

PACS: 62.20.Fe, 81.40.-z

И.Ф. Кисляк, К.В. Кутний, М.А. Тихоновский, А.И. Пикалов,  
Т.Ю. Рудычева, Н.Ф. Андриевская, Р.Л. Василенко

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ИПД-ТИТАНА

ННЦ «ХФТИ» НАНУ  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2012 года

*Исследовано влияние температуры изохронных отжигов на эволюцию структуры и механические свойства йодидного титана, подвергнутого интенсивной пластической деформации (ИПД) по схеме осадка–выдавливание–волочение. Показано, что наиболее резкие изменения структуры и свойств материала наблюдаются в довольно узком интервале температур вблизи 350 °С.*

**Ключевые слова:** йодидный титан, интенсивная пластическая деформация, отжиг, структура, механические свойства

*Вивчено вплив температури ізохронних відпалів на еволюцію структури та механічні властивості йодидного титану, що пройшов інтенсивну пластичну деформацію (ІПД) за схемою осадка–видавлювання–волочіння. Показано, що найбільш різкі зміни структури й властивостей матеріалу спостерігаються у досить вузькому інтервалі температур поблизу 350 °С.*

**Ключові слова:** йодидний титан, інтенсивна пластична деформація, відпал, структура, механічні властивості

### Введение

Титан и его сплавы широко применяются в различных областях техники и медицины. Многочисленные клинические исследования медицинских изделий, изготовленных из технически чистого титана, в травматологии, ортопедии и стоматологии показывают его высокую биосовместимость в сравнении с другими металлами и сплавами, в том числе сплавами на основе титана [1]. Однако прочностные характеристики технически чистого титана не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам имплантатов. Поэтому большой интерес в последние годы вызывает новый подход к повышению свойств титана, связанный с созданием в нем субмикроструктурной (размер зерен 0.1–0.5  $\mu\text{m}$ ) или нанокристаллической (менее 100 nm) структуры методами ИПД [2].

Недавние исследования убедительно показали, что наноструктурирование титана методами ИПД может обеспечить значительное повышение его прочностных свойств [1–4]. Вместе с тем стало ясно, что при одинаковой степени деформации и даже одинаковом размере зерен (субзерен) уровень прочностных характеристик зависит как от чистоты исходного титана, так и от использованного метода ИПД. При этом удлинение до разрушения для титана, имеющего высокую (от 800 до 1200 МПа и более) прочность, по разным данным, составляет от нескольких процентов до 10–12%, что связано, по-видимому, с особенностями субзеренной структуры, полученной тем или иным методом ИПД.

В связи с этим возникает вопрос о возможности повышения пластических характеристик, в особенности при их низком начальном значении, путем отжига при сравнительно невысоких температурах, который не приводит к существенному укрупнению зерен и снижению прочности. Литературные данные по этому вопросу немногочисленны [5–9], зачастую противоречивы и выполнены в основном на титане технической чистоты (ВТ-1-0, ВТ-1-00, Grade 2). Поэтому цель настоящего исследования состояла в изучении влияния температуры изохронных отжигов на микроструктуру, прочностные и пластические свойства титана повышенной чистоты, подвергнутого ИПД по простой технологической схеме осадка–выдавливание–волочение.

## 2. Материал и методика

Для исследований был использован йодидный титан, содержание примесей в котором согласно сертификату было следующим (wt%): O – 0.01, N – 0.01, C – 0.01, Si – 0.009, Fe – 0.005, Ni – 0.005, Mg – 0.004, Mn – 0.004, Al – 0.005, Cr – 0.005. После двукратной электронно-лучевой переплавки в высоком ( $1.3 \cdot 10^{-4}$  Pa) вакууме полученный слиток имел твердость НВ  $\approx 1.13$  GPa (при нагрузке 9800 N). Для проведения ИПД была выбрана комбинированная схема деформации осадка–выдавливание–волочение, простая в техническом отношении и эффективно измельчающая зерно в металлах с ГПУ-решеткой [10,11]. При этом вначале слиток осаживали с  $\varnothing 43$  mm на  $\varnothing 48.5$  mm при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$  (истинная деформация  $\varepsilon_1 = 0.24$ ). Затем полученный образец помещали в разогретую муфельную печь, нагревали до температуры  $T = 600^\circ\text{C}$  (процесс нагрева происходил в течение 20–25 min) и переносили в контейнер для выдавливания, нагретый до  $250^\circ\text{C}$  ( $\varepsilon_2 = 1.10$ ). Второе выдавливание на  $\varnothing 10$  mm ( $\varepsilon_3 = 2.20$ ) выполняли так же, как и первое, с той лишь разницей, что образец нагревали до  $550^\circ\text{C}$ . Ввиду того, что температура контейнера была существенно ниже температуры образца, происходило некоторое остывание последнего. В результате температура в очаге деформации была, по нашим оценкам, на  $120$ – $160^\circ\text{C}$  ниже температуры предварительного нагрева. Полученный пруток волочили с  $\varnothing 10$  mm до  $\varnothing 5$  mm при комнатной температуре ( $\varepsilon_4 = 1.39$ ). Общая деформация  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 = 4.93$ , при этом теплая деформация составила 3.3.

Из полученного прутка  $\varnothing 5$  mm изготавливали образцы-«гантели» для механических испытаний на растяжение. Диаметр и длина рабочей части образцов составляли 2 и 17 mm соответственно. Исследования на растяжение выполняли на установке 1231У-10 при относительной скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Исследовали образцы как в исходном ИПД-состоянии (в дальнейшем – исходные образцы), так и после предварительного отжига в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-1}$  Pa в течение 1 h при температурах 150, 250, 300, 350, 450, 550°C. В каждом состоянии испытывали по три образца и проводили усреднение определяемых характеристик прочности и пластичности. На поперечных сечениях испытанных образцов в головке (т.е. в недеформированном участке) и в шейке вблизи места разрыва (т.е. вблизи максимально деформированного участка) измеряли микротвердость с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 0.49 N.

