яка наближує

властивості матеріалу, зокрема їх анізотропію, до властивостей монокристала. Це деформаційна анізотропія.

Експерименти показали, що для ГЦУ монокристалів C_{70} в умовах дії зосередженої сили характерна анізотропія мікропластичної деформації (детально див. Розділ 3). У зв'язку з цим подібні експерименти з індентування було проведено на кристалах Zn, які мають таку ж ГЦУ структуру з співвідношенням параметрів $c/a = 1,82$, як і C_{70} при кімнатній температурі. Зіставлення результатів дослідження дозволило частково прояснити причину спостережуваної анізотропії.

При переході від монокристала до дрібнозернистого полікристала, коли відбиток індентора виявляється в кілька разів більше розміру зерна, в вимірюваннях мікротвердості матеріал поводить себе як ізотропний. На рис. 2.10 показано відбитки індентора на полірованій поверхні чистого НК титану при чотирьох навантаженнях на індентор P : 0,2; 0,5; 1 та 1,5 Н. Вони мають чітку огранку, характерну для структурно ізотропних (в границях площі відбитка) матеріалів.

Форма відбитків індентора, нанесених на поверхню НК зразків титану ВТ1-0, помітно відрізняється від квадратної, а діагоналі відбитків мають різну довжину (рис. 2.11). При фіксованій орієнтації індентора відношення довжин діагоналей $(2a_1)/(2a_2)$ було приблизно постійним на всій площині індентування, паралельній площині вальцювання.

Величина відношення $(2a_1)/(2a_2)$ залежала від розміру зерна. Найбільша різниця діагоналей досягала 14% та спостерігалася на НК зразку з зерном $d = 70$ нм при положенні однієї з діагоналей відбитка, паралельному напрямку вальцювання (рис. 2.11, знімок 1). Ці спостереження свідчать про анізотропію мікромеханічних властивостей НК титану ВТ1-0.

Анізотропію кристалічних матеріалів при вимірюванні методом мікровтискування прийнято оцінювати двома способами [149]: 1) за різницею максимальної та мінімальної діагоналей відбитків, зроблених на

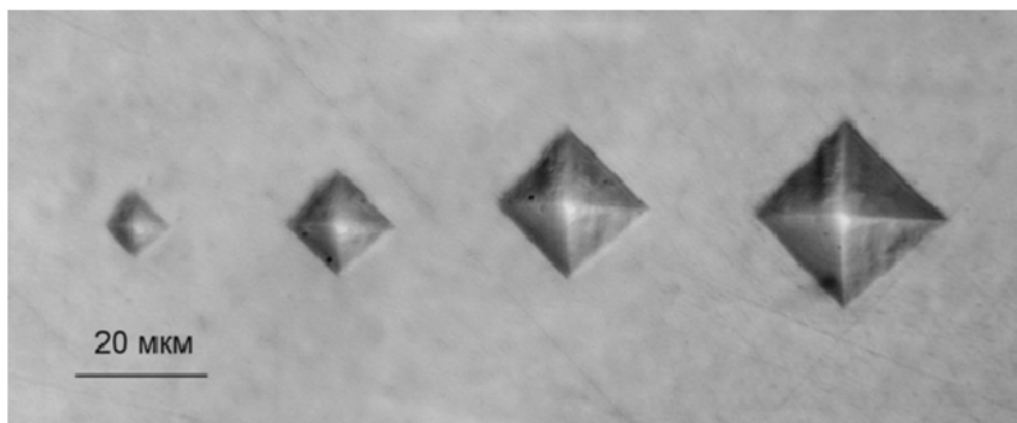


Рис. 2.10. Відбитки індентора на полірованій поверхні чистого НК титану, отримані при навантаженнях на індентор 0,2, 0,5, 1 та 1,5 Н.

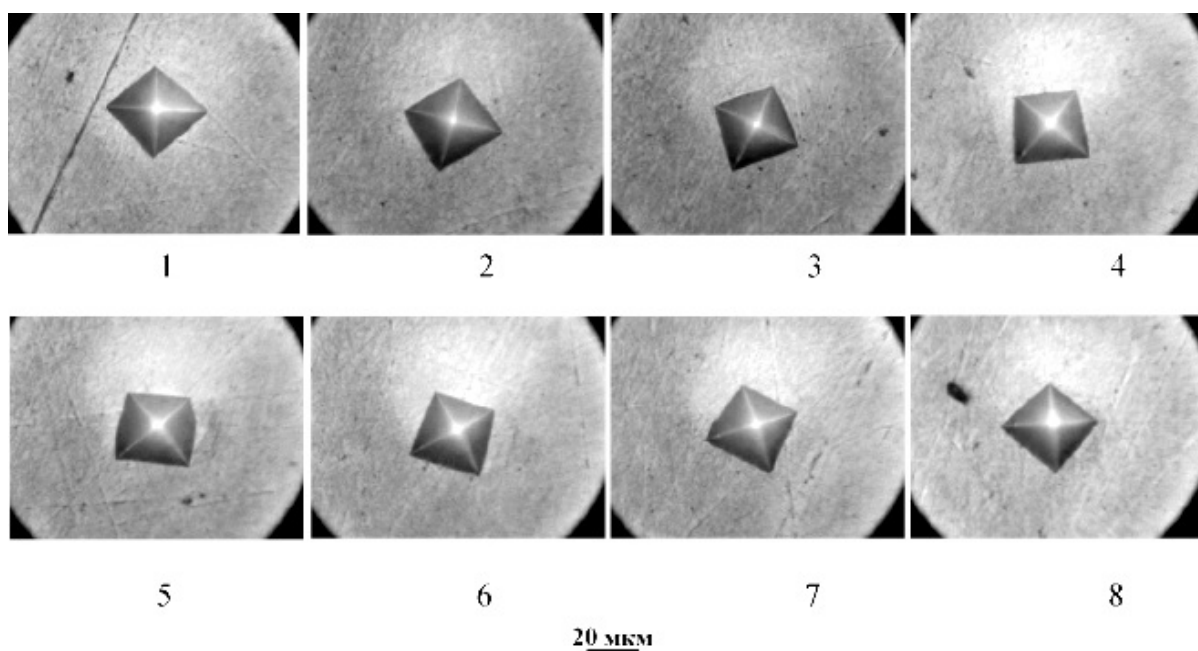


Рис. 2.11. Відбитки індентора на полірованій поверхні зразка НК титану VT1-0 з розміром зерна $d = 70$ нм, отримані при навантаженні на індентор $P = 2,2$ Н. Знімки 1-8 відповідають різним азимутальним орієнтаціям діагоналі відбитка.

одній певній грані, площині спайності або довільному зрізі кристала/полікристала (анізотропія I роду), та 2) за різницею твердості для різних граней або зрізів (анізотропія II роду). У випадку НК титану BT1-0 максимальний коефіцієнт анізотропії I роду $K_I = (a_{\max}/a_{\min})^2$ виявився рівним $\sim 1,35$.

Для зразків ГЩУ сплаву AZ31 відбитки індентора на поверхні УДЗ зразків мали форму, близьку до пірамідальної (рис. 2.12), в той час як форма відбитків на поверхні КЗ зразків часто була несиметричною та змінювалася по зразку залежно від конкретного місця індентування (рис. 2.13). Значне зменшення розміру зерна після РККП робить матеріал структурно більш ізотропним, тому форма відбитків у випадку УДЗ сплаву була ближчою до правильної пірамідальної. Однак, спостерігалася невелика різниця в довжинах діагоналей. Обчислені за різними діагоналями значення мікротвердості могли відрізнятися на 4-7 %.

При індентуванні чистого НК титану та сплаву Al-Li анізотропію мікротвердості першого роду не виявлено.

Висновки до розділу 2

1. Досліджено мікромеханічні властивості наступних матеріалів: а) монокристали C_{70} ; б) КЗ та УДЗ полікристали сплаву AZ31; в) КЗ та УДЗ полікристали твердого розчину заміщення Al-Li з рівноважною концентрацією літію 3,8 ат.%; г) полікристали титану різної чистоти з розміром зерна в межах від 10 мкм до 35 нм.

2. Мікротвердість за Віккерсом вимірювали в широкому інтервалі температур від 77 К до 350 К, що суттєво розширило можливості методу мікроіндентування в дослідженні механічних властивостей та механізмів пластичної деформації твердих тіл. Показано ефективність методу мікроіндентування для характеристики нових, перспективних для практичного застосування матеріалів.

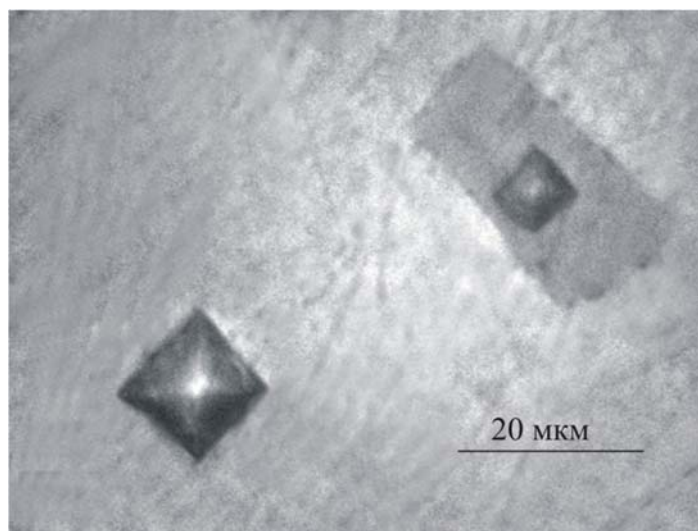


Рис. 2.12. Відбитки індентора на основній та «темній» фазі УДЗ сплаву AZ31, $P = 0,1$ Н, $T = 295$ К.

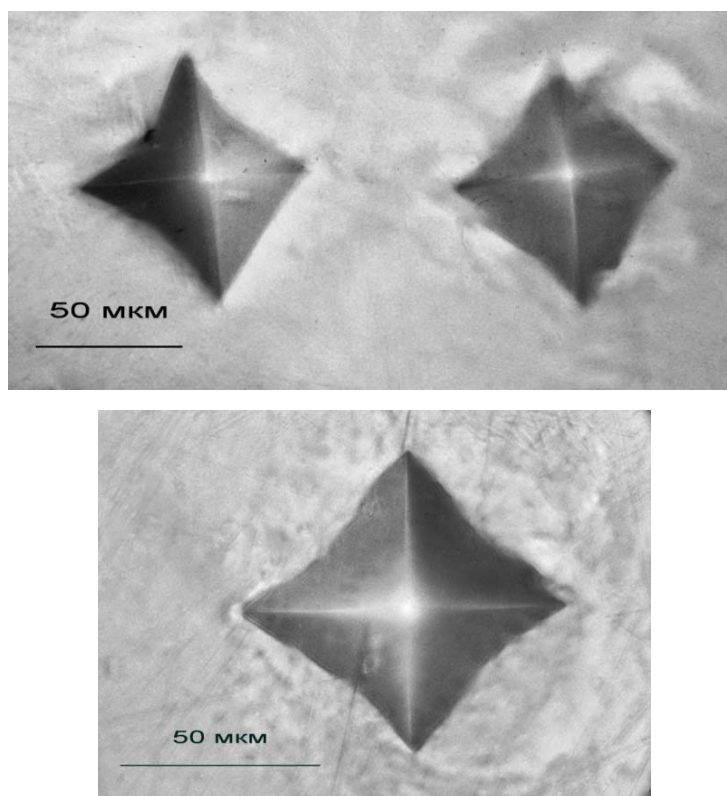


Рис. 2.13. Форма відбитків індентора на поверхні КЗ сплаву AZ31 в різних місцях зразка. Форма відбитка залежить від орієнтації зерна, на якому розташований відбиток.

3. Метод мікроіндентування використано для виявлення та вивчення первинної та вторинної анізотропії механічних властивостей досліджених матеріалів.

РОЗДІЛ 3

МІКРОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ФУЛЕРИТУ C₇₀ В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР 77-350 К

3.1. Анізотропія мікротвердості

Анізотропія пружнопластичної деформації в експериментах з мікроіндентування проявляється, по-перше, в залежності величини мікротвердості від азимутальної орієнтації пірамідального індентора відносно осей симетрії кристала в площині індентування і, по-друге, в різниці значень мікротвердості для різних площин індентування. Ці два типи прояву анізотропії мікротвердості прийнято скорочено називати анізотропією першого роду та анізотропією другого роду, відповідно [149-151].

При індентуванні площини базису монокристалів C₇₀ не було виявлено помітного впливу азимутальної орієнтації індентора на величину мікротвердості, форма відбитка була близькою до квадратної, але з вгнутими сторонами (рис. 2.2 (б)). В той же час на площинах піраміди (рис. 3.1 (а)) та призми (рис. 3.1 (б)) формувалися відбитки ромбічної форми незалежно від величини навантаження на індентор. На цих площинах виділений був напрямок типу $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (слід площини базису). Довжина діагоналі відбитку в цьому напрямку суттєво менше, ніж довжина іншої діагоналі. Кількісні характеристики анізотропії (див. нижче) було отримано як раз в такій геометрії при індентуванні площини піраміди. При повороті діагоналі індентора на 45° відносно напрямку $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ відбиток набував форму метелика, тобто квадрата з вгнутими в цьому напрямку сторонами, що наочно демонструє рис. 3.1 (б). Анізотропію мікротвердості I роду характеризують параметром $K_I = (a_2/a_1)^2$, де $2a_1$ та $2a_2$ – довжина меншої та більшої діагоналі відбитка, відповідно. Виявилось, що для площини піраміди кристалів C₇₀ коефіцієнт K_I суттєво залежить від навантаження на індентор і температури. Ці залежності показано на рис. 3.2. Видно, що при підвищенні величини навантаження на індентор і

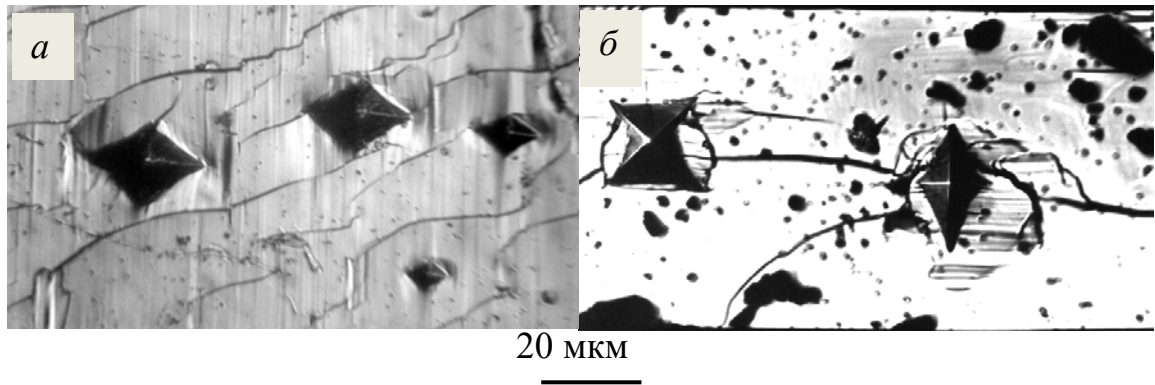


Рис. 3.1. Відбитки індентора на габітусних площинах монокристалів C_{70} : площина піраміди $(1\bar{1}01)$ ($P = 0,05; 0,02$ та $0,01$ Н для трьох верхніх відбитків) (а), площина призми $(10\bar{1}0)$ ($P = 0,05$ Н) (б). $T \approx 290$ К. Менша діагональ ромбічних відбитків паралельна сліду площини базису (0001) .

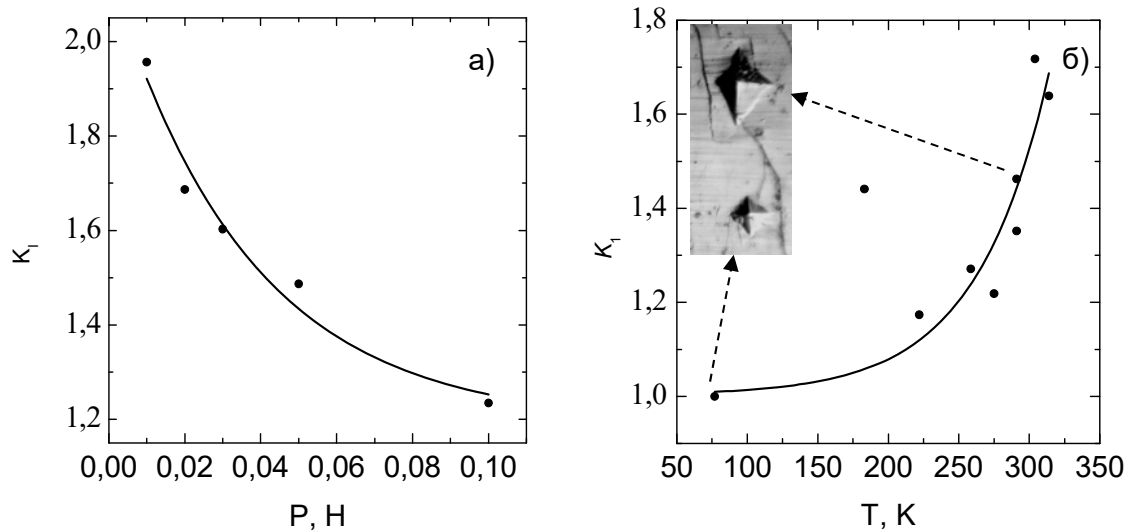


Рис. 3.2. Залежність коефіцієнта анізотронії мікротвердості I роду $K_I = (a_2/a_1)^2$ для площини піраміди $(1\bar{1}01)$ монокристала фулериту C_{70} від навантаження на індентор при $T = 291$ К (а) та від температури при $P = 0,05$ Н (б); $2a_1$ і $2a_2$ – довжина меншої та більшої діагоналей відбитка. На вставці до рис. 3.2 (б) – відбитки, отримані при $P = 0,05$ Н при температурах $T = 291$ К і $T = 77$ К; горизонтальна діагональ відбитка паралельна сліду площини базису (0001) .

зниженні температури коефіцієнт анізотропії зменшується, тобто відбиток стає більш симетричним (див. вставку до рис. 3.2 (б)).

Відхилення форми відбитка від форми, що задається пірамідою Віккерса, може бути обумовлене пружним відновленням відбитка після підняття індентора [151]. Крім того, треба враховувати формування поблизу відбитків навалів, пов'язаних з неоднорідністю локальної пластичної деформації. Пружне відновлення відбитка виявляється суттєвим лише для твердих матеріалів, для яких мікротвердість складає порядку кількох гігапаскалів. Для м'якого фулериту C_{70} головна причина спотворення форми відбитка пов'язана, очевидно, з анізотропією пластичної деформації під індентором.

Описані вище спостереження показують, що в кристалах C_{70} легким є базисне ковзання. Ступінь анізотропії деформації в зоні відбитка, очевидно, залежить від активності діючих систем ковзання і рівня напружень під індентором, що в свою чергу визначається величиною навантаження на індентор і температурою. Сильна залежність форми відбитків від азимутальної орієнтації пірамідального індентора свідчить про значну анізотропію пластичних і пружних властивостей кристалів C_{70} ГЦУ симетрії.

Спостереження анізотропії мікропластичної деформації фулериту C_{70} було зіставлено з даними дослідження форми відбитків індентора на площині призми ГЦУ монокристалів Zn. За величиною відношення c/a при кімнатній температурі кристали Zn близькі до C_{70} . Експерименти не виявили впливу величини навантаження на індентор на коефіцієнт анізотропії мікротвердості в Zn, як це видно на рис. 3.3 (а). Така різниця в поведінці даних матеріалів може бути пов'язана з тим, що на відміну від кристалів Zn в фулериті C_{70} поблизу відбитків, нанесених на площину піраміди при великих навантаженнях, утворюються тріщини (див. нижче), які є одним з механізмів релаксації напружень. При зниженні температури анізотропія мікротвердості в кристалах Zn посилювалася: в інтервалі 300-77 К коефіцієнт анізотропії збільшувався майже в 2 рази (рис. 3.3 (б)). Це може бути пов'язано з

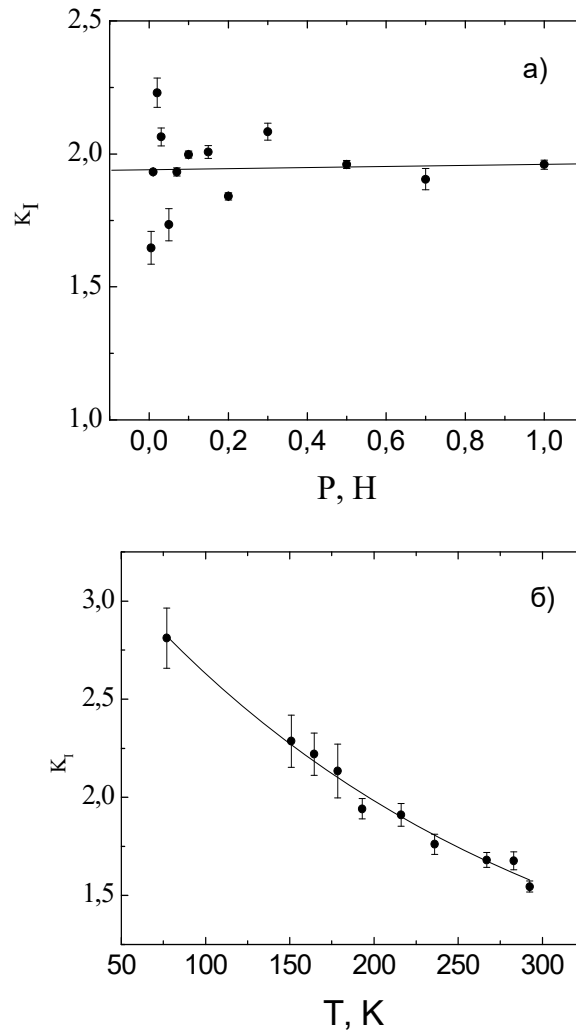


Рис. 3.3. Залежність коефіцієнтів анізотропії мікротвердості I роду $K_I = (a_2/a_1)^2$ на площині призми $(10\bar{1}0)$ монокристала Zn від навантаження на індентор при кімнатній температурі (а) та від температури при $P = 1$ Н (б); кут між меншою діагоналлю та слідом площини базису (0001) дорівнює нулю та 25° для даних, наведених на рис. (а) та (б) відповідно; $2a_1$ і $2a_2$ – довжина меншої та більшої діагоналей відбитка.

підвищенням ролі базисного ковзання в низькотемпературній деформації Zn, оскільки опір пірамідальному ковзанню, що контролюється подоланням дислокаціями бар'єрів Пайерлса, при зниженні температури суттєво збільшується [152].

В кристалах C_{70} коефіцієнт анізотропії K_1 зменшується при зниженні температури і при 77 К дорівнює 1: таку поведінку природно вважати наслідком фазового переходу від ГЦУ до моноклінної ґратки при температурі $T_{\gamma''-\alpha} \approx 276$ К. Симетрична форма відбитка при низьких температурах визначається, очевидно, дією систем ковзання, які притаманні моноклінній ґратці.

Анізотропія мікротвердості II роду проявилася в тому, що значення мікротвердості кристалів C_{70} , виміряні на площині базису, виявилися приблизно в 1,4 (при температурі 220 К) та 1,8 (при температурі 350 К) рази нижче, ніж отримані при індентуванні площини піраміди (див. рис. 3.6).

3.2. Вплив на мікротвердість величини навантаження на індентор

На рис. 3.4 показано залежності квадрата діагоналі відбитків $(2a)^2$ від навантаження на індентор P , отримані при кімнатній температурі при індентуванні двох габітусних площин монокристалів C_{70} : площини базису (рис. 3.4 (а)) та площини піраміди (рис. 3.4 (б)). Лінійне співвідношення між $(2a)^2$ та P , що відповідає сталості $H_V(P) = 1,854 \text{ d}P/\text{d}(2a)^2$, спостерігалось в доволі широкому інтервалі навантажень ($P \leq 0,2$ Н) при індентуванні площини базису. Щодо площини піраміди, то лінійна апроксимація виявилася можливою лише при малих навантаженнях $P \leq 0,05$ Н. При великих навантаженнях спостерігалось руйнування матеріалу. Латеральні та радіальні тріщини поблизу відбитків, як це видно на рис. 3.1 (б), не мали строго кристалографічного напрямку, як в деяких крихких кристалах. Шорсткість вихідних поверхонь монокристалів C_{70} сприяла тріщиноутворенню.

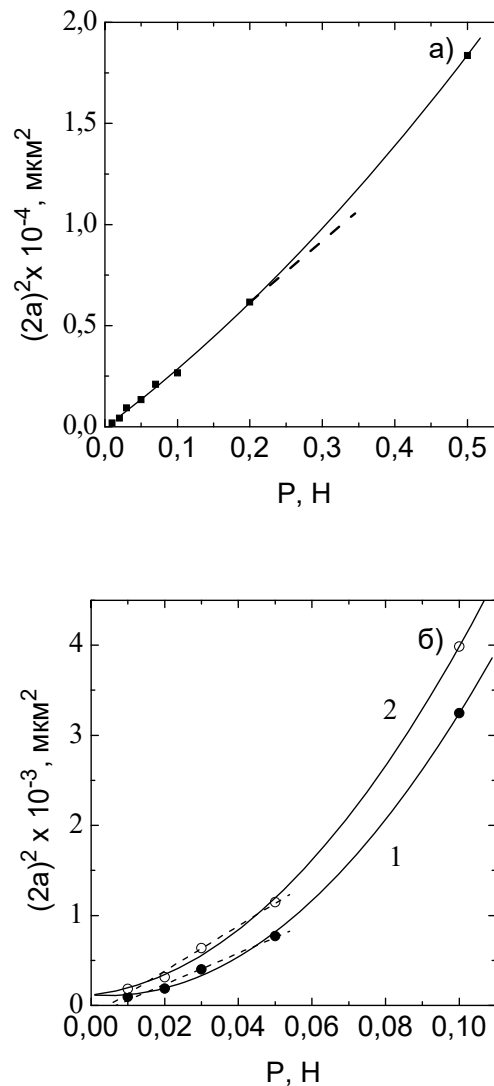


Рис. 3.4. Залежність квадрата довжини діагоналі відбитка від величини навантаження на індентор на площині базису (0001) (а) та площині піраміди ($1\bar{1}01$) (б), 1 і 2 – менша та більша діагоналі, відповідно. $T \approx 290 \text{ К}$. Пунктиром показано лінійну апроксимацію початкового відрізка залежностей. Величина мікротвердості, визначена за початковим відрізком кривої, дорівнює $H_V \approx 65 \text{ МПа}$ (площина базису (0001)), $H_V \approx 80 \text{ МПа}$ (площина піраміди ($10\bar{1}1$), крива 2, більша діагональ).

3.3. Температурна залежність мікротвердості

Дослідження температурної залежності мікротвердості фулериту C_{70} було виконано в інтервалі температур 77-350 К. В низькотемпературній зоні 77-291 К вимірювання проводили при зниженні температури, а у високотемпературній – при її підвищенні. Нижня гранична температура дослідженого інтервалу обумовлена методикою отримання низьких температур у вимірювальному приладі [148], а верхня близька до температури фазового перетворення ДГЩУ \rightarrow ГЩУ $T_{\gamma''-\gamma'} = 348$ К [59].

Вимірювання мікротвердості проводили при навантаженнях, які відповідали умові $H_V(P) \approx \text{const}$: при $T \leq 300$ К це було мінімально можливе навантаження $P = 0,05$ Н (вага індентора), а при $T > 300$ К навантаження складало $P = 0,02$ Н.

На рис. 3.5 и 3.6 наведено залежності $H_V(T)$, отримані при індентуванні площини базису та площини піраміди; на осі температур символами T_1 , T_2 та T_3 позначені температури фазових переходів. Абсолютні значення мікротвердості при кімнатній температурі склали порядку 65-70 МПа для базисної площини та порядку 90-95 МПа для площини піраміди. Ці значення в 1,5-2 рази нижче отриманих в роботах [59,119] на кристалах C_{70} , а також виміряних на площині куба в кристалах C_{60} та наведених для зіставлення на рис. 3.6; при кімнатній температурі в фулериті C_{60} $H_V \approx 170$ МПа [53].

При переході в високотемпературну фазу спостерігалось сильне розтріскування поверхні, її розворот, відхилення грані, яку індентують, від нормалі до напрямку індентування. В результаті при $T > 350$ К відбитки індентора ставали недостатньо чіткими, часто вони були несиметричними через нахил поверхні, спостерігалось сильне розтріскування навколо відбитка.

Таким чином, коректні вимірювання розмірів відбитків були утруднені. Лише в кількох випадках вдалося виконати вимірювання мікротвердості

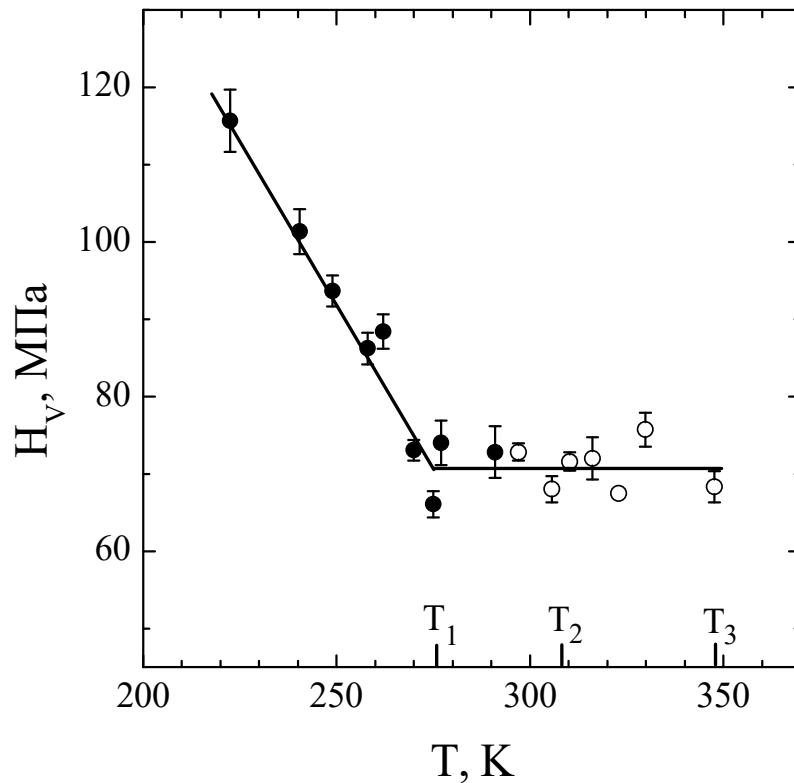


Рис. 3.5. Температурна залежність мікротвердості монокристала C_{70} , отримана при індентуванні площини базису (0001) (навантаження $P = 0,05$ Н). Дані отримано на низькотемпературному твердомірі (темні позначки) при зниженні температури та на мікроскопі Neophot зі спеціальною приставкою при підвищенні температури (світлі позначки). $T_1 = T_{\gamma''-\alpha} = 276$ К – температура фазового переходу ДГЩУ \rightarrow моноклінна ґратка, $T_2 = T_{\gamma'-\gamma''} = 308$ К – температура фазового переходу ГЩУ \rightarrow ДГЩУ (при охолодженні), $T_3 = T_{\gamma''-\gamma'} = 348$ К – температура фазового переходу ДГЩУ \rightarrow ГЩУ (при нагріві).

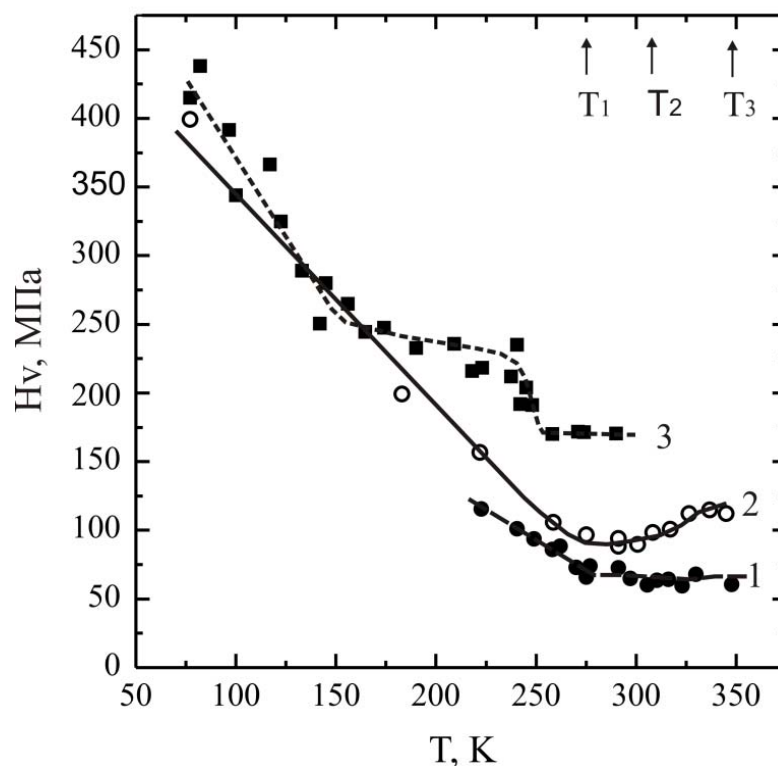


Рис. 3.6. Температурні залежності мікротвердості монокристалів фулеритів C_{70} (1 – базисна площина; 2 – пірамідальна площина, значення H_V розраховано за більшою діагоналлю відбитка) та C_{60} (3 – площина куба (100)) [53]. Залежність 1 збігається з наведеною на рис. 3.5. $T_1 = T_{\gamma''-\alpha} = 276$ K, $T_2 = T_{\gamma'-\gamma''} = 308$ K, $T_3 = T_{\gamma''-\gamma'} = 348$ K.

високотемпературної фази. Ці вимірювання показали, що мікротвердість в околі точки фазового переходу $T_3 = T_{\gamma''-\gamma'} = 348$ К змінювалася доволі слабо. Зворотній перехід в γ'' -фазу відбувався з переохолодженням приблизно на 40 К при температурі $T_2 = T_{\gamma'-\gamma''} \approx 308$ К, як і в [59].

Основні особливості температурної залежності мікротвердості відтворюються для всіх досліджених зразків, вони слабо чутливі до типу площини індентування та обумовлені, очевидно, специфікою структури фулериту C_{70} . Перша з них – майже атермічність H_V в зоні $T > T_1 = T_{\gamma''-\alpha} \approx 276$ К (або навіть невеликий ріст H_V при підвищенні температури). Аналогічна особливість спостерігалася також у високотемпературній (ГЦК) фазі кристалів C_{60} . Вона характерна для механічних властивостей високосиметричних кристалів і може бути ознакою того, що ДГЩУ фулерит C_{70} (γ'' -фаза) належить до пластичних молекулярних кристалів.

Друга особливість – злам на залежності $H_V(T)$ поблизу низькотемпературного фазового переходу $\gamma''-\alpha$, який характеризується значним зниженням симетрії кристалічної ґратки (ДГЩУ \rightarrow моноклінна ґратка). При температурах нижче 276 К спостерігається сильна температурна залежність H_V , в результаті мікротвердість зростає в кілька разів при зниженні температури від 276 К до 77 К.

Ріст мікротвердості в низькотемпературній моноклінній фазі може бути частково обумовлений ростом модулів пружності. На жаль, в теперішній час відсутні відомості про температурну залежність модулів Юнга в кристалах C_{70} . Проте в будь-якому випадку цей ріст не перевищує кільком десятків відсотків, в той час як експериментально спостережений ріст мікротвердості складає більше 300 %. Таким чином, немає сумнівів у тому, що основний приріст H_V при охолодженні обумовлений суттєвим впливом на кінетику ковзання (рухливість дислокацій) термоактиваційних процесів. Подібний сильний ріст H_V спостерігався в кристалах C_{60} при $T < 160$ К (див. рис. 3.6): в цьому випадку його інтерпретовано як наслідок орієнтаційного склування та

динамічної взаємодії дислокацій з загальмованим термічно активованим обертанням молекул в ПК фазі [53,57,153].

Аналогічний ефект можливий і в фулериті C_{70} нижче $T_{\gamma''-\alpha} \approx 276$ К, де рухливість дислокацій може мати особливість, обумовлену динамічною взаємодією пружного поля крайових дислокацій з лібраційним рухом молекул відносно довгої осі.

Зіставлення температурних залежностей мікротвердості, отриманих для кристалів C_{70} та C_{60} , дозволяє вказати також їх основні відмінності: відсутність сходинок на залежності $H_V(T)$ для кристалів C_{70} , відсутність плато, суміжного з указаною сходиною з боку низьких температур. Причиною таких відмінностей може бути, по-перше, відсутність в кристалах C_{70} аналога пентагонних і гексагонних конфігурацій, властивих низькотемпературній ПК фазі C_{60} , наявність яких може забезпечити поличку на залежності $H_V(T)$ [57,58,153]. По-друге, процеси впорядкування молекул в кристалах C_{60} та C_{70} , очевидно, відбуваються по-різному і, відповідно, по-різному впливають на опір руху дислокацій.

