

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(НИУ «БелГУ»)

**ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК  
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ  
МИКРОСТРУКТУРЫ ТИТАНА МАРКИ VT1-00**

Выпускная квалификационная работа  
обучающегося по направлению подготовки

28.03.03 Наноматериалы

очной формы обучения,

группы 07001313

Ткач Екатерины Васильевны

Научный руководитель:

с.н.с. Манохин С. С.

БЕЛГОРОД 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	5
1.1 Первичная, собирательная и вторичная рекристаллизация. Общие закономерности.....	5
1.1.1 Критерии оценки склонности металлов и сплавов к рекристаллизации. .	7
1.1.2 Температуры начала и конца рекристаллизации.....	10
1.2 Титан и его сплавы. Технически чистый титан.....	13
1.3 Методы интенсивной пластической деформации.....	15
1.3.1 Метод поперечно-винтовой прокатки.....	15
Глава 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЦЕЛИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	17
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	18
3.1 Материал исследования.....	18
3.2 Методика проведения отжигов.....	18
3.3 Методика пробоподготовки образцов к металлографическим исследованиям.....	19
3.4 Метод просвечивающей электронной микроскопии.....	20
3.5 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих.....	23
3.6 Определение энергии активации по методу наименьших квадратов.....	24
3.7 Методика измерения микротвердости.....	25
Глава 4. РЕЗУЛЬТАТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	27
4.1 Анализ стадий рекристаллизации после термических воздействий.....	27
4.2 Определение кинетической закономерности роста зерен и значений энергии активации рекристаллизации.....	30
ВЫВОДЫ.....	34
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	35

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям и освоению в медицинской практике высокопрочного нелегированного титана, увеличение прочности с сохранением достаточно хорошей пластичности, которого достигается воздействием большой (интенсивной, мегапластической и др.) пластической деформации с формированием ультрадисперсной зеренно-субзеренной структуры с размером элементов  $>1$  мкм. В основном благодаря тому, что материалы обладают уникальными физическими и механическими свойствами. Существует оптимальный диапазон размеров зерна, в котором наноструктурированный (НС) материал имеет и высокую прочность, и хорошую пластичность. Например, для технически чистого титана оптимальный комплекс механических свойств достигается после дорекристаллизационного отжига при температурах 573-623 К [1]. Такой отжиг позволяет снять напряжения первого рода, что в особенности технологически важно при производстве полуфабрикатов из прутков и пластин.

Общеизвестно, что титановые сплавы отличаются легкостью, устойчивостью к коррозии, являются по своей природе абсолютно биоинертными, хорошо поддаются различной обработке, не теряя высокую прочность, и тем самым обладают рядом преимуществ перед другими металлами и сплавами. Например, в сравнении со сталью они предоставляют значительно более высокие показатели коррозионной стойкости и биосовместимости в средах живых организмов, немагнитны и имеют существенно меньший удельный вес. В свою очередь очень важно отметить, что титан марок ВТ1-0 и ВТ1-00 не склонны к коррозионному растрескиванию под нагрузкой или даже при наличии острых концентраторов напряжений. Указанные свойства позволяют титановым сплавам, а в особенности НС-

титану, находить широкое применение в качестве материала конструкций медицинского назначения: травматологии, ортопедии и стоматологии.[2]

Специфической особенностью структуры наноструктурных чистых металлов является ее термическая нестабильность. Температура рекристаллизации таких металлов, как правило, существенно ниже обычной. Во время нагрева в них наблюдается аномальный рост зерен, аномальное упрочнение и другие необычные эффекты.

Таким образом, низкая термостабильность ограничивает применение наноструктурированных материалов, в особенности титана. Исследование современными методами электронной микроскопии кинетики роста зерен в широком интервале температур позволяет дополнить представления о термостабильности состояния в нелегированном титановом сплаве, как основы для расчета ресурса работы имплантатов из таких материалов в биологической среде живого организма.



## **Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

### **1.1 Первичная, собирательная и вторичная рекристаллизация. Общие закономерности**

У большинства промышленных металлов и сплавов при комнатной температуре подвижность атомов недостаточна, чтобы обеспечить активное развитие восстановительных процессов, уменьшающих свободную энергию наклепанного металла. Чтобы частично или полностью устранить наклеп за приемлемое для практики время, приходится проводить нагрев, т.е. назначать отжиг после холодной обработки давлением (рекристаллизационный отжиг). В зависимости от температуры и длительности отжига в холоднодеформированном металле проходят различные структурные изменения, которые подразделяются на процессы возврата и рекристаллизации.

Рекристаллизация представляет собой перестройку структуры зерен в деформированных металлах в процессе отжига. Данный процесс характеризуется образованием и ростом одних кристаллических зёрен (кристаллитов) поликристалла за счёт других фаз. Скорость рекристаллизации резко (экспоненциально) возрастает с повышением температуры.

С определенной температуры, при отжиге холоднодеформированного металла происходят значительные изменения микроструктуры. По степени увеличения времени или температуры отжига, деформированные зерна постепенно исчезают и заменяются новыми равноосными зернами. Новые равноосные зерна, растущие из деформированной структуры, отличаются от старых зерен не только формой, но и более идеальным внутренним строением, резко пониженной плотностью дислокаций.

При этом различают три стадии рекристаллизации:

1) Первичная рекристаллизация, которая характеризуется образованием и ростом зародышей.

2) Собирательная — неискажённые зёрна растут за счёт друг друга непрерывно, вследствие чего средняя величина зерна увеличивается (нормальный рост зерен);

3) Вторичная рекристаллизация, которая отличается от собирательной тем, что рост зерен происходит неравномерно, некоторые зерна растут быстрее других (аномальный рост зерен). Это приводит к появлению зерен большого размера. [3]

При анализе кинетики первичной рекристаллизации оперируют теми же параметрами, что и в кинетике фазовых превращений. Скорость зарождения центров рекристаллизации - это число центров рекристаллизованных зерен, возникающих в единицу времени в единице объема. Линейная скорость роста является скоростью перемещения границы зерна. С ростом температуры данный параметр экспоненциально увеличивается. [4]

Первичная рекристаллизация протекает с наблюдением инкубационного периода, в котором новые зерна явно не обнаруживаются. С увеличением степени деформации, температуры отжига и повышением чистоты металла инкубационный период первичной рекристаллизации значительно уменьшается. Поэтому в последующем нагреве происходит рост одних рекристаллизованных зерен за счет других. Процесс роста новых рекристаллизованных зерен называют собирательной рекристаллизацией. Скорость собирательной рекристаллизации при нагреве нарастает от нуля до максимума, а затем снижается. Затухание рекристаллизации вызвано прекращением роста большого числа новых зерен из-за их соприкосновения между собой. Основной причиной собирательной рекристаллизации является тенденция к уменьшению поверхностной энергии при росте зерен, благодаря уменьшению протяженности границ зерен.

Зерна, выросшие при вторичной рекристаллизации, имеют полное распределение по размеру, а точнее предпочтительную кристаллографическую ориентировку. Текстура является характерным

различием вторичной рекристаллизации от первичной и собирательной рекристаллизации и имеет более совершенное строение.

В определенных условиях после отжига обнаруживается структура, состоящая из множества сравнительно мелких зерен примерно одинакового размера и гораздо меньшего числа очень крупных, иногда гигантских зерен, достигающих размера в несколько сантиметров. Такая структура возникает в результате неравномерного роста зерен, называемого вторичной рекристаллизацией: большинство зерен укрупняются очень медленно или практически вообще не растут, а отдельные зерна вырастают до больших размеров, «поедая» свое мелкозернистое окружение.