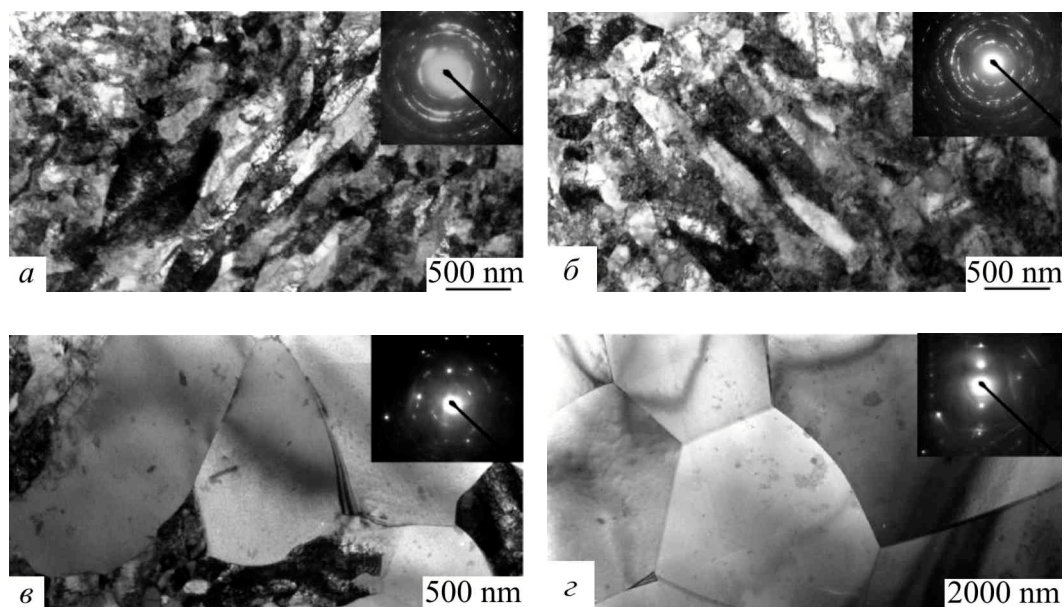
Структуру образцов в исходном состоянии и после отжига при различных температурах исследовали методами металлографии (оптический микроскоп ММР-4) и просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-100 CX). Исследования проводили на поперечных сечениях образцов; выборочно изучали также продольные сечения. Фольги для исследования готовили струйной электрополировкой раствором, содержащим 27 ml хлорной кислоты, 400 ml этилового спирта и 27 ml глицерина, при напряжении 100 V и температуре 20°C. Поверхности разрушения изучали в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LV.

### 3. Результаты

#### 3.1. Микроструктура

Металлографические исследования поперечных шлифов деформированных прутков показали, что их микроструктура в радиальном направлении неоднородна, на что указывают различный характер (глубина) ямок травления и неодинаковая их плотность в центральной и периферийной частях прутков. Это свидетельствует о том, что центр и периферия прутков деформированы по-разному. Последнее обстоятельство проявляется, в частности, в неоднородном распределении микротвердости по сечению прутков [12]. Поскольку рабочая часть образцов для механических испытаний представляет собой центральную часть прутка, достаточно однородную по структуре, в дальнейшем методом электронной микроскопии изучали именно этот участок образцов. Здесь же проводили измерения микротвердости.

Электронно-микроскопические исследования поперечных сечений деформированных прутков показали (рис. 1,а), что использованная схема деформации приводит к образованию субмикрокристаллического состояния, характеризуемого средним размером зерна (субзерна) около 150 nm (при этом процесс теплой деформации измельчил зерно до 225 nm, остальное измельчение обусловлено волочением при комнатной температуре). Зерна в



**Рис. 1.** Структура образцов титана в исходном ИПД-состоянии (*a*) и после отжигов в течение 1 h при температурах 300 (*б*), 350 (*в*) и 550°C (*г*) (просвечивающая электронная микроскопия)

поперечном сечении имеют неравноосную форму, и между ними преобладает малоугловая разориентация. В продольном сечении прутка зерна сильно вытянуты в направлении волочения, и их средний размер в 2–3 раза выше, чем в поперечном сечении. В теле зерен наблюдается довольно высокая плотность дислокаций.

Отжиг при температурах 250 и 300°C приводит к формированию более четких границ зерен, плотность дислокаций в них снижается (рис. 1, *б*). При этом сохраняется преимущественно малоугловая разориентация зерен. Повышение температуры отжига до 350°C приводит к началу процесса рекристаллизации и образованию бимодальной структуры со средними размерами зерен 150 nm и 0.6  $\mu\text{m}$  (рис. 1, *в*). Дальнейший отжиг при 450 и 550°C приводит к рекристаллизации: выросшие зерна с большой разориентацией и четкими тонкими границами имеют средний размер в этих образцах 4 и 9  $\mu\text{m}$  соответственно.

Исследования поверхности разрушения показали, что все образцы разрушились пластически с образованием шейки с изломом типа «чашечка–конус». На поверхности разрыва наблюдается равномерная ямочная структура, которая характерна для вязкого разрушения (рис. 2).

### 3.2. Механические свойства

#### 3.2.1. Испытания на растяжение

Типичные экспериментальные нагрузочные кривые внешняя нагрузка–время ( $F-t$ ) исследованных образцов изображены на рис. 3. Как видно, кривые 2 и 3, в отличие от кривых 1 и 4, характеризуются наличием достаточно четко выраженной площадки (зуба) текучести.