Висновки до розділу 3

Проведене дослідження морфології та мікромеханічних властивостей монокристалів фулериту C_{70} дозволяє зробити наступні висновки:

1. Установлено, що вирощені монокристали C_{70} мають огранку, характерну для ГЩУ кристалів. Найрозвинутішими площинами огранки є площина базису (0001) та площина піраміди ($10\bar{1}1$).

2. Показано, що в кристалах C_{70} фазове перетворення ДГЩУ \rightarrow ГЩУ добре реєструється методом оптичної мікроскопії, воно протікає з великим температурним гістерезисом (порядку 40 К) та супроводжується дуже сильним розтріскуванням поверхні. Не виявлено помітної зміни H_V в точці цього фазового перетворення.

3. Вимірюваннями на габітусних площинах монокристалів C_{70} (базисної та пірамідальної) встановлено та детально вивчено анізотропію

мікротвердості. Виявлено послаблення анізотропії з ростом навантаження на індентор та зі зниженням температури.

4. Вперше встановлено кореляцію мікротвердості з низькотемпературним структурним фазовим перетворенням в C_{70} . Виявлено чіткий злам на температурній залежності мікротвердості поблизу фазового переходу $\gamma''-\alpha$: слабка залежність $H_V(T)$ в ДГЦУ фазі змінюється на сильну в моноклінній фазі. Ця особливість може бути обумовлена взаємодією пружного поля крайових дислокацій з обертальними станами молекул C_{70} . Така взаємодія буде створювати додатковий бар'єр для ковзання дислокацій.

РОЗДІЛ 4

ВИВЧЕННЯ НЕОДНОРІДНОСТІ МІКРОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НК Ti ТА УДЗ СПЛАВІВ AZ31 ТА Al-Li

Неоднорідність мікроструктури НК титану та УДЗ сплавів AZ31 та Al-Li, отриманих із застосуванням різних видів ІПД, вивчали одним із структурно чутливих методів – мікроіндентуванням пірамідою Віккерса. Ступінь неоднорідності зразків в напрямках, перпендикулярному та паралельному площині індентування, вивчали відповідно шляхом отримання залежностей мікротвердості від глибини проникнення індентора, тобто від навантаження на індентор, і від координати індентування при постійному навантаженні.

4.1. Розмірний ефект при індентуванні та оптимальне навантаження на індентор. Істинна (класична) твердість

В експериментах з мікроіндентування твердих тіл часто спостерігається залежність мікротвердості від навантаження $H(P)$ або від глибини проникнення індентора $H(h)$. Це так званий розмірний ефект при індентуванні (ISE – indentation size effect). Даний ефект спостерігається не лише при використанні сферичного індентора, але і в експериментах з конічними та пірамідальними інденторами, хоча у випадку останніх формуються геометрично подібні відбитки, що узгоджується з законом подібності Кіка [154]. Закон подібності Кіка полягає в тому, що при заглибленні конічних та пірамідальних інденторів в однорідний матеріал розподіл напружень навколо індентора (та відбитка) змінюється з глибиною заглиблення, залишаючись подібним самому собі. Виходячи з цього, можна очікувати, що значення мікротвердості не повинно залежати від навантаження. Проте велика кількість даних, отриманих на різних матеріалах, свідчить про порушення закону подібності, в основному (але не тільки) при малих навантаженнях (малих глибинах проникнення). Дані,

отримані в цій роботі та наведені нижче, також можуть слугувати ілюстрацією типових відхилень від закону подібності. Проблемі ISE присвячено велику кількість досліджень; основні посилання можна знайти в роботі [155], в якій аналізується розмірна залежність нанотвердості.

Розмірний ефект може бути обумовлений різними причинами: інструментальними похибками, інерцією навантаження, таруванням приладу, неточністю оптичного вимірювання малих діагоналей відбитка [154], вібрацією індентора при малих навантаженнях [156,151], дефектом вершини індентора [157], пружним зворотом відбитка після зняття навантаження [151,158], повзучістю [158,159]. Для пояснення відхилень від закону подібності було запропоновано механізми, які включають напруження, необхідне для початку пластичної течії [160], енергію, потрібну для зародження дислокацій [161]. Вивчення природи розмірного ефекту як і раніше займає важливе місце в роботах з індентування. Так, в [162] показано, що зменшення глибини відбитка при малих навантаженнях в значній мірі обумовлено тертям між гранями індентора та матеріалом зразка. Це проявляється в збільшенні значень позірної твердості. Збільшення твердості при зменшенні навантаження може бути також обумовлено реальними фізичними причинами, а саме, зміною структурного стану матеріалу під індентором в процесі деформаційного зміцнення, що характерно для металів [163,164], градієнтом механічних властивостей поверхневого шару [165,166] та геометрично необхідними дислокаціями (ГНД) [164,167,168].

Відзначимо, що градієнтна зміна фізичних властивостей поверхневого шару різними методами хімічної та/або фізичної обробки, такими як дробоструминне оброблення, поверхневе гартування, цементация, науглецьовування, ціанування, індукційне гартування, полумєневе поверхневе гартування, йонна імплантация, опромінення електронами, нейтронами, дейтронами, широко використовується в технології для модифікації механічних і трибологічних властивостей металів та керамік без зміни їх об'ємних властивостей. Варіації пластичних властивостей

поверхневого шару можуть бути обумовлені також градієнтами температури, концентрації легувальних елементів або атомів і молекул навколишнього середовища, густини дислокацій, розподілу зерен за розмірами тощо.

Для отримання коректних (істинних) значень мікротвердості в залежності від різних параметрів (термомеханічної обробки, температури, концентрації домішок, координати індентування тощо) необхідно, принаймні, проводити вимірювання в такому інтервалі навантажень на індентор, в якому мікротвердість не залежить від величини навантаження. З метою визначення цього інтервалу навантажень для всіх досліджених металічних матеріалів було отримано детальні залежності $H_V(P)$. Ці вимірювання становлять інтерес також у зв'язку з тим, що дають інформацію про структурний стан поверхневого шару, який може відрізнятися від стану об'єму зразка, наприклад, внаслідок механічного шліфування та полірування поверхні. Деякі з отриманих залежностей $H_V(P)$ проаналізовано, маючи на меті відповідність експериментальних даних моделі геометрично необхідних дислокацій [164], визначено параметри моделі для зразків з різним структурним станом. Відзначимо, що спеціальні дослідження розмірного ефекту при індентуванні представляють особливий інтерес для розвитку градієнтної теорії пластичності.

4.1.1. Чистий НК титан; роль відпалу та стану поверхневого шару.

Величина мікротвердості чистого нанокристалічного титану в вимірюваннях на двох зразках, приготованих з одної кріовальцьованої пластини, НК Ti-1 та НК Ti-2 при $T = 300$ К і $P \geq 1$ Н, тобто в зоні незалежності $H_V(P)$, складала $\sim 3,25$ ГПа (див. рис. 4.1, криві 1 і 2). Відзначимо, що такі ж високі значення мікротвердості було нещодавно досягнуто в ультрадрібнозернистому титані з середнім розміром зерна 150 нм, отриманому крученням під тиском 6 ГПа, але з вищим вмістом домішок проникнення ($\sim 0,25$ ваг. %) та з включеннями ω -фази [169].

Для з'ясування впливу розміру зерна на мікротвердість один зразок НК титану було відпалено. Після цієї термообробки, як видно на рис. 4.1, крива 3 (зразок КЗ Ti-1), мікротвердість зменшилася, що узгоджується з укрупненням зерен в результаті рекристалізації, в даному випадку до ~ 50 мкм. Залежність $H_V(P)$ для відпаленого зразка виявилася дуже сильною та не досягала насичення при значних навантаженнях на індентор. Скоріше за все це не звичайний у вимірюваннях мікротвердості розмірний ефект при індентуванні (див. нижче), а в значній мірі відображення реальної ситуації, обумовленої неоднорідністю поверхневого шару. Дійсно, після того, як зразок було зішліфовано на глибину $\sim 0,4$ мм (зразок КЗ Ti-2), величина мікротвердості суттєво зменшилася, а залежність $H_V(P)$ стала значно слабшою (рис. 4.1, крива 4). Залежність мікротвердості від глибини, очевидно, обумовлена поглинанням поверхневим шаром зразка газоподібних домішок через недостатній вакуум в камері відпалу.

Залежності $H_V(P)$ чистого титану, отримані при температурі 300 К для різних зразків, показано на рис. 4.1, а на рис. 4.2 при температурі 77 К для зразків НК Ti-1 та КЗ Ti-2 в зіставленні з вимірюваннями при кімнатній температурі (криві 1 та 4 на рис. 4.1). Видно, що в зоні малих навантажень мікротвердість зменшується на 30-40 % із збільшенням навантаження. При цьому глибина відбитка змінюється приблизно в 5 разів від 0,8-1,2 мкм до 4-6,2 мкм. Вихід на постійне значення H_V , яке називають істинною твердістю, спостерігався при навантаженнях $P \geq 1$ Н.

Той факт, що для деяких зразків чистого НК титану (див., наприклад, рис. 4.1, крива 2) величина мікротвердості залишається практично незмінною для $P \geq 0,2$ Н, вказує на те, що залежності $H_V(P)$, отримані в даному дослідженні, не є наслідком методичних похибок, а в основному обумовлені фізичними причинами – наявністю градієнта мікротвердості за глибиною зразка. Для однозначного з'ясування причин неоднаковості механічних властивостей титану на поверхні та в об'ємі потрібні додаткові дослідження.

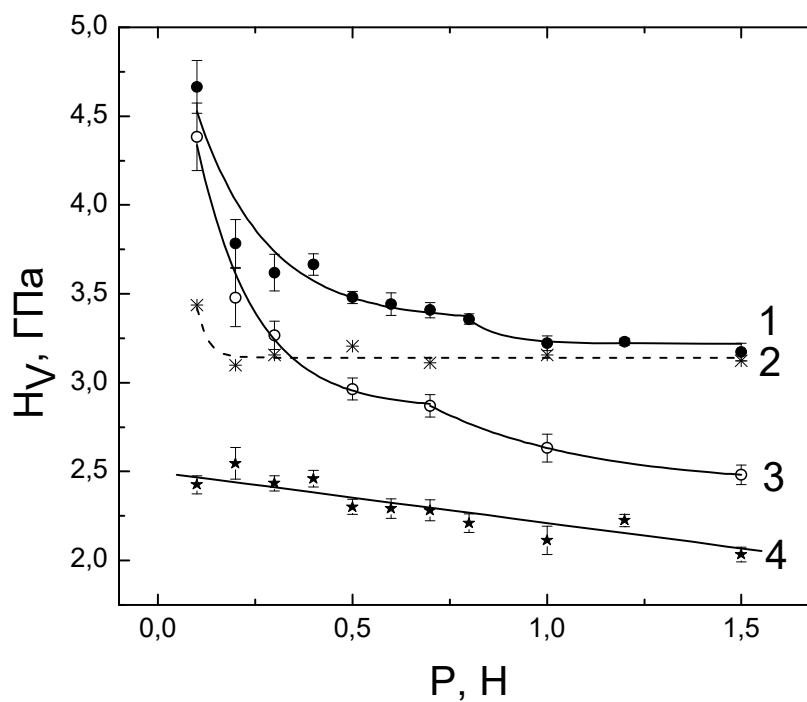


Рис. 4.1. Залежність мікротвердості зразка чистого титану в різних кристалічних станах від величини навантаження на індентор при $T = 300$ К. 1 і 2 – нанокристалічний стан (різні зразки: НК Ti-1 та НК Ti-2, відповідно); 3 – зразок КЗ Ti-1; 4 – зразок КЗ Ti-2. Індентування площини вальцювання.

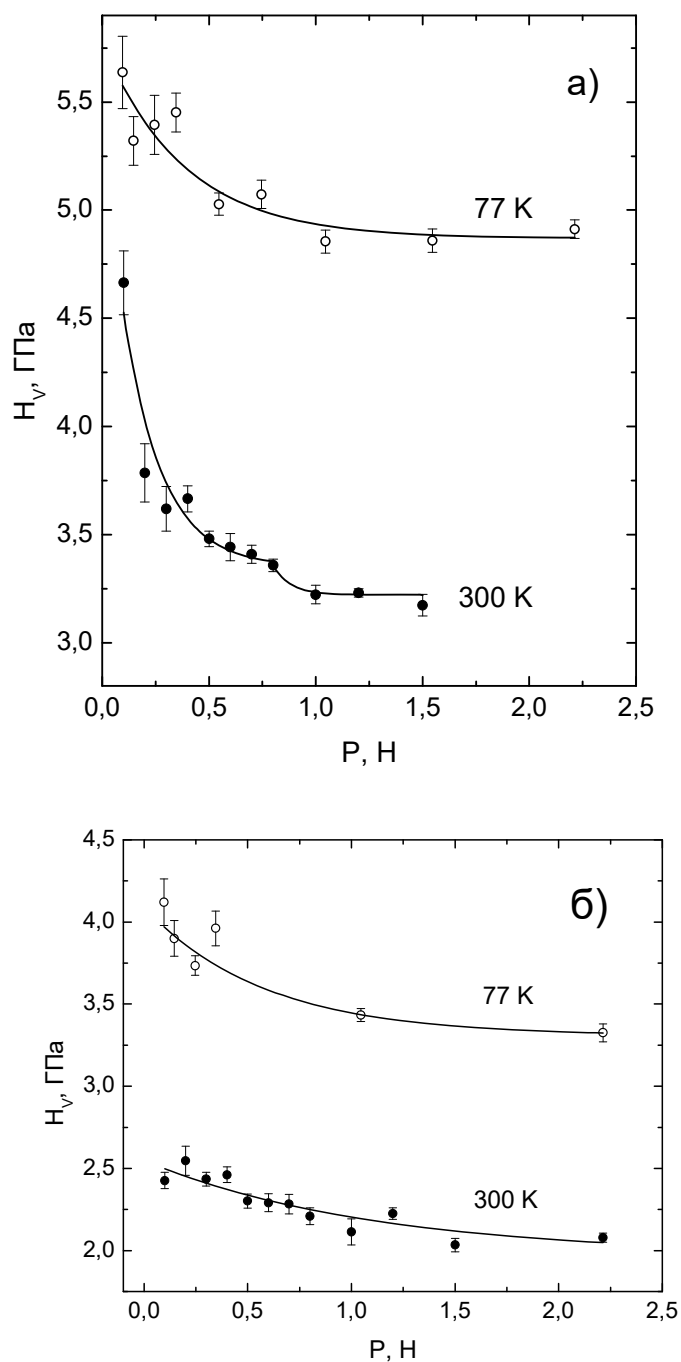


Рис.4.2. Залежність мікротвердості чистого титану від величини навантаження на індентор при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту. а) – нанокристалічний титан, зразок НК Ti-1, б) – крупнозернистий титан, зразок КЗ Ti-2.

Тут ми висловимо лише деякі припущення про причини спостережених залежностей $H_V(P)$.

По-перше, градієнт механічних властивостей може бути сформований в результаті механічної обробки поверхні зразка, оскільки при цьому порушується однорідність структури та утворюється композит «зміцнений (знеміцнений) шар і об'єм вихідного зразка»

Зміцнений шар спричиняє суттєве збільшення несної здатності зразка. Жорстка поверхня грає не лише пряму, але й непряму роль: міцний поверхневий бар'єр стимулює в суміжній зоні матеріалу множинне ковзання, яке посилює процеси деформаційного зміцнення [170]. Вплив поверхневого шару зі структурою, відмінною від структури об'єму, на деформаційну поведінку зразка залежить від товщини шару, він суттєвіший для м'якого матеріалу та мало помітний для жорсткого, яким є титан. Але у вимірюваннях мікротвердості навіть у випадку титану даною обставиною зневажати не можна.

По-друге, суттєву роль в зміцненні поверхневого шару титану в випадку зразків після відпалу можуть грати газові домішки, зокрема, кисень і азот. Підтвердженням цьому може слугувати особливо сильна залежність $H_V(P)$ (крива 3 на рис. 4.1) для відпаленого зразка без виходу на плато аж до навантаження, коли глибина проникнення індентора досягала ~ 5 мкм. За оцінками товщина спотвореного шліфуванням і полірування шару не перевищувала 2-3 мкм. Після механічного зняття поверхневого шару товщиною $\sim 0,4$ мм мікротвердість суттєво зменшилася та значно змінилася залежність $H_V(P)$ (крива 4 на рис. 4.1). Зазначимо, що на деяких залежностях $H_V(P)$ (криві 1 і 3 на рис. 4.1) спостерігаються особливості у вигляді переходу до другої стадії зменшення твердості зі збільшенням навантаження. Природа цих особливостей незрозуміла, і тому вони не обговорюються. Подальші вимірювання проведено при $P \geq 1$ Н, коли залежність мікротвердості від навантаження відсутня.

4.1.2. Титан ВТ1-0; концепція геометрично необхідних дислокацій.

Результати вимірювань залежності $H_V(P)$ при кімнатній температурі для зрізків титану ВТ1-0 з різним розміром зерна показано на рис. 4.3. На рис. 4.3 видно, що для всіх зразків залежність $H_V(P)$ суттєва при навантаженнях $P \leq 0,5$ Н. Після детальних досліджень на чистому титані [1] та особливо на алюмінії [107] можна стверджувати, що крива 4 з максимумом на рис. 4.3 у випадку НК титану ВТ1-0 з найдрібнішим зерном 35 нм відображає факт структурної неоднорідності зразка на невелику глибину до 5-6 мкм. Ця неоднорідність, очевидно, пов'язана як з технологією вальцювання, при якому поверхневий шар заготовки має вищу температуру, ніж її центральна частина, за рахунок контакту з валками, так і зі знеміцненням поверхневого шару при шліфуванні та поліруванні зразка перед вимірюванням мікротвердості. Зразки з крупнішим зерном проявляли звичайну залежність мікротвердості від навантаження (рис. 4.3, криві 1-3).

Керуючись отриманими залежностями $H_V(P)$, подальші експерименти (з отримання залежностей мікротвердості від координати індентування і температури) проводили при навантаженні на індентор 1,5 Н і 2,2 Н.

На рис. 4.4 (а) наведено залежності мікротвердості від навантаження на індентор, отримані на трьох зразках: одному - в стані поставки (крива 1) і на двох зразках, підданих вальцюванню до деформації $e = -0,6$ (крива 2) і $e = -1,3$ (крива 3). Видно, що для вальцьованих зразків мікротвердість слабо залежала від величини навантаження на індентор, а значення мікротвердості при $P = 2,2$ Н склали $H_V \approx 2,31$ ГПа і $H_V \approx 2,64$ ГПа, відповідно для зразків, вальцьованих до $e = -0,6$ і $e = -1,3$. При навантаженнях 0,05 Н і 0,1 Н значення H_V були менше очікуваних, виходячи з загальної залежності $H_V(P)$, що може бути пов'язано із знеміцненням поверхневого шару в результаті механічної обробки поверхні зразків. Подібний ефект спостерігався і в експериментах з наноіндентування ГЦК металів [171-173], в тому числі й монокристалів міді [171,173], і розглядався як артефакт, обумовлений

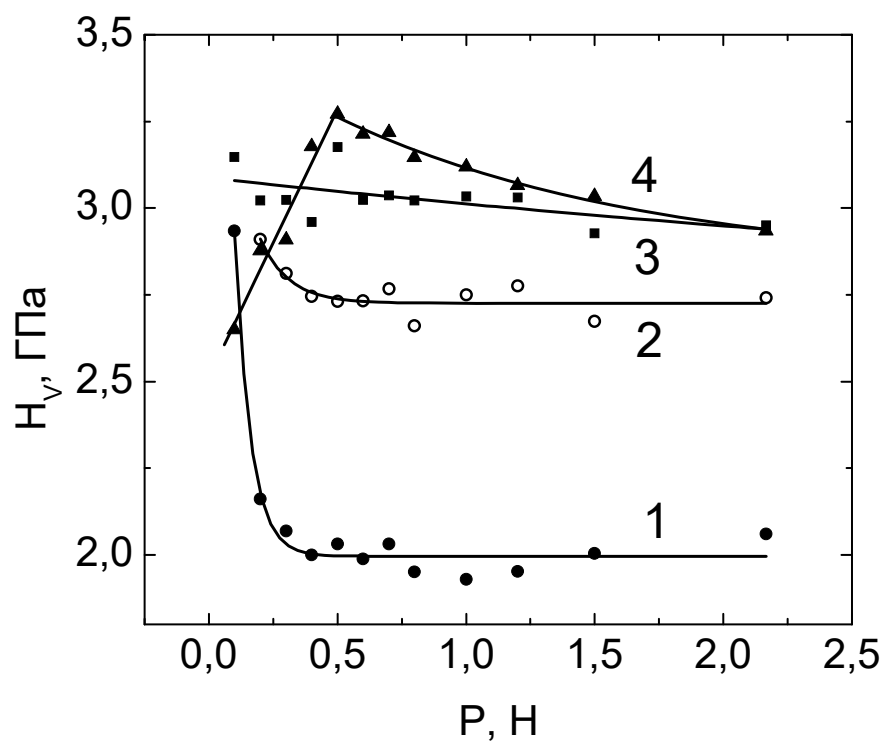


Рис.4.3. Залежність мікротвердості, обчисленої за меншою діагоналлю відбитка, від величини навантаження на індентор для зразків титану VT1-0 з розміром зерна $d = 2$ мкм (1), $d = 70$ нм (2), $d = 43$ нм (3) і $d = 35$ нм (4). $T \approx 300$ К.

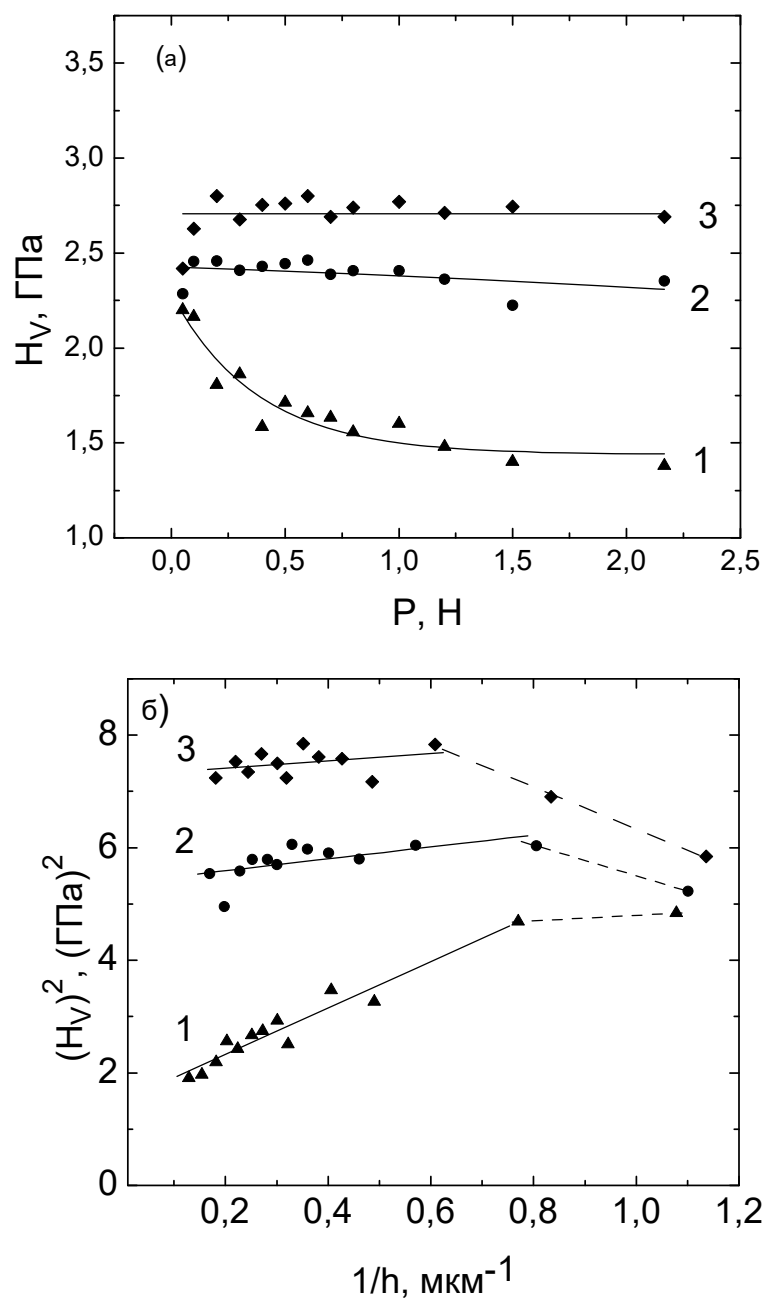


Рис. 4.4. Залежність мікротвердості зразків титану ВТ1-0 у стані поставки (1) і після вальцювання до деформації $\epsilon = -0,6$ (2) і $\epsilon = -1,3$ (3) від величини навантаження на індентор (а) та від глибини проникнення індентора (б). $T = 295$ К.

обробкою поверхні [172,173]. У вихідному зразку (рис. 4.4 (а), крива 1), навпаки, в зоні малих навантажень спостерігалось суттєве зменшення мікротвердості при збільшенні навантаження на індентор: величина мікротвердості змінювалася від $\sim 2,2$ ГПа при $P = 0,05$ Н до $\sim 1,4$ ГПа при $P \geq 1,5$ Н. Незначне знеміцнення поверхневого шару (в розумінні відхилення від прямої $H_V^2(\frac{1}{h})$) можна побачити на рис. 4.4 (б). Оскільки вихід на постійне значення H_V , яке називають істинною твердістю, спостерігався при навантаженні $P \approx 1,5$ Н, всі подальші вимірювання, викладені в розділах 4.2.3 і 5.3.3 незалежно від передісторії зразка було виконано при $P \geq 1,5$ Н, а саме, при навантаженні $P = 1,5$ Н при вивченні залежності мікротвердості від координати індентування і $P = 2,2$ Н при вивченні впливу температури на мікротвердість. Для інтерпретації розмірного ефекту при індентуванні найчастіше використовується концепція геометрично необхідних дислокацій.

В моделі ГНД [164] опір проникненню індентора обчислено з урахуванням внеску статистично накопичених дислокацій густиною ρ_s і геометрично необхідних дислокацій, густина яких $\rho_G \propto \frac{1}{h}$; при цьому отримано наступну залежність мікротвердості від глибини h :

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}, \quad (4.1)$$

де $H_0 = 3\sqrt{3}\alpha\mu b\sqrt{\rho_s}$ – твердість матеріалу у відсутність геометрично необхідних дислокацій, наприклад, при $h \gg h^*$ («істинна» або класична твердість [171]), h^* – характерна довжина, яка залежить від густини статистично накопичених дислокацій і характеризує залежність твердості від глибини проникнення індентора. В моделі ГНД [165] вираз для h^* має вигляд:

$$h^* = \frac{81}{2}b\alpha^2\text{tg}^2\theta\left(\frac{\mu}{H_0}\right)^2, \quad (4.2)$$

де b – модуль вектора Бюргерса дислокації, $\alpha \approx 0,5$, θ – кут між поверхнею зразка і гранню піраміди індентора, μ – модуль зсуву. З (4.2) видно, що $h^* \propto \frac{1}{\rho_s}$.

Для зіставлення з моделлю ГНД [164] дані вимірювань $H_V(P)$ (рис. 4.4 (а)) представлено на рис. 4.4 (б) в координатах, які відповідають виразу (4.1). Глибина проникнення індентора h пов'язана з діагоналлю відбитка D при індентуванні пірамідою Віккерса співвідношенням $h = \frac{1}{7}D$. За виключенням точок, які відповідають найменшим значенням глибини проникнення індентора $h \leq 1,2$ мкм, експериментальні дані задовільно описуються цією моделлю с такими параметрами: $H_0 = 1,22$ ГПа, $h^* = 2,76$ мкм для зразка у стані поставки (крива 1); $H_0 = 2,32$ ГПа, $h^* = 0,2$ мкм для зразка, вальцьованого до $e = -0,6$; $H_0 = 2,7$ ГПа, $h^* = 0,09$ мкм для зразка, вальцьованого до $e = -1,3$. Зміцнені в результаті кріовальцювання зразки, як і очікувалося, характеризуються вищими значеннями H_0 і значно меншими величинами характерної довжини h^* порівняно із зразком у стані поставки.

Відзначимо, що залежність твердості від глибини проникнення індентора $H_V(h)$ в моделі [164] добре узгоджується з експериментом у випробуваннях з мікроіндентування, але не відповідає вимірюванням нанотвердості, де $h \leq 1$ мкм [174,175]. В [174] запропоновано аналітичну модель, побудовану на припущенні про максимально допустиму густину ГНД під індентором, яка дозволяє пояснити залежність мікро- і нанотвердості від глибини відбитка. Результати вимірювань розмірів пластичної зони під відбитками малого розміру (відповідно густини ГНД) в монокристалі міді [175] можна розглядати як пряме підтвердження моделі [174]. Деякі критичні зауваження з приводу моделі ГНД [164] для пояснення розмірного ефекту при індентуванні ISE було висловлено в роботі [155].

Таким чином, залежності мікротвердості від навантаження (глибини проникнення індентора) в наших експериментах можуть бути обумовлені двома причинами: наявністю градієнта мікромеханічних властивостей в

поверхневому шарі зразків і утворенням геометрично необхідних дислокацій під відбитком індентора.

4.1.3. Сплав AZ31; вплив температури індентування. Для вивчення однорідності мікроструктури сплава AZ31 вимірювали залежності мікротвердості зразків від навантаження на індентор, тобто від глибини проникнення індентора, та від координати в площині індентування. При цьому за площини індентування було обрано дві площини: площина, яка містить напрямок екструзії, та площина, перпендикулярна цьому напрямку (торець заготовки, що пройшла обробку РККП).

На рис. 4.5 видно, що, починаючи з навантаження 0,7 Н, мікротвердість при температурах 295 і 145 К залишається практично постійною для обох типів зразків – крупнозернистого та ультрадрібнозернистого. Для УДЗ зразка залежність $H_V(P)$ при $T = 77$ К слабшає лише при $P > 1,5$ Н. В даному випадку ми використовуємо графіки рис. 4.5 тільки з метою визначення оптимального навантаження на індентор, починаючи з якої виміряні значення $H_V(P) \approx \text{const}$. Ці значення відображають істинну величину мікротвердості в об'ємі матеріалу при заданих умовах, таких як структура зразка, підготовка поверхні для вимірювань, температура. Як оптимальне було обрано навантаження $P \geq 0,7$ Н у вимірюваннях при кімнатній температурі та максимальне навантаження $P = 2,2$ Н при вимірюванні температурної залежності мікротвердості.

Загалом, розмірний ефект при індентуванні зразків сплаву AZ31 якісно подібний обговореному вище і також може бути пов'язаний із станом поверхневого шару та формуванням сукупності геометрично необхідних дислокацій.

4.1.4. Сплав Al-Li; особливості розмірного ефекту. На рис. 4.6 наведено результати вимірювань $H_V(P)$ для восьми зразків з різним розміром зерна. Незважаючи на природну різницю в твердості, обумовлену особливостями КЗ і УДЗ структур, якісно залежності $H_V(P)$ для вивчених

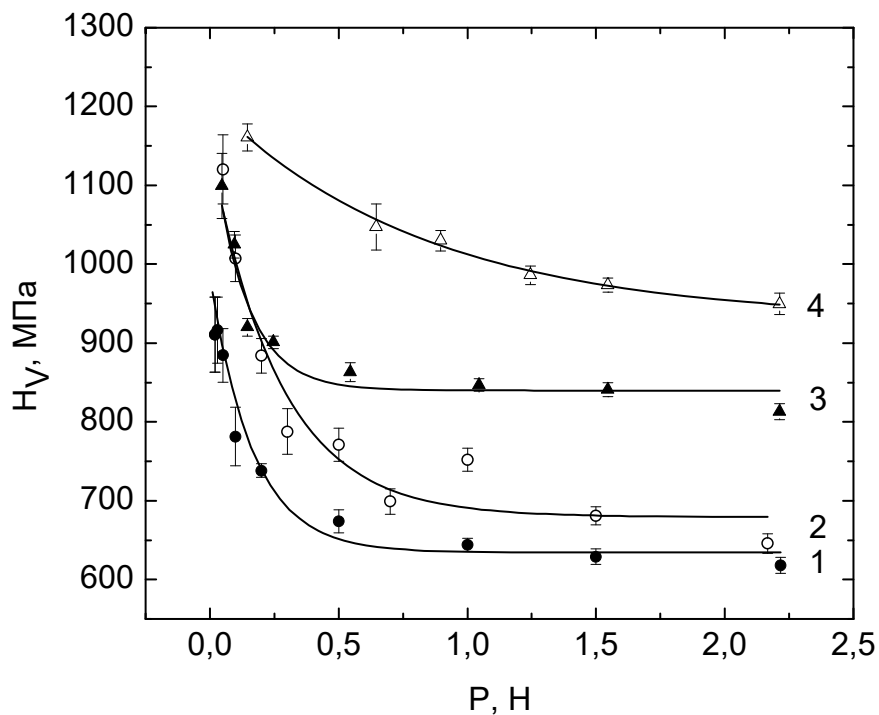


Рис. 4.5. Залежність мікротвердості від навантаження на індентор для КЗ (1 – 295 К) і УДЗ (2 – 295 К, 3 – 145 К, 4 – 77 К) зразків сплаву AZ31 при різних температурах.

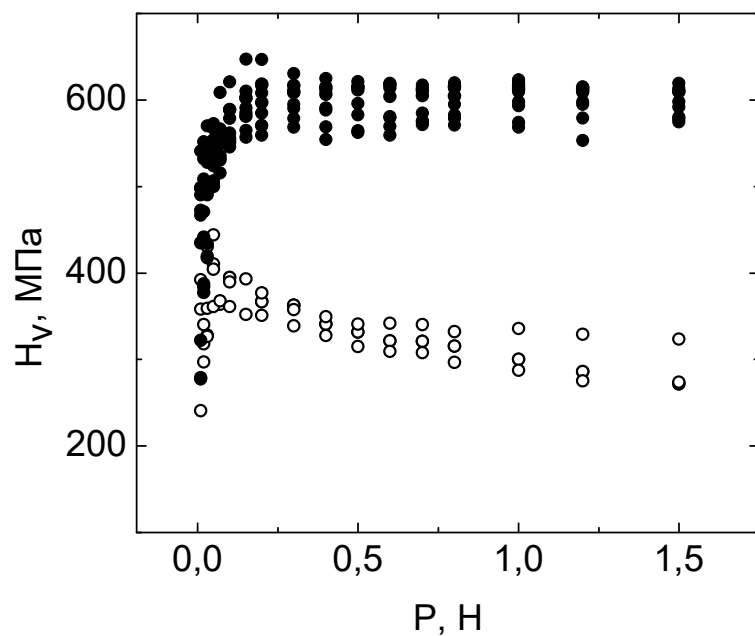


Рис. 4.6. Залежності мікротвердості від навантаження для КЗ (○) і УДЗ (●) зразків сплаву Al-3,8 ат.% Li.

зразків подібні: при зменшенні навантаження на індентор мікротвердість збільшується (для УДЗ зразків слабо), а потім, починаючи з деякого значення P (для УДЗ зразків $P \leq 0,15$ Н, для КЗ зразків $P \leq 0,05$ Н), зменшується.

Причиною такої залежності мікротвердості від навантаження є, очевидно, структурні зміни в поверхневому шарі в результаті механічного шліфування та полірування. Глибина цього шару, за нашими оцінками, складає 2,5-3 мкм (див. рис. 4.7).

Аналогічну картину спостерігали раніше при вивченні УДЗ зразків чистого алюмінію. Поверхневий шар КЗ зразків алюмінію в результаті механічної обробки зміцнювався [107]. Багаторазове електрополірування поверхні як КЗ, так і УДЗ зразків алюмінію послаблювало вплив навантаження на мікротвердість, зводячи його до мінімального при видаленні поверхневого шару на глибину до 15 мкм. Така значна глибина спотвореного механічним шліфуванням і поліруванням поверхневого шару характерна для м'яких матеріалів [154], для міцнішого сплаву Al-Li ця глибина, як видно, суттєво менше.