### 1.1.1 Критерии оценки склонности металлов и сплавов к рекристаллизации

Температура начала рекристаллизации  $t_p^H$  °С или  $T_p^H$  К зависит от большого числа факторов и прежде всего от характера дислокационной структуры, сформировавшейся в процессе предварительной холодной деформации  $\varepsilon$ , температуры и длительности отжига до начала рекристаллизации  $\tau_p^H$ . При этом связь между  $\tau_p^H$  и  $T_p^H$  имеет экспоненциальный характер:

$$\tau_p^H = \tau_0 \exp(Q/RT_p^H) \quad (1)$$

Поэтому с понижением температуры продолжительность изотермического отжига до начала рекристаллизации  $\tau_p^H$  становится настолько высокой, что оценивать склонность к рекристаллизации различных сплавов по ней становится практически неосуществимо. [3]

В связи с тем, что снижение  $t_p^H$  при увеличении  $\varepsilon$  и  $\tau$  носит затухающий характер (рис. 1.1), в большинстве работ развитие процесса рекристаллизации оценивают по температуре начала рекристаллизации после

значительной деформации и температурных отжигов. Аналогично оценивают температуру окончания рекристаллизации. Эти температуры можно рассматривать, как пороги начала и конца рекристаллизации, т.е. температуры отжига, ниже которых при практическом применении можно оценивать продолжительность нагрева рекристаллизации. Графики, показанные на рис. 1.1, позволяют судить и о скорости процесса рекристаллизации по величине интервала между  $t_p^H$  и  $t_p^K$ .

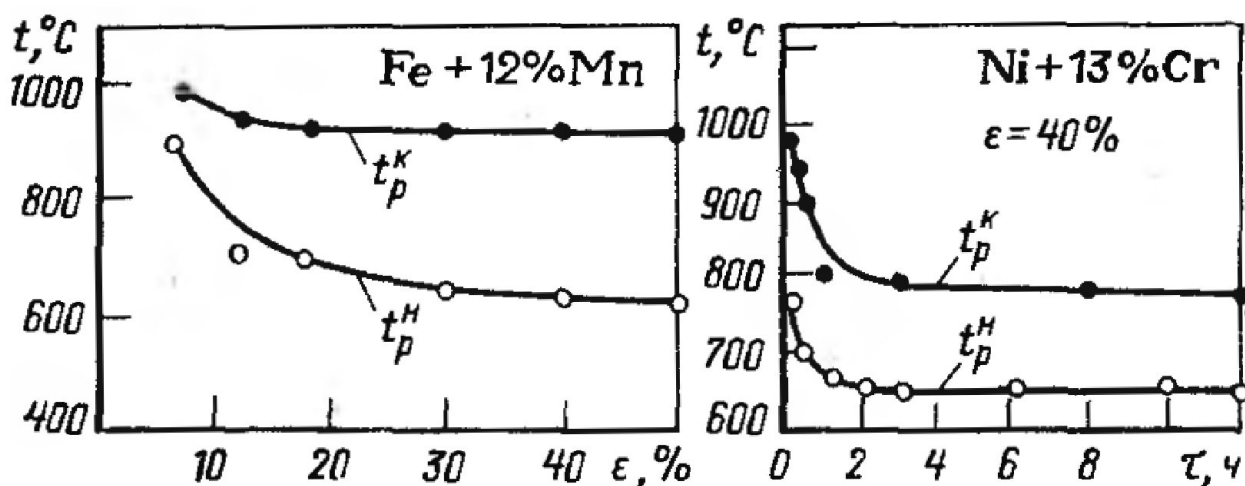


Рис. 1.1 Зависимость  $t_p^H$  и  $t_p^K$  от степени пластической деформации и продолжительности отжига.

Часто склонность сплавов к рекристаллизации оценивают по так называемой энергии активации рекристаллизации  $Q$ . Значение  $Q$  находят из приведенной выше экспоненциальной зависимости времени начала рекристаллизации  $\tau$  от температуры  $T$  (в градусах Кельвина). Для ряда сплавов, однако, закономерная связь между  $t_p^H$  и  $Q$  отсутствует, а сама величина  $Q$  в зависимости от того, в каком интервале температур ее определяли, может принимать значение на порядок больше. Это особенно резко проявляется для многофазных сплавов, но справедливо также и для однофазных сплавов и даже для чистых металлов.

Этот результат можно объяснить, если учесть, что при температурах отжига, отвечающих двухфазному состоянию, частицы дисперсных фаз резко тормозят формирование зародышей рекристаллизации. При температурах, отвечающих однофазному состоянию, этот тормозящий фактор снимается.

Помимо ускорения рекристаллизации, обусловленного увеличением температуры, происходит дополнительное ускорение вследствие прекращения или ослабления тормозящего влияния дисперсной фазы. Отсюда следует, что, если время начала рекристаллизации  $\tau$  определяется при температурах, из которых более низкие отвечают двухфазной области, а более высокие - однофазной, то температурная зависимость скорости рекристаллизации в этом интервале температур, а соответственно и величина  $Q$  очень велики.

В чистых металлах и однофазных сплавах изменение  $Q$  связано с другими факторами. Формирование зародышей рекристаллизации контролируется диффузионным процессом переползания дислокаций. При недостатке свободных вакансий энергия активации переползания контролируется суммой энергий активации образования вакансий и их миграции, а при наличии вакансий - только энергией активации их миграции.

В большинстве работ анализ значений  $Q$  используют для выяснения механизма рекристаллизации. В работе главное подчеркнуть физический смысл величины  $Q$  и факторы, которые могут оказать влияние на нее.

Величина  $Q$  имеет по существу двоякий смысл. С одной стороны, значение  $Q$  определяет энергетический барьер, который должен быть преодолен атомами для перехода из метастабильного в стабильное состояние.

Каждый предшествующий процесс, совершаясь с меньшей или большей полнотой, соответственно, меняет условия протекания последующих элементарных процессов и их энергию активации. Поэтому величина  $Q$  теряет истинный смысл энергии активации. Ее можно рассматривать лишь, как эффективную, условную энергию активации сложного суммарного процесса.

В то же время величина  $Q$  характеризует зависимость скорости процесса от температуры. Если для разных температурных интервалов  $Q$  имеет разные значения, то это, прежде всего, означает, что температурные зависимости скоростей отдельных процессов различны.

Таким образом, при анализе значений  $Q$  необходимо учитывать характер процессов, сопутствующих рекристаллизации в том интервале температур, в котором определяется это значение.

### 1.1.2 Температуры начала и конца рекристаллизации

Температура появления рекристаллизованных зерен, т.е. температура начала рекристаллизации ( $t_p^n$ ) не является физической константой, но она во многом определяет скорость зарождения зерен.

Многие установленные параметры рекристаллизационного отжига находятся в прямой зависимости с температурой начала и конца рекристаллизации:

1. Влияние времени отжига и степени деформации на температуру начала рекристаллизации.

Температура начала рекристаллизации зависит от времени отжига. Если время отжига составляет 1000 мин, то при температурах 325, 350 и 375°C первичная рекристаллизация успевает полностью закончиться, а при 310°C она еще только начинается. При времени отжига 10 мин начало рекристаллизации фиксируется при 375°C, а при более низких температурах новые зерна не обнаруживаются. Следовательно, при длительности отжига 1000 мин  $t_p^n = 310^\circ\text{C}$ , а при 10 мин  $t_p^n = 375^\circ\text{C}$ . [4]

Главная причина, сильно влияющая на температуру начала рекристаллизации, - это степень деформации при обработке давлением. С увеличением степени деформации температура начала рекристаллизации снижается (рис. 1.2). Связано это с тем, что на фоне повышения степени деформации растут энергия и плотность дислокаций, скопленная при деформации, т.е. возрастает термодинамический стимул рекристаллизации.



