

## Индукцированная сдвигом под давлением метастабильная $\omega$ -фаза в титане

Жиляев А.П.<sup>1,2,†</sup>, Попов В. А.<sup>1</sup>, Шарафутдинов А.Р.<sup>3</sup>, Даниленко В.Н.<sup>1</sup>

<sup>†</sup>A.Zhilyaev@soton.ac.uk

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Ст.Халтурина 39, 450001 Уфа, РФ

<sup>2</sup>Университет Саутгемптона, SO17 1BJ Саутгемптон, Великобритания

<sup>3</sup>Инновационный научно-технологический центр «Искра», ул. Пушкина 81, 450077 Уфа, РФ

## Shear induced $\omega$ -phase in titanium

A.P. Zhilyaev<sup>1,2</sup>, V.A. Popov<sup>1</sup>, A.R. Sharafutdinov<sup>3</sup>, V.N. Danilenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa, RF

<sup>2</sup>University of Southampton, SO17 1BJ Southampton, UK

<sup>3</sup>Innovative Science and Technology Center "ISKRA", Pushkina 81, 450077 Ufa, RF

Метастабильная  $\omega$ -фаза титана, имеющая нанокристаллическую структуру (с размером кристаллитов около 50 нм) была сформирована методом интенсивной пластической деформации (ИПД), а именно кручением под высоким квази-гидростатическом давлением (6 ГПа). Показано, что за короткий инкубационный период (300 сек) более 90%  $\alpha$ -титана трансформируется в  $\omega$ -фазу, тогда как аналогичная статическая нагрузка за то же время не приводит к фазовому превращению. ПЭМ показывает, что  $\omega$ -фаза формируется вблизи границ зерен (ГЗ) первичной фазы, что позволяет высказать гипотезу, что мартенситное  $\alpha \rightarrow \omega$  превращение происходит вследствие роста внутренних напряжений вблизи ГЗ, значительно превышающих внешнюю нагрузку и является каналом диссипации пластической энергии.

**Ключевые слова:** фазовые превращения, кручение под давлением, наноструктура, титан.

The metastable  $\omega$ -phase of titanium, which has a nanocrystalline structure (with a crystallite size of 50 nm) was formed by severe plastic deformation (SPD), namely, torsion under high quasi-hydrostatic pressure (6 GPa). It is shown that after a short incubation period (300 seconds), more than 90% of  $\alpha$ -titanium is transformed into  $\omega$ -phase, while the static load applied for the same time does not lead to phase transformation. TEM shows that the  $\omega$ -phase is formed near the grain boundaries (GBs) of the the initial phase, which allows to hypothesize that the  $\alpha \rightarrow \omega$  martensitic transformation occurs due to the increase of internal stress near the grain boundaries, greatly exceeding the external load and is the channel of dissipation of plastic energy.

**Keywords:** phase transformation, high pressure torsion, nanostructure, titanium.

### 1. Введение

Хорошо известно, что титан существует в трех фазах и может иметь ГПУ решетку (так называемая  $\alpha$ -фаза, существующая при нормальных условиях), ОЦК ( $\beta$ -фаза образуется при температуре выше 882°C [1]) и гексагональную примитивную (ГП) решетку ( $\omega$ -фаза, образующаяся при давлениях выше 2 ГПа) [2-4]. Недавно в литературе появились сообщения [5], что с дальнейшим ростом давления происходят фазовые превращения:  $\omega \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ . При этом гамма фаза имеет искаженную ГПУ решетку. Такое поведение титана интересно не только с

точки зрения фундаментальной науки, но практического его применения, так как известно, что фазы высокого давления металлов группы IV демонстрируют сверхпроводимость при повышенных температурах (до 11 К) [6], а также имеют повышенные механические свойства, в частности предел прочности. Хотя справедливости ради необходимо отметить, что при этом снижаются пластичность и ударная вязкость. Омега фаза титана, образующаяся при статической нагрузке была открыта более 50 лет назад [7] и достаточно хорошо изучена как отечественными учеными [4,8-10], так и зарубежными исследователями [3]. Сравнительно недавно появились

работы в открытой печати о формировании  $\omega$ -Ti при ударных нагрузках [11], а также исследования структуры и фазовых превращениях в титане под воздействием интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением (КГД) [12,13]. Аналогичные работы появились и по исследованию циркония [14]. Следует отметить, что достаточно давно было замечено [15] влияние среды на количество образуемой  $\omega$ -фазы, что связывалось с появлением сдвиговых напряжений в системе. Это дало основание полагать, что КГД может существенно изменить кинетику фазовых превращений.