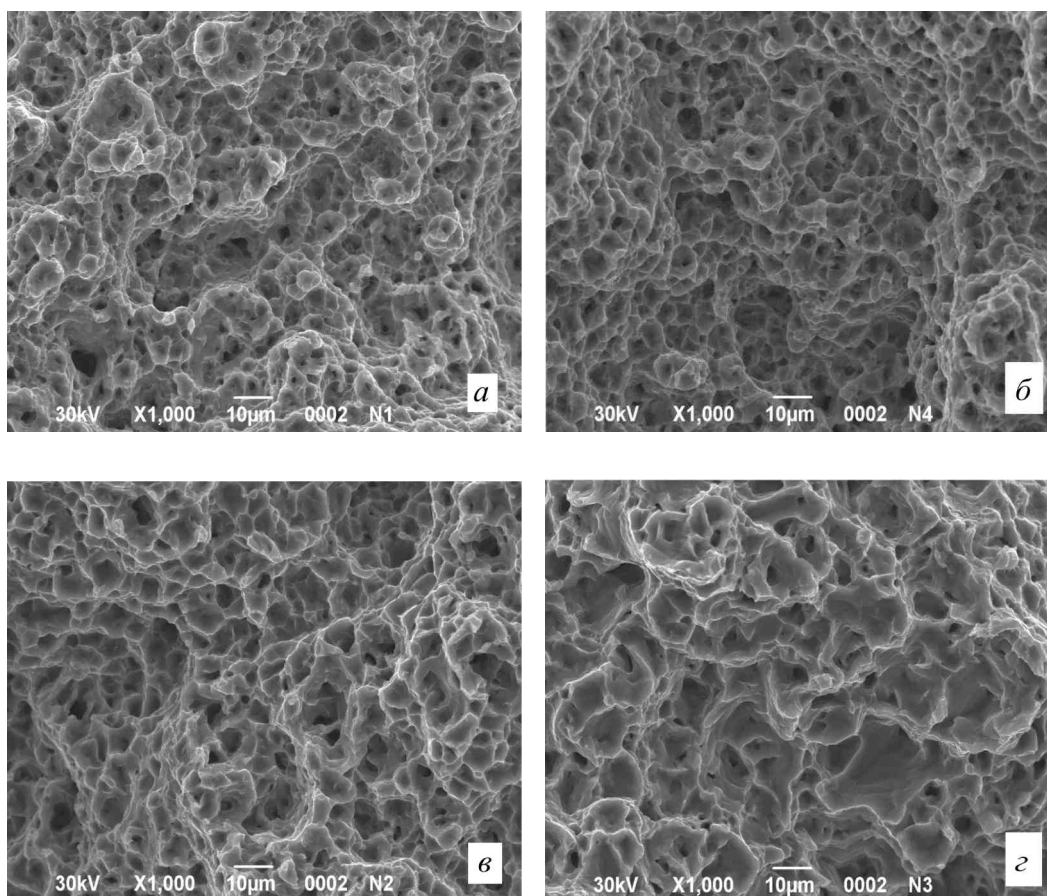


Рис. 2. Поверхности разрушения исходных образцов (а) и образцов, отожженных при температурах 350 (б), 450 (в) и 550°C (г)

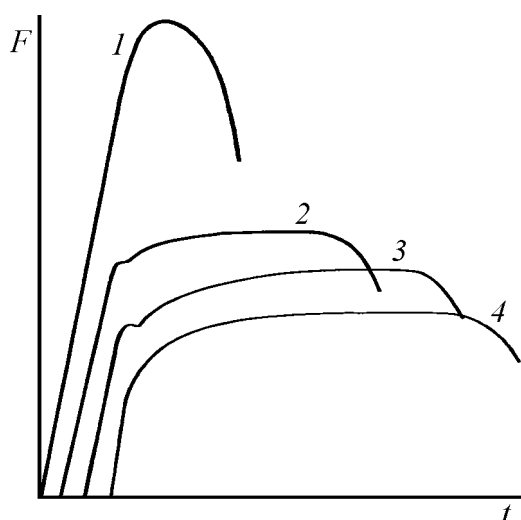


Рис. 3. Характер экспериментальных нагрузочных кривых образцов ИПД-титана, отожженных при различных температурах  $T_{\text{анн}}$ , °С: 2 – 350, 3 – 450, 4 – 550; кривая 1 соответствует образцам в исходном, т.е. деформированном состоянии; ей подобны кривые образцов, отожженных при 150, 250 и 300°C

Выше отмечалось, что все образцы разрушаются с образованием четко выраженной шейки, что проявляется в падении нагрузки после прохождения точки максимума  $F_{\text{max}}$  на кривой  $F(t)$ . Температура отжига  $T_{\text{анн}}$  сказывается наиболее отчетливо на стадии однородного пластического течения. Вначале

с повышением  $T_{\text{ann}}$  продолжительность этой стадии слабо растет, но при  $T_{\text{ann}} \geq 350^\circ\text{C}$  рост резко усиливается. Стадия падающей внешней нагрузки менее чувствительна к температуре отжига – по мере ее роста продолжительность самой стадии и относительное падение нагрузки на ней немного увеличиваются.

По экспериментальным нагрузочным кривым растяжения (рис. 3) определяли следующие характеристики образцов: условный предел текучести  $\sigma_{0.2}$ , предел прочности  $\sigma_b = F_{\text{max}}/S_0$ , «истинный» предел прочности  $\sigma_p = F_p/S_n$ , однородное равномерное удлинение  $\delta_p$ , относительное удлинение после разрыва  $\delta$ , относительное сужение после разрыва  $\psi$ . Здесь  $F_p$  обозначает нагрузку в момент разрушения образца,  $S_0$  – площадь поперечного сечения исходного образца,  $S_n$  – площадь поперечного сечения шейки образца в месте разрыва.

На рис. 4 представлены прочностные характеристики образцов  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_p$  как функции температуры отжига. Зависимости характеристик пластичности  $\delta_p$ ,  $\delta$ ,  $\psi$  от температуры отжига приведены на рис. 5.