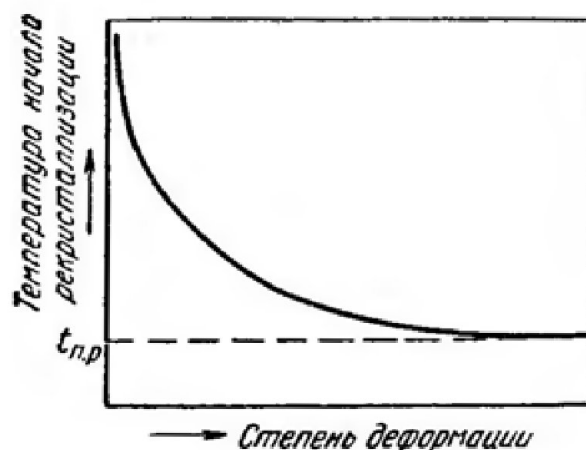


Рис. 1.2 Влияние степени деформации на температуру начала рекристаллизации.

Так как плотность дислокаций и накопленная при деформации энергия с увеличением степени деформации растут с затуханием, то и температура начала рекристаллизации снижается при увеличении степени деформации с затуханием, приближаясь к определенному пределу по данному времени отжига (рис. 1.2).

С увеличением времени отжига интенсивно деформированного металла температура начала его рекристаллизации снижается с затуханием, достигая приблизительно постоянной величины через 1-2 ч отжига. Самая низкая температура начала рекристаллизации металла или сплава, принадлежит большим деформациям (более 60-70%) и времени отжига 1-2 ч, в определенной мере может служить характеристикой материала - температурный порог рекристаллизации ( $t_{п.р.}$  на рис. 1.2). С повышением чистоты металла температурный порог рекристаллизации снижается.

Измельчение исходного (до деформации) состояния зерна приводит к снижению температуры начала рекристаллизации, так как в мелкозернистом состоянии металл имеет больше накопленную при деформации энергию, где зарождаются центры рекристаллизации, и больше суммарную площадь высокоугловых границ.

## 2. Влияние состава сплава на температуру начала рекристаллизации.



С увеличением концентрации легирующих элементов или примесей в составе сплава, всегда повышается температура начала рекристаллизации.

Атомы добавки упруго притягиваются к дислокациям, образуя атмосферы Коттрелла. Эти примесные атмосферы мешают перераспределению дислокаций, необходимому для формирования центров рекристаллизации. Примеси тормозят не только зарождение, но и рост центров рекристаллизации, так как они притягиваются к границе зародыша.

При нагреве металла примесные атмосферы растворяются усиливающим тепловым движением, в конечном итоге формируются центры рекристаллизации, и рост зерен становится возможным. Возрастание температуры начала рекристаллизации идет на спад объясняется тем, что с увеличением концентрации чужеродных атомов, вблизи участков дислокации, дислокационные сегменты насыщаются.

Наиболее сильное повышение температуры начала рекристаллизации наблюдается с увеличением элементов, малорастворимых в твердом состоянии в металле-основе. Это связано с тем, что обычно малая растворимость в твердом состоянии обусловлена большой разницей в атомных радиусах элементов.

Если исходный металл несет в себе изначально вредные примеси, то процесс рекристаллизации будет затруднен, так как на дислокациях уже имеются вредные примеси, а добавляемый легирующий элемент связывает эти примеси в соединения и выводит их из твердого раствора. Поэтому чем чище исходный металл, тем более сильное действие добавляемого элемента на процесс рекристаллизации. [5]

Влияние состава на величину  $t_p^n$  в участке больших концентраций обусловлено главным образом изменением сил межатомной связи. По сравнению с действием увеличения содержания легирующих элементов в области больших концентраций на проценты и десятки процентов сравнительно слабо изменяется температура начала рекристаллизации

(максимум на десятки градусов) и более, малых добавок на чистейший металл, когда сотые и десятые доли процента добавки могут повысить температуру начала рекристаллизации на сто градусов.

Температуру полного исчезновения деформированной матрицы при данном времени отжига называют температурой конца рекристаллизации  $t_p^k$ . На температуру конца рекристаллизации влияют факторы, которые изменяют температуру начала рекристаллизации. Чем выше  $t_p^h$  тем чаще всего (но не всегда) выше и  $t_p^k$ . [6]

Таким образом, при более высоких температурах, когда частицы выделений в матрице разделяются или растворяются, происходит разблокировка дислокаций и границ, становятся возможными формирование и рост зародышей рекристаллизации.

## 1.2 Титан и его сплавы. Технически чистый титан

Титан относится к четвертой группе периодической системы элементов. Природные ресурсы титана в несколько раз превышают природные ресурсы других металлов. В свободном и чистом виде титан в природе не встречается, а обычно находится в форме устойчивых оксидных соединений.

Титан является полиморфным металлом. Наличие полиморфизма у титана создает предпосылки для улучшения его физико-механических свойств титановых сплавов с помощью термической обработки. Известны две кристаллические модификации титана. Из расплава титан кристаллизуется в модификацию с объемноцентрированной (о.ц.к.) решеткой, и в процессе охлаждения превращается в другую модификацию с гексагональной плотноупакованной (г.п.у.) решеткой. Критическая температура аллотропического превращения равна 882°C. В зависимости от

степени чистоты титана, а также от использования тех или иных термических и физических методов, она варьируется от 880 до 885°C. Различают две основные группы легирующих элементов в зависимости от их влияния на температуру полиморфного превращения титана: высокотемпературная модификация титана с о.ц.к. - решеткой называют  $\beta$ -, а низкотемпературную модификацию  $\alpha$ -структурой. При этом, одни легирующие элементы (Al, O, N, C и др.) повышают эту температуру, другие (Fe, Mn, Cr, Ni и др.) понижают ее. Титан обладает до температуры 882,5 С ГПУ-структурой –  $\alpha$ -фаза, а Выше 882,5 С до температуры плавления – ОЦК-структурой –  $\beta$ -фаза.

Титан – немагнитный материал, с тугой электропроводимостью, что особенно важно в его использовании в физиотерапии, в организме которых находятся титановые конструкции.

Чистый титан имеет невысокие прочностные характеристики ( $\sigma_B=250-450$  МПа), но высокие пластические ( $\delta=50-60\%$ ,  $\psi=70-90\%$ ), а также обладает технологичностью при обработке давлением (шлифование, сверление и др.), в том числе и при штамповке. Его главные преимущества – невысокая плотность ( $\rho=4,5$  г/см<sup>3</sup>), хороший показатель усталостной прочности при знакопеременных нагрузках ( $\sigma_{у.п.}= 823$  МПа) и высокая коррозионная стойкость во многих агрессивных средах (щелочах, кислотах, морской воде). Технически чистый титан содержит гораздо меньше примесей и является одним из лучших сплавов, чем другие используемые в медицине (П-образные скобы в челюстно-лицевой хирургии, спицы, внутрикостные фиксаторы и т.п), которые во много раз сокращают сроки заживления ран, тем самым трудоспособность пациентов возвращается значительно быстрее. [7,8]

## 1.3 Методы интенсивной пластической деформации

### 1.3.1 Метод поперечно-винтовой прокатки

На данный момент разработано, достаточно, большое количество методов интенсивной пластической деформации (ИПД). Наибольшее распространение получили равноканальное угловое прессование (РКУ), деформация тонких пластин на наковальнях Бриджмена «сжатие + кручение», всесторонняя ковка, продольно-поперечная прокатка, ударная ультразвуковая обработка поверхностных слоев. Каждый из методов ИПД характеризуется нижним пределом измельчения структуры различных материалов.

Наряду с традиционными методами, такими как ковка титана, метод прессования и сортовой прокаткой, метод поперечно-винтовой прокатки (ПВП) удачно вписался в общую технологическую схему изготовления продукции из титановых сплавов.

Оборудование и технология метода ПВП имеет ряд особенностей:

Во-первых, технологический инструмент - рабочие валки - главное их отличие - универсальность, их калибровка не зависит от технологических свойств, прокатываемых титановых сплавов, что значительно сокращает расходы на инструмент (рис.1.3).