Кручение под высоким давлением [16] является наиболее эффективным среди других методов ИПД, таких как равноканальное угловое прессование [17] и аккумулятивная прокатка [18], так как осуществляется при значительно более высоких давлениях, которые, по всей видимости, препятствуют разрушению образцов при деформации до очень высоких степеней деформации.

В данной работе изучалось влияние приложенного давления и сдвиговой деформации на формирование  $\omega$ -Ti и исследовались механические свойства и микроструктура омега фазы.

## 2. Материал и экспериментальные методы

В данной работе использовался титан технической чистоты (не хуже 99,5%). Исходные образцы в виде шайб диаметром 10 мм и толщиной 3 мм вырезались из прокатанного листа. Предварительного отжига перед кручением под давлением не проводилось. Кручение осуществлялось на установке для кручения под квазигидравлическим давлением, схема которой представлена на рисунке 1 [16]. Кручение выполнялось на плоских бойках при давлениях 1, 2, 4, 6 и 7 ГПа для пяти полных оборотов при угловой скорости 1 оборот в минуту. При тех же давлениях проводили статические испытания, то есть выдерживали образцы в течении времени, необходимого для 5 полных оборотов, т. е. 5 минут. Подробности процесса кручения под квазигидростатическим давлением могут быть найдены в обзоре [16] и оригинальных работах [19,20]. Полученные диски полировались до зеркального блеска и электрополировались для снятия напряжений с приповерхностного слоя. Микротвердость измерялась на приборе Micro Met 5101

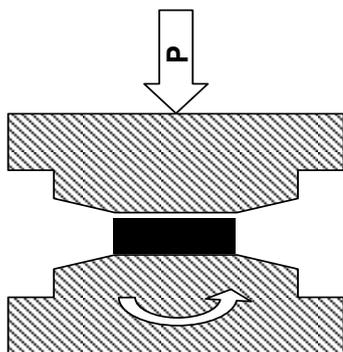


Рис. 1. Схема установки для деформации кручением под квазигидростатическим давлением.

при нагрузке 100 г. Ошибка измерений микротвердости не превышала 10 %. Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с шагом  $0,02^\circ$  и временем выдержки 10 сек для каждого шага. Анализ дифрактограм проводился с использованием программы «MAUD» [21], находящейся в свободном доступе [22].

Электронномикроскопические исследования в светлом и темном поле проводили в просвечивающем электронном микроскопе JEM - 2000 EX, при ускоряющем напряжении 160 кВ. Дифракцией от избранной области получали электронограммы с площади размером  $0,5 \text{ мкм}^2$ . Образцы для фольг вырезали на электроискровом станке, затем механически утоняли попеременно с каждой стороны на абразивной бумаге с уменьшением ее зернистости до толщины 0,1-0,2 мкм. Из дисков вырубали заготовки для фольг диаметром 3 мм. Фольги для исследования получали электролитической струйной полировкой на установке «Tenupol-5» в 6 % растворе  $\text{HClO}_4$  смеси метанола и бутанола, при напряжении 40 В. Полировку проводили при температуре минус  $20^\circ\text{C}$ . Промывку фольг осуществляли в дистиллированной воде. В каждом состоянии просматривали 2-4 фольги. Средний размер зерен определяли методом секущих.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1 Рентгеноструктурный анализ

На рисунке 2 приведены дифрактограммы исследуемых образцов. Для лучшего восприятия они смещены по вертикальной шкале примерно на 100 единиц. Внизу рисунка даны положения пиков  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз. Очевидно, что увеличение давления с 2 ГПа до 4 ГПа приводит к фазовому превращению. Так как большинство пиков  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз перекрываются более наглядно данное превращение можно наблюдать в диапазоне брегговских углов  $38-41^\circ$  (рис. 3). Из рисунка видно, что состояния титана, соответствующие давлениям при кручении 1 и 2 ГПа представляют собой чистую  $\alpha$ -фазу с ГПУ решеткой. При давлении 4 ГПа мы наблюдали пики от обеих фаз и наконец давление 6 ГПа приводит к почти