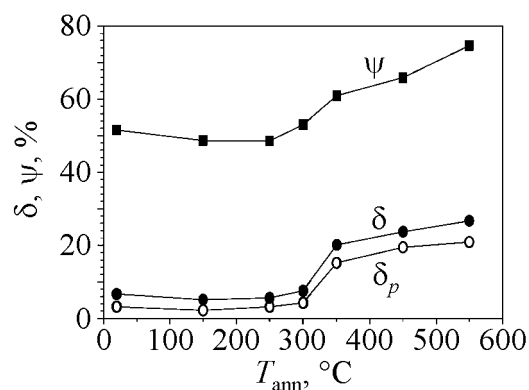
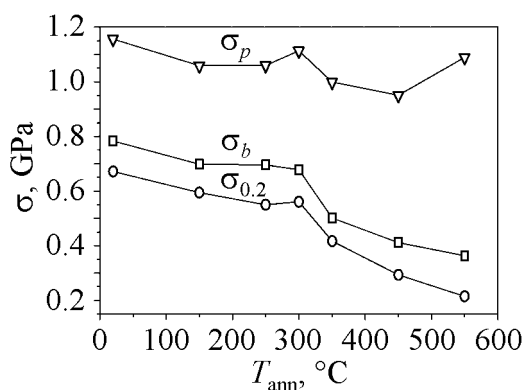


Рис. 4. Зависимости прочностных параметров образцов от температуры отжига

Рис. 5. Зависимости характеристик пластичности образцов от температуры отжига

### 3.2.2. Микротвердость

На рис. 6 представлены зависимости микротвердости в головке  $H_\mu^h$  и шейке  $H_\mu^n$  образцов от температуры отжига после испытаний на растяжение.

Следующие рисунки дают представление об относительных изменениях характеристик образцов по мере роста температуры отжига. На рис. 7 изображены такие зависимости для характеристик прочности ( $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_p$ ,  $H_\mu^h$ ,  $H_\mu^n$ ) и пластичности ( $\delta$ ,  $\delta_p$ ,  $\psi$ ) образцов. Каждая из характеристик нормирована на свое значение в исходном состоянии образца. Рис. 8 показывает, как температура отжига влияет на соотношения характеристик  $\sigma_{0.2}-\sigma_b$  и  $\sigma_p-\sigma_b$ . Для наглядности на рисунке представлен и сам «уровень сравнения», т.е. прямая  $\sigma_b$ , соответствующая, естественно, 100%.

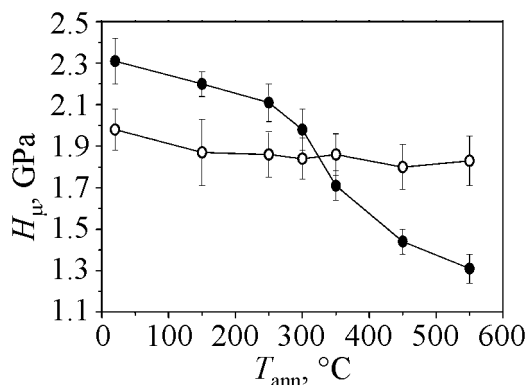


Рис. 6. Зависимости микротвердости образцов в головке (●) и шейке (○) от температуры отжига

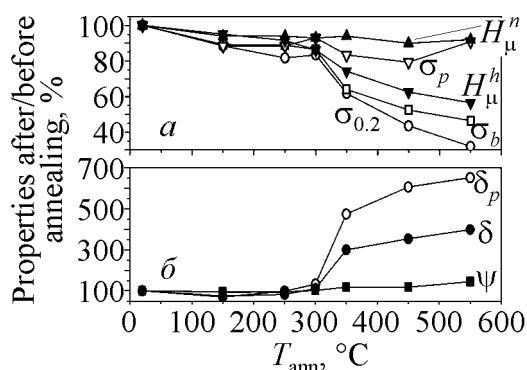


Рис. 7. Относительные изменения характеристик прочности (а) и пластичности (б) образцов в зависимости от температуры отжига

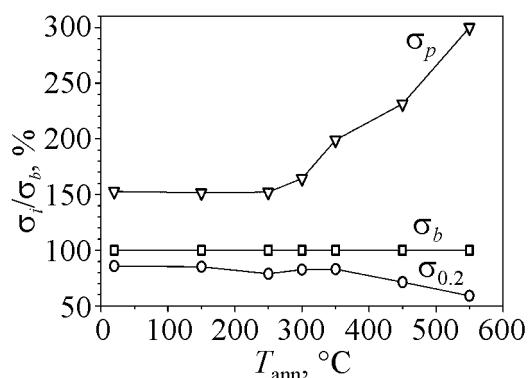


Рис. 8. Изменения (после отжига)  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_p$  относительно  $\sigma_b$  в зависимости от температуры отжига

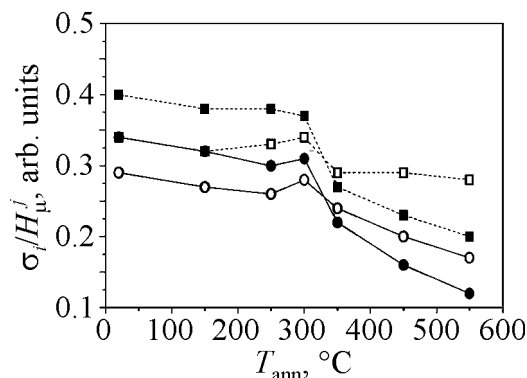


Рис. 9. Отношения  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_b$  к  $H_\mu^n$  и  $H_\mu^h$  как функции температуры отжига: ● –  $\sigma_{0.2}/H_\mu^n$ , ○ –  $\sigma_{0.2}/H_\mu^h$ , ■ –  $\sigma_b/H_\mu^n$ , □ –  $\sigma_b/H_\mu^h$

На рис. 9 представлены зависимости от температуры отжига отношений каждой из двух характеристик нагрузочных кривых  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_b$  к каждой из двух характеристик микротвердости  $H_\mu^h$  и  $H_\mu^n$ .