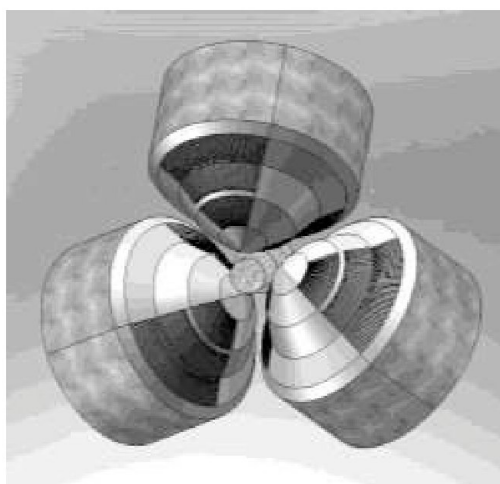


Рис. 1.3 Рабочие валки поперечно-винтовой прокатки

Во-вторых, переналадка оборудования при переходе на другой размер осуществляется простым сведением и разведением рабочих валков в клети, что позволяет плавно регулировать диаметр проката и обеспечить его высокую точность.

В-третьих, в зависимости от типа применяемых рабочих валков и калибровок деформация за один проход в клети ПВП может составлять 20 – 90 %, что обеспечивает достаточную производительность даже при относительно небольших скоростях прокатки. [9,10]

## Глава 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЦЕЛИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В соответствии с заявленной темой и предметом исследования были поставлены следующие цели и задачи.

Цель:

Изучить кинетику процесса рекристаллизации структуры марки титана BT1-00 после отжига в широком интервале температур

Задачи:

1. Изучить российскую и зарубежную литературу по теме выпускной квалификационной работы.
2. Произвести температурные отжиги марки титана BT1-00.
3. Овладеть методикой измерения микротвердости по методу Виккерса.
4. Подготовить шлифы для просвечивающей электронной микроскопии и для измерения микротвердости по методу Виккерса.
5. С помощью просвечивающего микроскопа Tescan G2 F20 S-TWIN исследовать рост зерен в НС титане при различных температурах и временах выдержки.
7. Определить энергии активации образцов марки титана BT1-00 по методу наименьших квадратов после температурных отжигов.

## Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Материал исследования

Исследование кинетики рекристаллизации при отжигах в исходном наноструктурированном состоянии проводилась на примере титана марки ВТ1-00.

Химический состав исследуемой марки титанового сплава приведен ниже в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав титана марки ВТ1-00.

Сплав ВТ1-00	Содержание элементов, вес. %, Ti-основа						
	Al	Fe	Si	O2	C	N2	H2
Требование	≤0,3	≤0,15	≤0,08	≤0,2	≤0,05	≤0,02	≤0,005
Фактически	0,01	0,10	0,002	0,1	0,004	0,003	0,0008

### 3.2 Методика проведения отжигов

Из прутков марки титана ВТ1-00 диаметром 8 мм, полученных по комбинированной технологии, включающей поперечно-винтовую прокатку в сочетании с традиционными способами механико-термической обработки и обеспечивающей изготовление образцов со средним размером зерен ~ 250 нм, плотностью  $\rho = 4,5026 \pm 0,0007$  г/см<sup>3</sup> нарезались диски толщиной около 5 мм и отжигались при температурах в интервале 523 – 773 К для формирования исходных структур с различным размером зерен: от нанокристаллического до крупнозернистого. При этом наноразмерные зерна очищаются от дислокаций, и такую структуру можно отнести к нанокристаллической.

Материалы подвергались отжигу в лабораторных печах «Nabertherm» при температурах 523- 773 К в течение 15 мин – 128 ч.



### 3.3 Методика пробоподготовки образцов к металлографическим исследованиям

На первом этапе утонение образцов проводилось с двух сторон на установке LaboPol-5 фирмы “Struers” с применением механического шлифования на наждачных кругах абразивностью 320, 500, 1000, 2000; до толщины пластинок 0,1-0,15мм, после чего из них выбивались диски диаметром 3 мм. Второй этап получения тонких фольг (окончательное утонение) проводился с использованием электролитической струйной полировки на установке TenuPol-5 с применением электролита АЗ (60мл хлорная, 600мл этанол, 360мл бутанол) при напряжении 24V, температуре процесса -15°C и напор 30, после чего образцы промывались в дистиллированной воде и спирте. (рис. 3.1)

Для определения нужного режима полировки необходимо построить вольтамперную кривую электролитической полировки для исследуемого материала и электролита. Идеальная вольтамперная характеристика представлена на (рис. 3.2). [11] Оптимальному режиму полировки соответствует участок параллельный оси абсцисс (порог) или при неидеальной кривой точка перегиба.

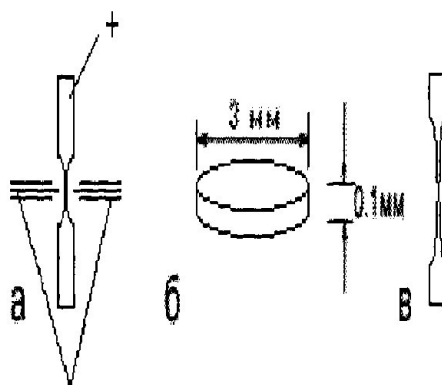


Рис. 3.1. Электрополировка струей. а) схема струйной полировки с двух сторон; б) образец в виде диска; в) профиль диска после электрополировки.

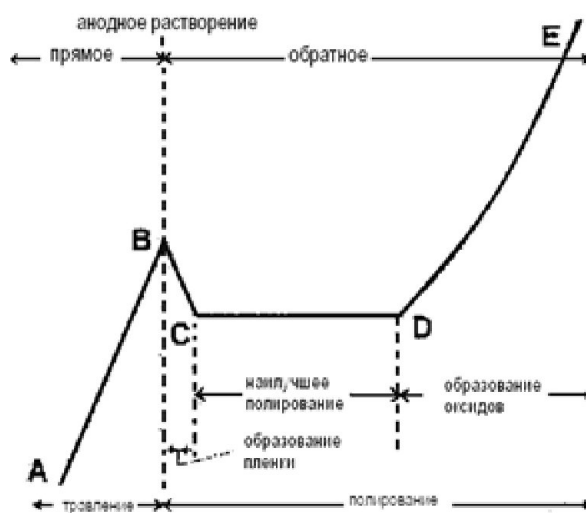


Рис. 3.2. Вольтамперная характеристика. По оси абсцисс - напряжение (В), по оси ординат - ток (А).

### 3.4 Метод просвечивающей электронной микроскопии

Изучение структуры марки титана ВТ1-00 после интенсивной пластической деформации и отожженного состояния исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии.

Структурные исследования проводили в сечении с использованием просвечивающего электронного микроскопа Tecnai G2 F20 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). Исследуемый образец закрепляется в держателе и помещается в вакуумную камеру. В дальнейшем создается вакуум в камере и выбирается режим съемки. После этого осуществляется калибровка пучка, выбирается место съёмки и производится обзорная съёмка микроструктуры. Проведение анализа структурных составляющих сплава проводилось при больших увеличениях.

Метод просвечивающей микроскопии применяют для исследования: микроструктуры, механизмов фазовых превращений, строения границ зерен, процессов происходящих после пластической деформации и т.д. [11,12]

Электронный микроскоп, в котором образец облучается электронным пучком, а для получения изображения используются прошедшие через образец электроны, называется просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ). Его основной режим работы называется просвечивающей электронной микроскопией.

На рис.3. представлен просвечивающий электронный микроскоп в режиме дифракции (рис.3.2,а) и изображения (рис.3.2,б).