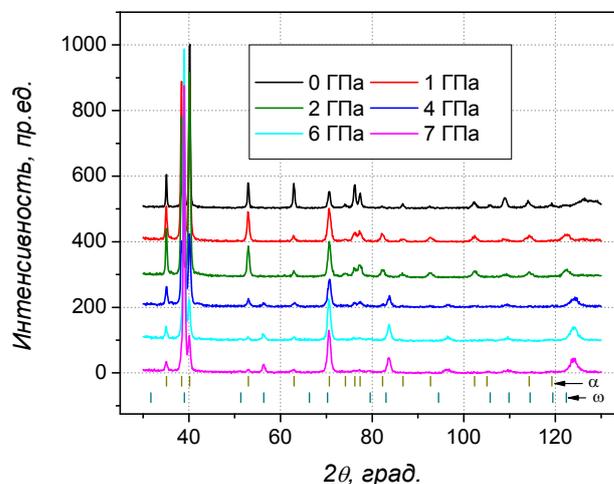
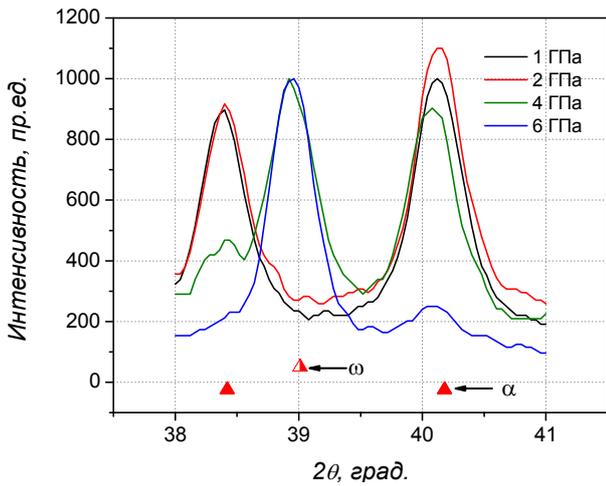
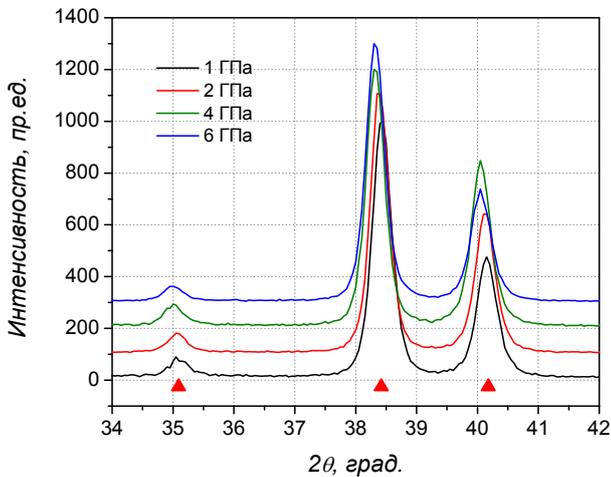


Рис. 2. Рентгенограмма титана после КГД при давлениях: 1, 2, 4, 6, и 7 ГПа. Для всех состояний число полных оборотов  $N=5$ .  $P=0$  ГПа соответствует исходному состоянию



**Рис. 3.** Рентгенограмма титана после КГД в диапазоне 38-41° при давлениях: 1, 2, 4 и 6 ГПа. Для всех состояний число полных оборотов  $N=5$ .

100 % доле  $\omega$ -фазы. Для того, чтобы убедиться, что просто статическая нагрузка не приводит к образованию новой фазы мы получили дифрактограмму в диапазоне углов 34-42° с образцов без кручения (рис.4). Очевидно, что в данном случае наблюдаются пики только  $\alpha$ -фазы. Сравнивая пики на рисунках 3 и 4 можно заметить, что текстура крученных (рис. 3) и просто осажденных образцов (рис. 4) различна и соответствует текстуре осадки (одноосной деформации) и сдвига. Результаты полного анализа рентгенограмм методом Ритвельда с использованием пакета программ «MAUD» даны в таблице 1, где приведены объемные доли каждой из фаз, параметры решетки ( $a$  и  $c$ ), размер областей когерентного рассеяния (микрокристаллитов) и уровень внутренних напряжений. Представлены также данные по измерению микротвердости и размера зерна по данным просвечивающей электронной микроскопии, но они будут обсуждаться ниже. Альфа фаза при кручении под давлением 1 и 2 ГПа измельчается (размер кристаллитов уменьшается до 60 нм) и значительно растет уровень внутренних напряжений до  $3,23 \cdot 10^{-3}$ . Из таблицы 1 можно заметить, что доля  $\omega$ -фазы составляет 72 % для