## 4. Обсуждение

### 4.1. Микроструктура

Электронно-микроскопические исследования подтвердили, что в чистом титане, как и в чистом цирконии [10], выбранная схема ИПД приводит к эффективному измельчению зерна (см. рис. 1). При использованных степенях деформации выдавливанием и волочением микроструктура характеризуется значительной неравноосностью зерен в продольном и поперечном сечениях. Отметим, что дальнейшее увеличение степени деформации волочением при-

водит к созданию равноосной зеренной структуры [13]. Этот процесс может осуществляться путем поворота границ зерен, ориентированных вдоль направления волочения [14].

В целом характер изменения микроструктуры при отжиге согласуется с существующими литературными данными [6–9], однако имеются как количественные, так и качественные отличия.

К качественному отличию можно отнести обнаруженную нами бимодальную зеренную микроструктуру после отжига при 350°C. Ранее такую микроструктуру наблюдали при отжиге ряда ИПД-металлов и связывали с так называемым «аномальным» ростом зерен [9], но сведения о формировании бимодальной структуры в титане нам неизвестны. Возможно, ее образование обусловлено повышенной чистотой титана, используемого нами, или происходит в узком температурно-временном интервале, зависящем к тому же от чистоты материала.

В количественном отношении необходимо отметить различие в скорости укрупнения зерен в изученном нами титане и титане промышленных марок. Так, в нашем случае после отжига при 450 и 550°C размер зерен составляет 4 и 9  $\mu\text{m}$  соответственно. В то же время, по литературным данным, отжиг в течение 1 h ИПД-титана марки ВТ1-0, имеющего близкий к нашему исходный размер зерен, при 450 и 500°C приводит к росту размера зерен до 0.3 [15] и 1.4  $\mu\text{m}$  [8] соответственно. Отжиг титана ВТ1-00 при 500 и 550°C дает соответственно размер зерен 1.3 и 2.2  $\mu\text{m}$  [9]. Таким образом, в исследованном нами высокочистом ИПД-титане зерна при отжиге растут существенно (в несколько раз) быстрее, чем в ИПД-титане промышленных марок. В определенной степени на рост зерен может влиять схема ИПД, однако решающее значение имеет, на наш взгляд, чистота исследуемого титана. Примесные атомы в значительной степени аккумулируются на границах зерен и существенно замедляют скорость их перемещения в процессе рекристаллизации.

Изучение микроструктуры поверхностей разрушения (см. рис. 2) показывает, что размер ямок в определенной степени коррелирует с размером зерен, которые образовались в исследуемом титане в ходе ИПД и последующих отжигов. Однако размер ямок значительно больше размеров зерен. Отжики при температурах 150, 250 и 300°C практически не влияют на вид ямочной структуры в сравнении с исходным состоянием. При температурах отжига 450°C и тем более 550°C, когда происходит собирательная рекристаллизация, размер чашевидных ямок в изломе этих образцов заметно увеличивается. Отжиг при температуре 350°C, дающий бимодальную структуру, приводит к промежуточной структуре поверхности разрушения. Корреляция размера ямок с размером зерен объясняется известными механизмами вязкого разрушения, связанными с формированием микротрещин на границах зерен или в тройных стыках и последующим их слиянием [14].



#### 4.2. Механические свойства

Первый экспериментальный факт, который обращает на себя внимание при анализе механических свойств ИПД-титана, – наличие на нагрузочных кривых образцов, отожженных при 350 и 450°C, зуба и площадки текучести (см. соответственно кривые 2 и 3 на рис. 3). Ранее такое явление наблюдали в отожженном субмикроструктурном титане ВТ1-00 со средним размером зерен 0.4–0.6  $\mu\text{m}$  [16]. Существуют различные объяснения этих особенностей на нагрузочной кривой, но все они основаны на резком увеличении плотности мобильных дислокаций при достижении некоторого критического напряжения. В [16] наличие площадки текучести интерпретировали как один из признаков дислокационного механизма деформации в титане с размером зерен 0.4–0.6  $\mu\text{m}$ . Отметим, что в наших образцах при температуре отжига  $T_{\text{ann}} \leq 300^\circ\text{C}$  и размере зерна около 150 нм зуб и площадка текучести отсутствуют и появляются они только при  $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$ , когда формируется относительно высокая объемная доля зерен размером около 0.6  $\mu\text{m}$ . При этом в высокочистом ИПД-титане, отожженном при 550°C, мы не наблюдали зуб или площадку текучести, тогда как они четко проявляются в титане ВТ1-0, отожженном по аналогичному режиму [17]. Это может свидетельствовать о примесной природе блокирования дислокаций в процессе отжига. Возможно, в высокочистом титане напряжение отрыва дислокаций от облаков примесных атомов после такого отжига становится выше напряжения запуска источников новых дислокаций.

Полученные экспериментальные результаты (рис. 4–9) показывают, что по степени чувствительности к температуре отжига изученные механические характеристики можно разделить на две группы: слабочувствительные ( $\sigma_p$ ,  $H_\mu^n$ ), изменение которых не превосходит  $\sim 20\%$ , и сильночувствительные (остальные), которые изменяются на 40% и более. Среди последних свойств, в свою очередь, выделяются характеристики пластичности  $\delta$  и  $\delta_p$ , которые изменяются на сотни процентов (см. рис. 7). При этом в исследованной области  $T_{\text{ann}}$  выделяется довольно узкий интервал температур вблизи 350°C, где наблюдаются наиболее резкие изменения свойств образцов. Вне этого интервала изменения носят не столь резкий характер. Отметим, что для технического титана ВТ1-0 существенные изменения механических свойств и размера зерна наблюдались, начиная с  $T_{\text{ann}} \geq 450^\circ\text{C}$  [15], т.е. приблизительно на 100°C выше.