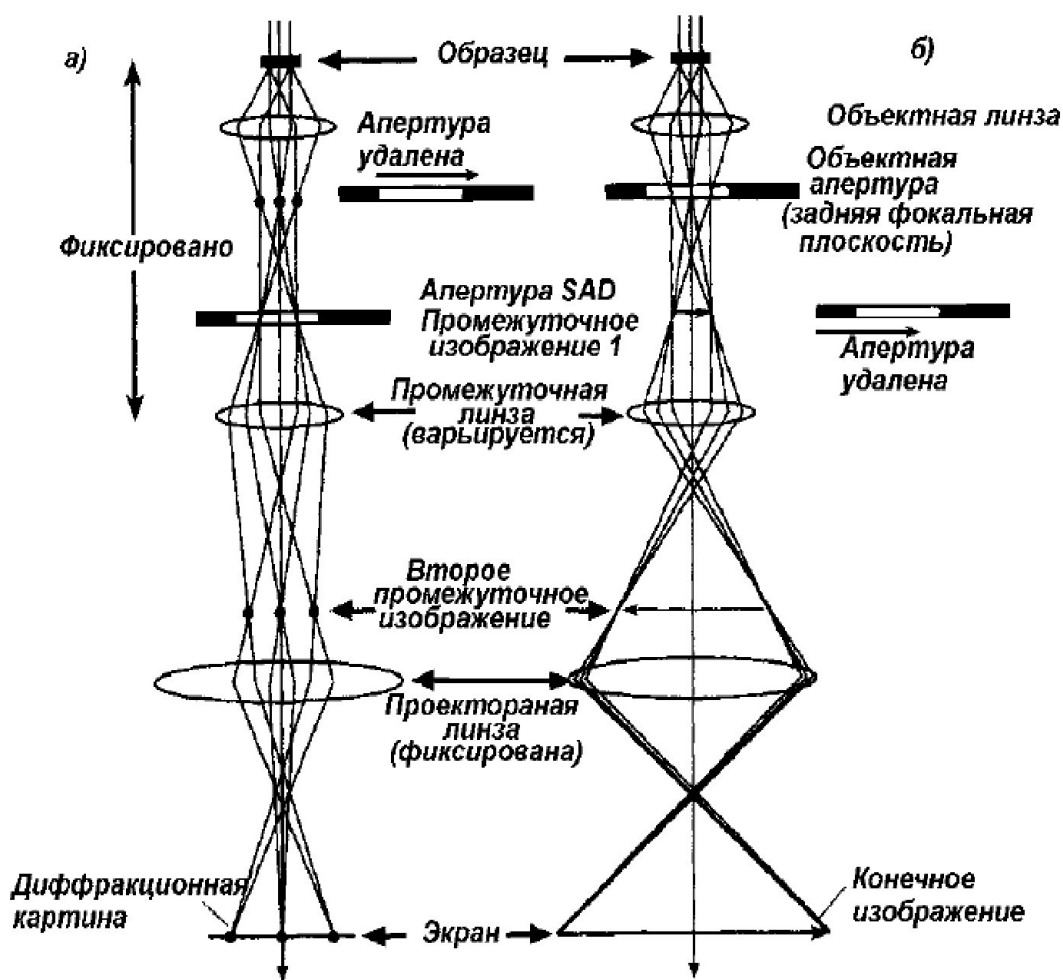


Рис. 3.3 ПЭМ в режиме а - дифракции, б - изображения

Просвечивающий электронный микроскоп состоит из следующих основных частей [13]:

1. Электронной пушки-устройства и конденсатора для получения пучка быстрых электронов.

2. Система электромагнитных линз размещена в колонне микроскопа. Линзы, формирующие изображение: объективная, промежуточная и проекционная;

3. Устройства регистрации и фиксации изображения. Представляют собой флуоресцентный экран, фотопластинки или цифровой способ фиксации изображения.

4. Вакуумная система, в которой в процессе работы микроскопа поддерживается вакуум  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  Па.

Вакуумная система откачивается до  $10^{-4}$  Па для того, чтобы, во-первых дать возможность создания значительной разности потенциалов между катодом и землей без возникновения электрической дуги, и во-вторых - уменьшение частоты столкновения электронов с атомами газа до незначительного уровня. Составляющие ПЭМ, такие как держатель образца и картриджи пленок, должны рутинным образом вводиться и заменяться по необходимости с возможностью переоткачки.

Части ПЭМ могут быть разделены специально апертурой, пропускающей электронный пучок, но затрудняющей обмен остаточными газами между частями вакуумной системы, а также запорным клапаном для полного обособления частей микроскопа. Это может быть полезным для создания в отдельных областях различного уровня вакуума, например, высокого вакуума от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$  Па и выше в электронной пушке в ПЭМ высокого разрешения или с автоэмиссией (область электронной пушки может иметь отдельную систему откачки посредством гетероионных насосов).

При взаимодействии электронного пучка с образцом электроны, проходящие вблизи атомов вещества объекта, отклоняются в направлении, определяемом его свойствами. Этим главным образом и обусловлен видимый контраст изображения. Кроме того, электроны могут еще претерпеть неупругое рассеяние, связанное с изменением их энергии и направления,

пройти через объект без взаимодействия или быть поглощенными объектом. Если образец достаточно тонок, то доля рассеянных электронов невелика. Конструкции современных микроскопов позволяют использовать для формирования изображения все эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с объектом.

Электроны, прошедшие через объект, попадают в объективную линзу, предназначенную для получения первого увеличенного изображения. Объективная линза – одна из наиболее важных частей микроскопа, "ответственная" за разрешающую способность прибора. Это связано с тем, что электроны входят под сравнительно большим углом наклона к оси и вследствие этого даже незначительные аберрации существенно ухудшают изображение объекта.

### **3.5 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих**

Для определения среднего размера зерен/структурных элементов был использован метод подсчета пересечений границ, который состоит в подсчете зерен/структурных элементов, пересеченных отрезком прямой и определении среднего условного диаметра. Для того чтобы провести статистический анализ, прежде всего, необходимо определиться с количеством измерений. Обычно количество измерений колеблется в пределах 200... 500.

Для определения среднего размера зерен/структурных элементов на изображениях, полученных при помощи просвечивающего электронного микроскопа, проводили вертикальные и горизонтальные линии. Было посчитано количество пересечений границ зерен/структурных элементов с проведенными секущими линиями. На основании данных результатов был оценен средний размер зерен/структурных элементов по формуле (2):

$$D_{cp} = L/N \quad , \quad (2)$$

где L – длина секущей линии (мм);

$N$  – количество пересечений границ зерен с секущей линией.

### 3.6 Определение энергии активации по методу наименьших квадратов

Энергию активации рекристаллизации ( $Q$ ) рассчитывали с использованием выражения:

$$D^n - D_0^n = A \exp(-Q/RT), \quad (3)$$

где  $D$  и  $D_0$  – средний размер конечного и исходного зерна;  $t$  – время;  $A$  – постоянная;  $Q$  – энергия активации рекристаллизации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – показатель степени, значение которого для большинства известных случаев лежит в интервале 2–3. Отсюда (после логарифмирования) [14]:

$$A = (D^n - D_0^n) / t. \quad (4)$$

Величина  $(-Q/R)$  определяется по графику зависимости  $\ln A = f(1/T)$  с использованием метода наименьших квадратов. Величину энергии активации рекристаллизации оценивали по тангенсу угла наклона прямых, построенных в координатах натуральный логарифм отношения разности квадратов исходных и конечных размеров зерен – обратная абсолютная температура.

