

*На правах рукописи*



МАНОХИН Сергей Сергеевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ В НЕЛЕГИРОВАННОМ ТИТАНЕ МАРКИ ВТ1-0**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Белгород – 2012

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» Научно-образовательном и инновационном Центре «Наноструктурные материалы и нанотехнологии»

Научный руководитель кандидат физико-математических наук  
**Иванов Максим Борисович**

Официальные оппоненты: **Никулин Сергей Анатольевич**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»», заведующий кафедрой металловедения и физики прочности;

**Жуков Сергей Владимирович**, кандидат технических наук, ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского», доцент кафедры технология обработки материалов потоками высоких энергий

Ведущая организация **Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН**

Защита диссертации состоится « 13 » декабря 2012 года в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.015.04 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», адрес: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

Автореферат разослан 7 ноября 2012 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,



В.А. Беленко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Создание новых конструкционных и функциональных материалов с улучшенными свойствами базируется на результатах фундаментальных исследований закономерностей формирования их структуры и природы физико-химических процессов, протекающих в таких материалах в реальных условиях их создания и эксплуатации. Формирование физико-механических, электрофизических и других свойств материалов во многом определяется внутренними межкристаллитными поверхностями раздела (границы зерен (ГЗ), субзерен и фаз), а также внутренними свободными поверхностями раздела, связанными с наличием пор и трещин. В частности, увеличение протяженности границ, связанное с уменьшением размеров зерен и фаз при переходе от обычных поликристаллических материалов к субмикроструктурным (СМК) и, особенно, к наноструктурированным (НС), приводит к существенному изменению в развитии процессов тепло- и электропереноса, пластической деформации и разрушения, деградации структуры и других процессов.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию закономерностей и механизмов диффузионно-контролируемого роста зерен при рекристаллизации наноструктурированного нелегированного титана, применение которого в качестве материала изделий для травматологии, ортопедии и стоматологии интенсивно расширяется. Наноструктурированный нелегированный титан (например, марки ВТ1-0), в отличие от большинства используемых для изготовления костных имплантатов в медицинской промышленности титановых сплавов (типа ВТ6), не содержит токсичных легирующих элементов (в особенности, таких как ванадий и алюминий), при этом обладает достаточной прочностью при статическом и циклическом нагружении при сохранении высокой способности к пластической деформации на изгиб и кручение. Большинство известных методов формирования СМК и НС состояний воздействием интенсивной пластической деформацией являются малопродуктивными и значительно увеличивают стоимость материала. Однако в последние годы удалось создать высокоэффективную и малозатратную технологию получения промышленного сортамента полуфабрикатов НС титана с улучшенными механическими и функциональными характеристиками для изготовления изделий медицинского назначения в условиях промышленного производства с использованием метода поперечно-винтовой прокатки.

Известно, что полуфабрикаты с субмикроструктурной и наноразмерной структурой, полученные воздействием пластической деформацией, в том числе с использованием поперечно-винтовой прокатки, характеризуются высокими внутренними напряжениями, источниками которых являются границы зерен деформационного происхождения, дислокации и дислокационные субграницы. Наличие таких напряжений увеличивает трудоемкость получения изделий и может приводить к их короблению, а также является серьезным препятствием для их последующего применения. Наиболее простым способом снятия внутренних напряжений в металлическом полуфабрикате является нагрев и выдержка при определенной температуре. В полуфабрикатах из НС титана марки

BT1-0 уменьшение остаточных напряжений до безопасного уровня при сохранении высоких механических свойств осуществляется проведением так называемого «дорекристаллизационного» отжига после всего цикла их технологического передела. Предполагается, что такую возможность удастся реализовать за счет формирования мелкодисперсных выделений вторичных фаз, блокирующих миграцию границ зерен и тормозящих вследствие этого развитие процесса роста зерен. Однако физического обоснования данный эффект не имеет и не может быть предсказан и рассчитан на основании существующих физических моделей и имеющихся экспериментальных данных.

Решение задачи улучшения служебных характеристик и возможности оценки ресурса работы НС материалов в реальных условиях эксплуатации также требует рассмотрения проблемы термической стабильности НС состояния и разработки способов торможения процессов возврата и рекристаллизации (роста зерен). Это в особенности актуально в случае применения нелегированного НС титана в имплантатах для протезирования дефектов костей (например, в стоматологии), поскольку предполагает длительную эксплуатацию изделия (не менее нескольких десятков лет) при температуре человеческого тела. Уменьшение температуры начала и ускоренное развитие процесса роста зерен в НС состоянии обусловлено большой избыточной энергией, связанной, как отмечалось выше, с наличием внутренних напряжений и развитой внутренней поверхностью границ зерен, являющихся неравновесными дефектами в поликристаллическом материале и обладающих большей энергией по сравнению с объемом зерен. Традиционно методы торможения роста зерен рассматриваются с точки зрения выявления роли энергии и подвижности границ зерен в условиях наличия зернограницных сегрегаций, либо мелкодисперсных вторичных фаз в объеме и на границах зерен. В литературе существуют предположения, что единственным включением, способным повысить термическую стабильность нелегированного титана, являются мелкодисперсные частицы карбида титана. Однако это предположение не имеет достаточно надежного подтверждения, поскольку не известны механизмы формирования карбидов, их кристаллическая структура, дисперсность и т.п.

Известно, что развитие нанотехнологий, а также современных технологий получения наноструктурированных материалов, во многом обязано разработке и совершенствованию современных экспериментальных методов исследований и одновременно является стимулом для дальнейшего (их) развития (самих методов исследований) и контроля качества материалов с высоким пространственным разрешением. В последние годы значительные успехи достигнуты в методах локального элементного анализа материалов: энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) в просвечивающей растровой и дифракционной электронной микроскопии. С использованием современных высокоразрешающих методик анализа становится возможным определение элементного состава и кристаллической структуры дисперсных включений в металлической матрице, что открывает перспективу целенаправленного физически обоснованного управления свойствами материалов за счет контролируемого выделения вторичных фаз.

**Целью** настоящей **работы** является изучение физической природы термической стабильности титана марки ВТ1-0 в наноструктурированном состоянии, сформированном методом поперечно-винтовой прокатки, исследование кинетических закономерностей роста зерен и определение влияния дисперсных частиц карбидов титана на процесс рекристаллизации указанного материала.

Для реализации указанной цели в работе решались следующие основные задачи:

– изучение продуктов распада пересыщенного твердого раствора углерода в титане технической чистоты (на примере титана марки ВТ1-0) методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами в сочетании с традиционными методиками дифракционного анализа: определение кристаллической структуры, морфологии, элементного состава и ориентационного соотношения высокодисперсная частица-матрица;

– экспериментальное изучение закономерностей развития процессов рекристаллизации в наноструктурированном титане марки ВТ1-0: определение кинетики роста зерен и энергии активации собирательной рекристаллизации в широком интервале температур.