Интересно, что в работе [5], где исследовался ИПД-титан марки ВТ1-0, наблюдались максимумы прочностных параметров  $H_\mu$ ,  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$  при температуре отжига 300°C. В нашем случае на зависимостях прочностных характеристик от температуры отжига при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  видны «локальные» максимумы (см. рис. 4), однако значения прочностных характеристик при этом заметно ниже, чем в исходном состоянии. На наш взгляд, явление упрочнения при отжиге может быть связано с процессом старения, который в нано-

структурных материалах протекает при относительно низких температурах. При этом величина упрочнения зависит, естественно, от количества примесей в материале.

Как видно на рис. 4, истинная прочность  $\sigma_p$  во всех изученных образцах превосходит по величине инженерную прочность  $\sigma_b$ , причем по мере повышения  $T_{\text{анн}}$  отношение  $\sigma_p/\sigma_b$  существенно растет. Если в исходном образце  $\sigma_p \approx 1200$  МПа составляло 150% от  $\sigma_b$ , то после отжига при 550°C  $\sigma_p$  превосходит  $\sigma_b$  в три раза (рис. 8). Отсюда можно, в частности, заключить, что даже в исходных, неотожженных, образцах исследуемый высокочистый субмикроструктурный титан еще не достиг предельного состояния предразрушения и способен к значительному деформационному упрочнению. Этот вывод противоречит, на первый взгляд, данным по соотношению величин микротвердости в шейке и головке разорванных образцов (рис. 6). Действительно, в исходных образцах микротвердость в шейке оказывается существенно ниже, чем в головке образцов. Иными словами, вблизи поверхности разрушения материал разупрочняется. Такое соотношение величин микротвердости качественно сохраняется в образцах, отожженных при температурах вплоть до 300°C, т.е. в образцах с субмикроструктурной структурой. При более высоких температурах отжига, ведущих к укрупнению зерен, отношение  $H_{\mu}^n/H_{\mu}^h$  изменяется на обратное, вполне ожидаемое.

Укажем несколько возможных причин, приводящих к описанному противоречию.

Во-первых, отметим, что истинная прочность  $\sigma_p$  и микротвердость в шейке  $H_{\mu}^n$  характеризуют различные стадии процесса деформации образца. Величина  $\sigma_p$  характеризует прочность материала в момент разрыва образца (т.е. усилие, прилагаемое непосредственно для создания поверхностей разрушения),  $H_{\mu}^n$  – свойство материала на некотором расстоянии от поверхностей разрушения (т.е. стадию предразрушения). А.М. Глезер [18] сформулировал концепцию чередования этапов упрочнения и разупрочнения при деформации наноструктурных (субмикроструктурных) металлов, обусловленного процессами динамического возврата или динамической рекристаллизации. Для субмикроструктурного титана эта концепция подтверждается измерениями микротвердости на различных стадиях волочения [11]. Можно предположить, что в наноструктурных материалах момент разрушения всегда совпадает с этапом упрочнения, которому на стадии предразрушения предшествует этап разупрочнения.

Другое объяснение может быть связано с особенностями структуры сильнодеформированных металлов, для которых характерно наличие большого количества нанопор [19]. На начальных стадиях формирования шейки может происходить увеличение их количества и размеров, что приводит к падению микротвердости. Однако непосредственно перед разрушением микропоры в

шейке могут залечиваться (например, в результате развития значительных гидростатических напряжений) и, таким образом, практически не влиять на сопротивление разрыву.

Еще одной причиной падения микротвердости в шейке субмикроструктурного титана может быть изменение металлографической текстуры. Как отмечалось выше, зерна в исходных образцах сильно вытянуты вдоль оси деформации. В шейке могут происходить разворот зерен и изменение (увеличение) эффективной длины линий скольжения, что уменьшает величину микротвердости. Определенный вклад в уменьшение микротвердости может дать и изменение кристаллографической текстуры в шейке. Возможны и другие механизмы снижения микротвердости в шейке субмикроструктурного металла. Для установления истинных причин этого явления необходимы дальнейшие исследования.

Отметим еще один интересный факт, касающийся  $H_{\mu}^n$  и  $\sigma_p$ . Как видно из рис. 4 и 6, обе эти величины довольно слабо зависят от структурного состояния материала. Для объяснения рассмотренных особенностей поведения  $H_{\mu}^n$  и  $\sigma_p$  необходимо тщательно изучить микроструктуру в шейке образцов, которые перед испытаниями находятся в различном структурном состоянии.

Рассмотрим количественные соотношения между характеристиками прочности и микротвердости. Известно [20,21], что обычно между твердостью HV и условным пределом текучести металлов и сплавов  $\sigma_{0.2}$  наблюдается соотношение  $HV \approx 3\sigma_{0.2}$ . В ряде случаев наблюдалась также линейная пропорциональность между твердостью и пределом прочности  $\sigma_b$ . По аналогии нами были построены «температурные» зависимости отношений  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_b$  к двум измеренным в наших образцах характеристикам микротвердости –  $H_{\mu}^h$  и  $H_{\mu}^n$ . Эти зависимости изображены на рис. 9. Как видно, отжиг до 300°C практически не влияет на величину этих отношений. В интервале температур отжига 20–300°C средние значения отношений параметров таковы:  $\sigma_{0.2}/H_{\mu}^n \approx 0.32$ ;  $\sigma_{0.2}/H_{\mu}^h \approx 0.28$ ;  $\sigma_b/H_{\mu}^n \approx 0.38$ ;  $\sigma_b/H_{\mu}^h \approx 0.33$ . Отжиг при 350°C и выше существенно меняет картину. При этом наиболее стабильным остается отношение  $\sigma_b/H_{\mu}^h$ , хотя его значение в интервале температур отжига 350–550°C уменьшается до  $\sigma_b/H_{\mu}^h \approx 0.29$  вместо  $\sigma_b/H_{\mu}^h \approx 0.33$ , характерного для температур отжига 20–300°C. Ранее в работе [22] при рассмотрении свойств наноструктурного титана уже отмечалось, что необходимо осторожно подходить к использованию соотношения  $HV \approx 3\sigma_{0.2}$  при оценке свойств материалов с различной микроструктурой. Там же обсуждаются возможные причины невыполнения этого эмпирического правила.