Величина H_V виходила на постійне значення для УДЗ зразків при $P \geq 0,3$ Н, в той час як для КЗ зразків залежність $H_V(P)$ ставала достатньо слабкою лише при $P \geq 1$ Н. При цьому величина істинної твердості складала приблизно $H_V \approx 615$ МПа для УДЗ зразків і $H_V \approx 300$ МПа для КЗ зразків. Обробка сплаву в режимі прямої гідроекструзії ГЕ, а також комбінованої гідроекструзії та кутової гідроекструзії ГЕ+КГЕ, спричинила подрібнення зерна та, як наслідок, збільшення мікротвердості матеріалу при кімнатній температурі більше ніж у 2 рази. Отримані залежності $H_V(P)$ дозволяють вважати обґрунтованим вибір навантаження на індентор $P \geq 1$ Н для подальших вимірювань мікротвердості, включаючи вимірювання температурної залежності $H_V(T)$ КЗ і УДЗ зразків.

Градiєнт мікромеханічних властивостей в зразках Al-Li, описаний вище, сформовано в процесі шліфування та полірування та пов'язаний, очевидно,

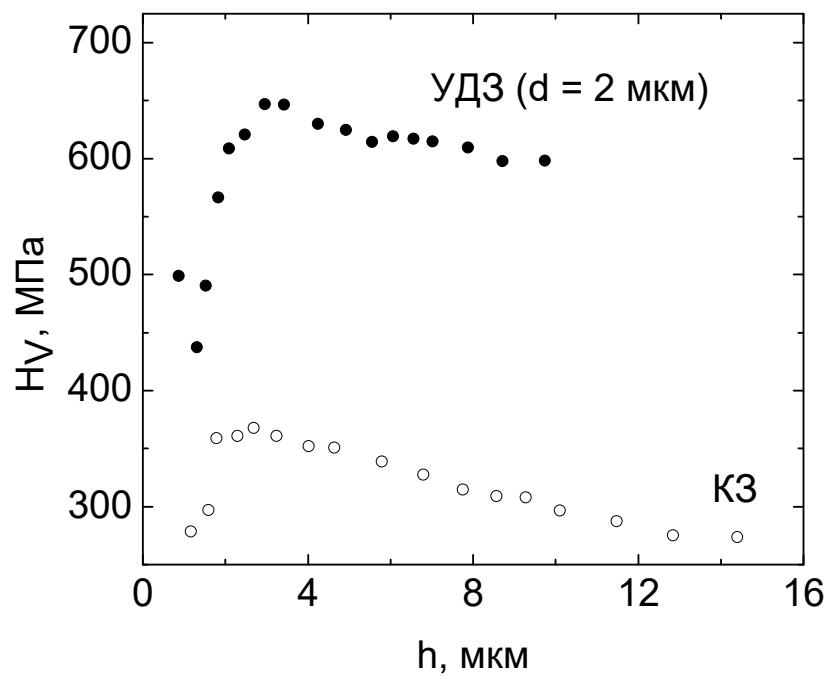


Рис. 4.7. Залежність мікротвердості від глибини проникнення індентора. Сплав Al-3,8 ат.% Li, температура кімнатна.

виключно з перерозподілом дислокацій і зерен за розмірами в поверхневому шарі. На рис. 4.7 показано залежності мікротвердості від глибини проникнення індентора для двох зразків сплаву Al-Li з КЗ і УДЗ структурами. Дані вимірювань $H_V(h)$, за виключенням області малих глибин (малих навантажень на індентор), представлено окремо на рис. 4.8 в координатах $H_V^2-(1/h)$ відповідно (4.1).

Видно, що експериментальні точки цілком відповідають залежності (4.1). Лінійна апроксимація дає значення параметрів H_0 і h^* , відповідно, 230 МПа і 6,6 мкм для КЗ зразка і 570 МПа та 0,79 мкм для УДЗ зразка. Величини H_0 близькі до вищенаведених значень істинної твердості, визначеної якісно з рис. 4.6, а менше значення h^* для твердішого УДЗ зразка свідчить про слабку залежність твердості від глибини, як і очікувалося [174].

4.2. Характеризація методом мікроіндентування структурної неоднорідності вихідних, підданих ІПД та відпалених зразків

Одним з показників якості матеріалу, який пройшов обробку, спрямовану на подрібнення зерна, є однорідність і стабільність структури як необхідної умови його практичного застосування. Для отримання інформації про неоднорідність структури вивчали залежності мікротвердості від координати індентування на різних площинах зразків.

4.2.1. Кріовальцьовані зразки чистого титану та титану VT1-0. На рис. 4.9 показано зміну мікротвердості зразка титану НК Ті-2 в двох взаємно перпендикулярних напрямках в площині вальцювання (xy) (рис. 4.9 (а, б)) і в площині (yz), перпендикулярній напрямку вальцювання (рис. 4.9 (в, г)). Видно, що значення мікротвердості, виміряні на кожній з площин індентування, не виявляють систематичної залежності від координати, а їх відхилення від середнього значення носить випадковий характер. Проте при переході від площини вальцювання до площини, перпендикулярної напрямку

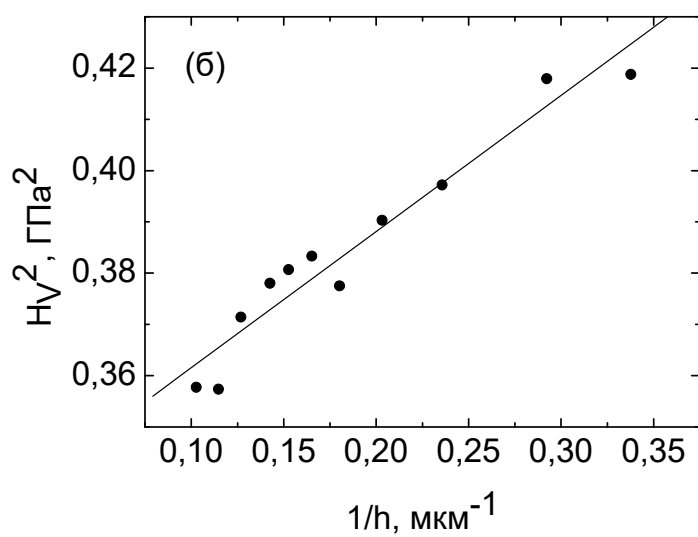
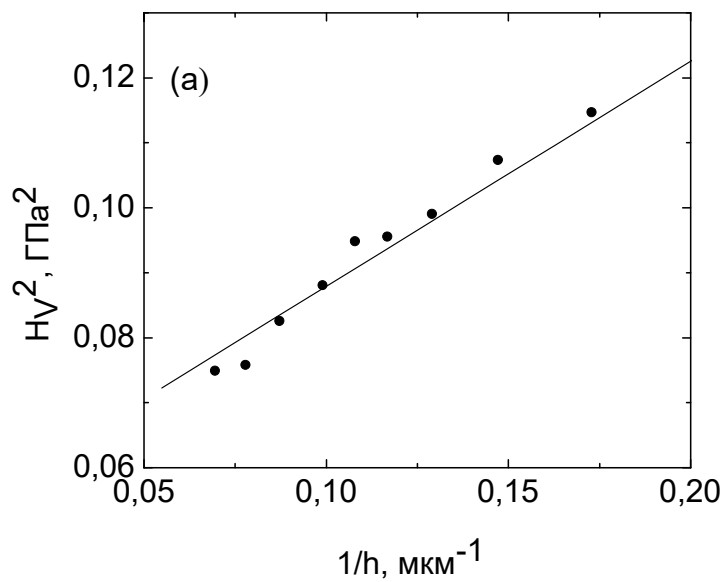


Рис. 4.8. Графіки H_V^2 ($1/h$) для глибин проникнення індентора $h > (3-5)$ мкм (див. рис. 4.7), сплав Al-Li, кімнатна температура; а) КЗ зразок, б) УДЗ зразок.

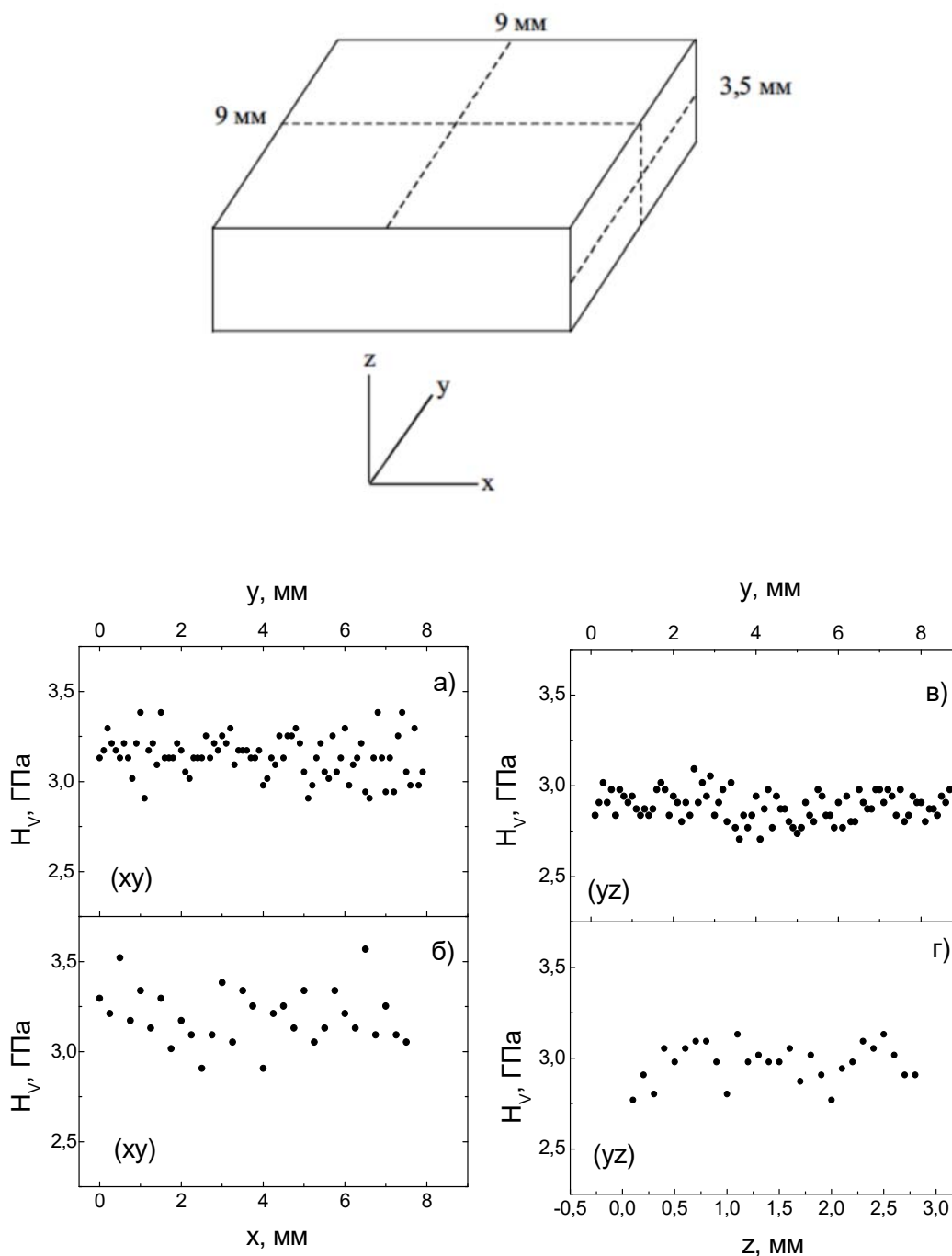


Рис. 4.9. Зміна мікротвердості чистого нанокристалічного титану в двох взаємно перпендикулярних напрямках в площині вальцювання (а, б) і в площині, перпендикулярній напрямку вальцювання (в, г). Зразок НК Ti-2, $P = 1$ Н; x – напрямок вальцювання, (xy) – площина вальцювання; вимірювання проводили вздовж штрихових ліній, показаних на схемі зразка.

вальцювання, спостерігається зміщення виміряних значень мікротвердості в бік нижчих величин, в той час як розкид значень стає меншим. Останні результати вказують на наявність в наноструктурному титані текстури, сформованої в результаті кріовальцювання.

Для з'ясування конкретного типу текстури потрібні додаткові дослідження, зокрема, з використанням методу рентгеноструктурного аналізу. Вплив текстури, сформованої при холодному вальцюванні титану технічної чистоти, на макроскопічні характеристики пластичності вивчено в роботах [176,172].

На рис. 4.10 показано зміну мікротвердості в двох взаємно перпендикулярних напрямках в площині вальцювання для зразка КЗ Ti-1, отриманого відпалом зразка титану після кріовальцювання. Із зіставлення даних, наведених на рис. 4.9 і рис. 4.10 видно, що в результаті відпалу суттєво зменшилися значення мікротвердості в якійсь відповідності з співвідношенням Холла-Петча. Разом з цим відзначається збільшення розкиду значень H_V . Це може бути обумовлено помітним розкидом в розмірах зерен, який виник в процесі відпалу, та зміною характеру текстури, сформованої при низькотемпературному вальцюванні.

Для кількісної характеристики неоднорідності мікромеханічних властивостей нанокристалічного титану та структурних змін, які є наслідком високотемпературного відпалу, було побудовано гістограми значень H_V (рис. 4.11) для всіх досліджених випадків та обчислено статистичні характеристики, які наведено в Табл. 4.1. Аналіз гістограм і Табл. 4.1 дозволяє висловити низку припущень про структуру нанокристалічного титану, створену в результаті кріомеханічної обробки, та про структурні зміни в результаті відпалу. Насамперед, треба відзначити, що запропонована кріомеханічна обробка титану забезпечує достатньо однорідну структуру, на що вказує відсутність будь-якої систематичної залежності значення мікротвердості від координати відбитка в площині індентування.

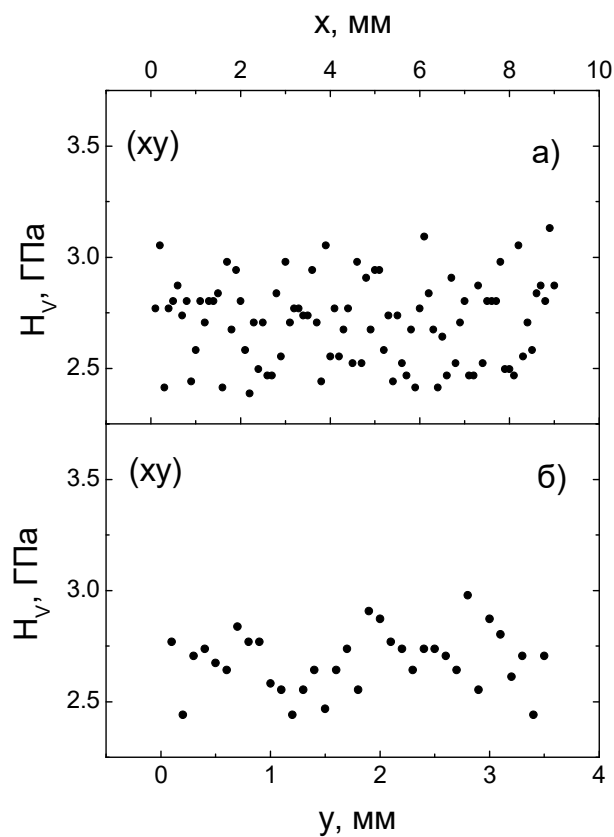


Рис. 4.10. Зміна мікротвердості зразка нанокристалічного титану, підданого високотемпературному відпалу (зразок КЗ Ті-1), в площині вальцювання. x , y – напрямки вздовж і перпендикулярно напрямку вальцювання. $P = 1$ Н.

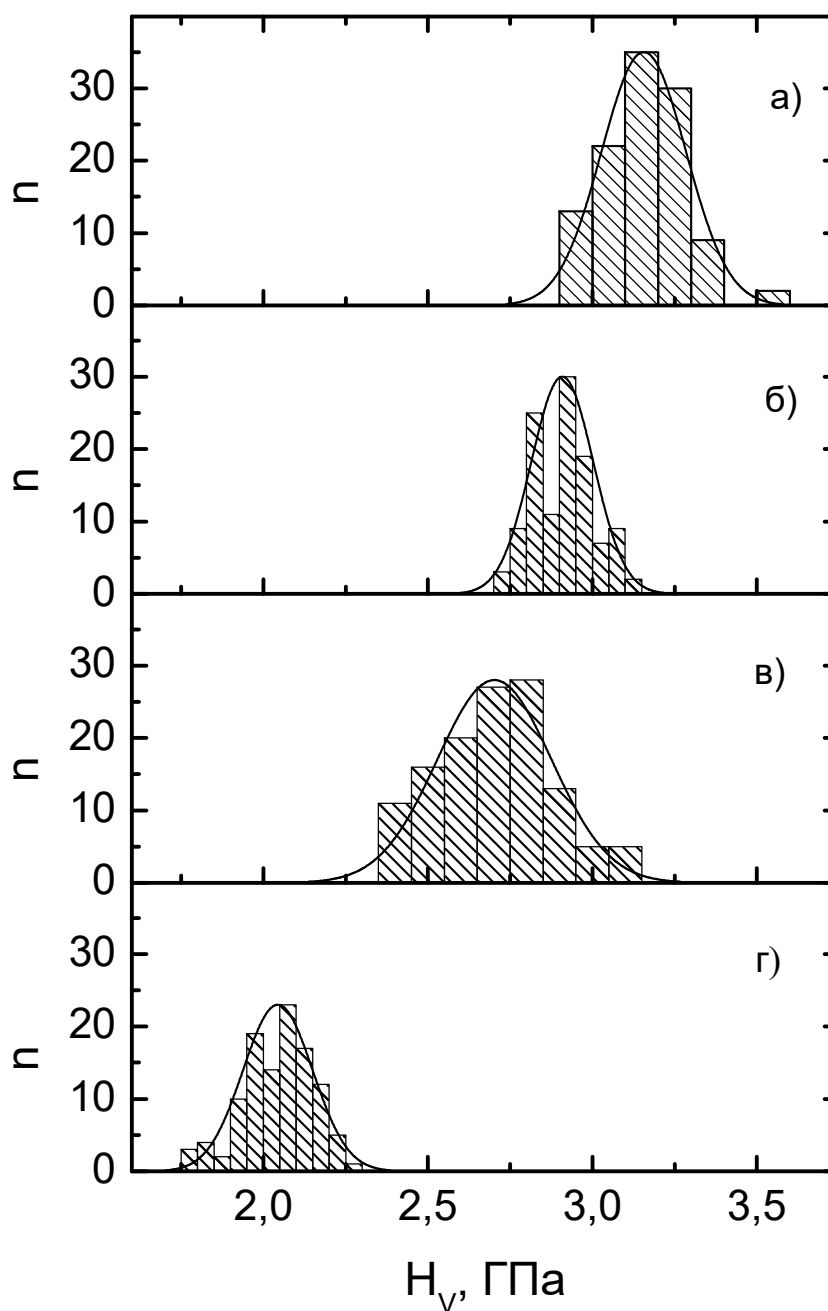


Рис. 4.11. Гістограми мікротвердості, виміряної на площині вальцювання (а, в, г) і на площині, перпендикулярній напрямку вальцювання (б) при навантаженні на індентор $P = 1$ Н. Гістограми (а) і (б) - нанокристалічний титан, зразок НК Ті-2; (в) – крупнозернистий титан, зразок КЗ Ті-1, (г) - крупнозернистий титан, зразок КЗ Ті-2. Криві відповідають нормальному розподілу.

Таблиця 4.1.

Вибіркові характеристики мікротвердості чистого титану. Зразок НК Ti-2 – нанокристалічний титан, отриманий кріомеханічною обробкою, зразок КЗ Ti-1 – крупнозернистий титан, отриманий шляхом високотемпературного відпалу НК Ti з метою збільшення розміру зерна, зразок КЗ Ti-2 – зразок КЗ Ti-1, зішліфований на глибину 0,4 мм. (xy) – площина вальцювання, (yz) – площина, перпендикулярна напрямку вальцювання.

№ зразка	Площина індентування	Об'єм вибірки n	Вибіркове середнє \bar{H}_V , ГПа	Стандартне відхилення s_d , ГПа	Стандартна похибка середнього s_e , ГПа	Коеф. варіації $\frac{s_d}{\bar{H}_V}$, %
НК Ti-2	(xy)	111	3,156	0,129	0,0122	4,1
НК Ti-2	(yz)	115	2,908	0,094	0,0088	3,2
КЗ Ti-1	(xy)	125	2,702	0,174	0,0156	6,4
КЗ Ti-2	(xy)	110	2,044	0,106	0,01	5,2

n - кількість вимірювань величини H_V (кількість відбитків індентора),

$$\bar{H}_V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n H_{Vi}, \quad s_d^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (H_{Vi} - \bar{H}_V)^2, \quad s_e = \frac{s_d}{\sqrt{n}}$$

Гістограми, побудовані з використанням даних, отриманих при індентуванні заданої площини, достатньо добре описуються нормальним розподілом (див. рис. 4.11). Розкид значень мікротвердості відносно середнього обумовлений, очевидно, не лише похибками вимірювань, але головним чином варіаціями структурних факторів, а саме, розміром і відносною розорієнтацією зерен, типом міжзеренних границь, розподілом мікронапружень.

Зіставлення даних, отриманих при індентуванні різних площин (площини вальцювання та площини, перпендикулярної напрямку вальцювання), вказує на формування в процесі кріомеханічної обробки певної текстури. Отримані в роботі результати дозволяють кількісно оцінити вплив цієї текстури на мікротвердість: середнє значення мікротвердості, стандартне відхилення та коефіцієнт варіації, що виміряні на площині,

перпендикулярній напрямку вальцювання, виявилися відповідно на 8%, 28% і 22% меншими, ніж виміряні при індентуванні площини вальцювання. Відпал НК зразка спричинив зниження середнього значення мікротвердості на 14,4% поблизу поверхні та на 35,5% в об'ємі, в той час як стандартне відхилення зросло на 35% поблизу поверхні та зменшилося на 18% в об'ємі порівняно з вихідним зразком. Зниження середнього значення мікротвердості можна легко зрозуміти як наслідок рекристалізації при високотемпературному відпалі. Дійсно, збільшення розміру зерна згідно з співвідношенням Холла-Петча повинно супроводжуватися зменшенням мікротвердості, що й спостерігалось експериментально. Зростання коефіцієнта варіації вказує на помітну неоднорідність в розподілі зерен за розмірами і на зміну характеру текстури, які обумовлені рекристалізаційним відпалом.

Для характеристики структурного стану НК титану VT1-0 з кріовальцьованої пластини було вирізано зразки площею $9 \times 15 \text{ мм}^2$, частину з яких було відпалено при різних температурах з метою збільшення розміру зерна. Результати вимірювань на площині вальцювання (χ) показано на рис. 4.12. Видно, що систематична залежність мікротвердості від координати індентування відсутня, а її відхилення від середнього значення має випадковий характер. Для кількісної характеристики неоднорідності мікромеханічних властивостей НК титану було побудовано гістограми значень мікротвердості (рис. 4.13) для всіх кріовальцьованих НК і відпалених після вальцювання зразків, а також для вихідного зразка з $d = 10 \text{ мкм}$, та обчислено статистичні характеристики, які наведено в Табл. 4.2.

Відзначимо близькі значення вибіркової характеристики мікротвердості для всіх НК зразків і сильне зменшення середньої величини мікротвердості в КЗ зразку з розміром зерна $d = 2 \text{ мкм}$. Незважаючи на значне зменшення середньої величини мікротвердості, стандартне відхилення для даного зразка виявилось близьким до s_d для НК зразків.

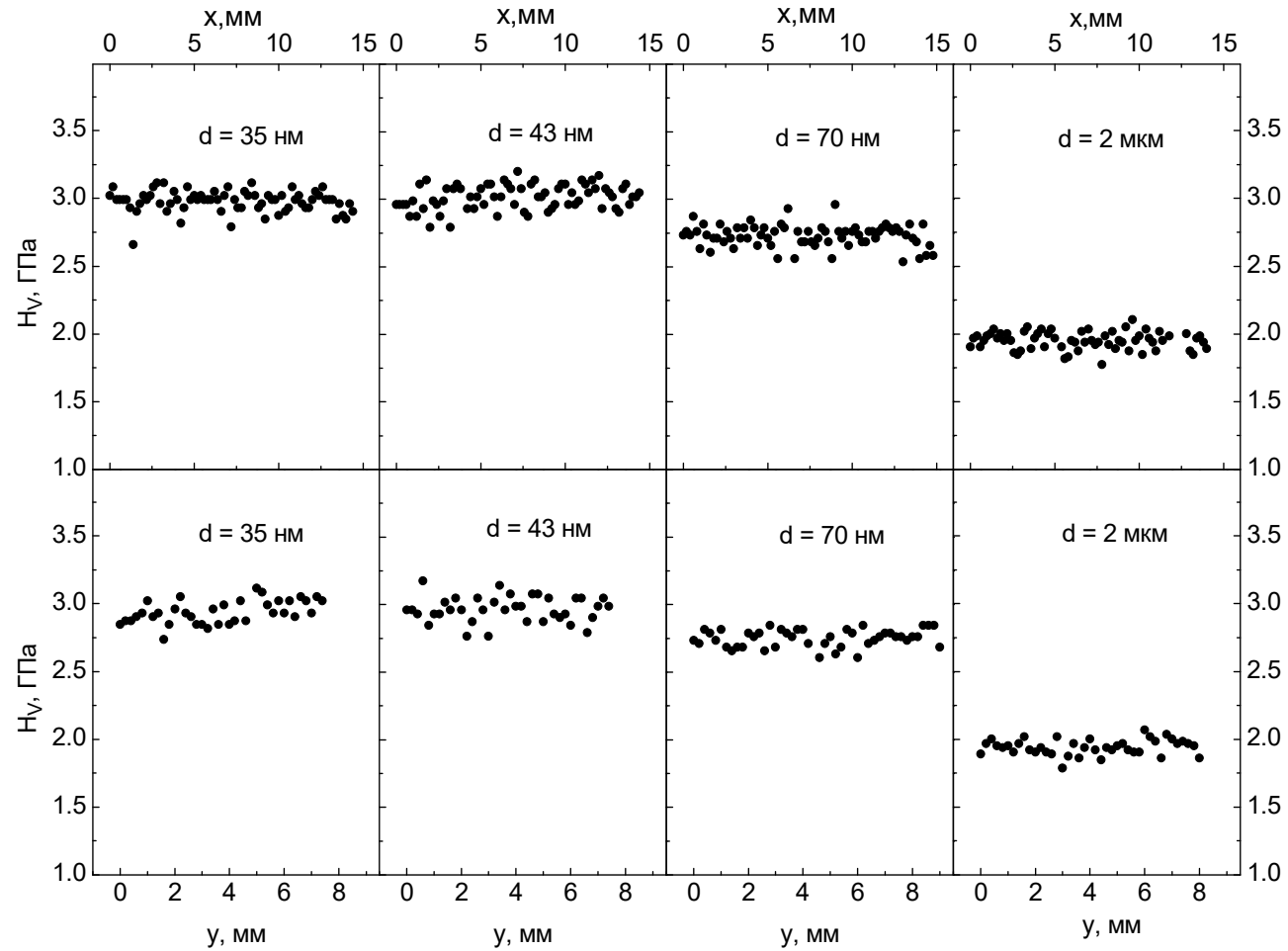


Рис. 4.12. Зміна мікротвердості зразків титану ВТ1-0 з різним розміром зерна в двох взаємно перпендикулярних напрямках в площині вальцювання. $T \approx 290$ К, $P = 1,5$ Н.

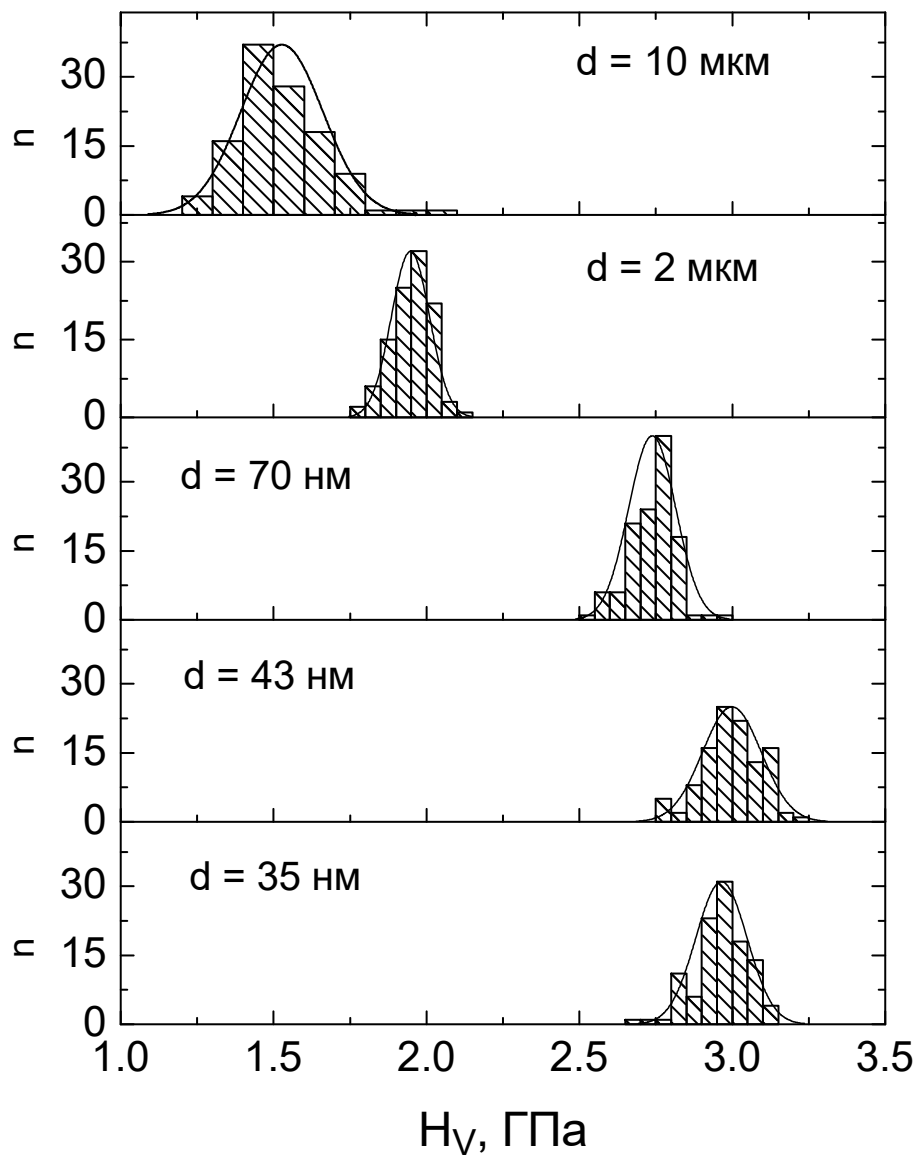


Рис. 4.13. Гістограми мікротвердості, виміряної на площині вальцювання зразків титану VT1-0 при навантаженні на інденстор $P = 1,5 \text{ Н}$. Криві відповідають нормальному розподілу.

Таблиця 4.2.

Вибіркові характеристики мікротвердості титану технічної чистоти з різним розміром зерна. Мікротвердість обчислено за меншою діагоналлю.

Розмір зерна	Об'єм вибірки n	Вибіркове середнє \bar{H}_V , ГПа	Стандартне відхилення s_d , ГПа	Стандартна похибка середнього s_e , ГПа	Коеф. варіації $\frac{s_d}{\bar{H}_V}$, %
35 нм	110	2,964	0,0838	0,0080	2,83
43 нм	110	2,883	0,0923	0,0088	3,20
70 нм	119	2,738	0,0772	0,0071	2,82
2 мкм	106	1,947	0,0626	0,0061	3,21
10 мкм	115	1,530	0,1345	0,0125	8,81

Значне збільшення (майже в два рази) стандартного відхилення порівняно з НК зразками спостерігалось також для КЗ зразка з $d = 10$ мкм. Це може бути обумовлено анізотропією мікротвердості другого роду, тобто залежністю мікротвердості від кристалографічної орієнтації зерен, на які потрапляв відбиток індентора. Вимірювання мікротвердості на двох інших гранях, перпендикулярних площині вальцювання, показали, що середні значення мікротвердості та величина стандартного відхилення для H_V близькі до значень, отриманих на площині вальцювання. В випадку НК зразків чистого титану в вимірюваннях на різних зрізах було виявлено невелику, але помітну різницю H_V і s_d [1]. Ці результати, а також спостережена в титані ВТ1-0 анізотропія першого роду та її відсутність в чистому титані вказують на різницю текстур, які формуються при кріовальцюванні даних матеріалів. Для висновку про конкретний вид текстури потрібні додаткові дослідження методом рентгеноструктурного аналізу.

Таким чином, метод кріовальцювання забезпечує отримання якісних структурно ізотропних високоміцних заготовок НК титану ВТ1-0, придатних для практичного застосування.

Для характеристики ступеню неоднорідності структури заготовок вихідного та вальцьованого титану було виміряно мікротвердість при кімнатній температурі в залежності від координати індентування (див. рис. 4.14) на трьох взаємно перпендикулярних площинах: (xy) – площина вальцювання, (yz) – площина, яка містить напрямок вальцювання, та площина (xz) , перпендикулярна напрямку вальцювання. Вимірювання проводили вздовж напрямків, позначених на схемі зразка штриховими лініями. Вихідний КЗ зразок, як видно на рис. 4.14, достатньо однорідний. Значення мікротвердості не проявляють систематичної залежності від координати індентування, а їх відхилення від середнього значення носить випадковий характер. Цей зразок характеризується середнім значенням мікротвердості у вимірюваннях на трьох площинах $H_V = 1,56 \pm 0,03$ ГПа з невеликим стандартним відхиленням від середнього $s_d \approx 0,11$ ГПа (див. Табл. 4.3). Суттєве збільшення мікротвердості виявлено при вальцюванні до деформації $e = - 0,6$. Подальше вальцювання до $e = - 1,3$ спричинило незначний ріст мікротвердості. Проте при індентуванні вальцьованих зразків в обох випадках виявлено градієнт мікротвердості на інтервалі вимірювань вздовж відповідних координат, як видно на рис. 4.14. Градієнт H_V на площині вальцювання (xy) , очевидно, пов'язаний з різницею температур в голові ті в хвості заготовки, яка охолоджується в рідкому азоті перед деформацією у вальцівному стані. Час вальцювання складає ≤ 5 с залежно від довжини заготовки. За цей час температура хвоста може дещо збільшитися за рахунок навколишнього середовища та теплопровідності.

Градієнт мікротвердості на торцевій (xz) і боковій (yz) площинах обумовлений, скоріше за все, розігрівом при вирізанні зразка на фрезерному верстаті та не пов'язаний з кріовальцюванням заготовки. Статистичний аналіз даних з мікротвердості вихідного та вальцьованих зразків проводили за всім набором вимірювань H_V на обраній площині, оскільки відзначений градієнт невеликий.

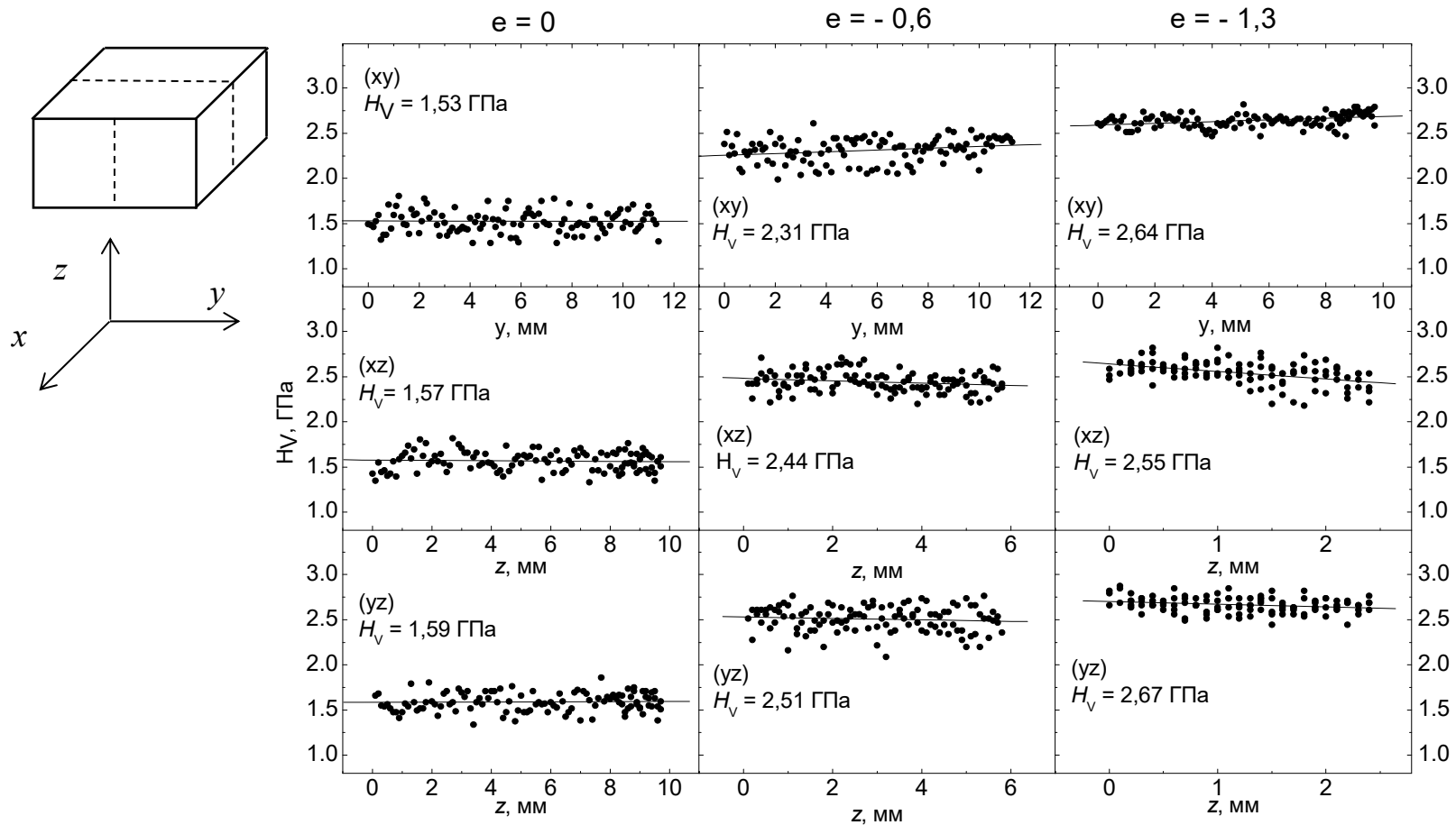


Рис. 4.14. Залежність мікротвердості від координати індентування зразків титану ВТ1-0 у вихідному стані $e = 0$ та вальцьованих до $e = -0,6$ і $e = -1,3$. (xy) – площина вальцювання, y – напрямок вальцювання; вимірювання проводили вздовж штрихових ліній, показаних на схемі зразка; H_V - середні значення мікротвердості. $T = 295$ К, навантаження на індентор $P = 1,5$ Н.