Величина тангенса угла наклона (определяется методом наименьших квадратов) равна отношению  $Q/R$ :

$$\frac{-Q}{R} = \frac{k \sum \left( \frac{1}{T} \ln A \right) - \sum \frac{1}{T} \sum \ln A}{i \left( \sum \frac{1}{T^2} \right) - i^2 \left( \sum \frac{1}{T} \right)^2}, \quad (5)$$



где  $k$  – количество пар  $1/T-\ln A$ . Оценку разброса методом наименьших квадратов проводили по формуле:

$$\frac{1}{k-2} \frac{k \sum (\ln A)^2 - (\sum \ln A)^2}{k \sum \left(\frac{1}{T^2}\right) - \left(\sum \frac{1}{T}\right)^2 - \left(\frac{-Q}{R}\right)^2} . \quad (6)$$

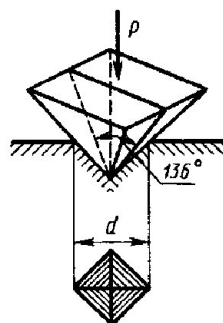
$$\Delta\left(\frac{-Q}{R}\right) = \sqrt{\tau}$$

Степенной показатель  $n$  в представленном уравнении кинетической зависимости роста зерен при собирательной рекристаллизации, который рассчитывали на основе принципа наименьшей погрешности, определения величины энергии активации собирательной рекристаллизации.

### 3.7 Методика измерения микротвердости

Метод определения микротвердости предназначен для оценки твердости очень малых (микроскопических) объемов материалов. Важное назначение - это оценка твердости отдельных фаз или структурных составляющих сплавов, а также разницы в твердости отдельных участков этих составляющих. Основными параметрами при измерение микротвердости является  $P$  (нагрузка) до 980,7 Н и время выдержки 10-15 сек на единичное измерение.

Метод стандартизован (ГОСТ 9450—76). В качестве индентора при измерении микротвердости правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине  $136^\circ$  Виккерса — (рис. 3.4) [15].





### Рисунок 3.4 Схема определения твердости по Виккерсу

После одного измерения в поверхности материала алмазная пирамида образует отпечаток пирамидальной формы. Проекция этого отпечатка — квадрат (рис.3.4). Число микротвердости по Виккерсу определяется отношением величины нагрузки  $P$  к площади боковой поверхности отпечатка  $S$ :

$$HV = \frac{P \text{ кгс}}{S \text{ мм}^2} \quad , \quad (7)$$

Площадь поверхности отпечатка может быть рассчитана по формуле:

$$S = \frac{4ah}{2} \quad , \quad (8)$$

где  $h$  – глубина отпечатка,  $a$  – длина стороны квадрата отпечатка.

Связь между стороной квадрата и глубиной отпечатка определяется из геометрических соотношений для правильной пирамиды:

$$h = \frac{a}{2 \sin \frac{136^\circ}{2}} = \frac{a}{2 \cos 22^\circ} = \frac{a}{1,8544} \quad , \quad (9)$$

При измерениях параметров отпечатка обычно определяют не длину стороны квадрата, а длину диагонали отпечатка  $d$ :

$$d^2 = 2a^2 \quad , \quad (10)$$

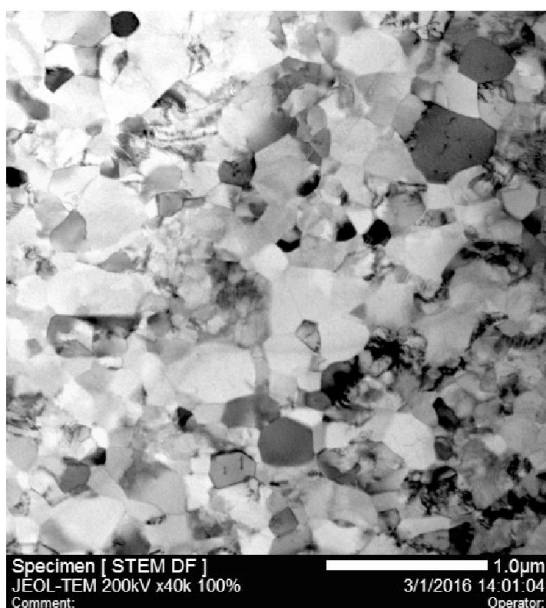
С учетом выражений (1)...(4), число микротвердости рассчитывается по формуле [16]:

$$HV = \frac{1,8544 P \text{ кгс}}{d^2 \text{ мм}^2} \quad . \quad (11)$$

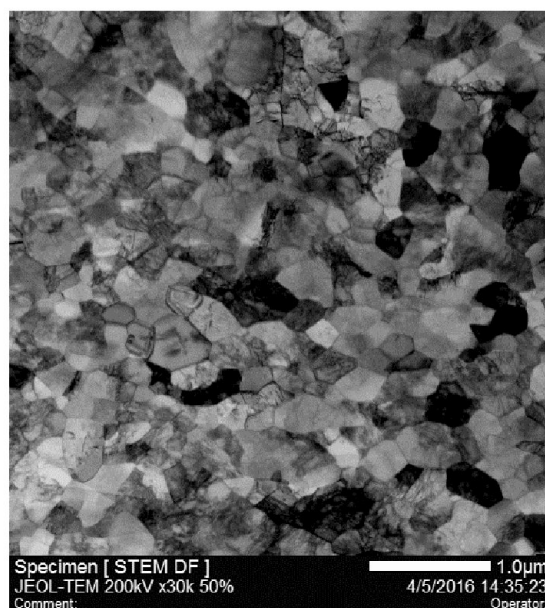
## Глава 4. РЕЗУЛЬТАТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### 4.1 Анализ стадий рекристаллизации после термических воздействий

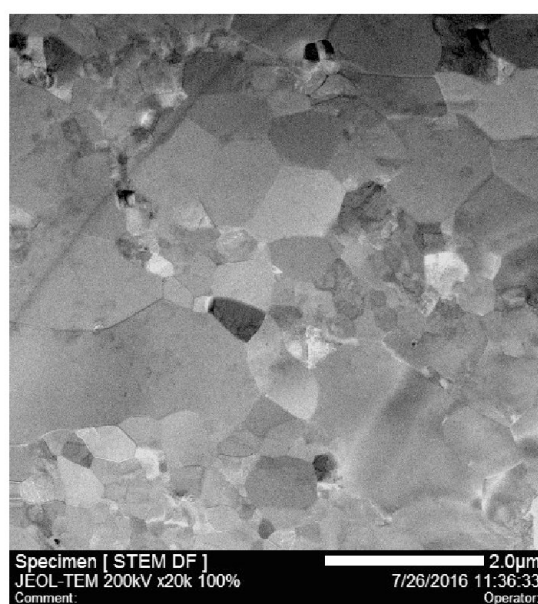
На рисунке 4.1 представлены микроструктуры сплава марки титана ВТ1-00 в исходном состоянии и после термических отжигов.



a)



б)



в)Рис.4.1 Микроструктура марки титана ВТ1-00: а) в исходном НС-состоянии; б) после отжига при 648 К 1 ч; в) после отжига при 723 К 0,5 ч.