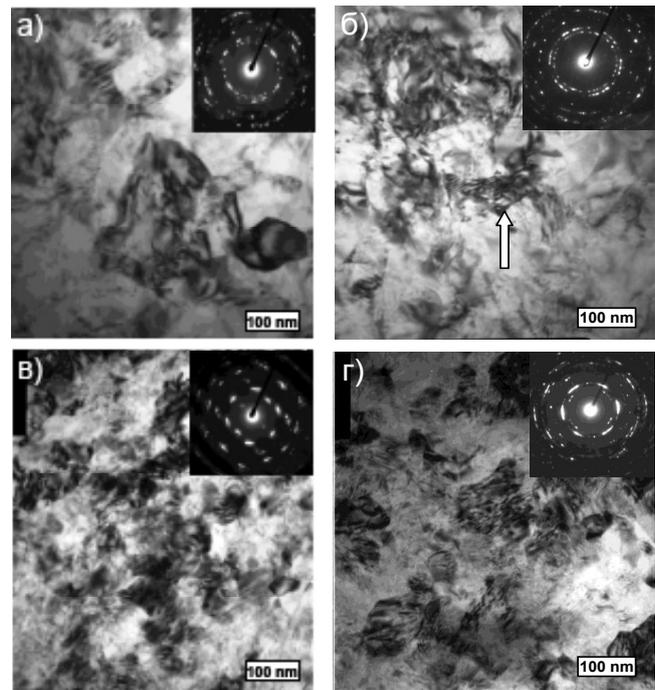
**Рис. 4.** Рентгенограмма титана после КГД в диапазоне 34-42° при давлениях: 1, 2, 4, 6 ГПа. Для всех состояний число полных оборотов  $N=0$ .

образцов, крученных при давлении 4 ГПа и увеличивается с ростом приложенного давления до 92 % (7 ГПа). При этом размер кристаллитов  $\omega$ -фазы практически не меняется (около 60 нм) также как и уровень внутренних напряжений (около 0,003).

### 3.2 Микроструктура

На рисунке 5 приведена микроструктуры титана, деформированного кручением под давлениях 1, 2, 4 и 6 ГПа до одинаковой степени деформации, соответствующей пяти полным оборотам. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) состояние при 1 и 2 ГПа являются чистой  $\alpha$ -фазой, а при 4 ГПа и 6 ГПа доля  $\omega$ -фазы составляет 72 и 88 % соответственно (табл. 1). Это явно проявляется и на микроструктуре, полученной ПЭМ. Рисунки 5а и 5б показывают типичную микроструктуру чистых металлов после КГД: сильно-деформированная фрагментированная структура со средним размером зерна несколько сот нанометров. Дифракция от избранной области также типична для таких состояний и представляет почти круговые кольца, свидетельствующие о присутствии высокоугловых границ зерен, а азимутальное размытие показывает высокий уровень внутренних напряжений, что соответствует данным рентгеновской дифракции (табл. 1). Однако, более внимательный анализ микроструктуры на рисунке 45 позволяет обнаружить области с плоскими дефектами с большой долей вероятности соответствующих зернам  $\omega$ -фазы (указано стрелкой на рис. 5б).

После деформации при более высоких давлениях 4 и 6 ГПа (рис. 5в и 5г) микроструктура практически состоит из  $\omega$ -фазы, о чем свидетельствует наличие плоских дефектов практически во всех зернах и изменением



**Рис. 5.** Микроструктура титана после КГД при давлениях: а) 1 ГПа; б) 2 ГПа; в) 4 ГПа; г) 6 ГПа. Для всех состояний число полных оборотов  $N=5$ .

Таблица 1.