#### **Научная новизна.**

1. Определены кристаллогеометрические особенности дисперсных карбидов в наноструктурированном и крупнозернистом нелегированном титане (на примере материала марки ВТ1-0). Показано, что дисперсные карбиды формируются в ГПУ матрице титана в виде фазы на основе ГЦК-подрешетки атомов титана.

2. Исследована кинетика роста зерен и определены величины энергии активации собирательной рекристаллизации наноструктурированного титана марки ВТ1-0 в интервале температур ниже 0,3 Тпл.

**Практическая значимость работы.** Результаты фундаментальных и прикладных исследований закономерностей рекристаллизации наноструктурированного нелегированного титана (на примере марки ВТ1-0) использованы при разработке и оптимизации технологического процесса по производству полуфабрикатов (длинномерных прутков, пластин) титана медицинского назначения, используемых для изготовления костных имплантатов (остеосинтез в травматологии, стоматология, челюстно-лицевая хирургия). В том числе на основе проведенных автором исследований разработан регламент управляемого термического воздействия на наноструктурированный титан, позволяющего устранить напряжения первого и второго рода, а также неравновесное состояние границ зерен, при этом сохранить средний размер зерен менее 350 нм.

На основании результатов исследований сформулированы требования по сохранности и сроку эксплуатации изделий из наноструктурированного титана с учетом кинетики роста зерен при температурах, близких к температуре человеческого организма. Результаты исследования закономерностей наноразмерных карбидов в ГПУ титане могут быть использованы в металлургии титана с задачей создания новых, в том числе жаропрочных сплавов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

– гранецентрированная кубическая кристаллическая структура и ориентационное соотношение дисперсных частиц карбида титана в  $\alpha$ -титане:  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha} \parallel [011]_{\delta}$  и  $(0001)_{\alpha} \parallel (111)_{\delta}$ ;

– кинетика роста зерен со степенным показателем  $n=3$  и величина энергии активации собирательной рекристаллизации титана марки ВТ1-0 в наноструктурированном состоянии, равная  $51 \pm 4$  кДж/моль, при температуре ниже  $0,3 T_{пл}$ .

**Связь работы с научными программами и темами.** Диссертационная работа выполнена в Научно-образовательном и инновационном Центре «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального университета в соответствии с планами государственных научных программ и грантов. Среди них: «Разработка опытно-промышленных технологий получения нового поколения медицинских имплантатов на основе титановых сплавов» (госконтракт по комплексному проекту ФЦП № 02.523.11.3007, 2007-2009 гг.); «Исследование роли диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноструктурных материалов» (аналитическая ведомственная целевая программа «Развитие научного потенциала высшей школы № 2.1.2/1061, 2009-2010 гг.»); договор № 02.513.11.3402-1 «Повышение эксплуатационных свойств титановых сплавов с псевдо- $\alpha$ - и ( $\alpha+\beta$ )-структурой путем формирования субмикро- и наноструктурного состояния» к государственному контракту № 02.513.11.3402 (2008-2009 гг.); государственный контракт № 02.740.11.0137 «Исследование роли диффузионно-контролируемых процессов в формировании структурно-фазового состояния и свойств обычных и наноструктурных металлических материалов» (2009-2011 гг.); государственный контракт № П329 «Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование диффузионно-контролируемых процессов формирования и эволюции субмикро- и наноструктур объемных металлических материалов» (в рамках программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»; мероприятие 1.2.1) (2009-2011 гг.); государственное задание вузам №2.3315.2011 «Разработка способов повышения термической стабильности и циклической прочности наноструктурного титана медицинского назначения» (2012-2014 гг.).

**Апробация работы.** Основные результаты проведенных исследований докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях и семинарах: «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур, г. Харьков, 2010 г.; XI Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых, г. Екатеринбург, ноябрь, 2010 г.; XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, г. Санкт-Петербург, 2010 г.; Четвертая Всероссийская конференция по наноматериалам, г. Москва, 2011 г.; III Всероссийской школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы», г. Белгород, 2010 г.; 51-ая Международная конференция «Актуальные проблемы прочно-

сти», г. Харьков, 2011 г.; XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева, г. Санкт-Петербург, 2012 г.

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 10 печатных работах, опубликованных в научных и научно-технических журналах, сборниках трудов конференций (из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК).

**Личный вклад** автора в проведение исследований и получение результатов является определяющим. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 251 наименование. Диссертация содержит 151 страницу, 47 рисунков и 8 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность решаемой проблемы; сформулированы цель, задачи исследований и основные положения, выносимые на защиту; показана научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов; даны сведения о публикациях, структуре и объеме диссертации; определен личный вклад автора; указаны конференции и семинары, на которых были доложены основные результаты работы.

**В первой (обзорной) главе** «Получение наноструктурированных металлических материалов» рассматриваются структурные превращения в поликристаллических материалах, происходящие при деформационных воздействиях, в том числе интенсивной пластической деформации (ИПД). Рассмотрены новые методы ИПД в частности, поперечно-винтовая прокатка, описаны ее преимущества.

**Во второй (обзорной) главе** «Процессы, протекающие при нагреве деформированных металлов и сплавов» выполнен анализ теории миграции границ и роста зерен, а также геометрические и топологические модели роста зерен. Обсуждаются результаты имеющихся в литературе теоретических и экспериментальных исследований термической стабильности микроструктуры наноструктурированных материалов. Рассматриваются два основных механизма подавления роста зерен: уменьшение подвижности ГЗ за счет взаимодействия с частицами дисперсных фаз и атомами примесей или уменьшение энергии границ зерен (а значит и движущей силы роста зерен) при сегрегации на них мало-растворимых примесей.

В заключительном разделе данной главы, «Рост зерен в титане и титановых сплавах с различным структурным состоянием», проанализирован ряд экспериментальных данных об энергиях активации собирательной рекристаллизации титана различного химического состава. Сделан вывод, что в литературе почти нет данных экспериментов по исследованию собирательной рекристаллизации в наноструктурированном титане в интервале температур 273-623 К. Это обусловлено инструментальными трудностями определения размерных характеристик структурных элементов наноструктурированных материалов.

Существуют данные о том, что наноструктурированный технически чистый титан обладает достаточно высокой термостабильностью, превышающей таковую для металлов с близкой температурой плавления, например, никеля. Создаваемая пластической деформацией структура в нелегированном титане сохраняется в процессе термических обработок благодаря торможению миграции границ зерен и субграниц дисперсной фазой. Большинство проведенных к настоящему времени исследований указывают на то, что эта фаза представляет собой карбид титана. Однако данные предварительные, не подтвержденные и не могут в полной мере объяснить термическую стабильность НС титана.

**В третьей главе** «Постановка задач исследований» на основании литературных данных и проведенного в первой главе их анализа формулируются и обосновываются задачи исследований.

**В четвертой главе** «Обоснование выбора материалов и методов исследований», в соответствии с задачами исследований, проведен выбор материалов и методик эксперимента.