Таблиця 4.3.

Вибіркові характеристики мікротвердості вихідних і кріовальцьованих зразків титану VT1-0

Деформація $ e $	Площина індентування	Об'єм вибірки n	\bar{H}_V , ГПа	s_d , ГПа	s_e , ГПа	$\frac{s_d}{\bar{H}_V}$
0	(xy)	115	1,53	0,13	0,01	0,09
	(xz)	114	1,57	0,11	0,01	0,07
	(yz)	114	1,59	0,11	0,01	0,07
0,6	(xy)	114	2,31	0,14	0,01	0,06
	(xz)	115	2,44	0,11	0,01	0,06
	(yz)	114	2,51	0,14	0,01	0,06
1,3	(xy)	114	2,64	0,08	0,01	0,03
	(xz)	114	2,55	0,13	0,01	0,05
	(yz)	114	2,67	0,08	0,01	0,03
2 [4]	(xy)	110	2,96	0,08	0,01	0,03

Для кількісної характеристики неоднорідності мікромеханічних властивостей було побудовано гістограми значень H_V , показані на рис. 4.15. Обчислені статистичні характеристики наведено в Табл. 4.3. З таблиці видно, що величина s_d в межах розкиду не залежить від ступеню кріодеформації, в той час як коефіцієнт варіації після вальцювання до $e = - (1,3-2)$ зменшується приблизно в 2-3 рази порівняно з вихідною заготовкою. Отримані результати показують, що розроблена методика низькотемпературного вальцювання титану VT1-0 створює достатньо однорідну структуру, яка характеризується малим розкидом H_V відносно середнього значення. Невелика різниця середнього значення H_V на різних площинах індентування може бути пов'язана з кристалографічною текстурою, що формується при вальцюванні

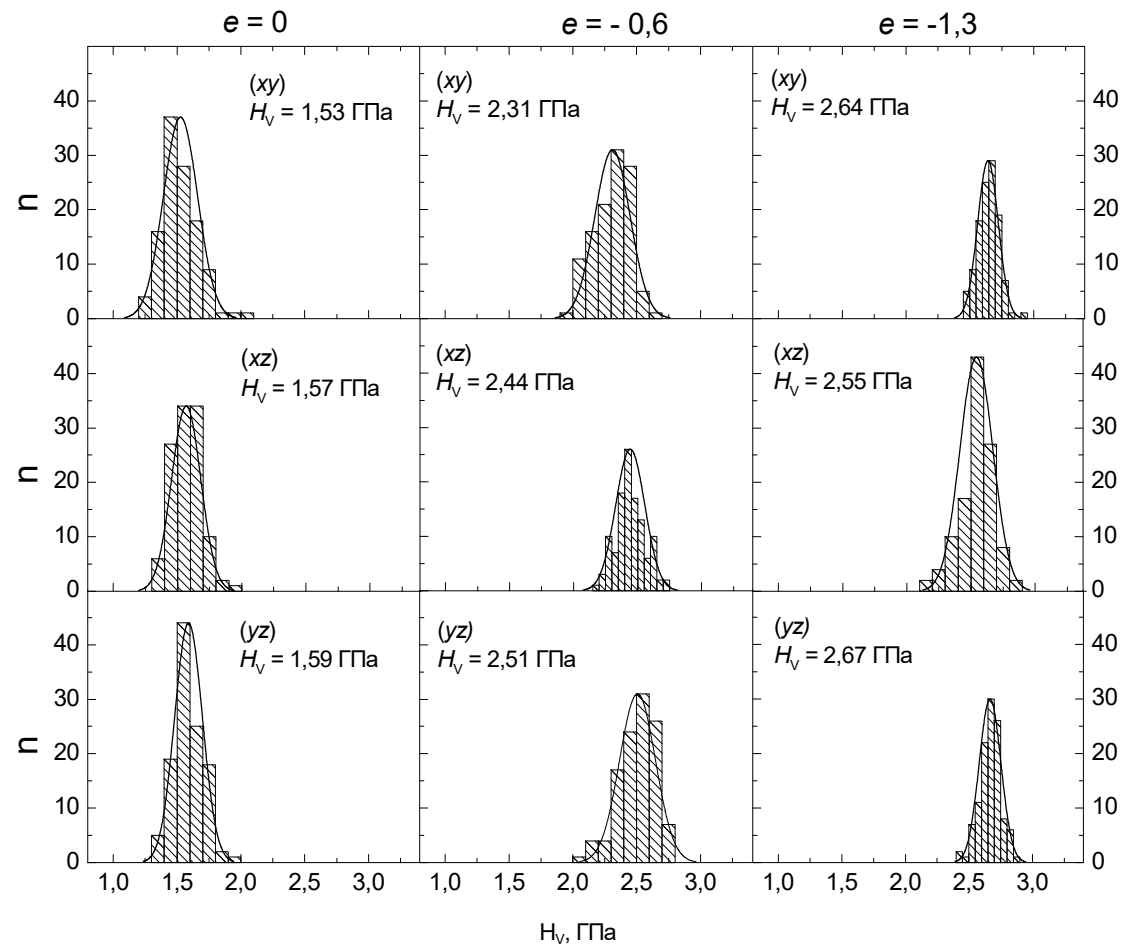


Рис. 4.15. Гістограми мікротвердості, вимірної на зразках титану ВТ1-0 у вихідному стані $e = 0$ і вальцьованих до $e = -0,6$ і $e = -1,3$. (xy) – площина вальцювання, y – напрямок вальцювання; площини (xz) і (yz) див. схему зразка на рис. 4.14. $T = 295$ К, навантаження на індентор $P = 1,5$ Н. Апроксимація нормальним розподілом.

4.2.2. УДЗ сплав AZ31, отриманий методом РККП. Виявлення систематичної залежності мікротвердості від координати індентування.

На рис. 4.16 представлено дані щодо залежності мікротвердості сплаву AZ31 від координати, отримані при індентуванні чотирьох граней заготовки, підданої термомеханічній обробці для формування УДЗ стану. Ребра заготовки паралельні осі екструзії вздовж координати z , а напрямки координат x і y лежать в площині, перпендикулярній цій осі. Видно, що для кожної грані зразка характерна наявність систематичної залежності мікротвердості від координати.

Зміна H_V в межах однієї площини індентування вздовж напрямку x або y складала приблизно 10 % при розкиді значень відносно середньої лінії до 15 %. При переході від однієї грані до іншої за периметром $x \rightarrow y \rightarrow -x \rightarrow -y$, як показано на схемі рис. 4.16, відзначається невелике стрибкоподібне зниження H_V . Причини такої поведінки мікротвердості залежно від координати полягають, очевидно, в мікроструктурі (текстурі), яка формується в зразку при остаточній обробці РККП. Відзначимо, проте, що неоднорідність мікротвердості після РККП спостерігалася і в Al [177,178], де текстура виражена набагато слабше.

Подібні залежності мікротвердості від координати індентування та розкиди значень H_V спостерігалися й при вимірюваннях на торцевому зрізі заготовки (рис. 4.17). Середня величина мікротвердості на площинах, паралельних осі екструзії, приблизно на 7 % більше, ніж на торці. Ці особливості, очевидно, обумовлені характером створеної текстури. З приведених даних можна зробити висновок, що в результаті вищеописаної термомеханічної обробки сформовано, в макроскопічному сенсі, достатньо однорідну мікроструктуру сплаву AZ31, а ступінь її однорідності характеризують розкиди величини мікротвердості та слабкі систематичні залежності H_V від координати індентування.

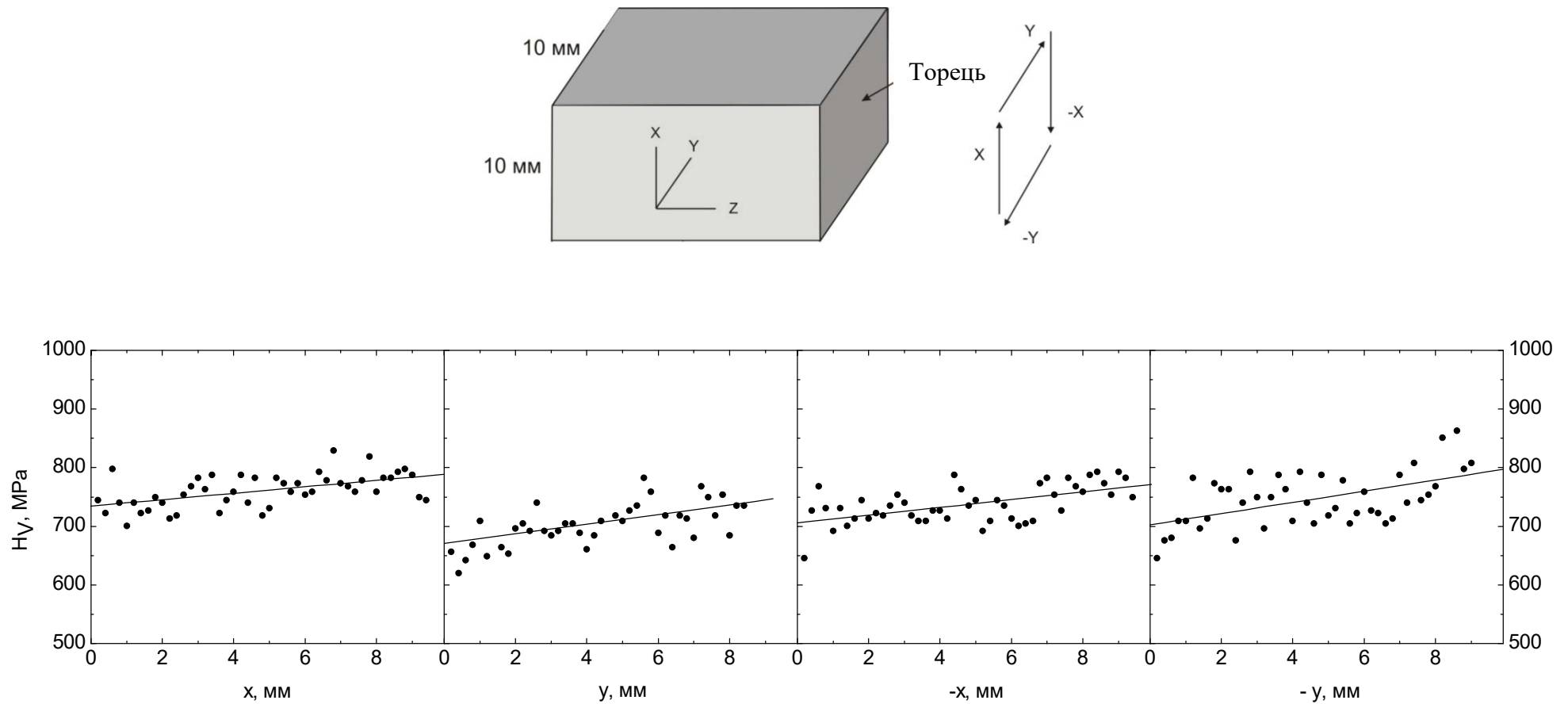


Рис. 4.16. Залежність мікротвердості УДЗ зразка від координати індентування в двох взаємно перпендикулярних площинах (xz) і (yz), які містять напрямок екструзії z , як показано на рисунку зверху. Схема справа – послідовність вимірювань мікротвердості за периметром заготовки. Навантаження на індентор 1 Н.

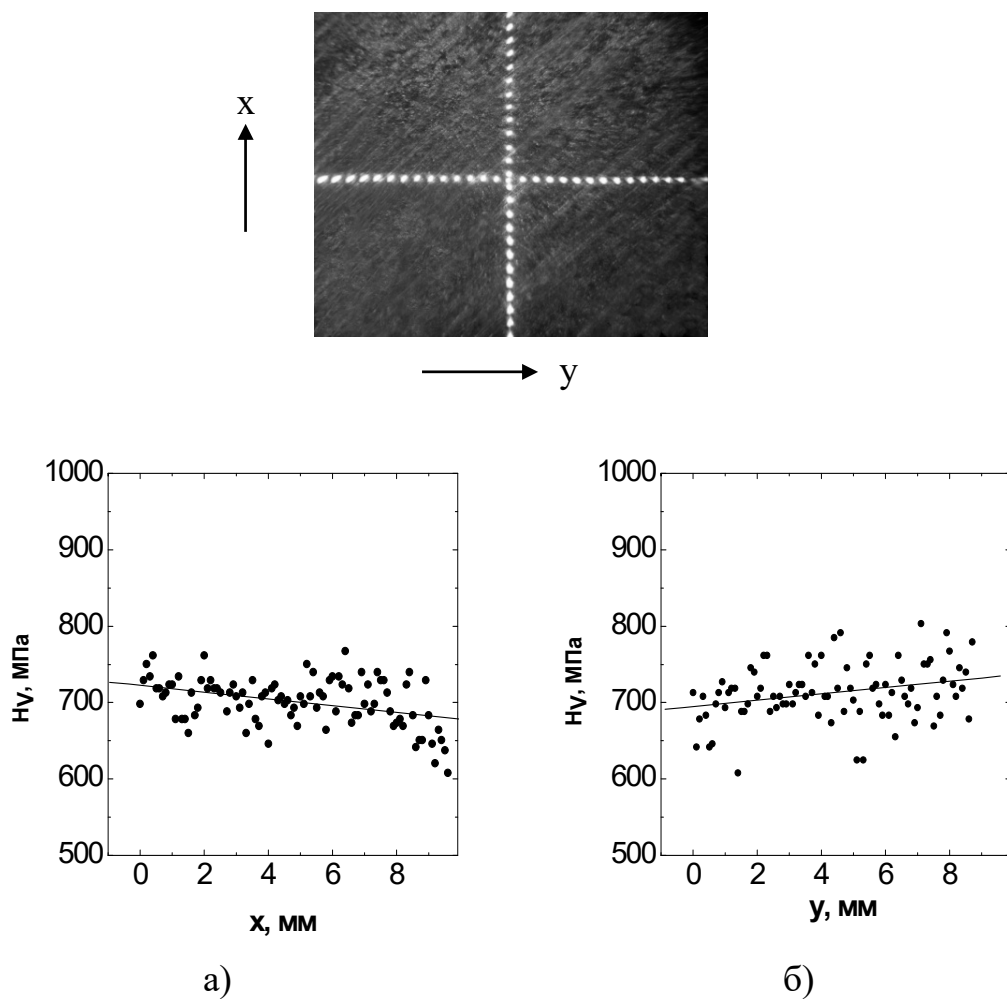


Рис. 4.17. Залежність мікротвердості УДЗ зразка від координати індентування на площині (xy) (торець, див. рис. 4.16). Зверху – відбитки індентора вздовж осей x і y при навантаженні $0,7$ Н. Відстань між відбитками 100 мкм.

4.2.3. Екструдовані заготовки сплаву Al-Li. Для вихідного КЗ зразка систематичної залежності мікротвердості від координати індентування в площині вальцювання, як і очікувалося, не спостерігалось (рис. 4.18); відхилення значень мікротвердості відносно середнього значення не перевищували 5 %.

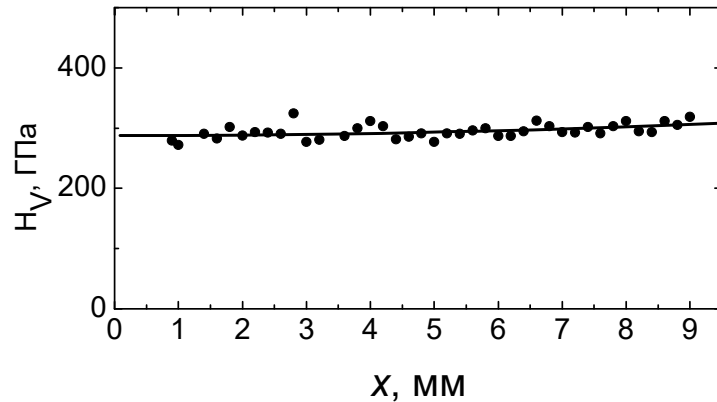


Рис. 4.18. Залежність мікротвердості від координати індентування КЗ зразка сплаву Al-3,8 ат.% Li. $P = 1$ Н.

З метою вивчення неоднорідності структури екструдованих заготовок було отримано залежності мікротвердості від координати індентування на двох гранях зразка, вирізаного з заготовки з розміром зерна $d \approx 2$ мкм (схема зразка на рис. 4.19 (а)). Індентування проводили в двох взаємно перпендикулярних напрямках на площині (xy), яка містить вісь екструзії y , та на торцевій площині (xz), перпендикулярній осі екструзії. Отримані результати представлено на рис. 4.19 (б). Видно, що в центральній частині зразка значення мікротвердості дещо вищі, ніж на периферії, тобто в приповерхневому шарі; різниця досягає 25%. Глибина шару, де мікротвердість помітно менше, ніж в центральній частині, складає приблизно 1-2 мм. Як видно на верхній частині рис. 4.19 (б), мікротвердість поверхні (xy), паралельної осі екструзії y , менше мікротвердості торцевої поверхні (xz).

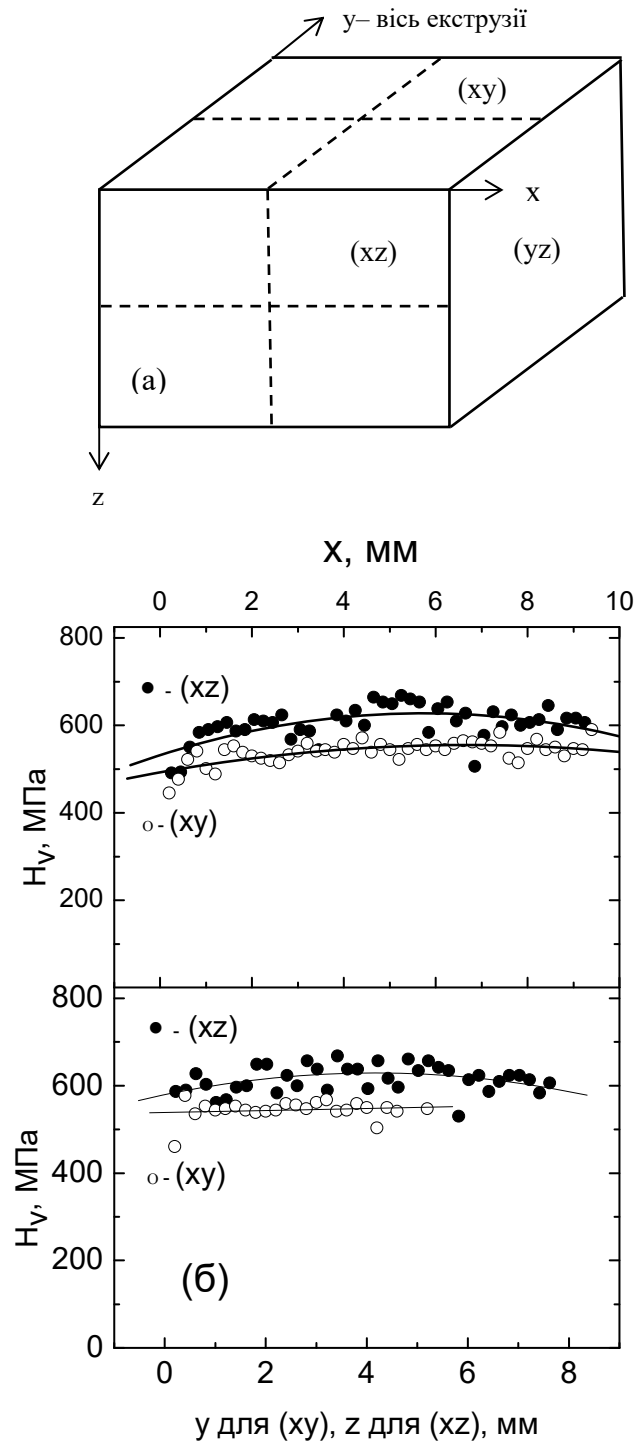


Рис. 4.19. (а) Схематичне зображення зразка для вимірювання структурної неоднорідності екструдованої заготовки. Мікротвердість вимірювали вздовж штрихових ліній. (б) Залежність мікротвердості від координати індентування УДЗ зразка сплава $Al-3,8 \text{ ат.}\% Li$; діаметр зерна $d \approx 2 \text{ мкм}$. $P = 1 \text{ Н}$.

Анізотропія механічних властивостей УДЗ зразка, очевидно, є наслідком текстури, сформованої в процесі екструзії.

Висновки до розділу 4

1. Для всіх досліджених полікристалів (Ti, AZ31, Al-Li) з різним розміром зерна отримано залежності мікротвердості від величини навантаження на індентор (глибини проникнення індентора). Залежності $H_V(P)$ мали вигляд або висхідних кривих (збільшення мікротвердості зі зменшенням навантаження в зоні малих навантажень), або немонотонних кривих з максимумом в зоні малих навантажень. При великих навантаженнях залежності $H_V(P)$ виходили на насичення, яке відповідає значенню істинної мікротвердості. Вплив навантаження на величину мікротвердості суттєво послаблювалося для зміцнених матеріалів з малим розміром зерна.

2. Показано, що в цілому розмірний ефект при індентуванні обумовлений суперпозицією двох ефектів: в поверхневому шарі - градієнтом мікромеханічних властивостей (структурний розмірний ефект) і утворенням геометрично необхідних дислокацій, які забезпечують формування відбитка в матеріалі, а в об'ємі однорідного матеріалу, що не зазнав впливу шліфування та полірування, лише утворенням геометрично необхідних дислокацій.

3. Ступінь неоднорідності структури (характер залежності мікротвердості від координати та площини індентування) НК і УДЗ заготовок, отриманих різними методами, залежить від конкретного матеріалу та методу ІПД.

4. Наявність текстури в зразках AZ31, обумовленої РККП, проявилось в меншому середньому значенні мікротвердості на площині, перпендикулярній осі екструзії, порівняно з вимірюваннями на площині, яка містить дану вісь. В центральній частині екструдованих заготовок сплаву Al-Li мікротвердість була дещо (до 25 %) вищою, ніж на периферії. Текстура, сформована при кріовальцюванні титану, проявилася в помітній різниці статистичних

характеристик мікротвердості (середнього значення та стандартного відхилення) у вимірюваннях на площині вальцювання та на площині, перпендикулярній напрямку вальцювання.

5. Методом мікроіндентування показано, що мікроструктура УДЗ зразків магнієвого сплаву AZ31, сформована в результаті багатостадійної термомеханічної обробки з завершальним чотирипрохідним РККП за маршрутом В_с, достатньо однорідна. Достатньо однорідною виявилася структура НК заготовок чистого титану і титану технічної чистоти, отриманих методом кріовальцювання, а також структура заготовок сплаву Al-Li, отриманих методами комбінованої прямої та рівноканальної кутової гідроекструзії. Результати роботи дозволяють зробити висновок про те, що всі досліджені матеріали цілком придатні для практичного застосування в різних галузях, а чистий титан може бути використаний також в медицині. Робота в цілому демонструє суттєву інформативність неруйнівного методу мікроіндентування для характеристикації нових матеріалів високої міцності, обумовленої специфічною УДЗ і НК структурою.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ РІЗНИХ ВНУТРІШНІХ І ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІВ ТИТАНУ І СПЛАВІВ AZ31 ТА Al-Li

Для ідентифікації мікроскопічних механізмів пластичної деформації матеріалів широко вивчають вплив різних факторів на їх механічні властивості. В цьому відношенні важливими є дослідження залежності механічних характеристик від розміру зерна, чистоти матеріалу та температури. Як видно з огляду літературних даних, особливості на залежності границі текучості (мікротвердості) від розміру зерна, побудованій в координатах Холла-Петча, можуть указувати на зміну механізму зернограничного зміцнення. Чистота матеріалу визначає густину перешкод для дислокацій, які рухаються, в тому випадку, якщо основним механізмом гальмування дислокацій є їх взаємодія з домішками. Термоактиваційний аналіз температурних залежностей границі текучості та швидкісної чутливості границі текучості (напруження деформування) дозволяє оцінити такі параметри пластичної деформації, як енергія активації та активаційний об'єм, і тим самим конкретизувати тип перешкод для руху дислокацій. В даному розділі ми досліджували вплив розміру зерна, чистоти матеріалу та температури на мікротвердість титану, а у випадку сплавів AZ31 та Al-Li - вплив температури та розміру зерна.

5.1. Залежність мікротвердості титану від чистоти, структурного стану та площини індентування

Механічні властивості титану сильно залежать від неминуче присутніх в ньому домішок атмосферних газів – водню, кисню, азоту та вуглецю, з якими він утворює тверді розчини проникнення та проміжні фази: гідриди, оксиди, нітриди та карбіди. Найважливіше практичне значення має домішка кисню, за вмістом якої визначається сорт титану технічної чистоти;

поведінку кисню в титанових сплавах можна порівняти з поведінкою вуглецю в сталях.

Найсильніше зміцнювальним чином на титан діють азот, потім кисень та вуглець. Невелика кількість кисню, азоту та вуглецю різко підвищує твердість, тимчасовий опір і границю текучості, але при цьому значно зменшується пластичність. Твердість за Віккерсом йодидного титану залежно від чистоти коливається в межах від 0,5 ГПа до 1 ГПа, тоді як твердість нелегованого титану технічної чистоти складає близько 1,6 ГПа, а для сплавів після термообробки 2,5-5 ГПа [179,180].

Ще одним важливим фактором, який суттєво впливає на механічні властивості полікристалічного титану, є текстура. Порівняно з іншими металами, які мають ГЦУ ґратку (Zn, Mg, Cd), титан характеризується високою пластичністю. Це пояснюється великою кількістю систем зсуву, ковзання та двійникування, завдяки малому співвідношенню $c/a = 1,587$. Проте, низька симетрія ГЦУ кристалічної ґратки титану зумовлює значну анізотропію механічних та інших фізичних властивостей монокристалів. У полікристалів анізотропія тіла в цілому (макроскопічно) не проявляється через хаотичну орієнтацію мікрозерен, але може бути штучно спричинена шляхом формування текстури при спеціальній зовнішній дії, такій як механічна обробка: вальцювання, кування, волочіння, РККП та інші технологічні процеси. Пластичність і міцність полікристалічного матеріалу суттєво залежать не лише від домішкового складу, зеренної структури, але й від ступеню та характеру текстури. У зв'язку з цим становить інтерес вивчення мікромеханічних властивостей нелегованого титану (йодидного, чистого та ВТ1-0) в широкому інтервалі розмірів зерен (від моно- до нанокристалів) з урахуванням чистоти та текстури, природної та сформованої в процесі ПД.

Нижче викладено оригінальні результати та їх порівняння з даними інших авторів з дослідження впливу домішок на мікро- і нанотвердість монокристалів, КЗ і НК полікристалів титану, а також дані про анізотропію

другого роду, отримані у вимірюваннях мікро(нано)твердості чистих і домішкових моно- і полікристалів титану. Анізотропію мікромеханічних властивостей I роду НК титану VT1-0, пов'язану з текстурою, яка сформувалася при кріовальцюванні, описано в розділі 2.

На рис. 5.1 і в Табл. 5.1 наведено дані вимірювань мікротвердості титану різної чистоти (про домішковий склад вивчених зразків титану йодидного, чистого та VT1-0 див. Табл. 2.1):

1. найчистіший йодидний титан – монокристал, площа інденування близька до базисної (0001), кожна точка на кривій 1 відповідає одному відбитку індентора;

2. титан VT1-0 – полікристал крупнозернистий з розміром зерна ~ 10 мкм (крива 2) і нанокристалічний (крива 3) з розміром зерна ~ 43 нм;

3. чистий титан – полікристал нанокристалічний з розміром зерна ~ 35 нм (крива 4) [1]. У випадку полікристалічного титану кожна точка на кривих 2-4 відповідає середньому значенню мікротвердості, визначеному за 10 відбитками; відхилення від середнього значення досягало 10-15 %.

Наведені результати, які узгоджуються з даними [181,182], (див. Табл. 5.1) показують, що домішки проникнення азот і кисень сильно впливають на мікромеханічні властивості титану. Йодидний титан найм'якший: при навантаженні на індентор 50 мН $H_v \approx 1,35$ ГПа, а при навантаженні 1,5 Н $H_v \approx 0,6$ ГПа (величина, близька до істинної мікротвердості, яка не залежить від навантаження на індентор при $P \geq 1,5$ Н). «Істинна» H_v титану VT1-0 дорівнює $\sim 1,5$ ГПа, що в 2,5 рази вище за мікротвердість йодидного титану. Зі зменшенням навантаження на індентор різниця в значеннях H_v зменшується і при 50 мН складає 1,7 рази. В дійсності різниця в твердості цих матеріалів може бути іншою, оскільки у випадку полікристалічного титану VT1-0 на середню величину мікротвердості впливають міжзеренні границі та зерна різної кристалографічної орієнтації, які потрапляють під індентор при вимірюванні середньої величини опору мікротвердженню.

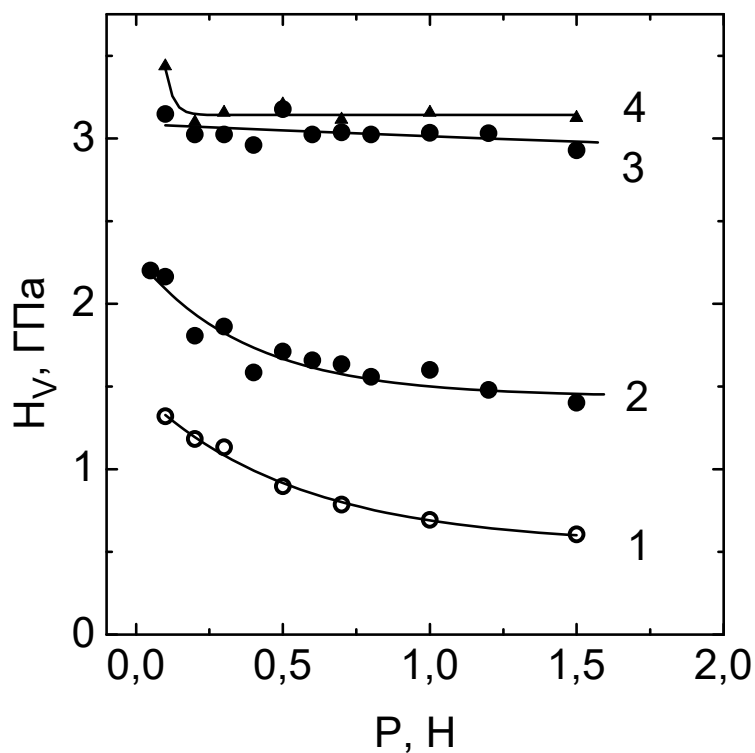


Рис. 5.1. Залежність мікротвердості від величини навантаження на індентор монокристала йодидного титану (1) і полікристалів титану VT1-0 з розміром зерна $d = 10$ мкм (2) і $d = 43$ нм (3) та чистого титану з розміром зерна $d = 35$ нм (4). Значення мікротвердості для титану VT1-0 обчислено за меншою діагоналлю відбитка.

Таблиця 5.1.

Твердість титану залежно від чистоти, структурного стану та площини інденування. Температура кімнатна.

Матеріал, метод вимірювання	Розмір зерна	Площина інденування	Твердість, ГПа		Поси- лання
			навантаження на інденатор		
			50 мН	1,5 Н	
<u>Мікроінденування</u> йодидний титан	моно- кристал	(0001)	1,35	0,6	[4]
BT1-0	10 мкм 43 нм 35 нм		2,2 3,1 3,25	1,5 3 3,15	[4]
чистий титан	35 нм		3,4	3,1	[4]
<u>Наноінденування</u> CP-Ti (технічної чистоти)	60 мкм	(0001) (10 $\bar{1}$ 0)	2,73 1,34	2,04 ^{*)}	[181]
чистий титан	моно- кристал	(0001) (10 $\bar{1}$ 0)	1,6 1,87	2,11 ^{*)}	[182]

Примітка: ^{*)}Середня твердість полікристала

При зменшенні діаметра зерна від 10 мкм до нанометрових розмірів мікротвердість титану BT1-0, згідно даних наших вимірювань, збільшилася в два рази. Чистий НК титан і титан марки BT1-0 при однакових або близьких розмірах зерен 35 нм і 43 нм, відповідно, (див. рис. 5.1, Табл. 5.1 і рис. 5.2) мають практично однакову мікротвердість, так само як і полікристалічні зразки із звичайним розміром зерна мають близькі значення границі текучості [182] (різниця не перевищує 13 %). В той же час границя текучості цих матеріалів при кімнатній температурі приблизно в 3 рази вище за границю текучості найчистішого йодидного титану [183]. Це можна порівняти з різницею в 2,5 рази в мікротвердості крупнозернистого титану BT1-0 і монокристала йодидного титану.

Твердість, як і інші механічні властивості твердих тіл, характеристика анізотропна. Наявні дані з титану показують, що характер анізотропії II роду залежить від його чистоти. В [181] методом наноіндентування полікристалічного зразка було встановлено, що твердість α -Ті технічної чистоти (CP-Ті, аналог титану VT1-0) сильно чутлива до кристалографічної орієнтації зерна відносно напрямку індентування. При навантаженні на індентор 50 мН найбільша твердість спостерігалася при індентуванні площини базису (0001) $\sim 2,73$ ГПа, а найменша - при індентуванні площини призми (10 $\bar{1}0$) $\sim 1,34$ ГПа; усереднена твердість полікристала складала $\sim 2,04$ ГПа. Тенденцію до зменшення твердості титану CP-Ті зі збільшенням кута між напрямком [0001] і нормаллю до площини індентування відзначено також в [184,185]. Експерименти з наноіндентування монокристалів чистого титану [182] показали, що м'якшою була площина базису $H_V \sim 1,6$ ГПа порівняно з площиною призми $H_V \sim 1,87$ ГПа, а середня твердість полікристалічного зразка складала $\sim 2,14$ ГПа, що порівнюється з твердістю CP-Ті [181]. Таким чином, з даних робіт [149,181,183,184] виходить, що в чистому титані менше значення твердості спостерігається при індентуванні площини базису (0001), а в домішковому – площини призми (10 $\bar{1}0$).

Характер і ступінь анізотропії твердості II роду титану визначається, принаймні, двома факторами: активністю систем ковзання, яка залежить від чистоти, на що було звернено увагу в [181], і механізмом пластичної деформації (заміна механізму Пайєрлса в чистому титані на подолання дислокаціями домішкових бар'єрів в титані VT1-0), що було встановлено в [183]. Таким чином, чистота визначає пластичні та міцнісні характеристики титану, в том числі й анізотропію механічних властивостей.