Размер микрокристаллитов, когерентных доменов, уровень микронапряжений, плотность дислокаций и микротвердость в образцах титана после КГД (N=5).

Состояние	Фаза		ПЭМ $\langle d \rangle$ , nm	Рентген			
	$\alpha$	$\omega$		$a$ , Å	$c$ , Å	$\langle d \rangle$ , nm	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}, \times 10^{-3}$
Исходное	1	0	-	2.9538	4.6895	78.8	1.65
1 ГПа (N=5)	1	0	120	2.9562	4.6874	61.0	3.23
2 ГПа (N=5)	1	0	92	2.9543	4.6854	60.2	3.03
4 ГПа (N=5)	0.28	0.72	108	2.9504	4.6792	36.9	2.81
				4.6165	2.8303	63.5	3.04
6 ГПа (N=5)	0.12	0.88	86	2.9601	4.6910	37.6	3.48
				4.6206	2.8281	66.1	3.06
7 ГПа (N=5)	0.08	0.92	64	2.9561	4.6955	42.3	3.88
				4.6209	2.8276	60.3	3.03

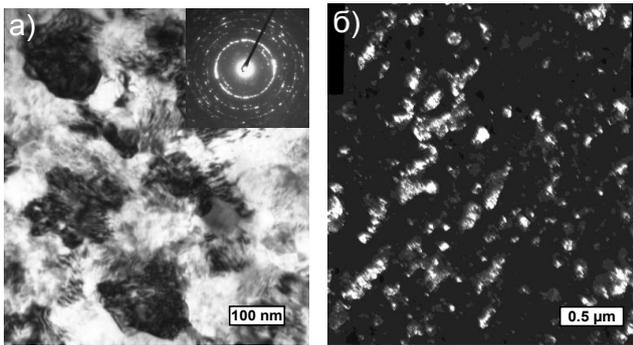


Рис. 6. Микроструктура титана после КГД при давлении: а) 7 ГПа; б) 4 ГПа – темнопольное изображение. N=5.

дифракционной картины. Размер микрокристаллитов на микрофотографиях примерно соответствует данным рентгеновской дифракции и составляет в среднем около 100 нм. Микроструктура  $\omega$ -фазы более ясно представлена на микрофотографии, полученной для титана, после деформации при 7 ГПа (рис. 6а). В этом состоянии материал практически на 100 % трансформировался в  $\omega$ -фазу. Размер микрофрагментов (указан стрелкой на рисунке) составляет порядка 20 нм, что соответствует данным для  $\omega$ -фазы циркония [14]. Темнопольное изображение в рефлексах 100/110, полученное для состоя-

ния после КГД деформации при P= 4 ГПа, показанное на рисунке 6, ясно демонстрирует блочную структуру новых зерен, указывающую на мартенситный тип превращения.

### 3.3 Микротвердость

Рисунок 7 представляет результаты измерений микротвердости вдоль диаметра образцы (усредненные данные по четырем диаметрам), выполненные для состояний после деформации под давлением 1 ГПа (рис. 7а) и 7 ГПа (рис. 7б). Данные по измерению микротвердости после «статических» испытаний (число оборотов равно нулю, а время выдержки составило 5 минут – равно времени для совершения пяти полных оборотов) также представлены на тех же графика. Вследствии истончения образцов на краях дисков не представлялось возможным провести измерения в этих областях для образцов после деформации под давлением 7 ГПа. Следует отметить, что профиль микротвердости в  $\alpha$ -фазе (P = 1 ГПа) соответствует экспериментальным данным, полученным для других чистых металлов: никеля [20], алюминия [23] и других [16]. После деформации при 7 ГПа, микротвердость  $\omega$ -фазы значительно выше, что может быть связано как с дальнейшим измельчением