В разделе «Методические вопросы экспериментального исследования наноструктурированных поликристаллических материалов», на примере оригинальных исследований титановых сплавов медицинского назначения, обсуждаются методические особенности анализа структурно-фазовых состояний металлических материалов с использованием современных методик аналитической просвечивающей электронной микроскопии, в том числе растровой и высокого разрешения. Описаны и обсуждены методики рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Продемонстрированы возможности указанных методов для локального (в нанометровом диапазоне) определения концентраций легирующих элементов, в том числе легких (углерода), в эксперименте по структурно-фазовому анализу металлических материалов.

Для исследований использовался технически чистый (нелегированный) титан марки ВТ1-0 по ОСТ 90013-81 следующего химического состава (мас.%): Al – 0,010; C – 0,004; N – 0,003; Fe – 0,120; Si – 0,002; H<sub>2</sub> – 0,0008; O – 0,143; Ti – основа).

Микроструктуру образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Теснаі G2 F20 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ в режиме просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ). Распределение химических элементов в сплаве после различных обработок определяли методом энергодисперсионного рентгеноспектрального (ЭДРС) анализа в режиме ПРЭМ с использованием приставки фирмы EDAX и программного обеспечения Теснаі Imaging & Analysis.

Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовили с использованием установок механического шлифования-полирования LaboPol-5 и последующей струйной полировки на установке TenuPol-5 фирмы Struers с использованием электролита: 20%HClO<sub>4</sub>+80%CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H при температуре ~ -30°C и U=34 В. Для растровой электронной микроскопии образцы готовили с использованием установок механического шлифования-полирования

LaboPol-5 (Struers), электрополировку поверхности образцов проводили на установке LectroPol-5 (Struers) в растворе 20%НClO<sub>4</sub>+80%CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H при температуре +5°С и напряжении U=24 В.

Для исследований особенностей кристаллической структуры дисперсных карбидов в альфа-титане выполнен кристаллогеометрический анализ методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Кроме этого, методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами при ускоряющем напряжении 200 кВ в режиме сходящегося пучка «nanoprobe» (диаметром 10 нм) с использованием постколлонного фильтра секторного типа Gatan 860 GIF 2001 проанализированы спектры в программном пакете Digital Micrograph v.2.0.2 (вычитание фона и деконволюция).

В проведенных ранее исследованиях НОиИЦ НСМН НИУ БелГУ были разработаны режимы механико-термической обработки сплава ВТ1-0 с использованием продольной и поперечно-винтовой прокаток, позволяющие получать прутки наноструктурированного титана диаметром 4-10 мм по ТУ 1825-001-02079230-2009. В данной работе использовали прутки Ø 6 мм, которые подвергались отжигу при температуре 623 К в течение 3 ч для снятия внутренних напряжений.

Для исследования процессов роста зерен материал подвергался отжигу в интервале температур 483-803 К, продолжительностью до 700 часов.

Для исследования процессов собирательной рекристаллизации рассчитывали средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры. С этой целью строили гистограммы распределения субзерен по размерам по горизонтальным и вертикальным секущим с последующим усреднением. Методически показано, что при расчете среднего размера зерна по изображениям, полученным методом ПРЭМ, были учтены преимущественно большеугловые границы.

Определение энергии активации роста зерен проводили по температурной зависимости кинетического параметра  $C$  в уравнении:

$$D^n - D_0^n = Ct, \quad (1)$$

где  $D$  и  $D_0$  – средний размер конечного и исходного зерна,  $t$  – время. Кинетический параметр имеет вид  $C = A_0 \exp(-Q/RT)$ , где  $A_0$  – постоянная,  $Q$  – энергия активации рекристаллизации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Линейную аппроксимацию и значение энергии активации получали методом наименьших квадратов. Достоверность степенного показателя  $n$  определяли вычислением коэффициента детерминации кинетической зависимости роста зерен.

Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) – доля дисперсии зависимой переменной. Он позволяет оценить качество уравнения регрессии. Определяется он как единица минус доля необъяснённой дисперсии (дисперсии случайной ошибки модели).

Математическая запись коэффициента детерминации:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{t=1}^n (y_t - \hat{y}_t)^2}{\sum_{t=1}^n (y_t - \bar{y})^2}, \quad (2)$$

где  $y_t$  и  $\hat{y}_t$  – фактические и расчетные значения объясняемой переменной,  $\bar{y}$  – среднее значение переменной.

Исследование структурно-фазового состояния и кристаллографической тек-

стуры также проводили с использованием методики автоматического анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG при ускоряющем напряжении 20 кВ, токах электронного пучка 13 и 26 нА и программного обеспечения TexSEM Lab (TSL).

**В пятой главе** «Особенности кристаллической структуры дисперсных карбидов в альфа-титане» проведено исследование влияния различных термических обработок нелегированного титана марки ВТ1-0 на морфологию, дисперсность, элементный и фазовый состав дисперсных неметаллических включений в ГПУ – матрице титана.

Исследование микроструктуры титана ВТ1-0 после ступенчатого отжига 1193→1143 К и закалки с температуры 1143 К показало, что в материале сформировалась пластинчатая крупнозернистая структура (рис. 1а). Распределение основной примеси замещения железа по данным микроанализа тонкой фольги (ПРЭМ) приведено на рис. 1б. Примесное железо, являясь стабилизатором  $\beta$ -фазы, при охлаждении материала с температуры выше температуры полиморфного превращения, диффузионным путем перераспределяется с формированием тонких прослоек  $\beta$ -фазы между  $\alpha$ -пластинами, а также частично наблюдается в объеме крупных пластин  $\alpha$ -фазы в виде вытянутых частиц относительно большого размера (от нескольких долей до нескольких единиц микрон).

Методом ЭДРС показано, что содержание железа в  $\alpha$ -фазе минимально и дисперсных частиц на основе железа в объеме пластин  $\alpha$ -фазы также не наблюдалось. Тем не менее, в благоприятно ориентированных по отношению к электронному пучку зернах  $\alpha$ -фазы наблюдается деформационный контраст от дисперсных включений (контраст от поля напряжений).