Подводя общий итог работы, можно сделать следующее заключение.

Сопоставление структурных данных с результатами измерения механических свойств подтверждает, на наш взгляд, действительность создания широко-

го распределения зерен по размерам или бимодальных структур [23,24] как одного из путей достижения оптимального сочетания свойств прочность–пластичность в субмикро- и нанокристаллических металлах. В таблице представлены значения основных механических характеристик материала в исходном состоянии, а также после отжигов при температурах 300 и 350°C.

Таблица

Механические свойства титана в различных состояниях

Состояние	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_b$	$\sigma_p$	$\delta_p$	$\delta$	$\psi$	$H_{\mu}^h$	$H_{\mu}^n$
	МПа			%			МПа	
Исходное (ИПД)	672	783	1197	3.2	6.7	51.6	2310	1980
Отжиг при $T_{\text{анн}}$ , °C								
300	561	678	1114	4.2	7.5	53.0	1980	1840
350	416	502	999	15.2	20.1	60.9	1710	1860

Как видно, исходные образцы при достаточно высокой прочности  $\sigma_b = 783$  МПа обладают низкой пластичностью:  $\delta_p = 3.2\%$ ,  $\delta = 6.7\%$ . Отжиг при 300°C, несколько понижая  $\sigma_b$ , незначительно повышает пластичность. А отжиг при 350°C уже существенно снижает прочность при еще более значительном росте пластичности. Очевидно, оптимум свойств лежит в промежутке  $T_{\text{анн}} = 300\text{--}350^\circ\text{C}$ , причем, кроме температуры, необходимо варьировать и время отжига.

Следует также отметить, что представленные прочностные характеристики йодидного титана далеки от предельных. Высокие значения прочности ( $\sigma_b \sim 1200$  МПа) ряда марок технического титана после ИПД-обработки методами равноканального углового прессования и его модификаций [4,25] или сочетанием многократного одноосного прессования со сменой оси и глубокой прокатки [26] достижимы и в йодидном титане, обработанном по схеме осадка–выдавливание–волочение, составленной из простых технологических приемов. По нашим данным, йодидный титан, прошедший подобную обработку с криогенным этапом волочения [13], обладает инженерной прочностью  $\sigma_b = 1230$  МПа. Это делает реальным достижение удельной прочности  $\sigma_b/\rho = 270$  N·m/g, что оценивалось в работе [4], и подтверждает, в частности, возможность использования высокочистого титана для изготовления медицинских имплантатов.

### Выводы

1. Использованная схема ИПД, представляющая собой сочетание простых операций осадка–выдавливание–волочение, эффективно измельчает зерно в высокочистом титане и дает возможность получить субмикрокристаллическое состояние с размером зерна 150 nm.

2. Отжиг в течение 1 h при температурах до 300°C практически не изменяет размер зерна. Повышение температуры отжига до 350°C вызывает об-

разование бимодальной структуры (размеры зерен составляют примерно 150 nm и 0.6  $\mu\text{m}$ ). Отжиг при 550°C приводит к полной рекристаллизации (средний размер зерен составляет 9  $\mu\text{m}$ ). По сравнению с субмикрорекристаллическим титаном технических марок скорость роста зерен в высокочистом субмикрорекристаллическом титане значительно выше.

3. Механические свойства ИПД-титана по степени чувствительности к температуре отжига могут быть разделены на две группы: слабочувствительные ( $\sigma_p$ ,  $H_\mu^n$ ), изменение которых не превосходит  $\sim 20\%$ , и сильночувствительные ( $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $H_\mu^h$ ,  $\delta$ ,  $\delta_p$ ,  $\psi$ ), которые изменяются на 40% и более.

4. В субмикрорекристаллическом титане, т.е. в ИПД-образцах и образцах, прошедших отжиг при температурах до 300°C, микротвердость в шейке разорванных образцов вблизи места разрыва  $H_\mu^n$  ниже, чем микротвердость в головке  $H_\mu^h$ , т.е. перед разрушением происходит разупрочнение материала.

5. Требуемое сочетание прочностных и пластических свойств в высокочистом ИПД-титане может быть достигнуто при оптимизации температуры отжига в области 300–350°C и варьировании времени отжига.

1. И.П. Семенова, В.В. Латыш, А.В. Щербаков, Е.Б. Якушина, Российские нанотехнологии **3**, № 9–10, 106 (2008).
2. Р.З. Валиев, Российские нанотехнологии **1**, № 1–2, 208 (2006).
3. Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, А.Д. Братчиков, Е.В. Легостаева, В.И. Данилов, В.А. Кукаренко, Нанотехника № 3(11), 81 (2007).
4. M. Greger, M. Widomská, L. Kander, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **40**, № 1, 33 (2010).
5. R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee, Scripta Mater. **49**, 669 (2003).
6. Г.Х. Садикова, В.В. Латыш, И.П. Семенова, Р.З. Валиев, МТМ № 11, 31 (2005).
7. А.А. Попов, Р.З. Валиев, И.Ю. Пышминцев, С.Л. Демаков, А.Г. Илларионов, ФММ **83**, № 5, 127 (1997).
8. И.А. Курзина, И.А. Божко, А.Ю. Ерошенко, Ю.П. Шаркеев, Материаловедение № 5, 48 (2010).
9. А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова, О.Э. Пирожникова, Н.В. Мелехин, Ю.Г. Лопатин, А.В. Щавлева, В.И. Копылов, Механические свойства нано- и микрорекристаллических металлов, Изд-во ННГУ, Нижний Новгород (2007).
10. В.М. Ажажа, И.М. Неклюдов, М.А. Тихоновский и др., Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Алушта, Украина (2008), с. 146.
11. М.А. Тихоновский, И.Ф. Кисляк, О.И. Волчок, Т.Ю. Рудычева, В.Г. Яровой, А.В. Кузьмин, Н.В. Камышанченко, И.С. Никулин, ФТВД **18**, № 4, 96 (2008).
12. О.И. Волчок, И.Ф. Кисляк, К.В. Кутный и др., Тезисы докладов Международной конференции «Высокочистые материалы: получение, применение, свойства», Харьков, Украина (2011), с. 37.