Порівняння даних Табл. 5.1 показує, що найм'якшими є монокристали йодидного титану. В той же час середня твердість крупнокристалічного титану при навантаженні на індентор 50 мН мало залежить від чистоти: титан CP-Ті - $H_V \approx 2,04$ ГПа [181], чистий титан - $H_V \approx 2,11$ ГПа [182], VT1-0 - $H_V \approx 2,2$ ГПа [4]. В нанокристалічному стані зміцнювальний ефект домішки

практично не проявляється, висока твердість визначається головним чином особливостями мікроструктури (рис. 5.1).

При вальцюванні металів з гексагональною ґраткою стискальні напруження найчастіше намагаються повернути площину легкого ковзання паралельно поверхні оброблюваного листа [186]. Тому сильна залежність анізотропії мікротвердості титану від чистоти, яка обумовлена впливом домішок на відносну жорсткість базисної та призматичної площин і, можливо, на зміну системи легкого ковзання, повинна проявитися в характері текстури, в особливостях мікроструктури (розмір зерна, розорієнтація зерен, структура міжзеренних границь) та її однорідності у вальцьованих зразках.

5.2. Залежність мікротвердості полікристалів титану VT1-0 від розміру зерна

Перехід від КЗ до НК матеріалів супроводжується зростанням частки міжзеренних границь в об'ємі матеріалу та спричиняє суттєву зміну всіх структурно чутливих фізичних властивостей, в тому числі й механічних. В роботі вивчено вплив розміру зерна на механічні властивості титану VT1-0. Як механічну характеристику використано мікротвердість, розмір зерна змінювали в широких межах: від 10 мкм до 35 нм. В роботі також частково досліджено вплив розміру зерна на мікротвердість сплавів AZ31 та Al-Li.

Зернограничне зміцнення в полікристалічних матеріалах оцінюють за добре відомим співвідношенням Холла-Петча. Згідно з цим рівнянням шляхом подрібнення зерна можна отримувати матеріали, які мають суттєво вищу міцність порівняно крупнозернистими аналогами. Отримані в роботі залежності мікротвердості титану від розміру зерна проаналізовано з точки зору виконання (або порушення) співвідношення Холла-Петча.

Зернограничне зміцнення титану VT1-0 з розміром зерна 35 нм, 43 нм, 70 нм, 2 мкм і 10 мкм у вивченому інтервалі температур 77-300 К добре описується емпіричним співвідношенням Холла-Петча:

$$H_V = H_{V0} + K_H d^{1/2}, \quad (5.1)$$

де K_H і H_{V0} – параметри співвідношення. На рис. 5.2 показано залежності мікротвердості титану VT1-0 від розміру зерна при двох температурах 77 і 300 К в координатах Холла-Петча, а на рис. 5.3 і рис. 5.4 показано залежності від температури параметрів співвідношення Холла-Петча H_{V0} і коефіцієнта K_H . Графіки побудовано за значеннями мікротвердості, розрахованими за більшою діагоналлю відбитка. Залежність $H_{V0}(T)$ типова для термоактивованого процесу пластичної деформації та подібна спостережуваній для крупнозернистого полікристала з розміром зерна 10 мкм (рис. 5.3). Параметр H_{V0} менше ніж значення H_V полікристала з розміром зерна 10 мкм і може розглядатися як твердість монокристала. Коефіцієнт Холла-Петча при зниженні температури від кімнатної до 77 К збільшився в 1,6 рази від 0,26 МПа·м^{1/2} до 0,42 МПа·м^{1/2}. Зростання коефіцієнта Холла-Петча K_H в 1,5 рази в цьому ж інтервалі температур спостерігалось раніше в алюмінії [107], а також в 1,2 рази в міді при аналізі залежності границі текучості від розміру зерна та температури [107].

Ці результати показують, що коефіцієнт Холла-Петча не є величиною постійною, характерною для кожного матеріалу, а його залежність від температури визначається не лише через модуль пружності, як це впливає з теоретичних моделей, в яких розглядалася пластична деформація полікристалів [187,103]. Зокрема, в титані VT1-0 модуль пружності при зниженні температури від 300 до 77 К змінюється усього лише на 10% [188,189], в той час як коефіцієнт K_H зростає на 60%.

Така залежність коефіцієнта Холла-Петча від температури, очевидно, свідчить про необхідність урахування термічної активації та інших факторів при аналізі процесу передачі ковзання в полікристалі від зерна до зерна.

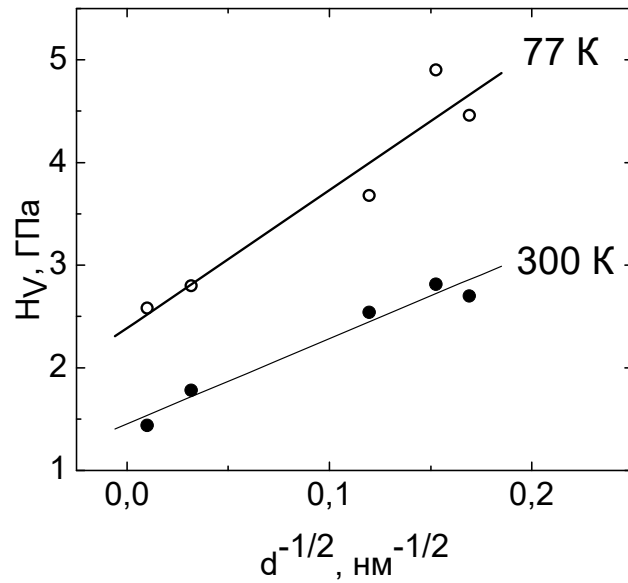


Рис. 5.2. Залежність мікротвердості титану VT1-0 від розміру зерна в координатах Холла-Петча. Мікротвердість розраховано за більшою діагоналлю, $P = 2,2$ Н.

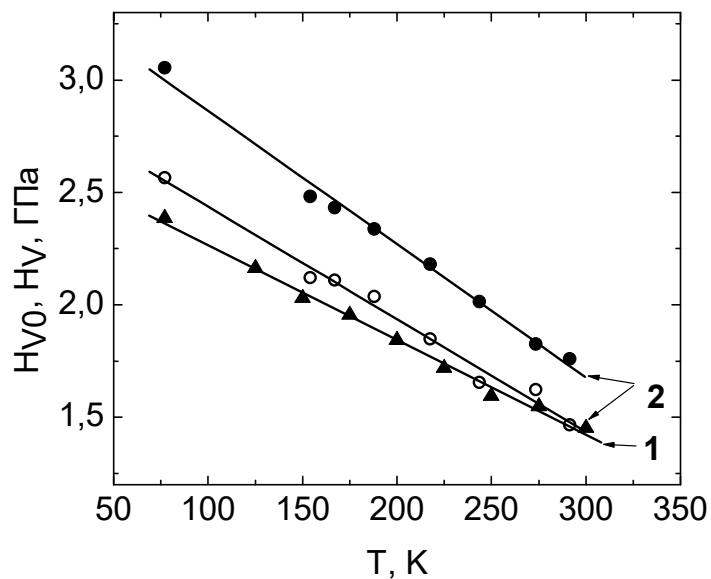


Рис. 5.3. Температурна залежність параметра H_{Vo} у співвідношенні Холла-Петча (1) і мікротвердості H_V титану VT1-0 з розміром зерна 10 мкм (2), розрахованої за більшою (пусті символи) та меншою (повні символи) діагоналями відбитка індентора.

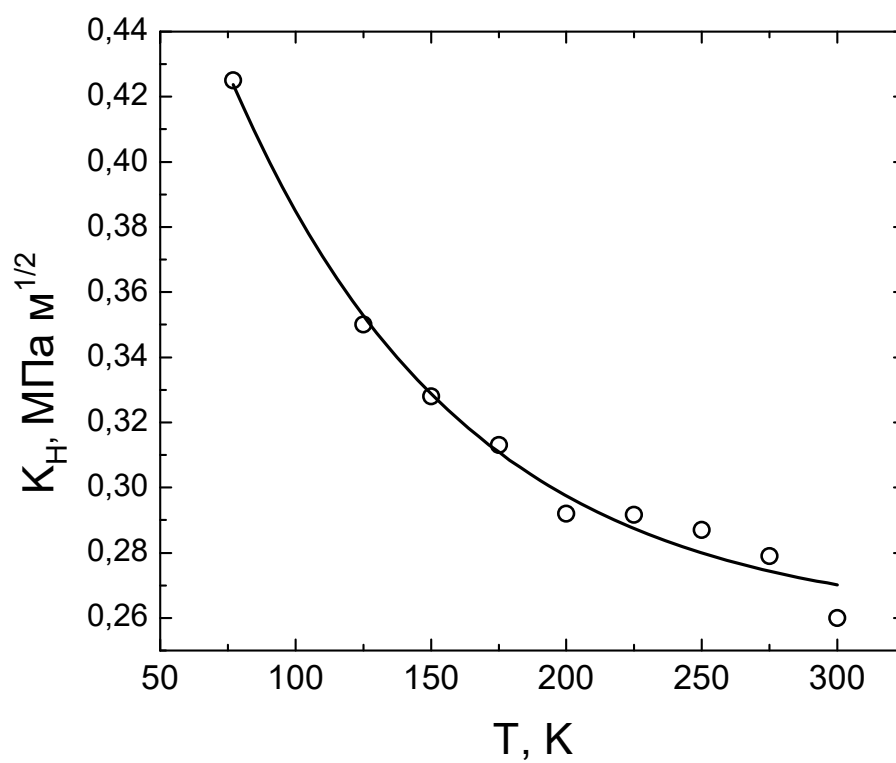


Рис. 5.4. Температурна залежність коефіцієнта Холла-Петча K_H титану VT1-0.

Виконання співвідношення Холла-Петча в інтервалі розмірів зерен від мікронних до нанометрових значень, якісна подібність залежностей від температури коефіцієнта K_H і мікротвердості (рис. 5.4 і рис. 5.3) може свідчити про дію єдиного механізму пластичної деформації у всіх зразках від нанокристалічних до крупнозернистих.

5.2.1. Вплив кріодеформації на мікроструктуру зразків. Зеренну структуру зразків було вивчено методом темнопільної трансмісійної електронної мікроскопії; далі під терміном «зерно» розуміються зони матеріалу, розділені великокутовими границями ($\varphi \geq 15^\circ$), до яких, зокрема, відносилися і границі двійникових ламелей.

Важливими факторами, що впливають на механізми деформації та на механічні властивості полікристалічних матеріалів, крім середнього розміру зерна, є також структура границь зерен і характер розподілу зерен за розмірами [74]. Зокрема, було показано, що збільшення дисперсії розмірів зерен в унімодальній зеренній структурі зменшує зміцнення та коефіцієнт Холла-Петча [190-192]. В даній роботі ми провели статистичну обробку вимірювань розмірів зерен у ряді вивчених зразків (Табл. 5.2). Як приклад на рис. 5.5 наведено гістограми розподілу зерен за розмірами в двох зразках титану: 1) після кріовальцювання до деформації $e = -1,65$ і 2) після кріовальцювання до деформації $e = -1,9$ (розмір зерна $\bar{d} \approx 35$ нм) з наступним відпалом при температурі $T = 250$ °С протягом 45 хв. Дані зразки, які відрізняються передісторією, характеризуються однаковим середнім розміром зерна ~ 45 нм, але різною дисперсією (див. Табл. 5.2). Гістограми для інших зразків за характером подібні показаним на рис. 5.5 (а).

Ці гістограми було апроксимовано логарифмічно-нормальним розподілом, яке використовується в дослідженнях мікроструктури матеріалів [193-195]. Густина ймовірності логнормального розподілу виражається формулою:

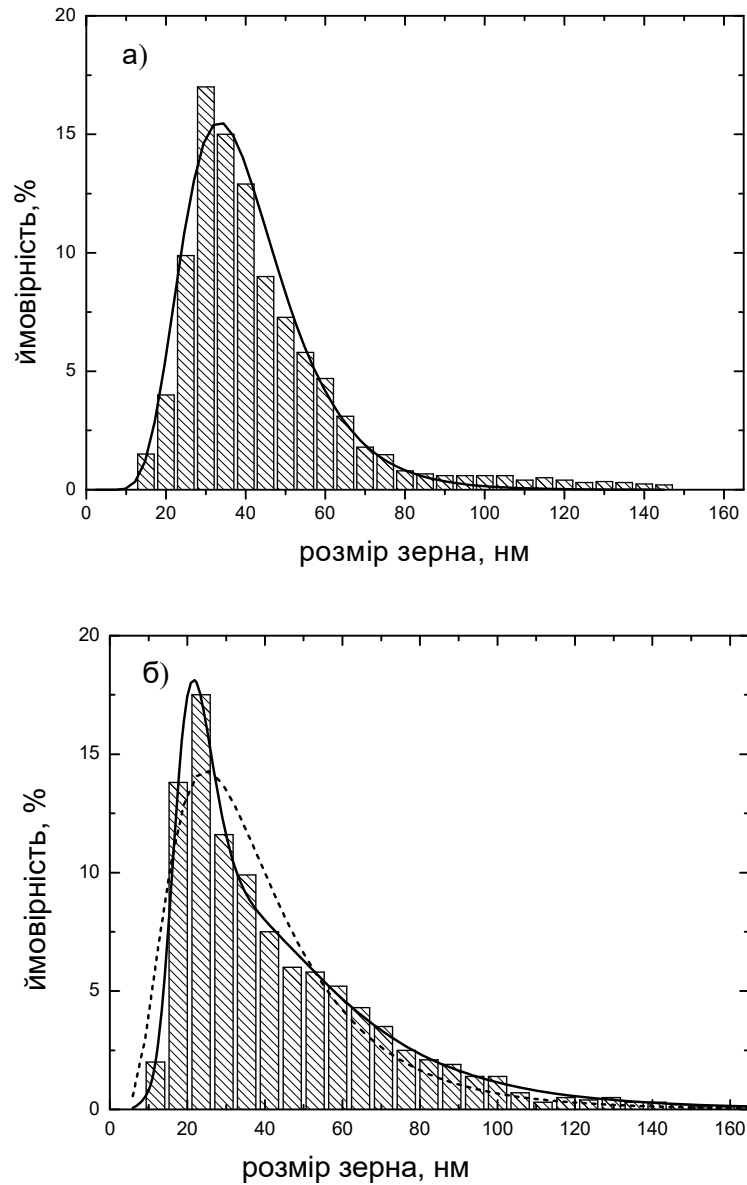


Рис. 5.5. Гістограми розподілу зерен за розмірами в зразках титану VT1-0 після криовальцювання до деформації $e = -1,65$ (а) і до деформації $e = -1,9$ (розмір зерна $\bar{d} = 35$ нм) з наступним відпалом при температурі $T = 250$ °С протягом 45 хв. (б). Апроксимація унімодальним (штрихова крива на рис. 5.5 (б)) і бімодальним (суцільна крива на рис 5.5 (б)) логнормальними розподілами. Параметри унімодальних розподілів наведено в Табл. 5.2.

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{\ln d} d} \exp \left[-\frac{(\ln d - \ln a)^2}{2\sigma_{\ln d}^2} \right], \quad (5.2a)$$

де $\ln a = m_{\ln d}$ і $\sigma_{\ln d}$ - математичне сподівання та стандартне відхилення для $\ln d$, який має нормальний розподіл. Величина a має значення медіани для логнормального розподілу d . Основні числові характеристики, математичне сподівання m_d і дисперсія σ_d^2 випадкової величини d , яка має логнормальний розподіл, виражаються наступними формулами:

$$m_d = a \exp(\sigma_{\ln d}^2/2), \quad (5.3)$$

$$\sigma_d^2 = a^2 \exp(\sigma_{\ln d}^2)[\exp(\sigma_{\ln d}^2) - 1]. \quad (5.4)$$

Таблиця 5.2.

Параметри та основні характеристики логнормального розподілу зерен за розмірами для кріовальцьованих і відпалених після кріовальцьовання зразків (див. рис. 5.5)

Деформація $ e $	\bar{d} , нм	a , нм	$\sigma_{\ln d}$	m_d , нм	σ_d , нм	\bar{H}_V , ГПа
0,6	525	406,7	0,86	588,6	616	2,25
0,86	245	172,7	0,78	234,1	214,24	2,6
1,3	35	32	0,3	33,4	10,3	2,67
1,65	44	38	0,36	40,6	11,91	2,58
2 [4]	35	30	0,42	32,8	14,4	2,89
1,9 ^{*)}	45	34	0,56	40	24,14	3,02
1,9 ^{**)}	70	61,2	0,48	68,7	34,95	2,64

Примітка: ^{*)} відпал при $T = 250$ °С протягом 45 хв., ^{**)} відпал при $T = 450$ °С протягом 45 хв., $e = \ln(t/t_0)$ - істинна деформація при кріовальцьованні, t_0 і t - початкова і кінцева товщини вальцьованої пластини, \bar{d} - середній розмір зерна (вибіркове середнє), \bar{H}_V - середнє значення мікротвердості при кімнатній температурі, $\ln a = m_{\ln d}$ і $\sigma_{\ln d}$ - математичне сподівання та стандартне відхилення для $\ln d$; m_d і σ_d , див. формули (5.3) і (5.4).

З Табл. 5.2 видно, що мікротвердість збільшується зі зменшенням середнього розміру зерна відповідно до співвідношення Холла-Петча. Проте для зразків у наноструктурному стані ($d \sim (35-45)$ нм) спостерігається збільшення мікротвердості зі збільшенням дисперсії розміру зерен, що не узгоджується з наявними в літературі даними теорії та експерименту [190-192]. Для з'ясування причини цієї розбіжності потребуються, очевидно, подальші дослідження.

Суцільними лініями на рис. 5.5 показано криві густини ймовірності логнормального розподілу (5.2а).

З рис. 5.5 видно, що гістограму розподілу зерен за розмірами в зразку титану ВТ1-0 після кріовальцювання до деформації $e = -1,65$ (рис. 5.5 (а)) можна добре апроксимувати функцією (5.2а), в той самий час для відповідної гістограми зразка, відпаленого після кріодеформації (рис. 5.5 (б)), така апроксимація непридатна. Для цього випадку цілком задовільним виявився бімодальний логнормальний розподіл:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} (\sigma_{\text{Ind}})_1 d} \exp\left[-\frac{(\ln d - \ln a_1)^2}{2(\sigma_{\text{Ind}})_1^2}\right] + \frac{1}{\sqrt{2\pi} (\sigma_{\text{Ind}})_2 d} \exp\left[-\frac{(\ln d - \ln a_2)^2}{2(\sigma_{\text{Ind}})_2^2}\right], \quad (5.2б)$$

де $a_1 = 21,9$ нм, $a_2 = 45,3$ нм, $(\sigma_{\text{Ind}})_1 = 0,23$, $(\sigma_{\text{Ind}})_2 = 0,55$, $(m_d)_1 = 22,5$, $(m_d)_2 = 52,7$, $(\sigma_d)_1 = 27,5$ нм, $(\sigma_d)_2 = 31,3$ нм. Криву густини ймовірності бімодального логнормального розподілу з цими параметрами показано на рис. 5.5 (б) суцільною лінією. Відпал кріовальцюваного зразка змінив характер зеренної мікроструктури, проте бімодальність розподілу зерен за розмірами не прояснює збільшення мікротвердості при збільшенні дисперсії.

На рис. 5.6 у напівлогарифмічних координатах наведено залежність середнього розміру зерна у вивчених зразках від величини кріодеформації $\lg \bar{d} - |e|$. Видно, що значне подрібнення зерна відбувалося в інтервалі деформацій до $|e| = 1,3$, а в інтервалі від 1,3 до 2 середній розмір зерна практично не залежав від деформації після досягнення рівня $\sim(35-45)$ нм.

Залежність $\bar{d}(|e|)$, показана на рис. 5.6, якісно узгоджується з аналогічною залежністю, наведеною в роботі [196] для технічно чистого титану (вальцювання при кімнатній температурі та поблизу 77 К). В [196] на графіку $\lg \bar{d} - |e|$ в інтервалі $|e| \leq 0,2$ виділяється відрізок, де розмір зерна зменшувався швидко, що автори пов'язують з екстенсивним двійникуванням. Із збільшенням ступеню деформації від $|e| = 0,2$ до $|e| = 2,66$ активність двійникування зменшувалася, так що швидкість зменшення розміру зерна спадала. Мінімальний розмір зерна 80 нм було отримано в результаті вальцювання при температурі, близькій 77 К.

Детальному дослідженню криофрагментації титану VT1-0 присвячено окрему роботу, де обговорюється еволюція мікроструктури в процесі вальцювання, яка пов'язана головним чином з двійникуванням, що спричиняє формування великокутових границь розділу [197].

5.2.2. Зміцнення в результаті криодеформації, співвідношення Холла-Петча. На рис. 5.7 наведено залежність мікротвердості зразків титану від величини криодеформації. Графік включає дані для зразків двох типів: приготованих з матеріалу в стані поставки без попередньої термічної обробки та приготованих з того ж матеріалу, але з попереднім відпалом перед вальцюванням. Отримана залежність може бути описана функцією виду

$$H_V = H_{V0} + H_{V1} \left[1 - \exp \left(- \frac{|e|^n}{|e_c|} \right) \right], \quad (5.5)$$

запропонованою в [198] для апроксимації кривої «напруження-деформація» σ - ε в широкому інтервалі деформації металів в процесі РККП. У виразі (5.5) H_{V0} , H_{V1} , e_c і показник деформаційного зміцнення n – постійні величини, які використовуються для підганяння експериментальних даних (n змінюється у межах від 0 до 1). При $n = 1$ ця функція переходить в емпіричне рівняння Воче [199] як окремий випадок загального виразу (5.5), з якого випливає

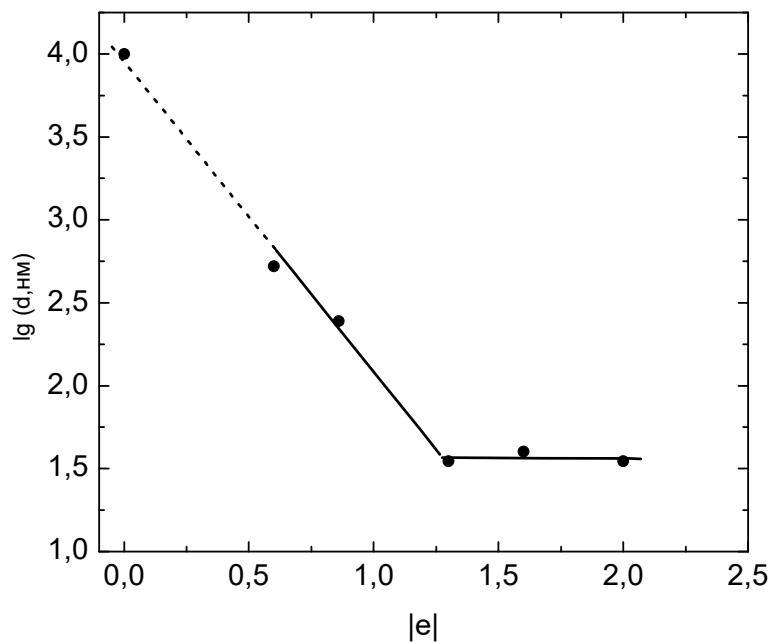


Рис. 5.6. Залежність середнього розміру зерна в зразках титану ВТ1-0 від деформації при кріовальцюванні.

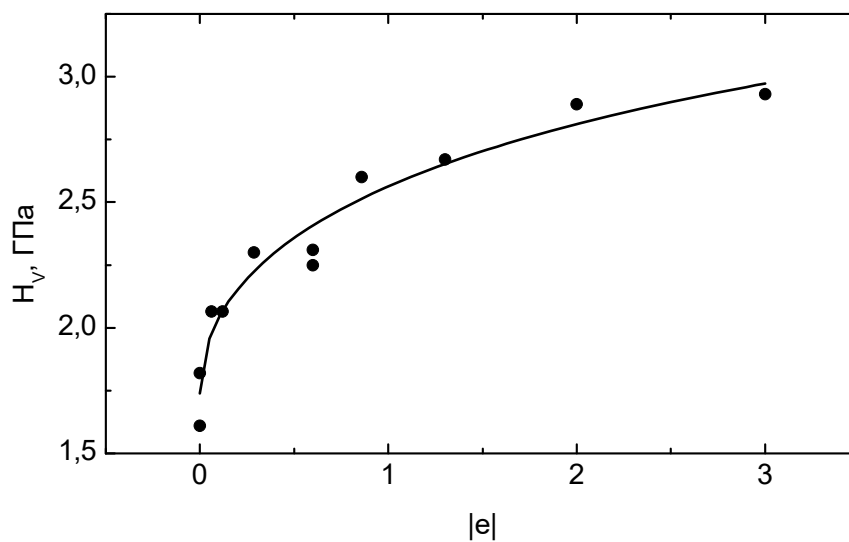


Рис. 5.7. Залежність мікротвердості титану ВТ1-0 від деформації при кріовальцюванні. $T = 295 \text{ K}$, навантаження на індентор $P = 2,2 \text{ Н}$.

асимптотичне насичення деформаційного зміцнення при значних деформаціях. При малих деформаціях отримуємо звичайне емпіричне співвідношення Холломона [200] (в нашому випадку для твердості):

$$H_V = H_{V0} + H_{V1}|e|^n. \quad (5.6)$$

Експериментальні дані незалежно від передісторії зразків добре описуються виразом (5.6) при наступних значеннях параметрів підганяння: $H_{V0} = 1,74$ ГПа, $H_{V1} = 2,3$ ГПа, $|e_c| = 2,25$, $n = 0,5$.

Якісно подібний вигляд має отримана в [196] залежність умовної границі текучості від ступеню деформації, де показано, що $\sigma_{0,2}(|e|)$ асимптотично наближається до насичення при деформації $|e| \geq 1$. Той факт, що процес зміцнення за допомогою низькотемпературного вальцювання титану (як наслідок зеренної фрагментації) відбувається з насиченням, починаючи з певної деформації (мікротвердість або границя текучості практично досягають максимуму вже при $|e| \approx 1-2$), становить інтерес з точки зору оптимізації режиму термомеханічної обробки, якщо метою фрагментації зерна було саме отримання високоміцного стану.

Зернограничне зміцнення в першому наближенні оцінюють за рівнянням Холла-Петча (5.1). На рис. 5.8 наведено залежність мікротвердості титану VT1-0 від розміру зерна $H_V(\bar{d}^{-1/2})$. Вона може бути апроксимована двома лінійними відрізками з нахилами, що значно відрізняються один від одного: $k_{HP1} = 0,58$ МПа·м^{1/2} в інтервалі розмірів зерен $\bar{d} \geq 250$ нм (інтервал 1) і $k_{HP2} = 0,09$ МПа·м^{1/2} в інтервалі $\bar{d} = (35-250)$ нм (інтервал 2).

Раніше в [196] було виявлено аналогічну зміну нахилу на залежності умовної границі текучості від розміру зерна $\sigma_{0,2}(\bar{d}^{-1/2})$ для зразків титану технічної чистоти, вальцьованих при температурах ~ 77 К і 293 К та випробуваних розтяганням при кімнатній температурі та при $T = 77$ К.

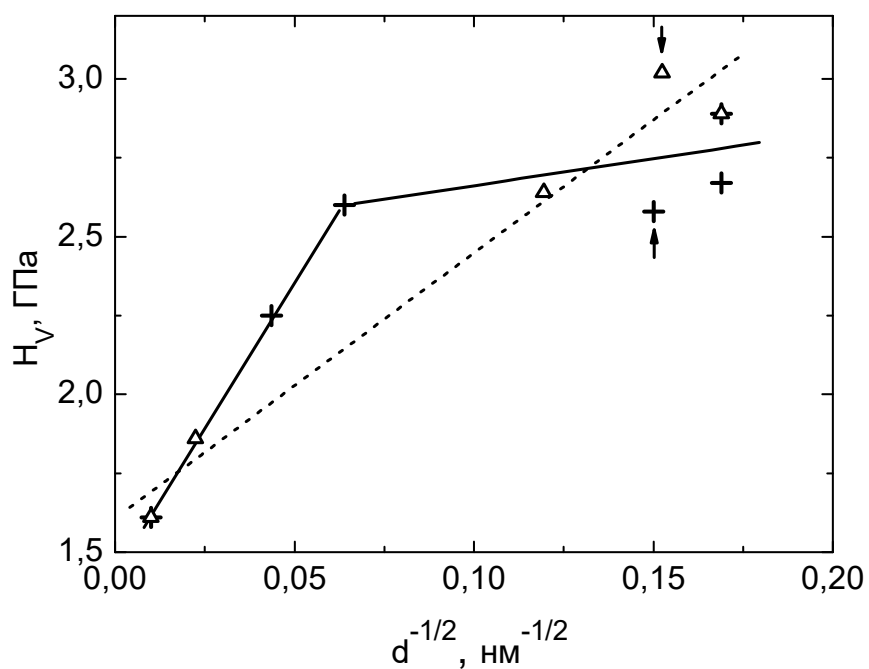


Рис. 5.8. Залежність мікротвердості титану VT1-0 від розміру зерна:
 + – розмір зерна змінювали кріовальцюванням до різного ступеню деформації, Δ - розмір зерна змінювали відпалом зразка з зерном ~35 нм при різних температурах [4]. $T = 295$ К, навантаження на індентор $P = 2,2$ Н.

Зміну нахилу Холла-Петча на залежності $\sigma_{0,2}(\bar{d}^{-1/2})$ в [196] відзначено при $\bar{d} \approx 0,6$ мкм. Менше значення розміру зерна ($\bar{d} \approx 250$ нм), яке відповідає зміні нахилу на графіку $H_V(\bar{d})$ (рис. 5.8) можна пояснити тим, що при зміні мікротвердості середнє значення представницької деформації під індентором $\bar{\epsilon} = 0,076$ більше порівняно з деформацією $\epsilon = 0,002$, яка відповідає умовній границі текучості при розтязі зразків.

Білінійний характер залежності границі текучості від розміру зерна в координатах Холла-Петча, який спостерігається для низки металів і сплавів з різною кристалічною структурою [201], має різну природу. В матеріалах з високосиметричною ГЦК граткою, де деформація контролюється ковзанням дислокацій, така поведінка в [96] пояснюється залежністю характеру дислокаційної структури деформованого матеріалу від розміру зерна. В полікристалах з ГЦУ граткою є лише чотири незалежні кристалографічні системи ковзання з мінімальним вектором Бюргерса $\langle a \rangle$, а саме, 2 базисних і 2 призматичних. Згідно з принципом Мізеса для забезпечення довільного формозмінювання зерен в кожному з них повинно діяти не менше п'яти незалежних одна від одної систем зсуву. Це - необхідна умова збереження суцільності полікристала, що деформується, на границях зерен. Дефіцит систем ковзання може бути компенсовано деформаційним двійникуванням (дослідження розподілу розорієнтацій в [196] показало, що в умовах вальцювання титану при температурах 77 К і 295 К основними системами двійникування є $\{10\bar{1}2\}\{\bar{1}011\}$ і $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}\bar{3}\}$) або ковзанням дислокацій з вектором Бюргерса $\langle c + a \rangle$ по пірамідальних площинах. Деформаційне двійникування та пірамідальне ковзання створюють пластичний зсув вздовж напрямку осі c . В титані та інших ГЦУ кристалах критичне напруження початку двійникування менше, ніж напруження, необхідне для активізації пірамідального ковзання [201]. Тому деформаційне двійникування грає помітну роль в пластичній деформації таких матеріалів. Так само як і у випадку ковзання, зменшення розміру зерна утрудняє двійникування, що

аналітично виражається емпіричним співвідношенням Холла-Петча, подібним до рівняння (5.1):

$$\sigma_t = \sigma_{0t} + k_t d^{-1/2}. \quad (5.7)$$

Прямі вимірювання показують, що нахил Холла-Петча для двійникування k_t суттєво більший, ніж нахил Холла-Петча k_s , який відповідає деформації, що контролюється ковзанням: сплав Fe-3%Si (ОЦК ґратка) [202], сплав AZ31 (ГЦУ ґратка) [203], інші матеріали [201]. Такий саме результат отримано при стиску вздовж осі c монокристалів титану з розміром в поперечному перерізі від ~ 1 мкм до 200 нм [204]. Зі зменшенням розміру зерна в полікристалі деформаційне двійникування стримується, та у випадку ГЦУ УДЗ і НК матеріалів воно замінюється (як п'ята система пластичного зсуву) ковзанням пірамідальних дислокацій з вектором Бюргерса $\langle c + a \rangle$, про що свідчать дані досліджень дислокаційної структури деформованих зразків титану з використанням методики високороздільної електронної мікроскопії [205].

Аналіз переходу ролі, що контролює пластичність деформованих ГЦУ матеріалів, від деформаційного двійникування до ковзання зі зменшенням розміру зерна виконано, зокрема, в [201,203], а конкретно для титану в [196], базуючись на вивченні мікроструктури досліджених зразків. В [201,203] обговорюється також питання про більшу чутливість двійникування до розміру зерна порівняно з ковзанням ($k_t > k_s$). Можливі причини цього ефекту розглянуто в роботі [206].

Коефіцієнт Холла-Петча, взагалі кажучи, не є константою матеріалу, а може залежати від таких факторів, як швидкість і величина деформації, температура, а також від способу формування зеренної структури [103]. Наші вимірювання мікротвердості титану VT1-0, коли розмір зерна змінювали в бік збільшення шляхом відпалу вихідного НК зразка з $\bar{d} = 35$ нм [4], якісно узгоджується з узагальненим графіком Холла-Петча в роботі [104]. Цей графік було побудовано на основі великої кількості оригінальних і

літературних даних і становить пряму лінію, яка проходить через масив точок в діапазоні розмірів зерна від ~ 10 мкм до ~ 10 нм. Результати наших вимірювань мікротвердості відпалених зразків, показані на рис. 5.8, також можна апроксимувати прямою лінією (пунктир на рис. 5.8) з коефіцієнтом Холла-Петча в даному випадку $k_{HP} \approx 0,26 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, так що $k_{HP1} > k_{HP} > k_{HP2}$. Проте близькі значення мікротвердості зразків з різною передісторією, як видно на рис. 5.8, дозволяють припустити, що спосіб формування мікроструктури у випадку титану VT1-0 суттєво не впливає на характер залежності мікротвердості від розміру зерна. Це припущення підтверджується вимірюваннями залежності мікротвердості титану VT1-0 від розміру зерна в діапазоні 25 мкм-60 нм, виконаними в роботі [207], де розмір зерна змінювали шляхом відпалу зразків з НК структурою. Графіки Холла-Петча в [207] і на рис. 5.8 мають близькі значення коефіцієнтів k_{HP1} і k_{HP2} , хоча їх побудовано для зразків з різною передісторією. Зазначимо, проте, що значення мікротвердості зразків, термічно оброблених з метою змінення розміру зерна, виявилися приблизно на 5-15 % вищими, ніж зразків після вальцювання. Це видно як на рис. 5.8 (парні зразки, які відповідають однаковому розміру зерна, відзначено стрілками), так і при зіставленні даних рис.5.8 даної роботи і рис. 9 роботи [207]. Для однозначної відповіді на питання про різницю в механічній поведінці титану зі структурою, сформованою різними способами, має сенс провести цілеспрямовані сумісні дослідження міцнісних характеристик і мікроструктури відповідних зразків.

5.3. Температурна залежність мікротвердості Ti та сплавів AZ31 і Al-Li

Кінетика термоактивованого процесу пластичної течії твердих тіл з локальними дефектами описується співвідношенням Арреніуса:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left[-\frac{U(\tau^*)}{kT} \right], \quad (5.8)$$

де $\dot{\varepsilon}$ - швидкість пластичної течії, $\dot{\varepsilon}_0$ – передекспоненційний множник, який не залежить від температури, $\tau^* = \tau - \tau_i$ – ефективне зсувне напруження в площині ковзання, яке дорівнює різниці між деформувальним напруженням τ і характерним значенням далекодійного внутрішнього напруження τ_i , $U(\tau^*)$ – ефективна енергія (ентальпія) активації, конкретний вигляд якої залежить від силового закону взаємодії дислокації з центром закріплення та статистики розподілу цих центрів вздовж дислокаційної лінії. Практично корисним і часто використовуваним, в тому числі й в чисельних розрахунках, виявляється наступний вираз для ентальпії активації [208-211, 183,212]:

$$U(\tau^*) = U_0 \left[1 - \left(\frac{\tau^*}{\tau_c} \right)^p \right]^q \quad (5.9)$$

де τ_c^* – ефективне напруження безактиваційного відриву дислокації від бар'єра, U_0 – висота потенціального бар'єра, феноменологічні параметри p і q , відповідно, можуть розглядатися як характеристики підніжжя (та статистики розподілу бар'єрів вздовж лінії дислокації) та вершини силового бар'єра. Вони змінюються в межах $0 \leq p \leq 1$ та $1 \leq q \leq 2$.