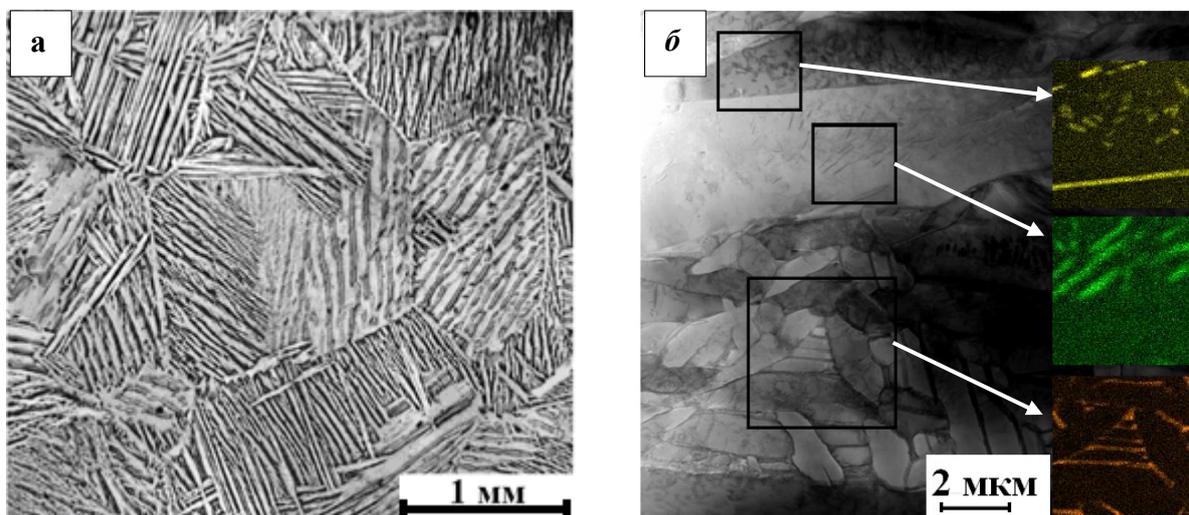


Рис. 1. Микроструктура титана марки ВТ1-0 после отжига при 1193 К с последующим охлаждением с печью до температуры 1143 К, выдержкой в течение 0,5 часа и закалкой в воду: а) оптическая металлография; б) светлопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия. Вставки: распределение железа в областях на изображении, выделенном квадратами (по данным микроанализа в режиме просвечивающей растровой электронной микроскопии)

Кроме того, при ориентации  $\alpha$ -фазы в осях зоны  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  обнаруживаются экстрарефлексы с незначительной интенсивностью (рис. 2а). При этом на темном поле, полученном с экстрарефлекса, можно наблюдать большое число дисперсных частиц (рис. 2б).

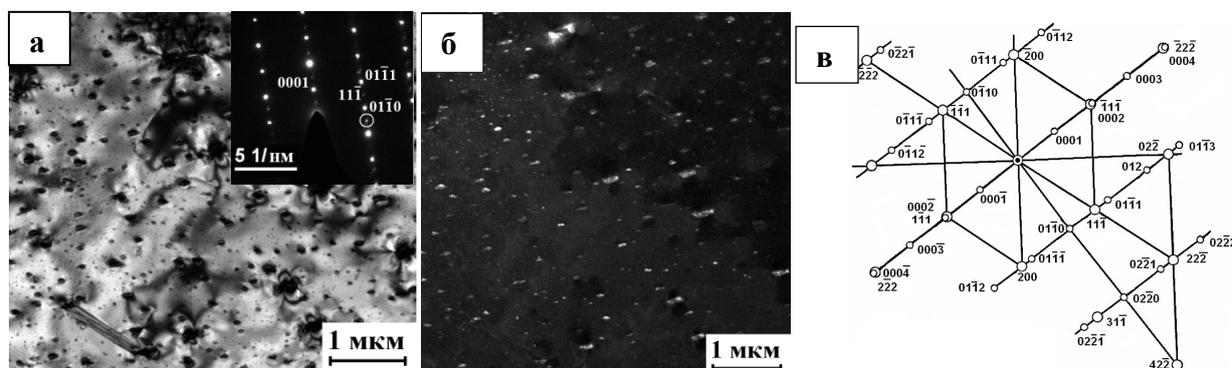


Рис. 2. Частицы карбида в титане марки ВТ1-0 после гомогенизации выше температуры полиморфного превращения, охлаждения с печью в область  $\alpha$ -фазы и закалки:  
 а) светлополюсное изображение (вставка – картина микродифракции); б) темнопольное изображение в экстрарефлексе, отмеченным кружком на микродифракции; в) расшифровка микродифракции, демонстрирующая ориентационное соотношение ГПУ-ГЦК

Данные по спектроскопии характеристических потерь энергии электронами включений свидетельствуют о том, что частицы являются карбидами титана ( $\delta$ -фаза). На это указывают интенсивные пики поглощения на К-линии углерода (рис. 3), отсутствующие при анализе матрицы титана. Другие элементы, кроме углерода и титана, в состав частиц не входят (во всяком случае их содержание не превышает нескольких процентов).

Исследования, проведенные методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что частицы имеют ГЦК подрешетку атомов титана (рис. 4). Это показывает анализ картин Фурье-преобразований высокоразрешающих изображений частиц, полученных в оси зоны матрицы  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . Необходимо отметить, что частица и матрица имеют следующие ориентационные соотношения: плоскости  $(0001)_\alpha \parallel (111)_\delta$ , направления  $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha \parallel [011]_\delta$ . Параметры решетки частиц примерно составляют 2,4; 2,1 и 1,5 Å.

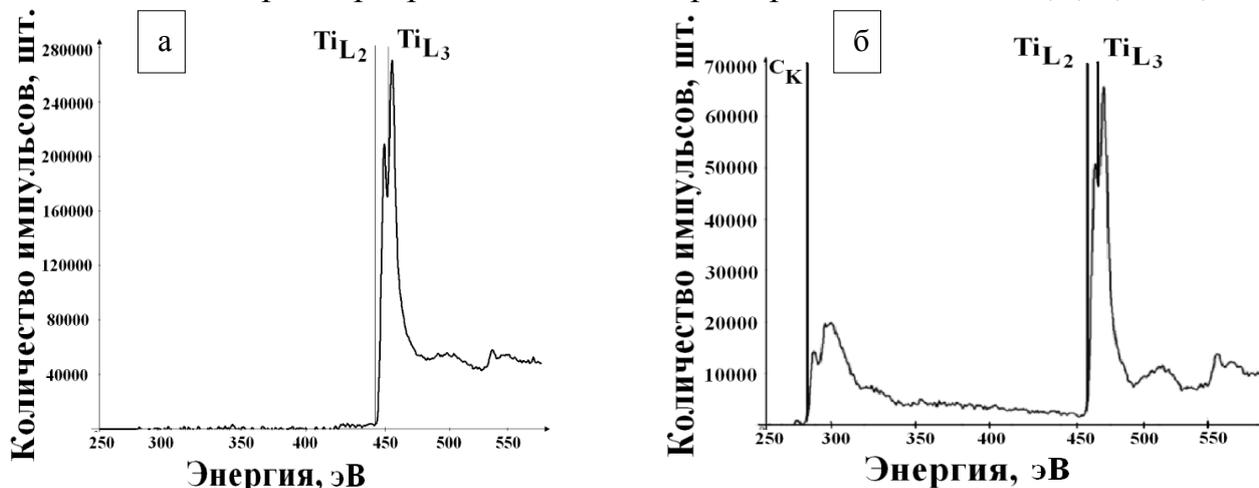


Рис. 3. Спектры характеристических потерь энергии электронами с:  
 а)  $\alpha$ -фазы; б) с частицы карбида титана на рис. 4