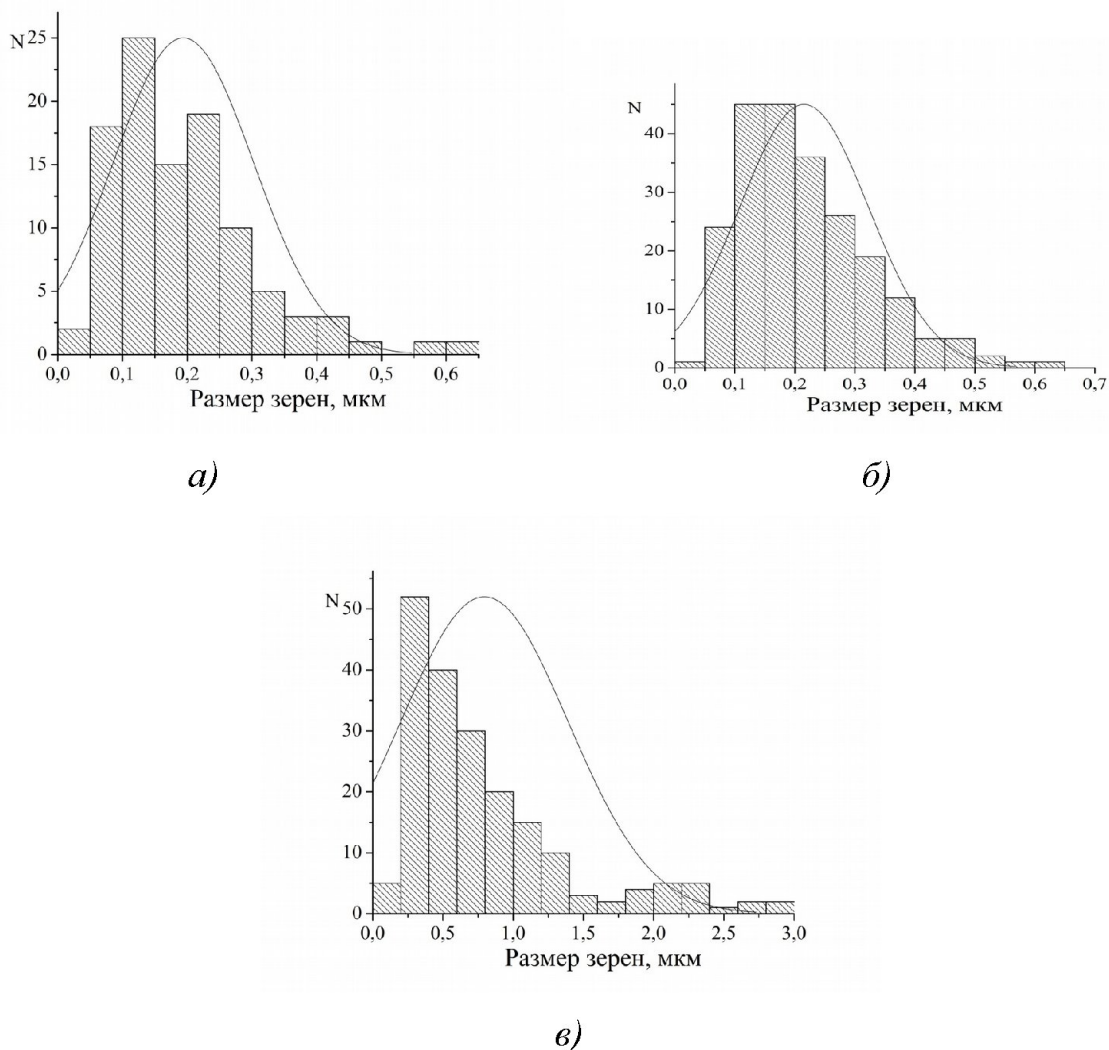


Рис. 4.2 Гистограмма распределения субзерен по размеру: а – в исходном наноструктурном состоянии; б– после отжига при 648 К 1 ч; в –после отжига при 723 К 0,5 ч.

Таблица 2.

Температурный режим	Средний размер зерен, мкм	Погрешность
573 К , 92 ч	0,2068	0,09
563 К , 92 ч	0,2711	0,09
583 К , 92 ч	0,2337	0,09
603 К, 48 ч	0,2475	0,07
623 К, 4 ч	0,2266	0,09
648 К, 1 ч	0,2153	0,08

673 К, 1 ч	0,2266	0,08
683 К, 92 ч	1,8311	1,21
698 К, 1ч	0,2637	0,08
703 К, 2 ч	0,2556	0,09
703 К, 92	1,9990	0,78
723 К, 1 ч	0,2868	0,72
723 К, 15 мин	0,2623	0,11
743 К, 91,5 ч	2,1426	0,86
743 К, 30 мин	0,8017	0,44
763 К, 15 мин	0,3408	0,14
773 К, 1 ч	1,8719	0,76
663 К, 92ч	0,4054	0,19
703 К, 128 ч	2,1657	1,05
Исходное состояние (623 К , 3 ч)	0,1940	0,08

При температурах отжига выше 723 К структура характеризуется заметной разнотернистостью, что свидетельствует о развитии процесса вторичной рекристаллизации (аномальный рост зерен). Как известно, одной из наиболее часто встречающихся причин проявления аномального роста зерен является неоднородное распределение тормозящих миграцию границ частиц вторичных фаз. Так же причиной вторичной рекристаллизации может быть оправданно наличием малоугловых границ субзерен, подвижность которых существенно отличается от соответствующей для большеугловых границ. В результате изменяется кинетика роста зерен, которая в данном случае не должна подчиняться квадратичной зависимости размера зерна от времени. Кроме этого, наличие двух возможных причин аномального роста зерен (субзерен) может вносить некоторую неопределенность в сравнении экспериментальных данных с теоретическими.

В температурном интервале ниже 723 К рост зерен идет квазиоднородно, что соответствует процессу собирательной рекристаллизации. (рис. 4.1, в)

Размеры зерен для случаев на рис. 4.1а и 4.1б близки к нормальному распределению. На рис. 4.1в приведен пример гистограммы после отжига при температуре 743 К в течение 0,5 ч, демонстрирующей бимодальное

распределение зерен по размерам, сформировавшееся вследствие вторичной рекристаллизации.

#### 4.2 Определение кинетической закономерности роста зерен и значений энергии активации рекристаллизации

На рис. 2 в аррениусовских координатах представлены экспериментальные температурные зависимости скорости роста зерен в НС-титане марки ВТ1-00 (темные квадратики) (см. таблицу 3) и расчетные кривые, соответствующие величинам степенного показателя  $n$ , равного 3 (сплошные линии).

Таблица 3. Экспериментальные температурные зависимости

$\ln A$	$T, C$
-60,6312471	270
-59,96078837	290
-59,36689	310
-58,35245	330
-56,46634	350
-55,5577	375
-56,9817	390
-55,0765	400
-52,3402	410
-54,1418	425
-53,1703	430
-53,7674	450
-55,1703	470
-51,6822	490
-47,7555	500

При температуре около 623 К (350°C) на кривой наблюдается излом. Необходимость описывать зависимость роста зерен в двух температурных интервалах с разными энергиями активации обусловлена двумя отчетливо выраженными областями температурной зависимости. Исходя из соображений минимальной погрешности в определении энергии активации, целесообразно рассчитывать ее значение для низко - (483–623 К) и высокотемпературной

ветвей (623–763 К) представленной кривой. Минимальная погрешность наблюдается при  $n = 3$ .

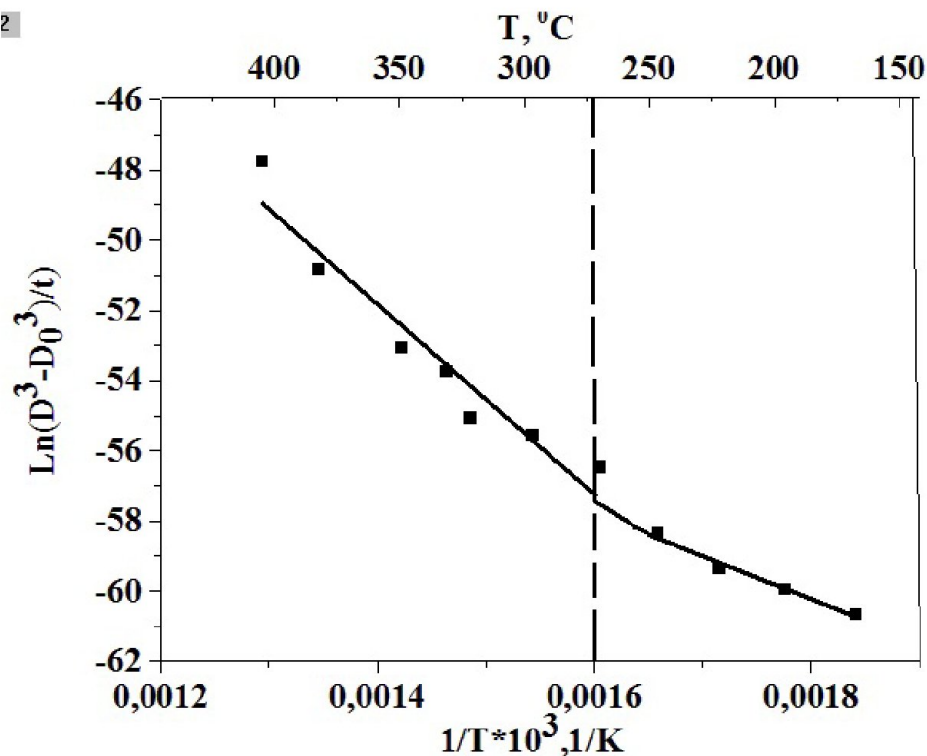


Рис.4.3 Экспериментальная температурная зависимость скорости роста зерен (темные квадратики) и расчетные кривые данной зависимости при степенном показателе  $n = 3$ .