Відповідно, залежність активаційного об'єму процесу пластичної деформації від температури має вигляд [210]:

$$V(T) = - \left(\frac{dU}{d\tau^*} \right)_T = \frac{pqU_0T}{\tau_c^*T_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-1/q} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/q} \right]^{(p-1)/p}, \quad (5.10)$$

$T_0 = U_0/kA$, $A = \ln(\dot{\varepsilon}_0/\dot{\varepsilon})$, k – постійна Больцмана, $\dot{\varepsilon}_0$ - передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса, $\dot{\varepsilon}$ – швидкість пластичної деформації.

З рівняння Арреніуса (5.8) з урахуванням (5.9) отримуємо наступний вираз для залежності ефективного напруження зсуву від температури:

$$\tau^* = \tau_c^* \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/q} \right]^{1/p}. \quad (5.11)$$

Використаємо вирази (5.8)-(5.11) для аналізу температурної залежності мікротвердості, враховуючи, що за визначенням величина мікротвердості характеризує середнє нормальне напруження під індентором і для піраміди Віккерса обчислюється за формулою (2.8) як відношення прикладеного навантаження P до площі поверхні контакту індентора з матеріалом $2a^2/1,854$. Це напруження (тобто мікротвердість) відповідає рівню нормального напруження течії полікристала σ_{ε_r} при деформації ε_r на діаграмі стиску (розтягу): $H_V = C\sigma_{\varepsilon_r}$, де множник Тейбора $C = 3$, $\varepsilon_r = 0,076$ – представницька деформація [213]. Перехід від нормального напруження течії σ до зсувного в площині ковзання τ здійснюється згідно з критерієм текучості Мізеса для полікристалічних матеріалів: $\sigma = M\tau$, $M = \sqrt{3}$. Зазначимо, що кількісні розрахунки Тейлора дали інше значення $M = 3,06$ [186]. Таким чином, між мікротвердістю та зсувним напруженням τ_{ε_r} є зв'язок:

$$H_V = CM\tau_{\varepsilon_r}; \quad (5.12)$$

коефіцієнти C і M використовуються для перетворення твердості у зсувне напруження течії [164,171].

Замінивши у (5.11) символ τ на H_V , отримаємо вираз для температурної залежності мікротвердості:

$$H_V^* = H_{Vc}^* \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/q} \right]^{1/p}, \quad (5.13)$$

де $H_V^* = H_V - H_{Vi}$, $H_{Vc}^* = H_{V0} - H_{Vi}$, H_{Vi} – атермічна компонента мікротвердості (значення H_V при пороговій температурі T_0 , вище якої зникає залежність мікротвердості від температури), H_{V0} – мікротвердість при $T = 0$ К, $T_0 = \frac{U_0}{kA}$, $A = \ln(\dot{\varepsilon}_0/\dot{\varepsilon})$. При обчисленні висоти бар'єра прийняли $A = 20$, що для ГЦК металів приблизно відповідає експерименту (див., наприклад, [212]).

Якщо в формулі (5.9) обидва параметри p і q узяти рівними 1, то отримаємо лінійну залежність ентальпії активації від напруження:

$$U(\tau^*) = U_0 \left[1 - \left(\frac{\tau^*}{\tau_c^*} \right) \right] = U_0 - V \tau^*,$$

де $V = \frac{U_0}{\tau_c^*}$. В цьому випадку залежність мікротвердості (границі текучості) від температури також описується лінійною функцією:

$$H_V = CM \left[\frac{U_0}{V} - \frac{kA}{V} T \right] \quad (5.14)$$

Формули (5.13) і (5.14) дозволяють приблизно оцінити термоактиваційні параметри процесу пластичної течії матеріалу під дією локальної сили, виходячи з експериментальної залежності мікротвердості від температури.

5.3.1. Чистий титан і титан ВТ1-0; термоактиваційний аналіз процесу мікротвердощавлення. Температурну залежність мікротвердості чистого титану в двох структурних станах наведено на рис. 5.9. Видно, що обидві залежності лінійні за температурою та при зниженні температури від кімнатної до 77 К мікротвердість як НК титану, так і КЗ титану збільшується майже на 70 %. Це якісно узгоджується з температурною залежністю границі текучості титану, де пластична деформація на початковій стадії здійснюється переважно призматичним ковзанням в системах $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle [111]$.

Для НК титану оцінка за формулою (5.14) дає $V \approx 1,85 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$ або $7b^3$ у випадку характерного для титану призматичного ковзання ($b = 2,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – довжина вектора Бюргерса призматичної дислокації), а висота потенціального бар'єра $U_0 \approx 1 \text{ еВ}$. Для КЗ титану активаційний об'єм $V \approx 2,80 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$ або $11 b^3$ виявився дещо більшим, а висота бар'єра $U_0 \approx 1,1 \text{ еВ}$. Раніше було показано, що пластична течія чистого крупнокристалічного титану ($\alpha\text{-Ti}$) в інтервалі низьких температур контролюється термоактивованим подоланням дислокаціями бар'єрів Пайєрлса [214], а в

твердих розчинах Ti-O локальних бар'єрів, утворених атомами кисню [183]. Для аналізу кінетики пластичної деформації НК матеріалів запропоновано низку механізмів (див., наприклад, огляди [71,215]), в яких ураховується розмір зерна, структура границь зерен і процеси, пов'язані з подоланням міжзеренних границь, а також процеси, що відбуваються в самих границях. В [216] на підставі даних про швидкісну чутливість деформувального напруження в КЗ і НК Ti технічної чистоти VT1-0 було висловлено припущення про те, що в кріовальцьованому НК матеріалі відбувається зміна домішкового механізму та активізація дислокаційних процесів на границях зерен (двійникових ламелей). Проте, наявні дані з індентування не дозволяють зробити висновок про мікроскопічні механізми термоактивованої пластичності вивченого титану, тим більш в умовах складного напруженого стану під індентором.

Мікромеханічні властивості чистого НК титану не залежать від часу витримки в природних умовах навколишнього середовища та багаторазового термоциклування $300\text{ K} \leftrightarrow 77\text{ K}$, що свідчить про стабільність його структури при кімнатній і помірно низьких температурах.

Для зразків титану VT1-0 із зерном мікро- і нанометрових розмірів зниження температури від кімнатної до 77 K спричиняє збільшення H_V приблизно на 50 – 70 % (див. рис. 5.10). Це якісно узгоджується з даними, отриманими раніше на зразках чистого титану [1], та вказує на термоактивованій характер пластичної деформації під дією зосередженої сили. Проте, на відміну від чистого титану, в випадку титану VT1-0 залежності $H_V(T)$, за винятком даних для зразка з розміром зерна $\sim 2\text{ мкм}$, помітно відхиляються від лінійних. Така поведінка може бути обумовлена нелінійною залежністю енергії активації пластичної течії НК зразків титану VT1-0 від напруження. Прості оцінки величини активаційного об'єму, за аналогією з [1], дали значення $V \approx 14b^3$ для КЗ зразка і $V \approx 8b^3$ для НК зразків ($b = 2,95 \cdot 10^{-10}\text{ м}$ – довжина вектора Бюргерса призматичної або базисної дислокації), тобто того самого порядку, що й для чистого титану.

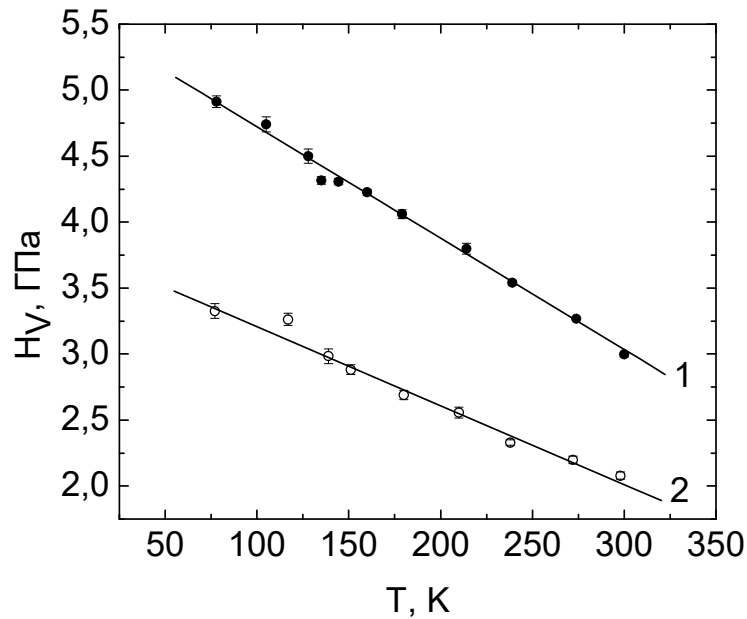


Рис. 5.9. Температурна залежність мікротвердості чистого титану:
1 – НК титан; 2 – КЗ титан. $P = 2,2 \text{ Н}$.

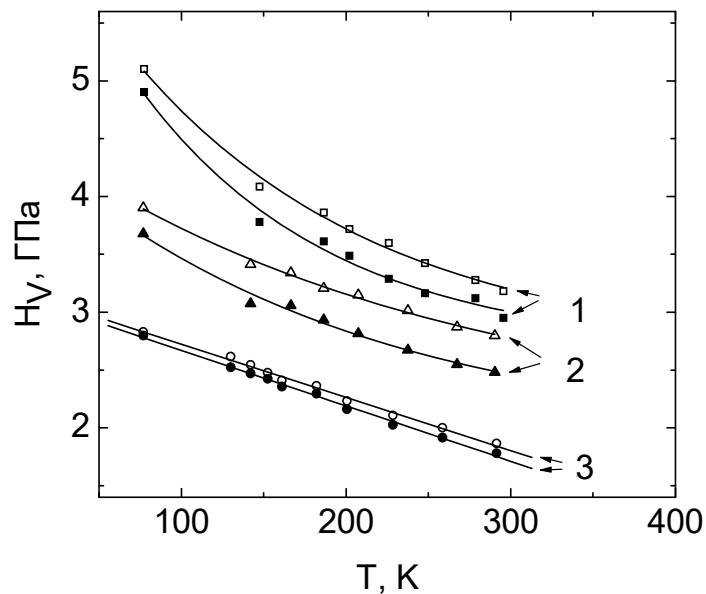


Рис. 5.10. Температурна залежність мікротвердості зразків титану VT1-0 з розміром зерна $d = 43 \text{ нм}$ (1), $d = 70 \text{ нм}$ (2), $d = 2 \text{ мкм}$ (3). Пусті та повні символи відповідають мікротвердості, розрахованій за меншою та більшою діагоналями відбитка, відповідно. Лінії на графіку відповідають апроксимації експериментальних даних методом найменших квадратів. $P = 2,2 \text{ Н}$.

Майже дворазове зменшення активаційного об'єму в результаті зменшення зерна може свідчити про зміну механізму, що контролює пластичну деформацію. Зіставлення отриманих даних з результатами системного дослідження механізмів пластичності титану з різною концентрацією кисню [183] дозволяють зробити висновок, що механізм пластичної деформації при індентуванні в даному КЗ матеріалі пов'язаний з подоланням дислокаціями локальних бар'єрів домішкового характеру, а в НК титані можливе підключення дислокаційних процесів на границі кристалітів двійникової природи [216]. Анізотропія мікротвердості першого роду, яка реєструється у вигляді відхилення форми залишкового відбитка індентора Віккерса від квадратної форми, зберігається у всьому інтервалі температур від 77 К до 300 К. На рис. 5.10 наведено температурні залежності мікротвердості, розрахованої як за більшою ($2a_{\max}$), так і за меншою ($2a_{\min}$) діагоналями відбитка. Значення H_V найсильніше відрізняються для зразка з $d = 70$ нм. Зазначимо, що ці зразки характеризуються найбільшою дисперсією розмірів зерен [110]. Серед основної частки зерен нанометрового розміру близько 20 % складають зерна субмікронного розміру, в межах яких ймовірно інші активні деформаційні моди та дислокаційні механізми пластичної течії [183,216], що може бути причиною неоднорідності локальної деформації під індентором. Звернемо увагу на наступну особливість залежностей мікротвердості від температури. Відбитки індентора при постійному навантаженні на індентор, зменшуючись за розміром зі зниженням температури, змінюються за формою таким чином, що різниця $\Delta H_V = A(1/(2a_{\min})^2 - 1/(2a_{\max})^2)$, де $A = 1,854P$, і відношення $H_V(2a_2)/H_V(2a_1) = (a_{\max}/a_{\min})^2 = K_1$ також зменшуються зі зниженням температури. Зміна форми відбитка свідчить про те, що локальна пластична деформація під індентором при низькій температурі відбувається однорідніше, стає мало чутливою до текстури вальцювання. Це можна зв'язати з активізацією другої деформаційної моди, двійникування, яке при вищій температурі не діяло або вносило малий внесок в загальну деформацію. Відомим є макроскопічний

ефект підвищення однорідності деформації та, відповідно, підвищення пластичності при розтязі КЗ титану VT1-0 при низьких температурах в результаті активізації двійникування; при цьому ковзання відбувалося лише по одній, призматичній, системі [111].

Таким чином, $H_V(T)$ титану VT1-0 з розміром зерна, що змінюється від мікрометрових до нанометрових значень, відображає складний дислокаційно-кінетичний процес, який відбувається під індентором, і який, очевидно, охоплює як внутрішньозеренне ковзання, так і дислокаційні процеси на границях зерен.

На рис. 5.11 показано температурні залежності мікротвердості чотирьох зразків титану VT1-0: вихідного та після вальцювання до деформацій - 0,6, - 1,3 і - 2. При зниженні температури від кімнатної до 77 К збільшення мікротвердості склало ~80 % для вихідного зразка і ~60 % для вальцьованого до $e = -2$. Форма кривих $H_V(T)$ і середній нахил $\frac{dH_V}{dT}$ проявляють деяку залежність від ступеню вальцювання. Для вихідного та вальцьованого до $e = -0,6$ зразків спостерігається майже лінійна залежність мікротвердості від температури, а при більших деформаціях вальцювання залежність $H_V(T)$ посилюється та помітно відхиляється від лінійної. В цілому ж видно, що кріовальцювання впливає в основному на величину внутрішніх напружень, мірою яких у даному випадку є далекодійна компонента мікротвердості.

Сильна $H_V(T)$ для всіх вивчених зразків титану VT1-0 узгоджується з уявленнями про термоактивований характер розвитку пластичної деформації під дією зосередженої сили. Припускаючи, що кінетика пластичної деформації в даному матеріалі визначається подоланням дислокаціями локальних бар'єрів, зокрема, дислокацій лісу, атомів домішки або їх невеликих комплексів, використаємо вираз (5.9) для ентальпії активації. Детальний термоактиваційний аналіз процесу пластичної деформації титану було виконано в роботі [183]. Деформування зразків проводили в режимі

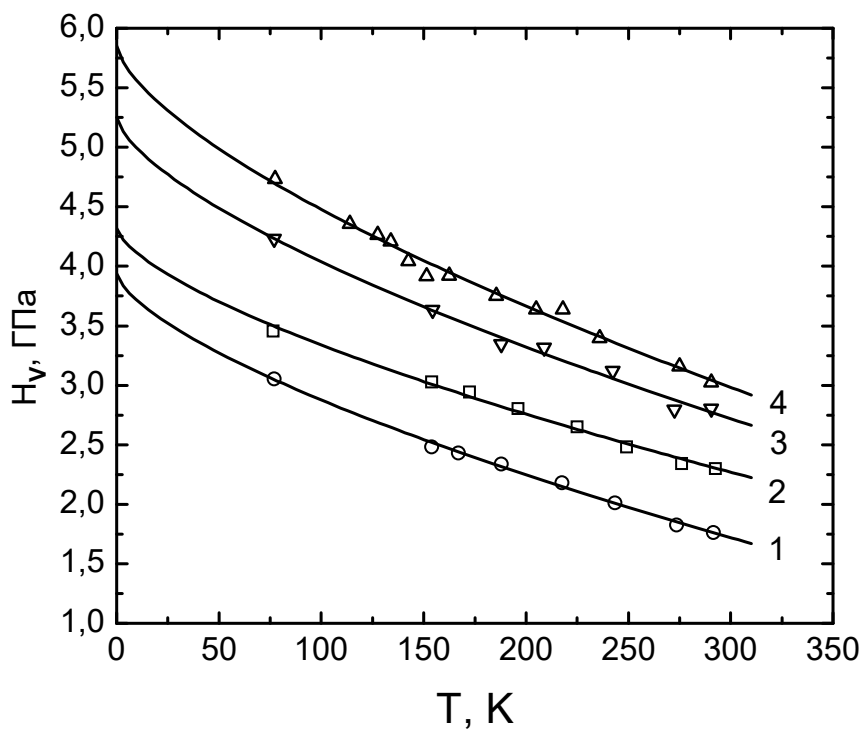


Рис. 5.11. Температурна залежність мікротвердості титану VT1-0: 1 – стан поставки; 2 – $e = -0,6$; 3 – $e = -1,3$; 4 – $e = -2$. Навантаження на індентор $P = 2,2$ Н.

розтягу з постійною швидкістю в інтервалі температур 4,2-600 К. На підставі аналізу температурної залежності границі текучості та швидкісної чутливості деформувального напруження отримано значення параметрів $p = 1$ і $q = 3/2$ в інтервалі $T < 295$ К. Ці значення p і q ми використали в (5.13) при апроксимації температурних залежностей мікротвердості.

Суцільні лінії на рис. 5.11 – графіки функції (5.13), значення параметрів підганяння H_{Vi} , H_{V0} і T_0 наведено в Табл. 5.3. Теоретичні криві достатньо добре описують експериментальні результати. Кріодеформація, якій піддавали зразки, може впливати на густину та потужність перешкод деформаційного походження.

З даних Табл. 5.3 видно, що висота бар'єра U_0 зростає приблизно на 20 % при переході від вихідного зразка до вальцьованих, в той час як збільшення деформації при кріовальцюванні від $|e| = 0,6$ до $|e| = 2$ слабо впливає на висоту бар'єра. Зростання далекодіючої компоненти мікротвердості H_{Vi} зі збільшенням $|e|$, очевидно, відображає зміну поля внутрішніх напружень в зразку в результаті вальцювання.

Таблиця 5.3.

Емпіричні значення параметрів у виразах (5.9) і (5.13) та активаційний об'єм, обчислений за формулою (5.10). Титан VT1-0.

Деформація $ e $	H_{Vi} , ГПа	H_{V0} , ГПа	H_{Vc} , ГПа	T_0 , К	U_0 , еВ	$V(295 \text{ К}), \text{ б}^3$
0	1,44	3,94	2,5	358	0,61	20
0,6	1,74	4,32	2,58	422,8	0,72	21
1,3	1,88	5,25	3,37	460	0,78	17
2 [4]	2,2	5,85	3,65	430,1	0,74	15

Вираз (5.10) для активаційного об'єму після заміни критичного ефективного зсувного напруження τ_c^* на критичну ефективну мікротвердість H_{Vc}^* та з урахуванням значень параметрів $p = 1$ і $q = 3/2$ має вигляд:

$$V(T) = - \left(\frac{dU}{d\tau^*} \right)_T = \frac{1,5MckAT}{H_{Vc}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-2/3}. \quad (5.15)$$

З (5.15) виходить просте співвідношення для залежності активаційного об'єму від температури: $V(T) \propto T^{1/3}$.

Величини активаційного об'єму при кімнатній температурі, обчислені з використанням відповідних значень H_{Vc} і T_0 , наведено в Табл. 5.3. Оцінки показують деяке зменшення активаційного об'єму зі збільшенням ступеню вальцювання (на 25 % при $|e| = 2$ порівняно з вихідним відпаленим зразком), яке можна приписати збільшенню густини локальних дефектів у деформованих зразках.

Треба зазначити, що підганяння експериментальних точок теоретичними залежностями пов'язане з деякою довільністю. Тому ми приходимо до висновку, що кінетика локальної пластичної деформації при індентуванні у вивчених зразках титану визначається взаємодією ковзних дислокацій з локальними перешкодами домішкового та деформаційного походження, а реальні параметри U_0 і V , які в даному випадку характеризують пластичну течію на стадії розвинутої деформації ($\varepsilon = 0,076$), очевидно, близькі до наведених в Табл. 5.3. Видно, що вони чутливі до ступеню вальцювання, тобто до сформованої при цьому мікроструктури.

5.3.2. Сплав AZ31. Незважаючи на значну різницю середнього розміру зерен – 250 мкм і 2,5 мкм, значення мікротвердості КЗ і УДЗ зразків ГЩУ сплав AZ31 близькі та при значних навантаженнях на індентор дорівнюють приблизно 650 МПа. Результат достатньо незвичайний, оскільки, як правило, подрібнення зерна спричиняє суттєве зміцнення згідно із законом Холла-Петча. Причиною такої поведінки сплаву AZ31 є, очевидно, формування в

процесі РККП текстури, сприятливої для легкого ковзання [130,217,218]: площина базису орієнтується під кутом 45° до осі екструзії.

Температурні залежності мікротвердості, отримані в інтервалі 77-295 К для УДЗ і КЗ зразків, показано на рис. 5.12. Звернемо увагу на те, що у всьому температурному інтервалі H_V КЗ зразка близька до H_V УДЗ зразка, виміряної при індентуванні площини торця. Дещо вищі значення було отримано для УДЗ зразка при індентуванні площини, паралельної осі екструзії. При зниженні температури від 300 К до 77 К зростання H_V склало 35-40 %. Це вказує на термоактивований характер пластичної течії матеріалу під індентором. Оцінимо величину активаційного об'єму, який характеризує процес пластичної течії матеріалу під дією локальної сили у припущенні лінійної залежності енергії активації руху дислокацій від напруження за формулою (5.14). За даними рис. 5.12 (крива 3 для КЗ сплаву) оцінка дає $V \approx 1,8 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ або $55b^3$ у випадку характерного для магнію базисного ковзання ($b = 3,21 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – довжина вектора Бюргерса дислокації). Обчислення висоти потенціального бар'єра U_0 утруднене, оскільки не відома величина ефективної компоненти мікротвердості, що залежить від швидкості заглиблення індентора і температури.

Для УДЗ сплаву залежності $H_V(T)$ нелінійні, тому скористатися вище записаною формулою для обчислення активаційного об'єму в цьому випадку не можна. Проте з рис. 5.12 видно, що він за величиною того ж порядку, що й для КЗ сплаву. Ці значення узгоджуються й з прямими даними, отриманими вимірюваннями стрибків напруження при зміні швидкості деформації [219]. Такі значення активаційного об'єму характерні для механізму пластичної течії, який контролюється взаємодією дислокацій з локальними дефектами – дислокаціями лісу або, що ймовірніше у даному випадку, з домішковими бар'єрами.

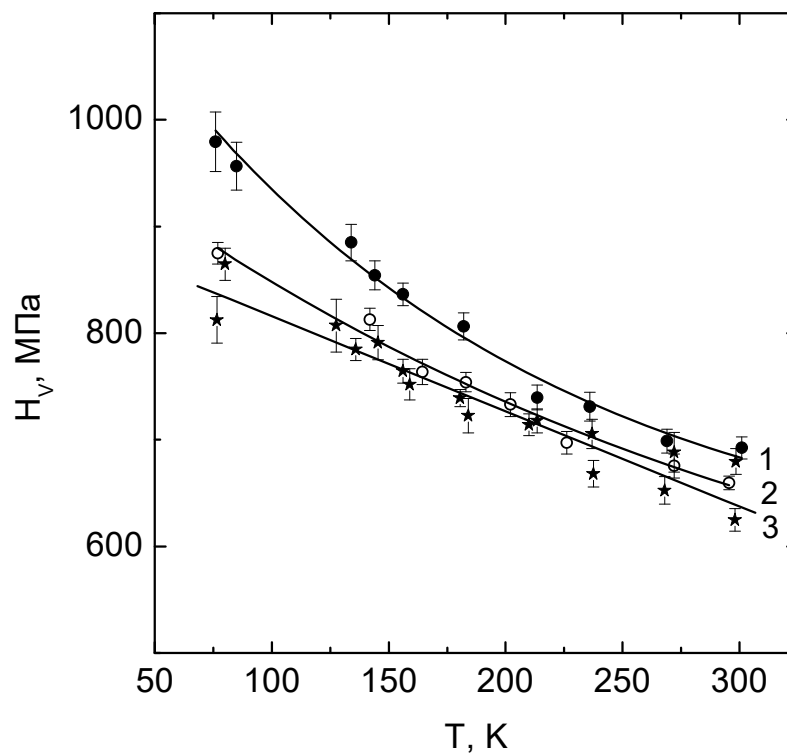


Рис. 5.12. Залежність мікротвердості сплаву AZ31 від температури. Навантаження на індентор $P = 2,2$ Н, час навантаження $t = 10$ с. 1 і 2 – УДЗ зразки (1 – площина індентування паралельна осі екструзії, 2 – площина індентування перпендикулярна осі екструзії). 3 – КЗ зразок.

5.3.3. Сплав Al-Li в КЗ і УДЗ станах. На відміну від сплаву AZ31 ГЦК сплав Al-Li суттєво зміцнюється при зменшенні розміру зерна: при зміні розміру зерна на 3 порядки від 1 мм до 1 мкм H_V збільшилася приблизно в 3 рази при кімнатній температурі. На рис. 5.13 показано температурні залежності мікротвердості $H_V(T)$ для КЗ (крива 1) та УДЗ зразків з діаметром зерна ~ 1 мкм (крива 2). При зниженні температури від кімнатної до температури рідкого азоту мікротвердість зростала в 1,5-2 рази. Вигляд залежності $H_V(T)$ свідчить про термоактивований характер пластичної течії матеріалу під індентором. У випадку сплаву Al-Li, дослідженого в даній роботі та деформованого розтягом в роботі [134], співвідношення Тейбора між мікротвердістю та нормальним напруженням течії при деформації 0,076 з множником $C = 3$ здійснюється для УДЗ зразків при температурах 295 К і 77 К (див. рис. 6.5 даної роботи та рис. 3 в роботі [134]). Для КЗ зразка множник $C > 10$, що й не дивовижно, бо співвідношення Тейбора справедливе лише для дрібнозернистих структур.

Суцільні лінії на рис. 5.13 – графіки функції (5.13), параметри підганяння наведено в Табл. 5.4. При зіставленні теоретичного виразу (5.13) з експериментальними даними $H_V(T)$ треба, взагалі кажучи, мати на увазі, що параметри H_{Vi} , H_{Vc}^* і U_0 пропорційні модулю зсуву, і тому залежать від температури. Проте, оскільки в ГЦК металах модулі пружності слабо залежать від температури і до того ж вимірювання проведено в достатньо вузькому температурному інтервалі 77-295 К, ця обставина при аналізі $H_V(T)$ не враховувалась. Видно, що вираз (5.13) добре узгоджується з експериментальними точками. Значення параметра $p = 2/3$ може свідчити про те, що розподіл локальних бар'єрів вздовж лінії дислокації відповідає статистиці Фріделя [183,212]. Такими бар'єрами в сплавах Al-Li, очевидно, є окремі атоми домішки та невеликі комплекси атомів домішки, а також дислокації лісу. Спектр перешкод у вивчених УДЗ і КЗ зразках може залежати як від вихідної дефектної структури, так і від деформації під індентором, тобто від густини геометрично необхідних дислокацій, що

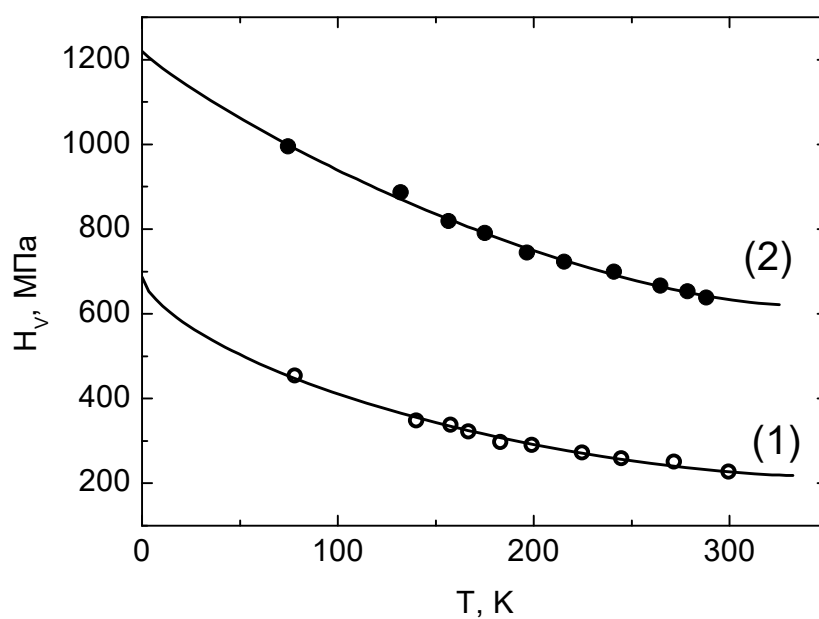


Рис. 5.13. Температурні залежності мікротвердості КЗ (1) і УДЗ зразків (діаметр зерна ~ 1 мкм) (2) сплаву Al-Li. $P = 2,2$ Н. Суцільні лінії – графіки функції (5.13) з параметрами, які наведено в Табл. 5.4.

повинно проявитися в різниці параметрів функції (5.13) (див. Таблицю 5.4).

Таблиця 5.4.

Емпіричні значення параметрів у виразі (5.13). Сплав Al-Li.

Зразок	p	q	H_{Vi} , МПа	H_{Vc}^* , МПа	T_0 , К	U_0 , еВ
КЗ, $d = 1$ мм	2/3	3/2	217,8	469,3	327,1	0,56
УДЗ, $d = 1$ мкм	2/3	1,1	621,1	599	335,7	0,58

Дані дослідження показують, що інтенсивна пластична деформація шляхом КГЕ спричинила значне збільшення мікротвердості, насамперед за рахунок рівня компоненти H_{Vi} , обумовленої далекодійними перешкодами для руху дислокацій. При цьому спектр локальних бар'єрів, якщо й змінився, то незначно.

Висновки до розділу 5

1. Установлено сильну залежність мікротвердості та анізотропії мікротвердості II роду титану від чистоти: 1) при кімнатній температурі мікротвердість титану VT1-0 в 2,5 рази вище за мікротвердість йодидного титану; 2) вплив чистоти титану послаблюється при зменшенні розміру зерна, так що зразки титану чистого і VT1-0 з нанометровим розміром зерна мають приблизно однакову мікротвердість; 3) аналіз наявних даних показує, що в чистому титані менше значення твердості спостерігається при індентуванні площини базису (0001), а в титані технічної чистоти – площини призми (10 $\bar{1}$ 0).

2. Показано, що при зменшенні розміру зерна від 10 мкм до 35 нм мікротвердість титану VT1-0 збільшується приблизно в 1,5 рази. В той же час не зафіксовано помітної різниці між H_V сплаву AZ31 в КЗ і УДЗ станах. Така незвичайна поведінка ГЩУ сплаву AZ31 пов'язана з текстурою, що формується в процесі приготування УДЗ стану та сприятлива для базисного ковзання, яке є основною системою ковзання в даному магнієвому сплаві. Розмір зерна сильніше впливає на мікротвердість ГЦК сплаву Al-Li:

мікротвердість збільшилася приблизно в 3 рази при зменшенні розміру зерна від 1 мм до 1 мкм.

3. Установлено, що залежність мікротвердості титану від величини деформації при кріовальцюванні може бути описана узагальненим рівнянням Воче, з якого витікає асимптотичне насичення деформаційного (зернограничного) зміцнення при значних деформаціях.

4. Показано, що залежність $H_V(d^{-1/2})$ для титану VT1-0, обробленого кріовальцюванням до різного ступеню деформації, може бути апроксимована двома лінійними відрізками із коефіцієнтами Холла-Петча, що значно відрізняються один від одного. Зареєстрована особливість указує на зміну механізму фрагментації зерна в матеріалах з ГЩУ ґраткою, схильних до двійникування. При зменшенні розміру зерна роль, що контролює пластичну деформацію титану, переходить від двійникування до внутрішньозеренного пірамідального ковзання.

5. Аналіз температурної залежності мікротвердості НК титану і УДЗ сплавів AZ31 і AL-Li в інтервалі температур 77-300 К дозволив оцінити параметри, які характеризують термоактивовувану мікропластичну деформацію цих матеріалів, і порівняти їх з відповідними величинами для КЗ аналогів. Результати аналізу показують, що подолання дислокаціями локальних дефектів, очевидно, залишається основним механізмом мікропластичної деформації НК титану та УДЗ сплавів AZ31 і AL-Li незалежно від характеру зеренної структури.

6. Зареєстровано сильну залежність коефіцієнта Холла-Петча від температури для титану VT1-0. Природа даного ефекту залишається нез'ясованою та потребує подальшого вивчення.

РОЗДІЛ 6

ЛОКАЛЬНЕ ЗМІЦНЕННЯ В ПРОЦЕСІ ДЕФОРМАЦІЇ ТА ПЛАСТИЧНІСТЬ ЗРАЗКІВ НК Ti ТА УДЗ СПЛАВІВ AZ31 І Al-Li

Під пластичністю зазвичай розуміють здатність твердих тіл зазнавати значних залишкових деформацій без руйнування. Властивість пластичності має вирішальне значення для таких технологічних операцій, як штампування, витягання, волочіння, згин та інше. Як одну з характеристик пластичності при розтязі розглядають запас пластичної деформації до моменту її макролокалізації у вигляді шийки (однорідна деформація) або граничну пластичну деформацію до руйнування. Величина однорідної деформації ε_u є найважливішою фізичною характеристикою матеріалу. У високоміцних НК і УДЗ металах і сплавах величина ε_u , коли зразок втрачає механічну стійкість, незначна і, як правило, не перевищує 3-5 % [103,220]. У зв'язку з цим одна з проблем, яка вимагає вирішення для практичного використання УДЗ і НК матеріалів, пов'язана із з'ясуванням причин і подоланням зниженої пластичності цих матеріалів.

Однорідна деформація до формування шийки ε_u і відповідне напруження σ_u (умовна границя міцності) визначаються відомим критерієм Консідера, у відповідності з яким втрата пластичної стійкості обумовлена тим, що швидкість деформаційного зміцнення (коефіцієнт деформаційного зміцнення $\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$) припиняє компенсувати зростання напруження внаслідок зменшення поперечного перерізу зразка:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \leq \sigma. \quad (6.1)$$

Як витікає з рівняння (6.1), умовою високої пластичності матеріалу є поєднання високої швидкості деформаційного зміцнення θ і низького рівня напруження течії σ . Зазвичай причиною зміцнення матеріалу є збільшення в процесі деформування кількості дефектів, головним чином, дислокацій.

Збільшення густини дислокацій викликає зростання не лише внутрішніх ($\tau \sim \mu b \sqrt{\rho}$), але й ефективних напружень, необхідних для подолання дислокаціями, що рухаються, таких локальних бар'єрів, як точкові дефекти або дислокації лісу, внаслідок зменшення довжини сегментів активних дислокацій. Знеміцнення можуть викликати процеси анігіляції дислокацій та їх стік в границі зерен (анігіляція в границях).

Відомо, що деформація зразка відбувається досить неоднорідно, тому дані про величини деформації та коефіцієнта деформаційного зміцнення, які одержані з кривих напруження–деформація, мають дещо усереднений (інтегральний) характер. В той же час використання методу мікроіндентування для аналізу неоднорідності мікроструктури деформованого зразка дозволяє визначити мікротвердість, яка характеризує ступінь зміцнення даного локального сегмента зразка в результаті деформації. Вимірювання, разом з тим, величини локальної деформації за методикою, застосованою в роботі [221], дозволяє одержати і проаналізувати залежність між локальною мікротвердістю і локальною деформацією. Ця залежність аналогічна співвідношенню між деформувальним напруженням і деформацією, але на відміну від останнього має не усереднений по зразку, а локальний характер.

Як характеристику пластичної податливості матеріалу під дією зосередженої сили було запропоновано використовувати безрозмірний параметр δ_H , розроблено метод його обчислення з даних вимірювань мікротвердості [141,142]. Даний параметр характеризує долю пластичної деформації ε_p в загальній (пластичній і пружній ε_e) деформації $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_e$ під індентором: $\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon}$. В даному розділі викладено результати дослідження впливу розміру зерна в полікристалах чистого титану на величину параметра δ_H .

6.1. Про пластичність чистого титану після кріовальцювання

З експериментальних даних витікає, що в температурному інтервалі 77-300 К величина мікротвердості НК титану приблизно втричі перевищує границю текучості на стиск $H_V \approx 3\sigma_{0,2}$. Як показує теоретичний аналіз процесу індентування [213,222], це співвідношення справедливе для окремого випадку ідеального пружнопластичного тіла або для матеріалів, які мають високу границю текучості і малий коефіцієнт деформаційного зміцнення. Загальнішою є кореляція мікротвердості з напруженням течії $\sigma_{7,6}$ при деформації $\varepsilon = 7,6\%$, яка відповідає середній деформації матеріалу під індентором Віккерса: $H_V \approx 3\sigma_{7,6}$. Така ситуація зазвичай спостерігається навіть в металах з ГЦК ґраткою в зміцненому ультрадрібнозернистому стані, наприклад, в міді, яка пройшла обробку РККП [106]. В жорсткіших і пластичніших матеріалах мікротвердість практично однаково добре корелює як з умовною границею текучості $\sigma_{0,2}$, так і з напруженням течії $\sigma_{7,6}$, як це має місце у вивченому в даній роботі НК титані. Ця обставина дозволяє з прийнятною точністю визначити границю текучості матеріалу при вимірюваннях простим неруйнівним методом мікроіндентування.