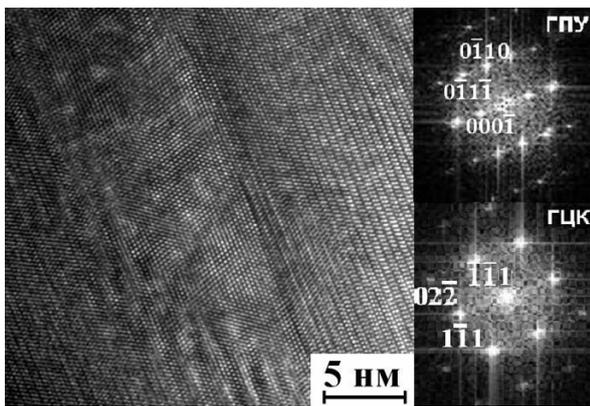


Рис. 4. Изображение частицы карбида титана после гомогенизации выше температуры полиморфного превращения, охлаждения с печью в область альфа-фазы и закалки. Ось зоны ГПУ матрицы  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . Ось зоны ГЦК частицы  $[011]$ . Высокорастворяющая просвечивающая электронная микроскопия и Фурье-преобразование элементов изображения (сверху вниз) с матрицы и частицы, соответственно

Это совпадает с известными параметрами решетки карбида титана  $\text{TiC}$ . Установить стехиометрию частиц однозначно не удастся ввиду малости их размеров и, соответственно, отражательной способности. Высокая степень когерентности ГЦК-частицы и ГПУ-матрицы по межфазной границе, залегающей в плоскости  $(111)_\delta$  и  $(0002)_\alpha$ , связана с очень близкими межплоскостными расстояниями  $(10\text{-}10)_\alpha$  и  $(211)_\delta$ , залегающими параллельно.

После отжига закаленного состояния титана при 573 К в течение 3 часов средний размер частиц, измеренный методом секущей, составил порядка 25 нм. Повышение температуры отжига до 823 К приводит к увеличению среднего размера частиц до 45 нм, при этом они сохраняют ГЦК-структуру.

После гомогенизации при высокой температуре (1273 К) с охлаждением до комнатной и последующего повторного отжига вблизи температуры полиморфного превращения (1143 К), наблюдаются крупные (порядка 500 нм) частицы карбида титана, потерявшие когерентность к матрице. Такие частицы имеют характерные дислокации несоответствия на границах раздела фаз, а также в окружающей матрице.

Обнаруженное соотношение  $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha \parallel [011]_\delta$  хорошо известно в литературе, как ориентационное соотношение Курдюмова-Закса. Для титановых сплавов оно более известно как соотношение Блэкбёрна, описывающее распад твердого раствора в алюминиде титана  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ . Именно по аналогии с последним можно предположить, что механизм зарождения и роста частиц – диффузионный.

Таким образом, частицы растут или растворяются посредством направленной диффузии углерода в ГПУ решетке титана в поле напряжений собственно растущей частицы. При этом рост/растворение не сопровождается миграцией межфазной границы в классическом представлении, а определяется консервативным движением частичных дислокаций, реализующих распространение массивного дефекта упаковки (ГЦК в ГПУ). Процесс зарождения частицы может быть описан, как формирование зон Гинье-Престона с локальным неоднородным распределением углерода, приводящих к дестабилизации решетки (реализации сдвиговой неустойчивости) и последующему формированию новой частично когерентной фазы. Так, первоначально возможно формирование метастабильной ГПУ фазы, которая затем претерпевает превращение в ГЦК карбид.

Однако следует отметить, что согласно оригинальным данным уже при комнатной температуре стадия распада твердого раствора углерода в ГПУ титане проходит почти полностью (за счет высокой подвижности углерода).

**Шестая глава** «Исследования термической стабильности микроструктуры титана, сформированной воздействием интенсивной пластической деформации» посвящена исследованию влияния температуры отжига на развитие процессов собирательной рекристаллизации в наноструктурированном титане марки VT1-0: определение кинетики роста зерен и энергии активации собирательной рекристаллизации в широком интервале температур.

На рис. 5 приведены примеры микроструктуры, а на рис. 6 – гистограммы распределения зерен по размерам титана VT1-0 в исходном НС состоянии, после отжига 623 К (92 часа) и 723 К (1 час).

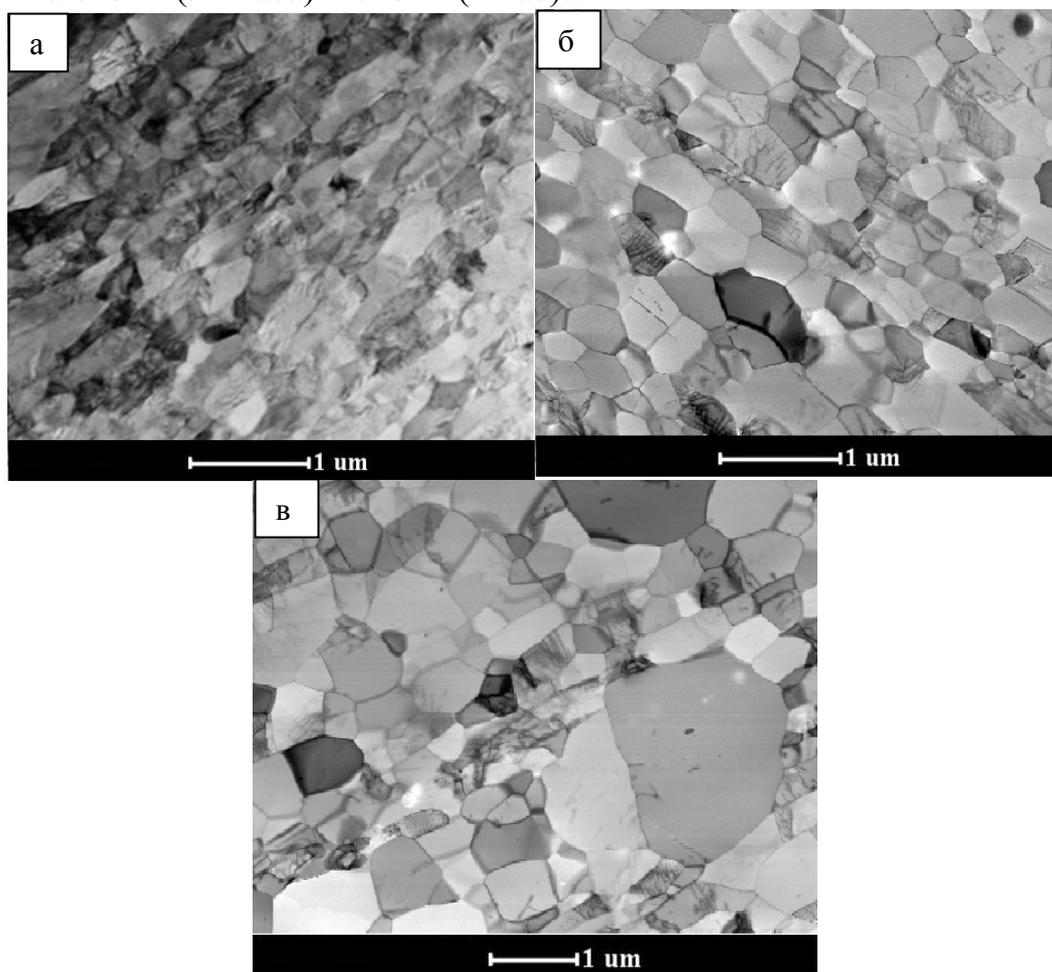


Рис. 5. Микроструктура титана VT1-0:

- а) в исходном наноструктурированном состоянии; б) после отжига 623 К, 92 ч.;  
в) после отжига 743 К, 1 ч. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

Гистограммы распределения зерен по размерам имеют вид нормального распределения при температурах до 723 К. Выше температуры 723 К начинается стадия вторичной рекристаллизации. При этом на гистограммах наблюдается бимодальное распределение зерен по размерам, так как происходит аномальный рост зерен.