В приближении кубического закона ( $n = 3$ ) роста зерен на температурной зависимости можно выделить два температурных интервала. В интервале температур 623–763 К рост зерен можно считать нормальным. Энергия активации составляет  $224,84 \pm 27,35$  кДж/моль. Низкотемпературный диапазон роста зерен ( $T \ll 623$  К) характеризуется величиной энергии активации  $101,91 \pm 10$  кДж/моль. При температурах выше 763К происходит вторичная рекристаллизация, и рассчитанная из экспериментальной кривой эффективная энергия активации составляет 400 кДж/моль.

Были произведенные расчеты термической стабильности при комнатной температуре в течение 100 лет с использованием минимальной энергии активации, которая соответствует максимальному значению скорости



роста зерен. Для расчета роста зерен применялось преобразованное уравнение:

$$D = \sqrt[n]{c_0 t \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) + D_0^n}, \quad (12)$$

причем показатель  $c_0$  был определен из уравнений прямых, аппроксимирующих точки при расчете энергии активации. Его величина составила  $7,12 \times 10^{-20}$ . При данном  $c_0$ , температуре 310 К (37 °С) и времени 100 лет размер зерна составил 209 нм, что на 15 нм больше исходного размера зерна. Увеличение зерна на такую величину не будет влиять на механические свойства материала. Следовательно, титан марки ВТ1-00 можно использовать в качестве имплантатов на протяжении десятилетий, при этом он будет оставаться термически стабильным и сохранять свои высокие механические свойства при комнатных температурах.

#### 4.3 Результаты механических испытаний (микротвердость по Виккерсу)

Микротвердость марки титана ВТ1-00 в исходном состоянии и после температурных отжигов приведена в таблице 4.

Таблица 4. Микротвердость марки титана ВТ1-00

Марка титана	Температура отжига, °С	Микротвердость, НВ
ВТ1-00	Исходный (состояние поставки)	251
	Исходный (350 °С, 3 ч)	234
	375	238
	400	210
	425	218



	450	212
--	-----	-----

Отжиги при температуре 350 °С и 450 °С не приводит к заметным изменениям микротвердости, средний размер зерен при температурах 400 °С и 450 °С равен 210 и 212 нм соответственно (см. табл. 4).

Общеизвестно, что механические свойства металлических сплавов в большой степени зависят от величины зерна, подчиняются закону Холла-Петча, который описывает взаимосвязь размера зерен и прочностных свойств:

$$H = H_0 + K_H / \sqrt{D} \quad , \quad (13)$$

где  $H_0$  – твердость монокристалла,  $H_v$ ;  $H$  – микротвердость после температурного отжига,  $H_v$ ;  $K_H$  – коэффициент Холла-Петча.

Уменьшение экспериментально полученных значений микротвердости после отжигов выше 350-400 °С можно объяснить тем, что в соответствии с законом Холла-Петча прочность материала уменьшается с ростом размера зерен.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что температурная зависимость скорости роста зерен при изотермических отжигах в наноструктурированном титане марки ВТ1-00, полученная механико-термической обработкой по близким к известным технологическим режимам интенсивной пластической деформации, имеет два выраженных температурных интервала. В обоих из них рост зерен подчиняется степенному закону со степенным показателем  $n = 3$ .

При температурах изотермических отжигов выше 623 К (что составляет примерно 0.3 температуры плавления титана  $T_{пл}$ ) энергия активации рекристаллизации, протекающей по типу вторичной рекристаллизации, имеет величину  $224,84 \pm 27,35$  кДж/моль для титана марки ВТ1-00. При температурах ниже 623К процесс собирательной рекристаллизации характеризуется энергией активации  $101,91 \pm 10$  кДж/моль.

Можно предполагать, что наиболее вероятной причиной смены механизмов роста зерен и возрастания (более чем вдвое) энергии активации рекристаллизации при температуре выше 623К является различие в состоянии границ зерен. После воздействия пластической деформацией границы зерен имеют дефектную неравновесную структуру, характеризующуюся повышенной удельной поверхностной энергией (неравновесные границы зерен). При отжиге происходит возврат структуры и свойств (в том числе диффузионных) границ зерен, с которым может быть связано изменение механизма их миграции в процессе рекристаллизации.

Проведены расчеты термостабильности данного материала при нормальной температуре человеческого тела в течение длительного периода. Выявлено, что титан марки ВТ1-00 можно использовать в качестве имплантатов на протяжении длительного времени, при этом он будет

оставаться термически стабильным и сохранять свои высокие механические свойства при комнатных температурах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stolyarov V.V., Zhu Y.T., Alexandrov I.V., Lowe T.C., Valiev. Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP / RZ.Mater Sci. Eng, 2003. – p. 343.
2. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Российские нанотехнологии, 2009. Т. 4. № 11–12. С. 19–31.
3. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. 2-е издание, М.: Металлургия, 1978. – 568 с.
4. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. изд. 3-е, испр. и доп. М.: Металлургия, 1978. – 392 с.
5. Лахтин Ю.М. Основы металловедения: Учебник для техникумов. М.: Металлургия, 1988. – 320 с.
6. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
7. Ильин А.А. , Колачёв Б.А. , Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник / М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
8. Шаркеев Ю.П., Братчиков А.Д., Колобов Ю.Р., Ерошенко А.Ю., Легостаева Е.В. Наноструктурный титан биомедицинского назначения // Физическая мезомеханика. 2004. Спец. вып. Т. 7. Ч. 2. С. 107–110.

9. Иванов М.Б., Пенкин А.В., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Нечаенко Д.А., Божко С.А. Теплая поперечно-винтовая прокатка в волках конической формы как метод интенсивной пластической деформации // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 9. С. 13–18.
10. Колобов Ю.Р., Бетехтин В.И., Голосов Е.В., Кадомцев А.Г., Кузьменко И.Н., Кардашев Б.К., Нарыкова М.В. Влияние воздействия пластической деформации при сочетании винтовой и продольной прокаток на дефектную структуру и механические свойства титана ВТ1-0 // Вестн. Тамбовского ун-та. Сер. Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. № 4–2. С. 1531–1532.
11. Учебно-методическое пособие по электронной микроскопии Д.Н. Колесников, С.В. Жеребцов, Белгородский государственный университет.
12. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия для материаловедения.-М.: -Техносфера, 2006.–256 с.
13. Горелик, С.С., Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. М.: МИСИС, 2002.–360 с.
14. Sun F., Zuniga A., Rojas P., Lavernia E. J. Thermal Stability and Recrystallization of Nanocrystalline Ti Produced by Cryogenic Milling / Metallurgical and Materials Transactions, 2006. – vol. 37. –p. 2069-2078.
15. Новиков В.В., Егоров С.А. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Механические свойства твердых тел» для студентов / Иваново: Ивановский государственный ун-т – 2011. – 10 с.