Оцінимо зміну пластичних властивостей титану при зменшенні розміру зерен до нанометрового рівня, користуючись результатами робіт [141,223], які стосуються обчислення параметра δ_H . Подібна характеристика пластичності може бути визначена і у випадку різних макроскопічних механічних випробувань. Згідно з [222,141] параметр δ_H обчислюється за формулою:

$$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2) \frac{H_V}{E_1}, \quad (6.2)$$

де ν_1 і E_1 – коефіцієнт Пуассона і модуль Юнга досліджуваного матеріалу, відповідно.

В Табл. 6.1 наведено обчислені значення параметра δ_H для титану при температурах 77 і 300 К. Тут значення мікротвердості НК і КЗ чистого титану відповідають результатам вимірювань, які описано в Розділі 5 (див. рис. 5.9), коефіцієнт Пуассона $\nu_1 = 0,34$ [224], а модуль Юнга $E_1 = 105$ ГПа при $T = 300$ К і $E_1 = 125$ ГПа при $T = 77$ К згідно з ультразвуковими вимірюваннями на цих же матеріалах [188]. Видно, що характеристики пластичності титану, що пройшов кріовальцювання, зі зниженням температури зменшується на 5-8 %. В НК Ті δ_H помітно нижче (приблизно на 15 %) у порівнянні зі звичайним полікристалічним титаном [223] і з УДЗ міддю, обробленою РККП [106], для яких значення $\delta_H > 0,9$, що характерно для високопластичних матеріалів.

Таблиця 6.1

Характеристика пластичності δ_H , визначена методом індентування за Віккерсом при температурах 77 і 300 К, для чистого титану з різною кристалічною структурою.

Матеріал	$T = 300$ К	$T = 77$ К
Ті [141]	0,973	
КЗ Ті	0,88	0,84
НК Ті	0,83	0,76

Таким чином, як і слід було очікувати, зміцнення чистого титану при подрібненні зерна супроводжується помітним зменшенням його пластичності. Цим, напевно, можна пояснити те, що співвідношення між мікротвердістю і границею текучості наближене до одержаного теоретично $H_V \approx 3\sigma_{0,2}$ для ідеального пружнопластичного матеріалу.

Дані Табл. 6.1 стосовно зменшення характеристики пластичності δ_H в НК титані у порівнянні з КЗ і про її залежність від температури корелюють з величиною деформації до руйнування в експериментах з розтягу зразків титану технічної чистоти [196,197] і узгоджуються з висновком про низький ресурс пластичності високоміцного нанокристалічного стану матеріалу, що

витає з теоретичного аналізу проблеми макролокалізації деформації у вигляді шийки з дислокаційно-кінетичних позицій [220].

6.2. Вплив деформації розтягом з постійною швидкістю на структуру зразка НК титану VT1-0

Важливою властивістю НК матеріалу, що характеризує його якість, є стабільність структури відносно зовнішніх впливів, зокрема, механічної обробки. Нижче описано результати вивчення впливу одновісного розтягу зразка НК титану VT1-0 до напруження, при якому виникла шийка, на мікротвердість за межами і в межах шийки. З відвальцьованої при низькій температурі пластини НК титану VT1-0 (середній розмір зерна ~ 35 нм) товщиною 0,55 мм шляхом холодного штампування приготували зразок розміром 5×25 мм² в робочій частині для деформації розтягом. Цей зразок був розтягнений при кімнатній температурі з постійною швидкістю $\dot{\epsilon} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ до появи шийки. Оцінка показала, що деформація в шийці склала приблизно 100 %. Загальний вигляд деформованого зразка показано на рис. 6.1 (а), а на рис. 6.1 (б), (в) – зони і напрямки, в яких проводили вимірювання мікротвердості.

Віддалік від шийки в межах розкиду значень мікротвердості не залежала від навантаження на індентор в інтервалі 0,1-2,2 Н. Подальші дослідження було виконано при $P = 2,2$ Н. На рис. 6.2 (а) показано зміну мікротвердості вздовж робочої частини зразка (вісь w). Видно, що систематична залежність мікротвердості від координати відсутня, а відхилення значень H_V від середнього значення має випадковий характер. На рис. 6.2 (б) і рис. 6.2 (в) наведено залежності мікротвердості даного зразка від координат вздовж v і поперек u шийки. Значення мікротвердості в зоні шийки вздовж (крива 1 на рис. 6.2 (б)) і поперек неї на рис. 6.2 (в) приблизно на 10 % перевищує величину мікротвердості в зоні, прилеглій до шийки (крива 2 на рис. 6.2 (б)). Мала зміна мікротвердості після досить великої деформації розтягом (~ 100 % в зоні шийки) дозволяє зробити важливий

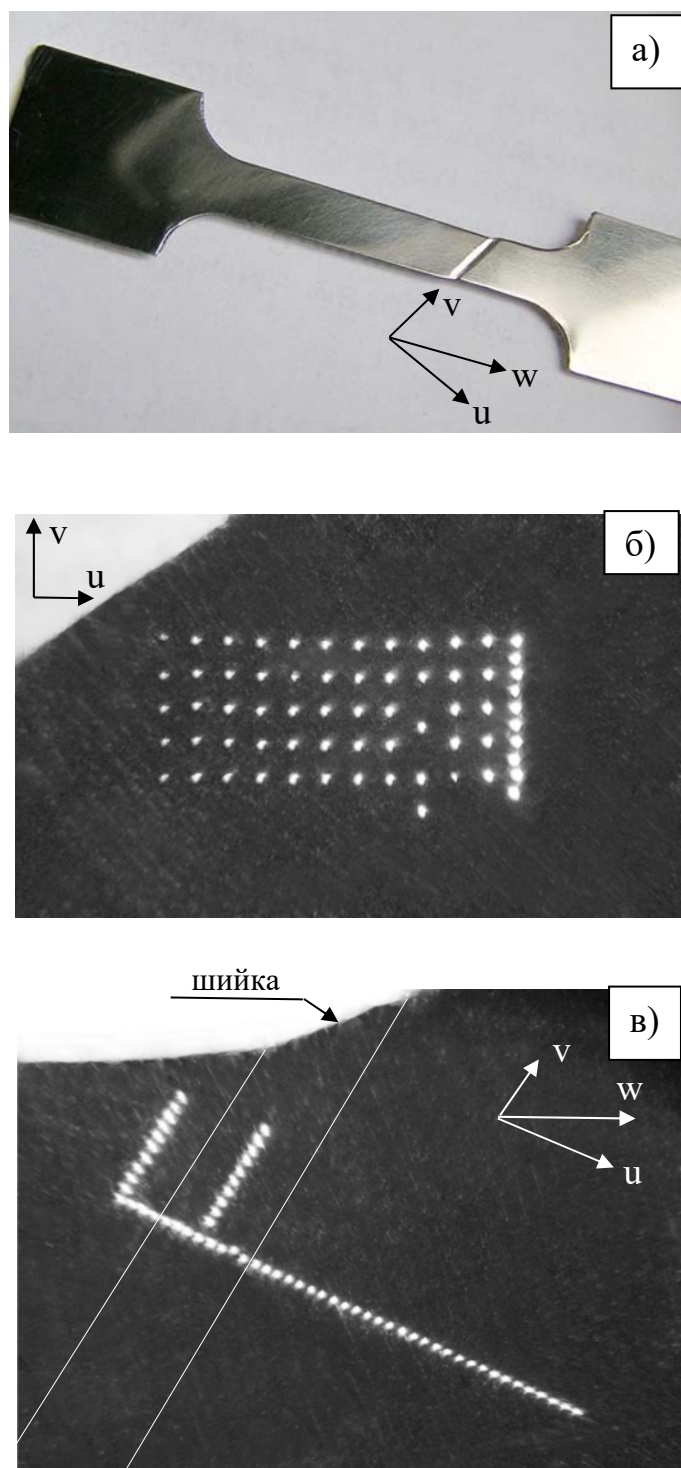


Рис. 6.1. Загальний вигляд зразка НК титану ВТ1-0 після розтягу при кімнатній температурі (а). Відбитки нанесені на поліровану поверхню зразка при різних навантаженнях від 0,1 Н до 2,2 Н віддалік від шийки (б) і при навантаженні $P = 2,2$ Н вздовж і перпендикулярно напрямку шийки (зона між тонкими білими лініями) (в). відстань між відбитками ~ 100 мкм.

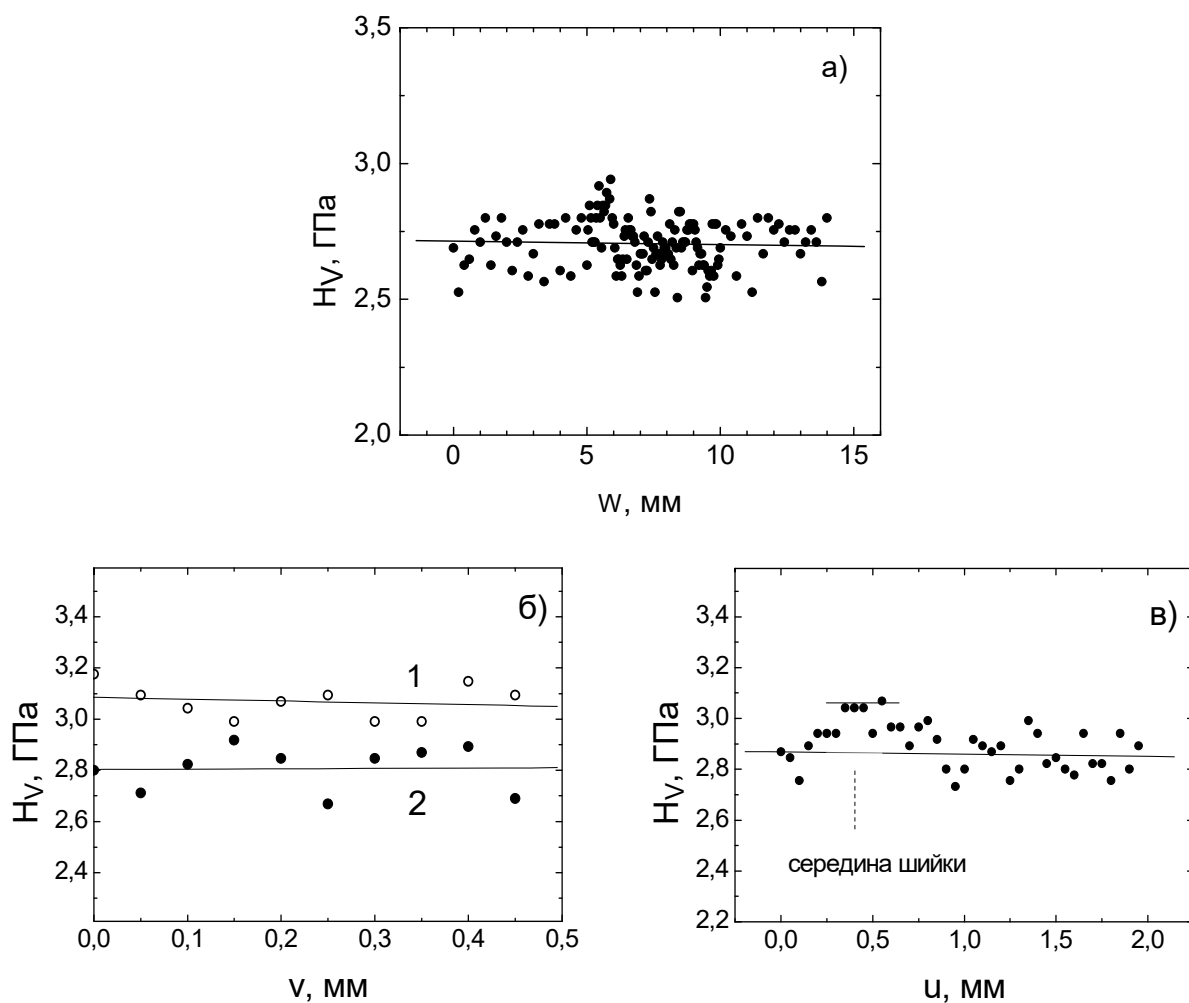


Рис. 6.2. Залежність мікротвердості деформованого зразка НК титану VT1-0 від координати вздовж осі зразка w (а); вздовж напрямку шийки v (б), 1 – зона шийки, 2 – віддалік від шийки; вздовж осі u , перпендикулярної напрямку шийки (в).

висновок про стабільність НК стану титану VT1-0, одержаного шляхом кріовальцювання.

6.3. Мікротвердість деформованих КЗ і УДЗ зразків сплаву AZ31

В експериментах з розтягу з постійною швидкістю пластична течія КЗ і УДЗ зразків AZ31 відбувається зі значним деформаційним зміцненням, причому коефіцієнт зміцнення збільшується зі зниженням температури [225]. Цікаво прослідкувати за тим, як це зміцнення відобразиться на величині мікротвердості, особливо в УДЗ зразках, виготовлених із сильно деформованої в процесі термомеханічної обробки заготовки. Метод мікроіндентування, як локальний метод дослідження, дозволяє виміряти зміну H_V вздовж всього зразка від недеформованої частини в зоні лопаточки до місця руйнування.

Уявлення про середні величини мікротвердості КЗ і УДЗ зразків дає рис. 6.3, див. зону лопаточок. Видно, що, не дивлячись на значну різницю середнього розміру зерен – 250 мкм і 2,5 мкм, значення мікротвердості КЗ і УДЗ зразків близькі і при великих навантаженнях на індентор дорівнюють приблизно 650 МПа. Результат досить незвичний, оскільки, як правило, подрібнення зерна спричиняє суттєве зміцнення у відповідності з законом Холла-Петча. Причиною такої поведінки сплаву AZ31 є, ймовірно, формування в процесі РККП текстури, сприятливої для легкого ковзання [130,217,218].

Найменші значення мікротвердості відповідають лопаточкам, де деформація відсутня. В робочій частині спостерігалось збільшення мікротвердості. Співставлення даних для КЗ і УДЗ зразків показує, що у першому випадку (КЗ - рис. 6.3 (в)) мікротвердість зростає плавно, а максимальне збільшення середнього значення H_V не перевищує 10-15 %.

В УДЗ зразках збільшення мікротвердості досить різке і охоплює навіть зону плечиків лопаточки (рис. 6.3 (а) і 6.3 (б)). Збільшення мікротвердості досягає 30 %. Зазначимо також, що на УДЗ зразку, деформованому при

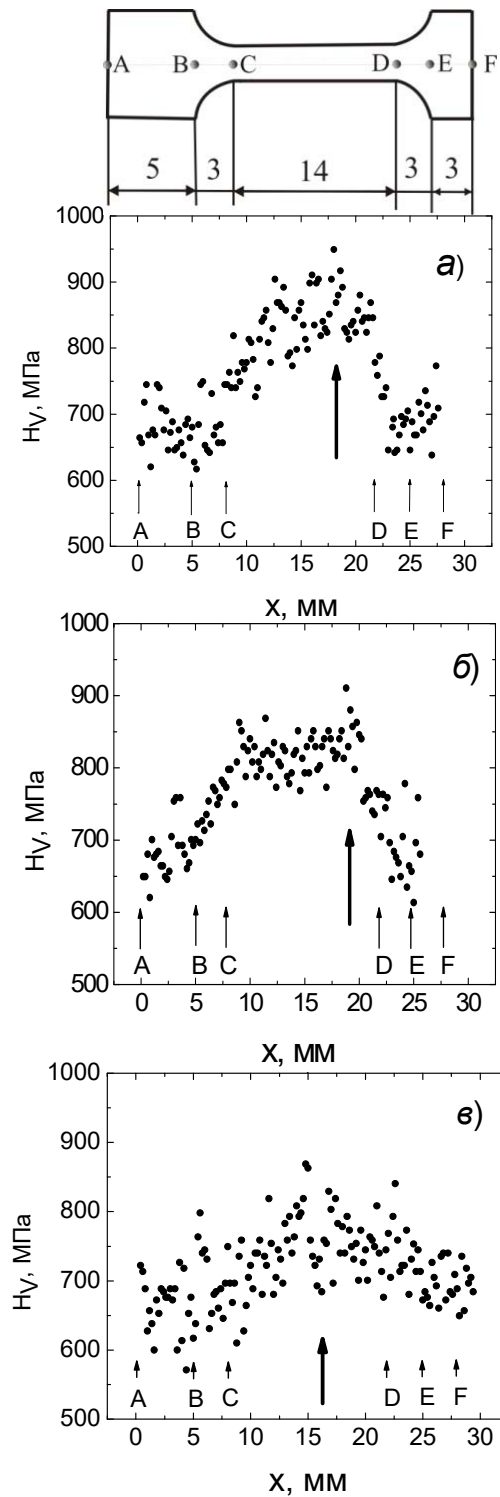


Рис. 6.3. Зміна мікротвердості вздовж осі КЗ і УДЗ зразків сплаву AZ31, деформованих розтягом при різних температурах: а) зразок УДЗ, $T_{def} = 250\text{ K}$, б) зразок УДЗ, $T_{def} = 4,4\text{ K}$, в) зразок КЗ, $T_{def} = 295\text{ K}$. Жирні стрілки вказують на місце руйнування зразка. Координати на зразку, що відповідають точкам А, В, С, D, Е, F, показані на верхньому рисунку, який зображує зразок. Навантаження на індентор 1 Н.

температурі $T = 4,4$ К (рис. 6.3 (б)), розподіл деформації вздовж зразка, судячи з залежності мікротвердості від координати, було більш однорідним, аніж у зразку, деформованому при $T = 250$ К (рис. 6.3 (а)). У першому випадку збільшення мікротвердості однакове на всій робочій частині до самого місця руйнування, а в останньому – деформація, очевидно, суттєво локалізована і зосереджена поблизу місця розриву. Локалізація деформації проявилась в дещо більшому зростанні мікротвердості в місці розриву у порівнянні із зразком, деформованим при температурі 4,4 К.

Однією з причин підвищення мікротвердості деформованих розтягом зразків, навіть тих, що попередньо пройшли доволі жорстку термомеханічну обробку і явно мають сильно спотворену кристалічну ґратку, може бути зміна характеру текстури, яка, можливо, полягає у зменшенні кута між площинами базису і віссю розтягу. Оскільки в кристалах Mg модуль Юнга максимальний у напрямку осі c і, відповідно, площини базису відрізняються максимальним опором мікроздавлюванню, то наближення площини базису до площини індентування в міру розтягу зразка природно повинно супроводжуватися збільшенням мікротвердості. Те саме викличе і зменшення зсувної компоненти напруження в системі легкого ковзання в деформованому зразку.

Як бачимо, у випадку AZ31, який має таку ж ГЦУ ґратку, як і титан, вирішальну роль в опорі пластичній деформації і в деформаційному зміцненні відіграє текстура, вихідна або така, що формується в процесі розтягу зразка.

6.4. Мікротвердість деформованих зразків сплаву Al-Li

6.4.1. Структурна неоднорідність деформованих КЗ зразків. Як показали недавні дослідження [134], пластична течія зразків Al-Li при розтязі з постійною швидкістю супроводжується значним деформаційним зміцненням, причому коефіцієнт зміцнення зростає з пониженням температури експерименту. Установлено, що зміцнення матеріалу при його

деформуванні відбувається в результаті накопичення в об'ємі зразка дефектів ґратки, головним чином, дислокацій, що повинно проявитись у збільшенні мікротвердості.

Скористаємось можливістю методу мікроіндентування, а саме локальністю випробування, для вивчення картини деформаційного зміцнення КЗ зразків, які було піддано розтягу до руйнування при різних температурах [134], і для оцінки ступеню локального зміцнення. На рис. 6.4 наведено результати вимірювання залежності мікротвердості від координати індентування, одержані на зразках, деформованих при температурах 295 К (рис. 6.4 (а)) і 4,2 К (рис. 6.4 (б)). З рисунків видно, що деформування спричинило збільшення мікротвердості, яке в окремих ділянках робочої частини зразка досягало 40 - 80 % від початкового значення.

Звернемо увагу на те, що залежності $H_V(x)$ для деформованих КЗ зразків мають немонотонний (хвилеподібний) характер з двома-трьома максимумами при вимірюванні на кожній з двох частин зруйнованого зразка. Оскільки відстань між максимумами дорівнює приблизно 5-6 мм, що майже на порядок більше розміру зерна, коливання значень H_V не можуть бути пов'язані з анізотропією другого роду, обумовленою залежністю мікротвердості від орієнтації зерен. Анізотропія другого роду в ГЦК кристалах проявляється слабше, ніж в металах нижчої симетрії [149,151]. Ймовірно, з цієї причини в недеформованому КЗ зразку ніяких особливостей на залежності мікротвердості від координати індентування не виявлено (див. рис. 4.18).

В роботі [221] було встановлено однозначну відповідність між локальними значеннями мікротвердості та деформації вздовж осі деформованого зразка; розподіл деформації $\varepsilon(x)$ [221] має такий же хвилеподібний характер, як і залежність $H_V(x)$: більше значення локальної мікротвердості, як міри ступеню деформаційного зміцнення, відповідає більшій величині локальної деформації.

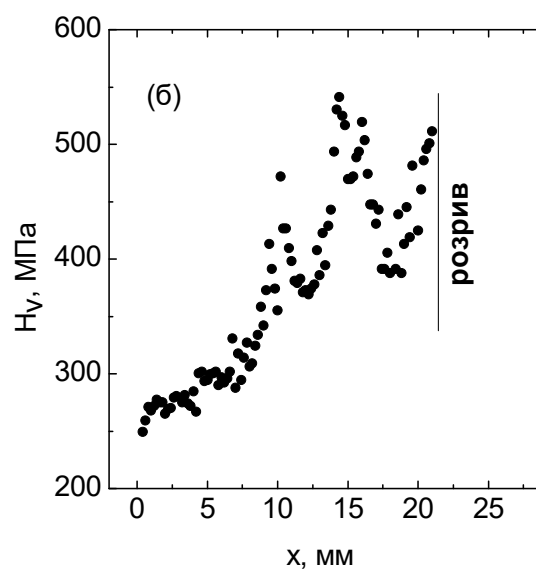
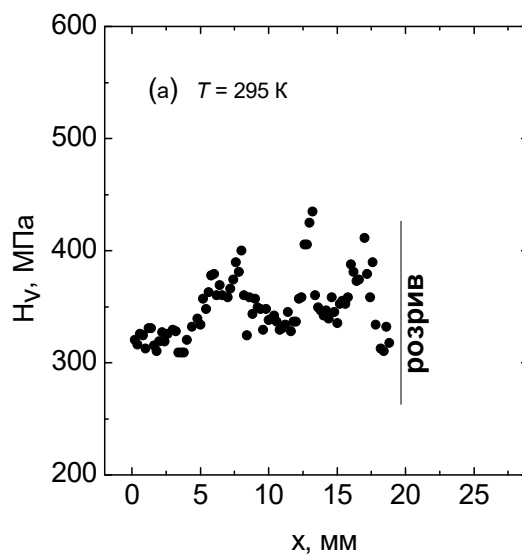


Рис. 6.4. Залежність мікротвердості від координати індентування КЗ зразків сплаву Al-3,8 ат.\% Li , деформованих до розриву при $T = 295 \text{ K}$ (а) і $T = 4,2 \text{ K}$ (б). $P = 1 \text{ Н}$.

Таким чином, вимірювання мікротвердості дають важливу інформацію про механічну (структурну) неоднорідність деформованих зразків, прямо пов'язану з локальною деформацією.

6.4.2. Зв'язок мікротвердості УДЗ зразків з локальною деформацією. Як відзначалось вище, в роботі [221] було встановлено кореляцію між приростом мікротвердості і величиною локальної деформації в УДЗ зразках, підданих розтягу при температурах 4,2 К і 77 К. На рис. 6.5 наведено залежності зміни мікротвердості ΔH_V від координати індентування для УДЗ зразків сплаву з діаметром зерна $d \approx 2$ мкм в результаті деформації при підвищених температурах 295 К і 350 К. ΔH_V – це різниця між значенням мікротвердості, виміряної на робочій частині деформованого зразка і середнім значенням мікротвердості на недеформованій лопатці. З рис. 6.5 видно, що для зразків, деформованих в зоні підвищених температур, кореляція між $\Delta H_V(x)$ і $\varepsilon(x)$ відсутня. Розкид мікротвердості в межах ± 50 МПа відносно середнього значення такий же, як і у вимірюваннях на недеформованій частині зразка.

Збільшення мікротвердості не виявлено навіть при вимірюванні безпосередньо на поверхні розриву, де деформація досягала значень близько 100 % (див. рис. 6.6 (в), відповідна точка позначена стрілкою), а менше значення мікротвердості у порівнянні з рештою даних, ймовірно, пояснюється текстурою, як і у випадку обговорених вище результатів, показаних на рис. 4.19 (б). Це також можна пояснити підсиленням динамічного звороту в мікрозернах при підвищених температурах, в результаті чого процеси зміцнення і знеміцнення компенсують один одного. Активність динамічного звороту в зоні температур вище 77 К суттєво зменшує пластичність УДЗ сплаву, що виражається в локалізації пластичної деформації з формуванням шийки вже при малих деформаціях [134]. Цим відрізняється поведінка при деформації зразків з УДЗ і КЗ структурою. В КЗ зразках помітне деформаційне зміцнення спостерігалось і при кімнатній

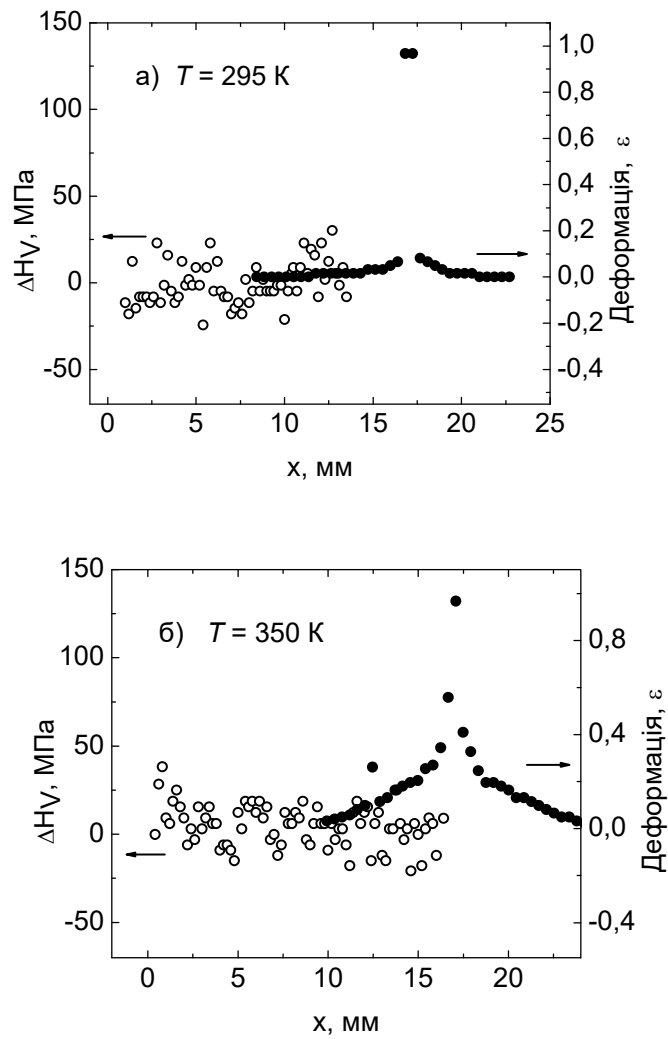


Рис. 6.5. Залежності деформації і приросту мікротвердості від координати індентування УДЗ зразків сплаву Al-3,8 ат.% Li (діаметр зерна $d \approx 2$ мкм), деформованих до розриву при температурах 295 К (а) і 350 К (б). $P = 1$ Н.

температурі [134], що проявилось в кореляції між локальними значеннями мікротвердості і деформації. Характер кореляції між мікротвердістю і локальною деформацією для УДЗ зразків з $d \approx 2$ мкм, деформованих при різних температурах, добре видно на залежності $H_V(\epsilon_l)$ (див. рис. 6.6). Залежності $H_V(\epsilon_l)$ побудовані на основі кривих $\Delta H_V(x)$ і $\epsilon_l(x)$, показаних на рис. 6.4 і рис. 6.5 даної роботи і рис. 6 роботи [221]. Як показано в [134], пластичність УДЗ зразків сплаву підвищується зі зниженням температури деформації, при температурах 77 К і 4,2 К деформація відбувається зі значним деформаційним зміцненням. Збільшення густини дефектів у процесі деформації внаслідок зменшення швидкості динамічного звороту викликає збільшення мікротвердості на $\sim 5\%$ при $T = 77$ К і на $\sim 15\%$ при $T = 4,2$ К. При цьому, як показано на рис. 6.6 (а), (б), збільшення мікротвердості однозначно пов'язане з величиною локальної деформації ϵ_l :

$$H_V = H_{V0} + H_{V\epsilon} \epsilon_l, \quad (6.3)$$

де H_{V0} відповідає значенню мікротвердості недеформованого УДЗ зразка і дорівнює $\sim(608 \pm 10)$ МПа, а нахил $H_{V\epsilon} = 106,4$ МПа для температури деформації 77 К і $H_{V\epsilon} = 223,5$ МПа для температури деформації 4,2 К.

«Коефіцієнт зміцнення» для мікротвердості $H_{V\epsilon} = dH_V/d\epsilon_l$ зменшується з підвищенням температури деформації, так що для зразків, деформованих при $T = 295$ К і $T = 350$ К, зміцнення не спостерігалось (рис. 6.6 (в), (г)). Якісно подібну поведінку можна відзначити і для коефіцієнта зміцнення при активній деформації УДЗ зразків [134].

Одержані результати вказують на додатковий резерв підвищення міцнісних характеристик сплаву шляхом його низькотемпературної деформації. Деформація при підвищених температурах не спричиняє зміцнення, що свідчить про динамічну рівновагу структури, сформованої в процесі гідроекструзії.

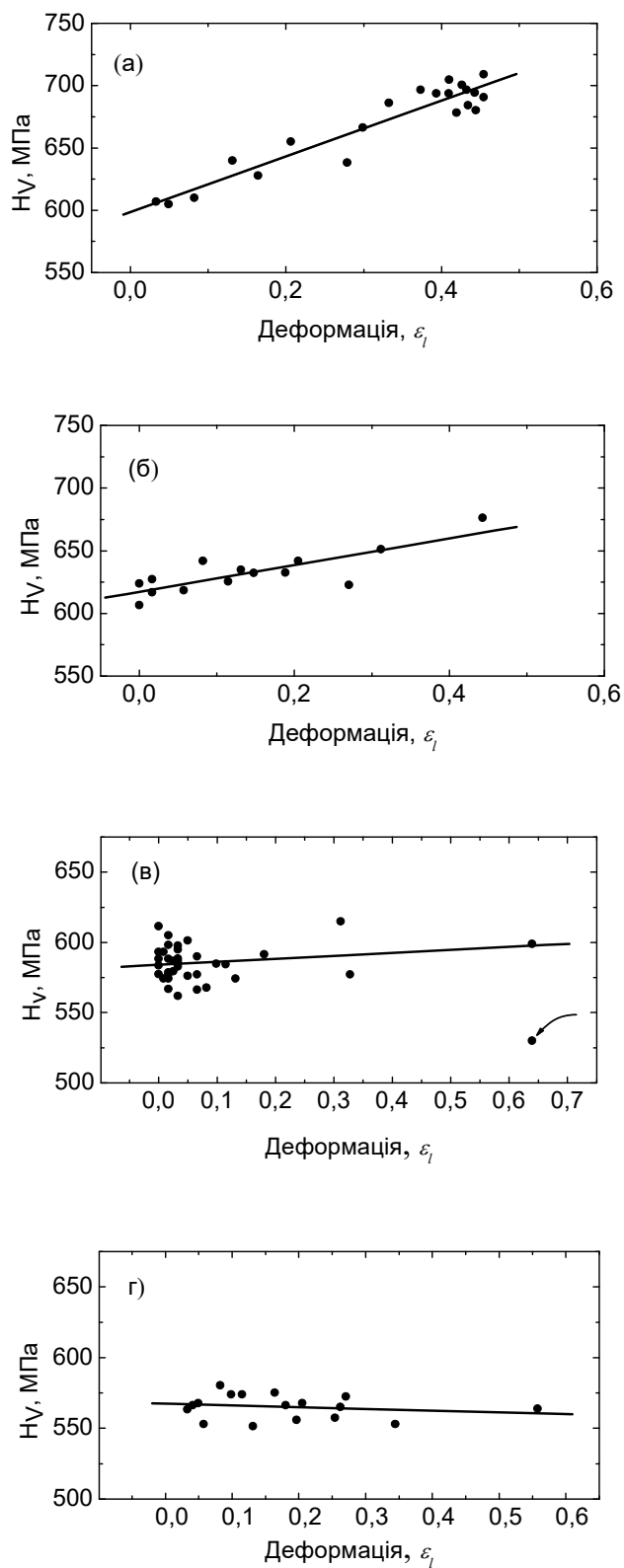


Рис. 6.6. Залежність мікротвердості від локальної деформації ϵ_l УДЗ зразка сплаву Al-3,8 ат.% Li ($d \approx 2$ мкм), деформованого до розриву при низьких і підвищених температурах: (а) 4,2 К, (б) 77 К, (в) 295 К, (г) 350 К.

Висновки до розділу 6

1. Розглянуто питання пластичності низки УДЗ і НК матеріалів. Оцінено і проаналізовано параметри, що характеризують пластичність при індентуванні (чистий титан); вивчено розподіл деформації по зразку і його зміну при переході від КЗ до УДЗ і НК матеріалів (титан VT1-0, сплави AZ31 і Al-Li); одержано залежності між значеннями мікротвердості і локальної деформації в УДЗ зразках Al-Li, деформованих розтягом при різних температурах.

2. Методом мікроіндентування встановлено, що високоміцний нанокристалічний стан чистого титану характеризується низьким ресурсом пластичності: безрозмірний параметр δ_n , який визначає долю пластичної деформації в загальній деформації під індентором, суттєво зменшується зі зменшенням зерна до нанометрових розмірів. Експерименти з мікроіндентування розтягнутих зразків титану НК VT1-0 показали, що нанокристалічна структура, одержана кріовальцюванням, досить стабільна відносно подальшої механічної обробки.

3. У випадку сплаву AZ31, який має таку ж ГЦУ ґратку, як і титан, але інше відношення c/a і внаслідок цього інші системи легкого ковзання (базисне ковзання), вирішальну роль в опорі пластичній деформації і в деформаційному зміцненні відіграє текстура, вихідна або та, що формується в процесі розтягу зразка.

4. Показано, що навіть у місцях сильної локалізації пластична деформація в УДЗ сплавів Al-Li (при $T > 77$ К) і НК Ti не супроводжується суттєвим деформаційним зміцненням. У зразку титану VT1-0 збільшення мікротвердості в зоні шийки, де величина деформації досягала більше 100 %, не перевищувала 10 % від H_V вихідного зразка. В зразках сплаву Al-Li при $T > 77$ К зміцнення в процесі деформації взагалі було відсутнім (при величині пластичної деформації в шийці близько 100 %).

5. Для зразків УДЗ сплаву Al-Li, продеформованих в широкому інтервалі температур, одержано залежності мікротвердість-локальна деформація, які є аналогом кривих напруження-деформація, але мають локальний, не усереднений по зразку, характер. Установлено, що кореляція між величинами H_V і локальної деформації існує лише при температурах деформації $T \leq 77$ К. При вищих температурах така кореляція відсутня, деформація не супроводжується зростанням мікротвердості як міри зміцнення. Причиною такої поведінки можуть бути як процеси анігіляції дислокацій, що відбуваються активніше при підвищенні температури, так і дія границь зерен як стоків дислокацій.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі отримано нові та важливі результати, які стосуються механічних властивостей консолідованих наноматеріалів (фулерит C_{70} і нанокристалічний (НК) титан) та ультрадрібнозернистих (УДЗ) сплавів (AZ31 та Al-Li). Практичне значення роботи визначається вперше отриманими відомостями про низькотемпературну пластичність монокристалів C_{70} , а також успішним застосуванням методу мікроіндентування для дослідження однорідності та стійкості структури сучасних перспективних НК та УДЗ матеріалів. Для оптимізації режимів зеренної фрагментації титану, з метою його зміцнення, важливими є відомості відносно залежності мікротвердості від ступеня деформації при вальцюванні. Результати роботи є суттєвим внеском у вирішення наукових задач, спрямованих на з'ясування механізмів пластичної деформації та руйнування фулеритів, НК і УДЗ матеріалів. Отримані результати представлено у вигляді декількох груп положень, об'єднаних загальною науковою проблемою.