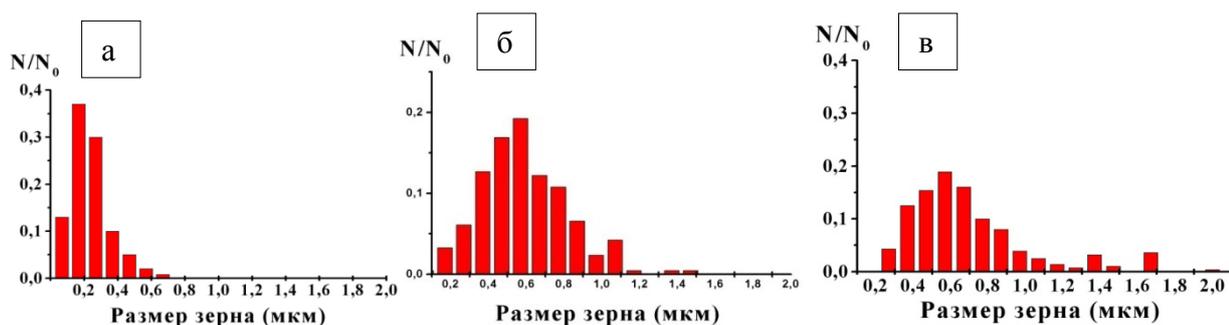


Рис. 6. Гистограммы распределения зерен по размеру: а) в исходном наноструктурированном состоянии; б) после отжига 623 К, 92 ч. (нормальное распределение); в) после отжига 743 К, 1 ч. (бимодальное распределение)

Полученные результаты значений среднего размера зерен методом секущих по картинам ПРЭМ были сопоставлены с данными, полученными методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). Результаты сопоставления представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сопоставление экспериментальных значений среднего размера зерен, полученных методом секущих по изображениям ПРЭМ и ДОРЭ

<b>T, К</b>	<b>293</b>	<b>483</b>	<b>523</b>	<b>623</b>	<b>623</b>	<b>643</b>	<b>703</b>	<b>763</b>	<b>803</b>
T, ч	0	336	92	92	504	24	8	0.5	0.25
Средний размер, нм (ПРЭМ)	220	290	310	340	490	340	520	1370	2000
Погрешность с доверительной вероятностью 95%, нм (ПРЭМ)	15	11	17	10	30	13	30	80	30
Средний размер, нм (ДОРЭ)	220	329	296	300	500	320	500	1290	1860
Погрешность с доверительной вероятностью 95%, нм (ДОРЭ)	20	5	3	20	30	13	20	40	100
Разница между значениями ср. диам. зерна ПРЭМ и ДОРЭ в %	2	14	5	12	2	6	5	6	7

Максимальная разность значений среднего размера зерен не превышала 14%. В среднем разность составляла 6%. Таким образом, двумя различными методами достоверно определены величины среднего размера зерен НС титана после отжигов во всем интервале температур исследований.

Рассчитаны коэффициенты детерминации (уравнение 2) для среднего размера зерна при 623 К в зависимости от выбора величины степенного показателя  $n$  в уравнении 1 (рис. 7). Наилучшую сходимость данных (наибольший коэффициент детерминации) демонстрирует кинетика роста зерен с  $n=3$  (рис. 8).

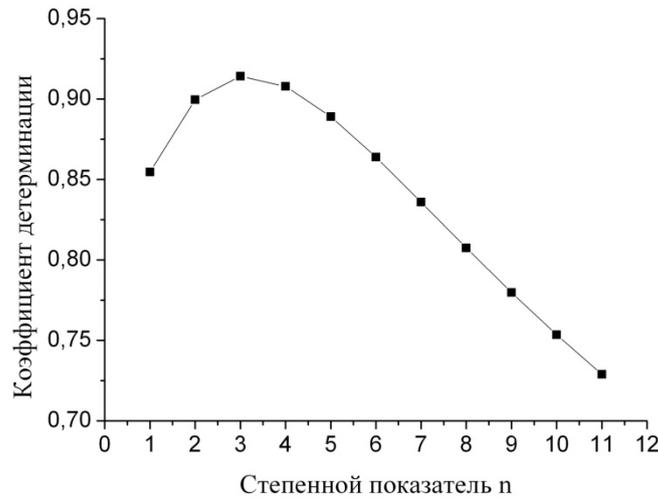


Рис. 7. Зависимость коэффициента детерминации от величины степенного показателя n в случае линейной интерполяции роста зерен

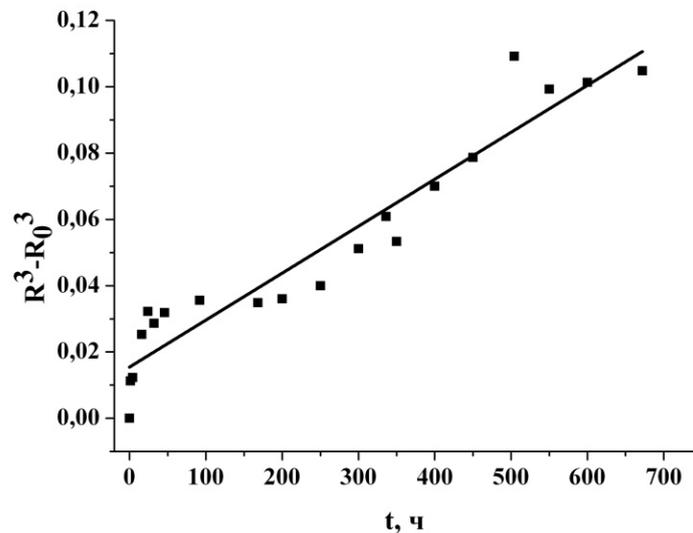


Рис. 8. Кинетика роста зерен при 623 К при n=3

Полученное в данной работе значение степенного показателя, равного 3, соответствует большинству литературных данных по росту зерен в титане и его сплавах.