13. *K.V. Kutniy, O.I. Volchok, I.F. Kislyak, M.A. Tikhonovsky, G.E. Storozhilov*, Materials Science and Engineering Technology (Materialwissenschaft und Werkstofftechnik) **42**, № 2, 114 (2011).
14. *M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson*, Prog. Mater. Sci. **51**, 427 (2006).
15. *С.П. Мальшева, Г.А. Салищев, Р.М. Галеев, В.Н. Даниленко, М.М. Мышляев, А.А. Попов*, ФММ **95**, № 4, 98 (2003).
16. *М.М. Мышляев, С.Ю. Миронов*, ФТТ **44**, 711 (2002).
17. *Н.В. Камышанченко, И.С. Никулин, И.М. Неклюдов, О.И. Волчок*, Перспективные материалы № 6, 30 (2009).
18. *А.М. Глезер*, Изв. РАН **71**, 1767 (2007).
19. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
20. *D. Tabor*, Rev. Phys. Technol. **1**, 145 (1970).
21. *V.Yu. Milman*, Acta Mater. **42**, 1349 (1994).
22. *R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov*, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
23. *Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma*, Nature **419**, 912 (2002).
24. *Р.А. Андриевский, А.М. Глезер*, УФН **179**, 337 (2009).
25. *И.П. Семенова, А.И. Коршунов, Г.Х. Салимгареева, В.В. Латыш, Е.Б. Якушина, Р.З. Валиев*, ФММ **106**, 216 (2008).
26. *Ю.П. Шаркеев, А.Д. Братчиков, Ю.Р. Колобов, А.Ю. Ерошенко, Е.В. Легостаева*, Физическая мезомеханика **7**, спец. вып., 107 (2004).

*I.F. Kislyak, K.V. Kutniy, M.A. Tikhonovsky, A.I. Pikalov, T.Yu. Rudycheva, N.F. Andrievskaya, R.L. Vasilenko*

## HEAT TREATMENT EFFECT ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SPD HIGH PURITY TITANIUM

Titanium and its alloys are widely used in engineering. Pure titanium possesses high biologic compatibility, and provided its strength is increased, it holds much promise for medical implants. Its properties can be optimized by forming ultra-fine grain structure through severe plastic deformation (SPD) combined with programmed heat treatment.

The present investigation was aimed at studying of the effect of isochronous annealing temperature on microstructure evolution and mechanical properties of pure titanium that had been subjected SPD by the upsetting–extrusion–drawing route. Iodine titanium was used for the research. After SPD-treatment, the titanium samples were studied in uniaxial tension in both initial and annealed ( $T_{\text{ann}} = 150\text{--}550^\circ\text{C}$ ,  $t = 1$  h) states. Optical and electron microscopy were applied to study the structure of the samples. Microhardness  $H_\mu$  of all the samples was measured.

The sample state effects on stress-strain curves and their parameters,  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_p$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta$ ,  $\psi$ , as well as  $H_\mu$ , were investigated. Correlation between the parameters and the microstructure features was traced. It was shown that the applied SPD route, being a combination of simple processes, i.e. upsetting, extrusion, drawing, efficiently refines grains in the high purity titanium and permits the microstructure state of 150 nm in the mean grain size to be obtained. A required combination of strength and plastic properties of SPD high purity titanium can be realized by optimizing annealing temperature near  $350^\circ\text{C}$  and varying the heat treatment time.

**Keywords:** iodine titanium, severe plastic deformation, annealing, structure, mechanical properties

**Fig. 1.** Titanium sample structure in the initial SPD-state (*a*) and after annealing for 1 h at 300 (*b*), 350 (*c*), and 550°C (*d*) (transmission electron microscopy)

**Fig. 2.** Fracture surfaces of the initial sample (*a*) and samples annealed at 300 (*b*), 350 (*c*), and 550°C (*d*)

**Fig. 3.** Experimental loading curves of SPD titanium samples, annealed at various temperatures  $T_{\text{ann}}$ , °C: 2 – 350, 3 – 450, 4 – 550; curve 1 corresponds to the samples in the initial (i.e. deformed) state; the curves of the samples annealed at 150, 250 and 300°C are similar

**Fig. 4.** Annealing temperature dependences of strength parameters of the samples

**Fig. 5.** Annealing temperature dependences of plasticity parameters of the samples

**Fig. 6.** Annealing temperature dependences of the head (●) and neck (○) microhardness of the samples

**Fig. 7.** Relative changes of the strength (*a*) and plasticity (*b*) parameters of the samples vs annealing temperature

**Fig. 8.**  $\sigma_{0.2}$  and  $\sigma_p$  changes (after annealing) relative to  $\sigma_b$  vs annealing temperature

**Fig. 9.**  $\sigma_{0.2}$  and  $\sigma_b$  ratio to  $H_{\mu}^h$  and  $H_{\mu}^n$  vs annealing temperature: ● –  $\sigma_{0.2}/H_{\mu}^n$ , ○ –  $\sigma_{0.2}/H_{\mu}^h$ , ■ –  $\sigma_b/H_{\mu}^n$ , □ –  $\sigma_b/H_{\mu}^h$