I. Механізми пластичної деформації наноматеріалів.

1. Установлено, що пластична деформація ГЦУ кристалів фулериту C_{70} реалізується в результаті руху дислокацій в системі ковзання $(0001)[11\bar{2}0]$.

2. Показано, що дислокаційний механізм деформації полікристалів титану VT1-0 зберігається до найменших (~ 35 нм) розмірів зерен, а основними перешкодами для руху дислокацій, незалежно від розміру зерна, є локальні дефекти.

II. Аномалії в точці фазового переходу.

В кристалах фулериту C_{70} вперше виявлено особливість у вигляді зламу на температурній залежності мікротвердості поблизу температури переходу, обумовлену впливом орієнтаційного впорядкування молекул C_{70} на рухливість дислокацій.

III. *Локалізація деформації як причина низької пластичності УДЗ і НК матеріалів.*

Установлено, що причиною сильної локалізації деформації зразків НК титану та УДЗ сплаву Al-Li, деформованих розтягом при температурах $T \geq 295$ К, є відсутність деформаційного зміцнення матеріалу.

IV. *Анізотропія мікропластичної деформації.*

1. Установлено та детально вивчено первинну, пов'язану зі структурою кристалічної ґратки, анізотропію мікротвердості монокристалів С₇₀. Виявлено ослаблення анізотропії зі зниженням температури, що вказує на збільшення ролі інших, додаткових до основної, систем ковзання.

2. Методом мікроіндентування вивчено вторинну анізотропію механічних властивостей досліджених УДЗ і НК матеріалів, обумовлену формуванням текстури в процесі їх приготування. При подрібненні зерна методом рівноканального кутового пресування (РККП) у сплаві AZ31 формується текстура, сприятлива для базисного ковзання, що критично впливає на механічні характеристики УДЗ зразків.

V. *Розмірні ефекти в пластичності* є наслідком наявності великих градієнтів деформації, обумовлених спеціальними видами навантаження або неоднорідністю структури досліджуваного матеріалу.

1. Показано, що залежність мікротвердості від розміру відбитка (розмірний ефект при індентуванні) для всіх вивчених металічних зразків обумовлена суперпозицією двох ефектів: градієнтом мікромеханічних властивостей в поверхневому шарі та утворенням геометрично необхідних дислокацій, що забезпечують формування відбитка.

2. На залежності мікротвердості титану VT1-0 від розміру зерна в координатах Холла-Петча виявлено два лінійних відрізки з нахилами, які суттєво відрізняються один від одного. На першому відрізку (розмір зерна ≥ 250 нм) пластичну деформацію полікристалічного титану контролює двійникування (високий коефіцієнт Холла-Петча), на другому відрізку – пірамідальне ковзання (низький коефіцієнт Холла-Петча).

3. Зафіксовано аномальний вплив розміру зерна на мікротвердість в сплаві AZ31: очікуване зміцнення при зменшенні розміру зерна повністю компенсується знеміцненням, обумовленим текстурою, що формується в УДЗ матеріалі в результаті його приготування методом РККП.

На закінчення я хотіла б виявити глибоку подяку моєму науковому керівнику доктору фізико-математичних наук Фоменко Ларисі Степанівні за вибір напрямку наукової роботи, керівництво та всебічну допомогу на всіх етапах виконання даного дослідження.

Я щиро вдячна кандидату фізико-математичних наук Лубенцю Сержу Вікторовичу за увагу та допомогу в проведенні експериментів, за передачу величезного об'єму знань в галузі фізики пластичності та міцності.

Я від усієї душі вдячна доктору фізико-математичних наук Нацику Василю Дмитровичу за постійну увагу до дисертаційної роботи, обговорення, корисні поради та зауваження і всебічну допомогу на всіх етапах підготування дисертації.

Також виявляю подяку співробітникам відділу «фізики реальних кристалів» за їх участь в обговоренні матеріалів статей і дисертації на семінарах і в особистих бесідах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, С.В. Лубенец и В.А. Москаленко, ФНТ **36** (7), 809 (2010).
- [2] Ю.З. Эстрин, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец и А.В. Русакова, ФНТ **37** (6), 677 (2011).
- [3] С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, Ю.А. Осипьян, В.И. Орлов, Н.С. Сидоров и А.Н. Изотов, ФНТ **38** (3), 286 (2012).
- [4] А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и В.А. Москаленко, ФНТ **38** (10), 1240 (2012).
- [5] А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, ФНТ **40** (3), 330 (2014).
- [6] A.V. Rusakova, S.V. Lubenets, L.S. Fomenko, V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, *Low Temp. Phys.* **41** (8), 649 (2015).
- [7] Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 9-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2009), с. 26.
- [8] А.В. Русакова и Л.С. Фоменко, в: *Сборник тезисов IV Университетской научно-практической конференции магистрантов НТУ «ХПИ»*, (НТУ «ХПИ», Харьков, 2010), с. 123–125.
- [9] С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.В. Русакова и Ю.З. Эстрин, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 49-й Международной конференции* (Киев, 2010), с. 68.
- [10] А.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 51 Международной конференции* (НИЦ ХФТИ, Харьков, 2011), с. 343.
- [11] A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2011: Book of Abstracts of II International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2011), p. 124.
- [12] A.V. Rusakova, L.S. Fomenko and S.V. Lubenets, in: *Book of Abstracts of 12th International Symposium on Physics of Materials* (Prague, 2011), p. 33.

- [13] А.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец и В.А. Москаленко, в: *HighMatTech: Сборник тезисов 3-й Международной конференции* (Киев, 2011), с. 287.
- [14] П.А. Забродин и А.В. Русакова, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 10-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2011), с. 97.
- [15] П.А. Забродин, Н.В. Исаев и А.В. Русакова, в: *XX Петербургские чтения по проблемам прочности: Сборник тезисов Международной конференции* (Санкт-Петербург, 2012), с. 105-108.
- [16] Анна Русакова, в: *Эврика-201: Сборник тезисов Международной научной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике* (ЛНУ, Львов, 2012), E10.
- [17] A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2012: Book of abstracts of III International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2012), p. 143.
- [18] Ганна Русакова, в: *Еврика-2013: Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2013), D18.
- [19] A.V. Rusakova and P.A. Zabrodin, in: *Low temperature physics – 2013: Book of abstracts of IV International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2013), p. 103.
- [20] A.V. Rusakova, L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, in: *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013): Book of abstracts of International research and practice conference* (Bukovel, 2013), p. 155.
- [21] А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, в: *Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: Сборник тезисов V Международной конференции* (Москва, 2013), с. 355-356.
- [22] А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 11-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2013), с. 147.

[23] Ганна Русакова і Павло Забродін, в: *Еврика-2014: Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2014), с. 130.

[24] A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2014: Book of abstracts of V International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2014), p. 129.

[25] А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 55 Международной конференции* (ННЦ ХФТИ, Харьков, 2014), с. 112.

[26] A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2015: Book of abstracts of VI International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2015), p. 90.

[27] А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 12-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2015), с. 107.

[28] А.В. Русакова, С.В. Лубенец и Л.С. Фоменко, в: *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем: Сборник тезисов конференции* (Київ, 2016), с. 282.

[29] A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2016: Book of abstracts of VII International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2016), p. 167.

[30] Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов и А.М. Кротов, *Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения* (Международный университет природы, общества и человека "Дубна". Филиал "Угреша", Москва, 2007), 127 с.

[31] D.G. Morris, *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials* (Trans Tech. Publ., Switzerland, 1998), 85 p.

[32] H. Gleiter, *Acta Mater.* **48** (1), 1 (2000).

[33] R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Trans. Jap. Inst. Met. Suppl.* **27**, 43 (1986).

[34] М.И. Алымов и В.А. Зеленский, *Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов* (МИФИ, Москва, 2005), 52 с.

- [35] Ж.И. Алферов, П.С. Копьев, Р.А. Сурис и др., *Микросистемная техника* **8**, 3 (2003).
- [36] Official Journal of the European Union, <http://eur-lex.europa.eu>.
- [37] В.М. Анищук и В.Е. Борисенко, *Наноматериалы и нанотехнологии* (Изд. Центр БГУ, Минск, 2008), 375 с.
- [38] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* **318** (6042), 162 (1985).
- [39] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature (London)* **363**, 603 (1993).
- [40] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [41] R.F. Curl, *Rev. Mod. Phys.* **69** (3), 691 (1997); H. Kroto, *Rev. Mod. Phys.* **69** (3), 703 (1997); R.E. Smalley, *Rev. Mod. Phys.* **69** (3), 723 (1997) (Nobel lectures in chemistry 1996).
- [42] K.S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837 (2011); Andre K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 851 (2011) (Nobel lectures in physics 2010).
- [43] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Nature (London)* **347**, 354 (1990).
- [44] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstein, J.P. Jr. McCauley, A.B. Smith and D.E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66** (22), 2911 (1991).
- [45] В.М. Локтев, *ФНТ* **18** (3), 217 (1992).
- [46] W.I.F. David, R.M. Ibberson and T. Matsuo, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **442** (1914), 129 (1993).
- [47] Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный и Р.С. Руофф, *ФНТ* **21** (4), 465 (1995).
- [48] T. Komatsu, M. Tachibana and K. Kojima, *Phil. Mag A* **81** (3), 659 (2001).
- [49] S. Muto, G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, *Phil. Mag.* **67**, 443 (1993).

- [50] В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская и Ю.А. Осипьян, Письма в ЖЭТФ **59** (10), 667 (1994).
- [51] Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, Ю.А. Осипьян, В.И. Орлов, А.Н. Изотов и Н.С. Сидоров, ФТТ **49** (4), 760 (2007).
- [52] S. Tamaki, N. Ide, I. Okada and K. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 6115 (1998).
- [53] С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Н.А. Аксенова и Р.С. Руофф, ФНТ **23** (3), 338 (1997).
- [54] I.V. Gridneva, Yu.V. Milman, V.I. Trefilov and S.I. Chugunova, Phys. Stat. Sol. (a) **54**, 195 (1979).
- [55] S.V. Lubenets, L.S. Fomenko, A. N. Izotov, R. K. Nikolaev, Yu. A. Osip'yan and N. S. Sidorov, Physics of the Solid State **47** (55), 891 (2005).
- [56] L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, A.N. Izotov, R.K. Nikolaev and N.S. Sidorov, Mater. Sci. Eng. A **400-401**, 320 (2005).
- [57] В.Д. Нацик, С.В. Лубенец и Л.С. Фоменко, ФНТ **22** (3), 337 (1996).
- [58] V.D. Natsik, S.V. Lubenets and L.S. Fomenko, Phys. Stat. Sol. (a) **157**, 303 (1996).
- [59] M. Tachibana, T. Yamaguchi, K. Kojima and H. Sakuma, J. Appl. Phys. **90**, 470 (2001).
- [60] H. Gleiter, Progress in Material Science **33**, 223 (1989).
- [61] А.И. Гусев и А.А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы* (Физматлит., Москва, 2001), 224 с.
- [62] Y. Zhou, U. Erb and K.T. Aust, Phil. Mag. **87** (36), 5749 (2007).
- [63] M. Cherkaoui and L. Capolungo, Springer Series in Material Science. Springer Science and Business Media **112**, 81 (2009).
- [64] N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino, Scripta Mater. **47**, 893 (2002).
- [65] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou and E. Ma, Nature **419**, 912 (2002).
- [66] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian and K. Lu, Science **304**, 422 (2004).

- [67] F.A. Mohamed and H. Yang, *Metall. Mater. Transactions A* **41**, 823 (2010).
- [68] R.J. Asaro and S. Suresh, *Acta Materialia* **53**, 3369 (2005).
- [69] Е.Д. Табачникова, А.В. Подольский, С.Н. Смирнов и И.А. Псарук, *ФНТ* **40** (12), 1419 (2014).
- [70] Е.Д. Табачникова, А.В. Подольский, С.Н. Смирнов, И.А. Псарук и В.З. Бенгус, *ФНТ* **38** (3), 301 (2012).
- [71] M.A. Meyers, A. Mishra and D.J. Benson, *Progress in Materials Science* **51**, 427 (2006).
- [72] E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. B* **64** (9), 747 (1951).
- [73] N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).
- [74] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven and S. Suresh, *Acta Materialia* **51**, 5743 (2003).
- [75] J.R. Weertman, in: *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications*, edited by C.C. Koch (William Andrews Publication, Norwich, 2002), pp. 397-421.
- [76] J.D. Eshelby, F.C. Frank and F.R.N. Nabarro, *Philos. Mag.* **42**, 351 (1951).
- [77] G. Saada, *Philos. Mag. A* **85**, 3003 (2005).
- [78] G. Saada, *Mater. Sci. Eng. A* **400-401**, 146 (2005).
- [79] V. Bata and E.V. Pereloma, *Acta Mater.* **52** (3), 657 (2004).
- [80] J.A. Wert, *Scripta Mater.* **50**, 1487 (2004).
- [81] E.N. Hahn and M.A. Meyers, *Mater. Sci. Eng.* **646**, 101 (2015).
- [82] M.A. Meyers and E. Ashworth, *Philos. Mag. A* **46**, 737 (1982).
- [83] J.C.M. Li, *Trans. Metall. Soc. AIME* **227**, 239 (1963).
- [84] L.E. Murr, *Metall. Trans.* **6**, 505 (1975).
- [85] V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S.R. Phillpot and H. Gleiter, *Acta Mater.* **49**, 2713 (2001).
- [86] J. Weissmuller and J. Markmann, *Advanced Engineering Materials* **7** (4), 202 (2005).

- [87] C.J. Youngdahl, J.R. Weertman, R.C. Hugo and H.H. Kung, *Scripta Mater.* **44**, 1475 (2001).
- [88] K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton and P. Wang, *Acta Mater.* **51**, 387 (2003).
- [89] H. Van Swygenhoven, *Materials Science and Engineering A* **483-484**, 33 (2008).
- [90] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, *Scripta Metallurgica* **23**, 1679 (1989).
- [91] U. Erb, *Nanostructured Materials* **6** (5-8), 533 (1995).
- [92] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer and A. Caro, *Acta Metallurgica* **47** (10), 3117 (1999).
- [93] J. Schiotz and K.W. Jacobsen, *Science* **301**, 1357 (2003).
- [94] R.E. Reed-Hill, R. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles* (PWS Pub., Boston, MA, 1994), 159 p.
- [95] H. Conrad and J. Narayan, *Scripta Mater.* **42** (11), 1025 (2000).
- [96] H. Conrad, *Metallurgical and Materials Transactions A* **35** (9), 2681 (2004).
- [97] Y. B. Wang, B. Q. Li and M. L. Sui, *Applied Physics Letters* **92**, 011903 (2008).
- [98] Jain Brooks, Ph. D. thesis, University of Toronto, 2012.
- [99] S. Suryanarayana, J. Singh and F.H. Froes, editors, *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials* (TMS, Warrendale, PA., 1995), 494 p.
- [100] I.A. Ovid'ko, in: *Structural Nanocrystalline Materials*, edited by C.C. Koch (Cambridge University Press, Cambridge, 2007), Chapter 5.
- [101] В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский и В.И. Копылов, *Изв. АН СССР. Металлы* **1**, 115 (1981).
- [102] Н.И. Носкова и Р.Р. Мулюков, *Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы* (УрО РАН, Екатеринбург, 2003), 279 с.
- [103] Г.А. Малыгин, *ФТТ* **49** (6), 961 (2007).

- [104] A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev and A.K. Mukherjee, *Scripta Mater.* **45**, 747 (2001).
- [105] R.Z. Valiev and T.G. Langdon, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 881 (2006).
- [106] Y. Estrin, N.V. Isaev, S.V. Lubenets, S.V. Malykhin, A.T. Pugachov, V.V. Pustovalov, E.N. Reshetnyak, V.S. Fomenko, L.S. Fomenko, S.E. Shumilin, M. Janecek and R.J. Hellmig, *Acta mater.* **54**, 5581 (2006).
- [107] Ю.З. Эстрин, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, С.Э. Шумилин и В.В. Пустовалов, *ФНТ* **34** (9), 975 (2008).
- [108] Wei Wei, A.V. Nagasekhar, Chen Guang, Tick-Hon Yip and Wei Kun Xia, *Scripta Mater.* **54**, 1865 (2006).
- [109] V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, in: *YUCOMAT 2008: Programme and The Book of Abstracts of the Tenth Annual Conference*. (Belgrad, 2008), p. 162.
- [110] В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов и А.В. Москаленко, *ФНТ* **35** (11), 1160 (2009).
- [111] V.A. Moskalenko, V.I. Startsev and V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **20**, 503 (1980).
- [112] M. Mabuchi, H. Iwasaki, K. Yanase and K. Higashi, *Scripta Mater.* **36**, 681 (1997).
- [113] V.N. Chuvil'deev, T.G. Nieh, M.Y. Gryaznov, A.N. Sysoev and V.I. Kopylov, *Scripta Mater.* **50**, 861 (2004).
- [114] W.J. Kim, S.I. Hong, Y.S. Kim, S.H. Min, H.T. Jeong and J.D. Lee, *Acta Mater.* **51**, 3293 (2003).
- [115] Y. Yoshida, K. Arai, S. Roh, S. Kamado and Y. Kojima, *Mater. Trans.* **45**, 2537 (2004).
- [116] И.Н. Фридляндер, К.В. Чуистов, А.Л. Березина и Н.Н. Колобнев, *Алюминий-литиевые сплавы. Структура и свойства* (Наукова думка, Киев, 1992), 192 с.
- [117] D.R. McKenzie, C.A. Davis, D.J.H. Cockayne, D.A. Muller and A.M. Vassallo, *Nature* **355**, 622 (1992).

- [118] А.В. Елецкий и Б.М. Смирнов, УФН **163**, 33 (1993).
- [119] K. Kojima, M. Tachibana, Y. Maekawa, H. Sakuma, M. Michijama, K. Kikuchi and Y. Achiba, in: *ASC Conf. Proc. Series Crystal Growth of Organic Materials*, A.S. Myerson, D.A. Green, P. Meenan (eds.) (1996), p.231.
- [120] G. van Tendeloo, S. Amelinckx, J. L. de Boer, S. van Smaalen, M. A. Verheijen, H. Meekes and G. Meijer, *Europhys. Lett.* **21** (3), 329 (1993).
- [121] M.A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, P. Bennema, J.L. de Boer, S. van Smaalen, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, S. Moto and J. van Landuyt, *Chem. Phys.* **166** (1-2), 287 (1992).
- [122] G.B.M. Vaughan, P.A. Heiney, D.E. Cox, J.E. Fischer, A.R. McGhie, A.L. Smith, R.M. Strongin, M.A. Cichy and A.B. Smith, *Chem. Phys.* **178** (1-3), 599 (1993).
- [123] A.R. McGhie, J.E. Fischer, P.A. Heiney, P.M. Stephens, R.L. Cappelletti, D.A. Neumann, W.H. Mueller, H. Mohn and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev. B* **49**, 12614 (1994).
- [124] M.A. Verheijen, M.S. Couto, K.W.M. Koutstaal and W.J.P. Van Enckevort, *Philos. Mag. A* **72**, 1141 (1995).
- [125] E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart, J.-P. Issi, C. Fabre and A. Rassal, *Phys. Rev. B* **47**, 1705 (1993).
- [126] T. Mitsuki, Y. Ono, H. Horiuchi, J. Li, N. Kino, K. Kishio and K. Kitazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6281 (1994).
- [127] А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный и К.А. Яготинцев, ФНТ **27**, 1406 (2001).
- [128] Z. Zúberová, L. Kunz, T.T. Lamark, Y. Estrin and M. Janače, *Metal. Mater. Trans. A* **38**, 1934 (2007).
- [129] T. Mukai, M. Yamanoi, H. Watanabe and K. Higashi, *Scripta Mater.* **45**, 89 (2001).
- [130] Y. Estrin, S.B. Yi, H.-G. Brokmeier, Z. Zúberová, S.C. Yoon, H.S. Kim and R.J. Hellmig, *Int. J. Mater. Res.* **99**, 50 (2008).

- [131] В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин и В.З. Спусканюк, *Теория и практика гидроэкструзии* (Наукова думка, Киев, 2007), 246 с.
- [132] V. Spuskanyuk, A. Spuskanyuk and V. Varyukhin, *J. Mater. Process. Technol.* **203**, 305 (2008).
- [133] V. Spuskanyuk, A. Davydenko, A. Berezina, A. Gangalo, L. Sennikova, M. Tikhonovsky and D. Spiridonov, *J. Mater. Process. Technol.* **210**, 1709 (2010).
- [134] Н.В. Исаев, П.А. Забродин, В.З. Спусканюк, А.А. Давиденко, В.В. Пустовалов, В.С. Фоменко и И.С. Брауде, *ФНТ* **38**, 102 (2012).
- [135] H. Hertz and J. Reine *Angew, Math.* **92**. 156 (1881).
- [136] A.C. Fisher-Cripps, *Surface & Coating Technology* **200**, 4153 (2006).
- [137] D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **192**, 247 (1948).
- [138] D. Tabor, *Rev. Phys. Technol.* **1**, 145 (1970).
- [139] А.Ю. Ишлинский, *Прикл. математика и механика* **8** (3), 201 (1944).
- [140] Р. Хилл, *Математическая теория пластичности* (Гостехиздат, Москва, 1956), 407 с.
- [141] Yu.V. Milman, B.A. Galanov and S.I. Chugunova, *Acta Metall. Mater.* **41** (9), 2523 (1993).
- [142] Yu.V. Milman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 074013 (2008).
- [143] N.K. Mukhopadhyay and P. Paufler, *Int. Mater. Rev.* **51**, 209 (2006).
- [144] A.B. Mann, R.C. Cammarata and M.A. Nastasi (Guest Editors), *J. Mater. Res.* **14** (6) (1999).
- [145] Y.T. Cheng, T. Page, G.M. Pharr, M.V. Svain and K.J. Wahl (Guest Editors), *J. Mater. Res.* **19** (1) (2004).
- [146] G. Pharr, G. Sandaradjan, I.M. Hutchings, M. Sakai, Y.T. Cheng, N.R. Moody and M.V. Svain (Guest Editors), *J. Mater. Res.* **24** (3) (2009).
- [147] D. Kwon, M.M. Chaudhri, Y.T. Cheng and O. Kraft (Guest Editors), *J. Mater. Res.* **27** (14) (2012).

- [148] Б.Я. Фарбер, Н.С. Сидоров, В.И. Кулаков, Ю.А. Иунин, А.И. Изотов, Г.А. Емельченко, В.С.Бобров, Л.С.Фоменко, В.Д. Нацик и С.В. Лубенец, *Сверхпроводимость* **4** (12), 2394 (1991).
- [149] В.К. Григорович, *Твердость и микротвердость металлов* (Наука, Москва, 1976), 230 с.
- [150] С.И. Лебедева, *Определение микротвердости минералов* (Изд-во АН СССР, Москва, 1963), 124 с.
- [151] Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко и М.С. Кац, *Физика процессов микровдавливания* (Штиинца, Кишинев, 1986), 293 с.
- [152] И.В. Гектина, Ф.Ф. Лаврентьев и В.Д. Нацик, *ЖЭТФ* **79**, 1927 (1980).
- [153] В.Д. Нацик и А.В. Подольский, *ФНТ* **26**, 304 (2000).
- [154] Б.В. Мотт, *Испытание на твердость микровдавливанием* (Металлургиздат., Москва, 1960), 338 с.
- [155] Yu.V. Milman, A.A. Golubenko and S.N. Dub, *Acta Mater.* **59**, 7480 (2011).
- [156] С.А. Варченя, И.П. Спалвинь, Г.П. Упит и В.И. Флеров, *Заводская лаборатория* **32** (12), 1510 (1966).
- [157] Y.T. Cheng and C.M. Cheng, *J. Mater. Res.* **13** (4), 1059 (1998).
- [158] F. Fröhlich, P. Grau and W. Grellmann, *Phys. Status Solidi A* **42**, 79 (1977).
- [159] Y.T. Cheng and C.M. Cheng, *Surf. Coat Technol.* **133-134**, 417 (2000).
- [160] R.E. Hanneman and J.H. Westbrook, *Philos. Mag.* **18** (151), 73 (1968).
- [161] K.I. Johnson, *J. Mech. Phys. Solids* **18** (2), 115 (1970).
- [162] J. Aguilar-Santillan, *Acta Mater.* **56** (11), 2476 (2008).
- [163] Q. Ma and D.R. Clarke, *J. Mater. Res.* **10** (4), 853 (1995).
- [164] W.D. Nix and H.J. Gao, *J. Mech. Phys. Solids* **46** (3), 411 (1998).
- [165] S. Suresh, *Science* **292**, 2447 (2001).

- [166] Y.P. Cao and J. Lu, *J. Mater. Res.* **19** (6), 1703 (2004).
- [167] N.A. Stelmashenko, M.G. Walls, L.M. Brown and Yu.V. Milman, *Acta Metall. Mater.* **41** (10), 2855 (1993).
- [168] J.W. Poole, M.F. Ashby and N.A. Fleck, *Scripta Mater.* **34** (4), 559 (1996).
- [169] K. Edalati, E. Matsubara and Z Horita, *Metall. Mater. Trans. A* **40** (9), 2079 (2009).
- [170] С.В. Лубенец и Л.С. Фоменко, *ФТТ* **32** (10), 3144 (1990).
- [171] K. Durst, B. Backes, O. Franke and M. Gken, *Acta Mater.* **54** (9), 2547 (2006).
- [172] Y. Liu and A.H.V. Ngan, *Scripta Mater.* **44** (2), 237 (2001).
- [173] G. Feng, A.S. Budiman, W.D. Nix, N. Tamura and R. Patel, *J. Appl. Phys.* **104**, 043501 (2008).
- [174] Y. Huang, F. Zhang, K.C. Hwang, W.D. Nix, G.M. Pharr, and G. Feng, *J. Mech. Phys. Solids* **54** (8), 1668 (2006).
- [175] E. Demir, D. Raabe, N. Zaafarani and S. Zaeferrer, *Acta Mater.* **57** (2), 559 (2009).
- [176] G.G. Yapici, I. Karaman, and H.J. Maier, *Mater. Sci. Eng. A* **434** (1-2), 294 (2006).
- [177] C. Urbani, M. Larroque, M. Vargas and S. Lathabai, *Revista Matéria* **15** (2), 265 (2010).
- [178] C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita and T.G. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* **398** (1-2), 66 (2005).
- [179] В.Н. Еременко, *Титан и его сплавы* (Изд. АН УССР, Киев, 1960), 499 с.
- [180] У. Цвиккер, *Титан и его сплавы* (Металлургия, Москва, 1979), 512 с.
- [181] E. Merson, R. Bridson and A. Braun, *J. Phys: Conference Series* **126** (1), 012020 (2008).

- [182] F. Mante, G.R. Baran and B. Lucas, *Biomaterials* **20** (11), 1051 (1999).
- [183] V.N. Kovaleva, V.A. Moskalenko and V.D. Natsik, *Philos. Mag. A* **70** (3), 423 (1994).
- [184] Ichiro Shimizu and Naoya Tada, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* **57** (3), 249 (2008).
- [185] C. Zambaldi, Y. Yang, T.R. Bieler and D. Raabe, *J. Mater. Res.* **27** (1), 356 (2012).
- [186] Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов* (Мир, Москва, 1972), 408 с.
- [187] В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман и С.А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов* (Наукова думка, Киев, 1975), 315 с.
- [188] В.Д. Нацик, Е.Н. Ватажук, П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь и В.А. Москаленко, *ФНТ* **39** (12), 1381 (2013).
- [189] Ю.А. Семеренко, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: Сборник материалов IV Международной конференции* (Москва, 2011), с. 207.
- [190] K.J. Kurzydłowski, *Scripta Metall. Mater.* **24** (5), 879 (1990).
- [191] K.J. Kurzydłowski and J.J. Bucki, *Acta Metall. Mater.* **41** (11), 3141 (1993).
- [192] Г.А. Малыгин, *ФТТ* **50** (6), 1013 (2008).
- [193] K. Okazaki and H. Conrad, *Metall. Trans.* **3** (9), 2411 (1972).
- [194] M.P. Phaniradj, M.J. Prasad and A.H. Chokshi, *Mater. Sci. Eng. A* **463** (1-2), 231237 (2007).
- [195] Г. Готтштайн, *Физико-химические основы материаловедения* (БИНОМ, Лаборатория знаний, Москва, 2009), 400 с.
- [196] S.V. Zherebtsov, G.S. Dyakonov, A.A. Salem, V.I. Sokolenko, G.A. Salishchev and S.L. Semiatin, *Acta Mater.* **61** (4), 1167 (2013).
- [197] В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов и Р.В. Смолянец, *ФНТ* **40** (9), 1071 (2014).

- [198] N.Q. Chinh, G. Horváth, Z. Horita and T.G. Langdon, *Acta Mater.* **52** (12), 3555 (2004).
- [199] E. Voce, *Metallurgia* **51**, 219 (1955).
- [200] J.H. Hollomon, *Trans. AIME* **162**, 268 (1945).
- [201] M.A. Meyers, O. Vöhringer and V.A. Lubarda, *Acta Mater.* **49** (19), 4025 (2001).
- [202] D. Hull, *Acta Metall.* **9** (3), 191 (1961).
- [203] M.R. Barnett, Z. Keshavarz, A.G. Beer and D. Atwell, *Acta Mater.* **52** (17), 5093 (2004).
- [204] Q. Yu, Z.-W. Shan, J. Li, X. Huang, L. Xiao, J. Sun and E. Ma, *Nature* **463**, 335 (2010); Q. Yu, R.K. Mishra, and A.M. Mi, *JOM* **64** (10), 1235 (2012).
- [205] J.L. Sun, P.W. Trimby, F.K. Yan, X.Z. Liao, N.R. Tao and J.T. Wang, *Scripta Mater.* **69** (6), 428 (2013).
- [206] M.R. Barnett, *Scripta Mater.* **59** (7), 696 (2008).
- [207] И.А. Курзина, И.А. Божко, Г.Ю. Юшков, Е.М. Окс, Э.В. Козлов и Ю.П. Шаркеев, *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **9** (4), 422 (2012).
- [208] А. Формен, М. Мейкин, в: *Актуальные вопросы теории дислокаций* (Мир, Москва, 1968), с. 200-215.
- [209] K. Ono, *J. Appl. Phys.* **39** (3), 1803 (1968).
- [210] U.F. Kocks, A.S. Argon and M.F. Ashby, *Thermodynamics and Kinetics of Slip. Progress in Materials Science* (Pergamon Press, Oxford, 1975), **19**.
- [211] В.С. Фоменко, Н.В. Исаев и В.В. Пустовалов, *ФНТ* **19** (4), 429 (1993).
- [212] Н.В. Исаев, В.Д. Нацик, В.В. Пустовалов, В.С. Фоменко и С.Э. Шумилин, *ФНТ* **24** (8), 786 (1998).
- [213] D. Tabor, *The Hardness of Metals* (Clarendon Press, Oxford, 1951), 175 p.

- [214] В.А. Москаленко, В.Д. Нацик и В.Н. Ковалева, ФНТ **31** (10), 1190 (2005).
- [215] Р.А. Андриевский и А.М. Глезер, УФН **179** (4), 337 (2009).
- [216] В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *HighMatTech: Тезисы Международной конференции* (Киев, 2009), с. 196.
- [217] S. Suwas, G. Gottstainn and R. Kumar, Mater. Sci. Eng. A **471** (1-2), 1 (2007).
- [218] S.R. Agnew, T.M. Lillo, J. Macheret, G.M. Stoica, L. Chen, Y. Lu, D. Fielden and P.K. Liaw, in: *Magnesium Technology* (Publication of Minerals, Metals & Materials Society, 2001), p. 243.
- [219] Z. Zúberová, I. Sabirov and Y. Estrin, Kovove Materialy **49** (1), 29 (2011).
- [220] Г.А. Малыгин, ФТТ **53** (2), 341 (2011).
- [221] Н.В. Исаев, П.А. Забродин и А.В. Русакова, ФНТ **38** (10), 1230 (2012).
- [222] D. Tabor, Philos. Mag. A **74** (5), 1207 (1996).
- [223] Б.А.Галанов, Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова и И.Н. Гончаров, Сверхтвердые материалы **3**, 25 (1999).
- [224] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов и С.А. Бакута, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов* (Наукова Думка, Киев, 1982), 228 с.
- [225] Ю.З. Эстрин, П.А. Забродин, И.С. Брауде, Т.В. Григорова, Н.В. Исаев, В.В. Пустовалов, В. С.Фоменко и С.Э. Шумилин, ФНТ **36** (12), 1363 (2010).

ДОДАТОК 1
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, С.В. Лубенец и В.А. Москаленко, ФНТ **36** (7), 809 (2010).
2. Ю.З. Эстрин, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец и А.В. Русакова, ФНТ **37** (6), 677 (2011).
3. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, Ю.А. Осипьян, В.И. Орлов, Н.С. Сидоров и А.Н. Изотов, ФНТ **38** (3), 286 (2012).
4. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и В.А. Москаленко, ФНТ **38** (10), 1240 (2012).
5. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, ФНТ **40** (3), 330 (2014).
6. A.V. Rusakova, S.V. Lubenets, L.S. Fomenko, V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, Low Temp. Phys. **41** (8), 649 (2015).
7. Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 9-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2009), с. 26 (доповідач).
8. А.В. Русакова и Л.С. Фоменко, в: *Сборник тезисов IV Университетской научно-практической конференции магистрантов НТУ «ХПИ»*, (НТУ «ХПИ», Харьков, 2010), с. 123–125 (доповідач).
9. С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.В. Русакова и Ю.З. Эстрин, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 49-й Международной конференции* (Киев, 2010), с. 68 (участь в обговоренні).
10. А.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 51 Международной конференции* (ННЦ ХФТИ, Харьков, 2011), с. 343 (доповідач).

11. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2011: Book of Abstracts of II International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2011), p. 124 (доповідач).

12. A.V. Rusakova, L.S. Fomenko and S.V. Lubenets, in: *Book of Abstracts of 12th International Symposium on Physics of Materials*, (Prague, 2011), p. 33 (участь в обговоренні).

13. А.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец и В.А. Москаленко, в: *HighMatTech: Сборник тезисов 3-й Международной конференции* (Киев, 2011), с. 287 (участь в обговоренні).

14. П.А. Забродин и А.В. Русакова, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 10-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2011), с. 97 (доповідач).

15. П.А. Забродин, Н.В. Исаев и А.В. Русакова, в: *XX Петербургские чтения по проблемам прочности: Сборник тезисов Международной конференции* (Санкт-Петербург, 2012), с. 105-108 (участь в обговоренні).

16. Анна Русакова, в: *Эврика-2012: Сборник тезисов Международной научной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике* (ЛНУ, Львов, 2012), Е10 (доповідач).

17. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2012: Book of abstracts of III International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2012), p. 143 (доповідач).

18. Ганна Русакова, в: *Еврика-2013: Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2013), D18 (доповідач).

19. A.V. Rusakova and P.A. Zabrodin, in: *Low temperature physics – 2013: Book of abstracts of IV International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2013), p. 103 (участь в обговоренні).

20. A.V. Rusakova, L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, in: *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013): Book of*

abstracts of International research and practice conference (Bukovel, 2013), p. 155 (доповідач).

21. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, в: *Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: Сборник тезисов V Международной конференции* (Москва, 2013), с. 355-356 (заочна участь).

22. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко и П.А. Забродин, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 11-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2013), с. 147 (доповідач).

23. Ганна Русакова і Павло Забродін, в: *Еврика-2014: Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2014), с. 130 (доповідач).

24. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2014: Book of abstracts of V International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2014), p. 129 (доповідач).

25. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Актуальные проблемы прочности: Сборник тезисов 55 Международной конференции* (ННЦ ХФТИ, Харьков, 2014), с. 112 (доповідач).

26. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2015: Book of abstracts of VI International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2015), p. 90 (доповідач).

27. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко и А.Р. Смирнов, в: *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали 12-ої Міжнародної конференції* (ХНУ, Харків, 2015), с. 107 (доповідач).

28. А.В. Русакова, С.В. Лубенец и Л.С. Фоменко, в: *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем: Сборник тезисов конференции* (Київ, 2016), с. 282 (заочна участь).

29. A.V. Rusakova, in: *Low temperature physics – 2016: Book of abstracts of VII International Conference for Young Scientists* (Kharkiv, 2016), p. 167 (доповідач).