Температурная зависимость кинетического параметра  $C$  из уравнения  $D^3 - D_0^3 = Ct$ , приведена на рис. 9. На ней можно выделить три температурных участка. При температурах выше 723 К по данным электронно-микроскопического анализа наблюдается вторичная рекристаллизация, которая сопровождается аномальным ростом зерен. Рассчитанная энергия активации составляет более 400 кДж/моль и является величиной эффективной. На среднем участке в интервале температур 623-723 К рост зерен можно считать нормальным, при этом определяемая из эксперимента энергия активации составляет  $153 \pm 13$  кДж/моль. Низкотемпературный диапазон роста зерен ( $T < 623$  К) характеризуется величиной энергии активации  $51 \pm 4$  кДж/моль.

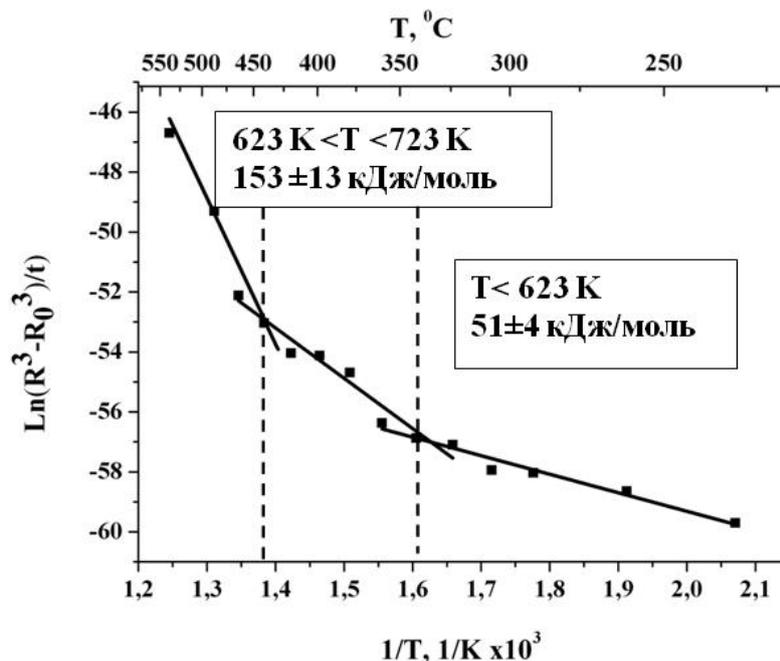


Рис. 9. Температурная зависимость скорости роста зерен в наноструктурированном титане марки VT1-0

Известные из литературы величины энергий активации различных процессов в титане, а также оригинальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения энергии активации собирательной рекристаллизации  $Q_{rec}$  (оригинальные данные), энергии активации ползучести, энергий активации объемной самодиффузии  $Q_v$  и самодиффузии по границам зерен  $Q_b$  наноструктурированного (НС) и крупнозернистого (КЗ) титана, энергий активации объемной  $Q_{v(C)}$  и зернограничной  $Q_{b(C)}$  диффузии углерода в НС и КЗ титане (в кДж/моль)

$Q_v(Ti)$	$Q_v(C)$	$Q_b(Ti)$	$Q_b(C)$	$Q_{ползучести}$	$Q_{rec}$	$Q_{rec}$
КЗ	НС, КЗ	НС	НС, (0.3 мкм)	34-85 мкм 550-800 С	НС $T < 623$ К	НС $T > 623$ К
151-159	169-184	70-96	$103 \pm 5$	236-242	$51 \pm 4$	$153 \pm 13$

При температурах ниже 623 К энергия активации собирательной рекристаллизации НС титана оказывается ниже, чем энергия активации самодиффузии по границам зерен, измерения для указанного состояния по литературным данным.

Необходимо отметить, что излом, обусловленный вторичной рекристаллизацией в сторону увеличения энергии активации процесса при увеличении температуры, может быть связан с условной активацией миграции границ за счет их отрыва от включений или сегрегаций. Можно предположить, что включениями, тормозящими границы, могут оказаться карбиды, которые должны обнаруживаться в материале в виду малой растворимости углерода в ГПУ титане при низких температурах.

Действительно, высокодисперсные карбиды титана пластинчатой морфологии, результаты исследований кристаллогеометрических характеристик которых изложены в главе 5, наблюдались в серии экспериментов по росту зерен титана в НС состоянии. Так, после отжига при 683 К в течении 8 ч. объем зерен НС титана заполнен частично когерентными включениями (рис. 10а). Эти частицы, как отмечалось ранее, идентифицируются как карбид с ГЦК подрешеткой атомов титана (рис. 10б).

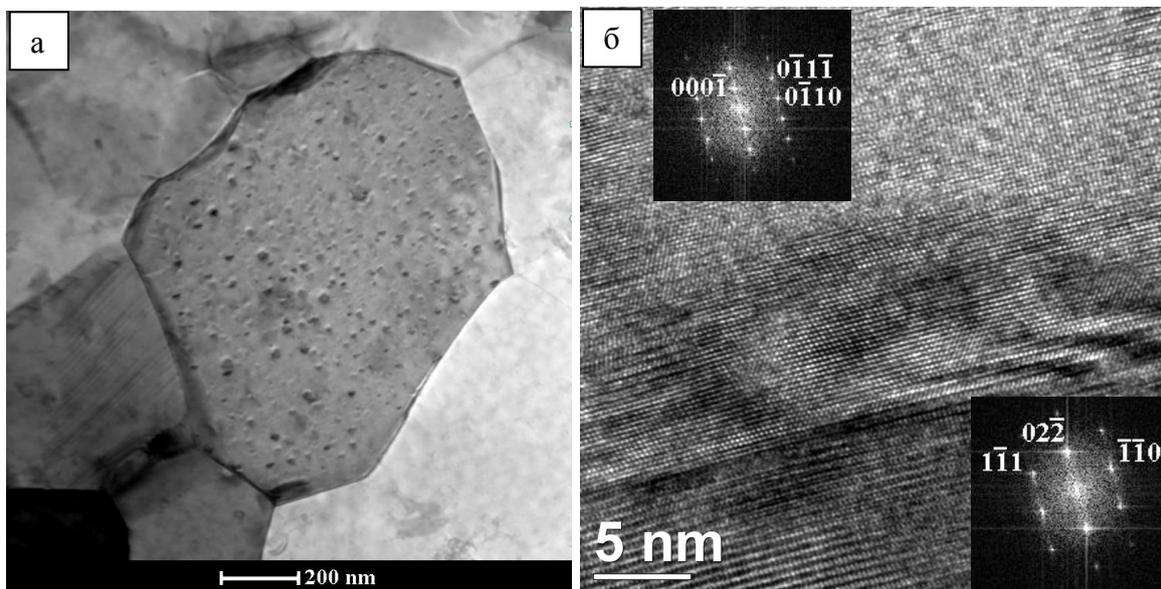


Рис. 10. Изображение частиц карбида титана в НС титане после отжига 683 К: а) частицы в зерне (сканирующая ПЭМ); б) одиночная частица: ось зоны ГПУ матрицы  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , ось зоны ГЦК частицы  $[011]$  (высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия с Фурье-преобразованием элементов изображения (вверху с матрицы, внизу с частицы))

В отличие от титана, подвергнутого термообработкам (закалке и старению), в наноструктурированном материале карбиды имеют большую дисперсность, размер которых после отжига при 623 К не превышает 20 нм при среднем около 5-7 нм.

Проведенная в диссертации оценка эффективности торможения роста зерен НС титана дисперсными карбидами в рамках модифицированной модели Зинера (согласно моделированию Андерсона  $D/d \sim 4,5f^{1/3}$ ) показывает, что при объемной доле карбидов  $f \sim 0,03\%$  об. (из расчета стехиометрии  $Ti_2C$ ) размер зерна  $D$  и размер частиц  $d$  связаны соотношением  $D \sim 70d$ . Это адекватно описывает стабилизацию зеренной структуры титана при низких температурах. Огрубление карбидов, происходящее посредством объемной диффузии углерода и химической реакцией на полуккогерентной границе раздела матрица/частица, может полностью контролировать кинетику и температурную зависимость роста зерен до той температуры, при которой начинается вторичная рекристаллизация.

Проведены оценки сохранения микроструктуры наноструктурированного титана при температурах близких к человеческому телу (310 К). Оценки показывают, что за 10 лет средний размер зерен увеличится на 1%, за 50 лет на 10%,

за 100 лет на 20% (при исходном размере 220 нм). Таким образом, в течение жизни человека механические свойства наноструктурированного титана критически не изменятся. Срок сохранности наноструктурированного титана составляет не менее 50 лет.

### **Основные выводы.**

1. С использованием методов высокоразрешающей электронной микроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами на примере титана марки VT1-0 показано, что твердый раствор углерода в  $\alpha$ -титане (с ГПУ кристаллической решеткой) не может быть зафиксирован обычной закалкой в воду от температуры вблизи температуры полиморфного превращения. В результате распада твердого раствора углерода в титане при комнатной температуре формируются наноразмерные пластинчатые включения карбида титана. Аналогичные включения карбидов более высокой дисперсности наблюдались в наноструктурированном титане марки VT1-0 после отжига, приводящим к незначительному росту зерен.

2. Обнаружено, что дисперсные карбиды формируются в ГПУ матрице титана в виде фазы на основе ГЦК-подрешетки атомов титана. Ориентационное соотношение включение-матрица  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha} \parallel [011]_{\delta}$  и  $(0001)_{\alpha} \parallel (111)_{\delta}$ , соответствует известному соотношению Курдюмова-Закса. Граница между ГПУ матрицей и ГЦК частицей малого размера частично когерентна по плотноупакованным плоскостям базиса  $(0001)_{\alpha}$ , что вызывает наличие высокого уровня напряжений как в частице, так и в окружающей ее матрице.

3. Установлено, что температурная зависимость скорости роста зерен при отжигах наноструктурированного титана имеет два выраженных интервала. При температуре отжига выше 643 К энергия активации рекристаллизации имеет величину  $153 \pm 13$  кДж/моль. При температурах ниже 643 К ( $\sim 0,3T_{пл}$ ) рост зерен подчиняется степенному закону  $D^n - D_0^n = A_0 \exp(-Q/RT)$  с показателем  $n=3$  и энергией активации процесса  $51 \pm 4$  кДж/моль. Проведенные оценки показывают, что дисперсные карбиды титана могут эффективно стабилизировать структуру наноструктурированного титана.

### **Основные публикации по теме работы**

*Статьи, опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:*

1. Иванов М.Б., Манохин С.С., Нечаенко Д.А., Колобов Ю.Р. Особенности кристаллической структуры дисперсных карбидов в альфа-титане // Известия вузов. Физика. – № 7. – 2011. – С. 19-25.

2. Колобов Ю.Р., Липницкий А. Г., Иванов М.Б., Неласов И.В., Манохин С.С. Исследования термической стабильности микроструктуры титана, сформированной воздействием интенсивной пластической деформации // Известия вузов. Физика. – № 8. – 2011 г. – С. 77-95.

3. Иванов М. Б., Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Голосов Е.В. Исследование структурно-фазового состояния медицинских титановых сплавов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – № 1. – 2012. – С. 43-54.

*Статьи и тезисы, опубликованные в сборниках трудов конференций:*

1. Иванов М. Б., Манохин С. С., Нечаенко Д. А., Колобов Ю.Р. О возможности создания нанокompозитов на основе системы титан-углерод // Четвертая Всероссийская конференция по наноматериалам, г. Москва, 1–4 марта 2011 г. – С. 463- 464.

2. Нечаенко Д. А., Иванов М. Б., Манохин С. С. Определение влияния легирования углеродом на механические свойства иодидного титана // 51-ая Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», г. Харьков, 16-20 мая 2011 г. – С. 180.

3. Нечаенко Д. А., Манохин С. С., Иванов М. Б. Влияние термической обработки на распределение малорастворимых примесей и формирование дисперсных частиц на их основе в титане марки VT1-0 // Сборник тезисов IV Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации и микро- и наноструктур», г. Харьков, 6-8 октября, 2010 г. – С. 95-99.

4. Нечаенко Д. А., Иванов М. Б., Белоусов С. В., Колобов Ю. Р., Манохин С. С. Исследование влияния низкотемпературных отжигов на механические свойства технически чистого титана марки VT1-0, закаленного из  $\alpha$  и ( $\alpha+\beta$ ) области // Сборник тезисов III Всероссийской школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы», г. Белгород, 6-9 декабря, 2010 г. – С. 107-110.

5. Нечаенко Д. А., Манохин С. С., Иванов М. Б. Влияние закалки и низкотемпературных отжигов на распределение малорастворимых примесей и формирование дисперсных частиц на их основе в титане марки VT1-0 // Сборник тезисов XI Уральской школы-семинара металловедов-молодых ученых, г. Екатеринбург, ноябрь, 2010 г. – С. 158-161.

6. Нечаенко Д. А., Иванов М. Б., Белоусов С. В., Колобов Ю.Р., Манохин С. С. Исследование влияния низкотемпературных отжигов на механические свойства технически чистого титана марки VT1-0 закаленного из  $\alpha$  и ( $\alpha+\beta$ ) области // Сборник материалов XIX Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященных 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н. Н. Давиденкова, г. Санкт-Петербург, 13-15 апреля 2010 г., Ч. 1. – С. 55-58.

7. Иванов М. Б., Манохин С. С., Колобов Ю. Р., Морозова А. И., Ткачев Е. С. Закономерности собирательной рекристаллизации наноструктурированного титана // XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева, г. Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2012 г. – С. 251-253.

Подписано в печать 31.10.2012. Гарнитура Times New Roman.

Формат 60×84/16. Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 216.

Оригинал-макет подготовлен и тиражирован в ИД «Белгород»

308015 г. Белгород, ул. Победы, 85