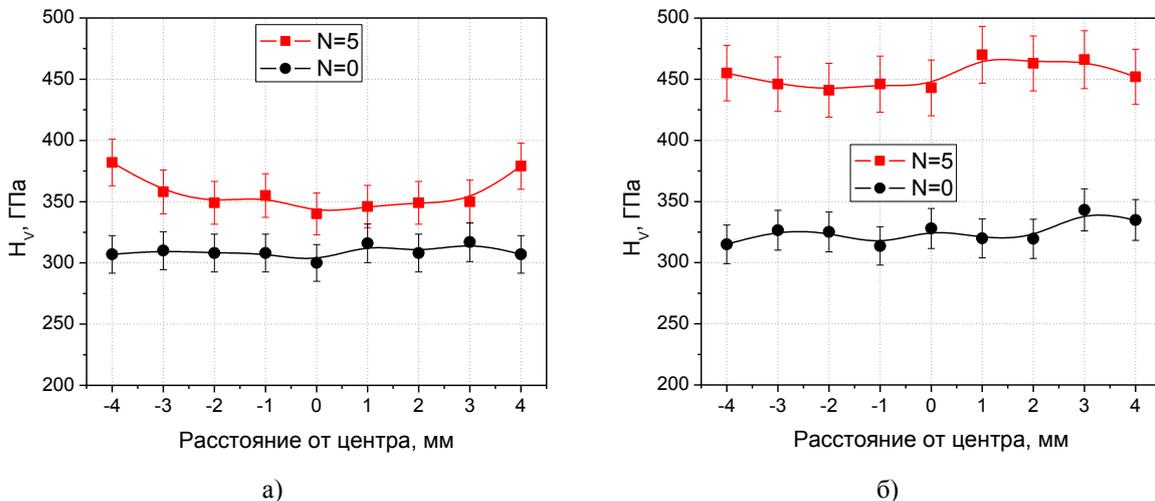


Рис. 7. Распределение микротвердости вдоль диаметра диска титана после КГД при давлении: а) 1 ГПа и б) 7 ГПа. Полное число оборотов N=0 (статические испытания, время выдержки 5 минут) и N=5.

структуры, так физическими свойствами самой фазы. Следует заметить, что абсолютная величина микротвердости выше, чем в работах [12,13], хотя в более ранних работах по КГД титану тех же авторов [24] сообщалось об максимальных значениях микротвердости, близких к полученным в данной работе. Общепринято [20], что относительная ошибка измерения  $H_v$  составляет около 10 %. В этом случае данные нашей работы находятся в пределах погрешности измерений и совпадают с данными, сообщенными в других работах.

#### 4. Выводы

Метастабильная  $\omega$ -фаза титана, имеющая нанокристаллическую структуру (с размером кристаллитов около 50 нм), была сформирована методом интенсивной пластической деформации (ИПД), а именно кручением под высоким квази-гидростатическом (6 ГПа) давлением. Показано, что за короткий инкубационный период (300 сек) более 90 %  $\alpha$ -титана трансформируется в  $\omega$ -фазу, тогда как статическая нагрузка за то же время не приводит к фазовому превращению. ПЭМ показывает, что  $\omega$ -фаза формируется вблизи границ зерен (ГЗ) первичной фазы, что позволяет высказать гипотезу, что мартенситное  $\alpha \rightarrow \omega$  превращение происходит вследствие роста внутренних напряжений вблизи ГЗ, значительно превышающих внешнюю нагрузку и является каналом диссипации пластической энергии.

*А.П. Жилиев признателен за частичную финансовую поддержку European Research Council (ERC Grant Agreement No. 267464-SPDMETALS)*

#### Литература

1. ASM Handbook, Volume 3 "Alloy Phase Diagrams", 1992.
2. J.C. Jamieson. Science **140**, 72 (1963).
3. S.K. Sikka, Y.K. Vohra, R. Chidambaram, Progr. Mater. Sci. **27**, 245 (1982).
4. A.V. Dobromyslov, N.I. Taluts. Structure of zirconium and its alloys. Yekaterinburg: IPM UD RAS (1997) 228 p. (in Russian).
5. Y.K. Vohra and P.T. Spencer. Phys. Rev. Lett. **86**, 3068 (2001).
6. I.O. Bashkin, V.G. Tissen, M.V. Nefedova, E.G. Ponyatovsky. Physica C: Superconductivity **453**, 12 (2007).
7. J.C. Jameson. Science **140**, 72 (1963).
8. G.I. Nosova. Phase Transformations in Titanium Based Alloys, Moscow: Metallurgia (1968) (in Russian).
9. V.A. Zilbershtein, G.I. Nosova, E.I. Estrin. Fiz. Met. Metalloved. **35**, 584 (1973).
10. V.A. Zilbershtein et al. Fiz. Met. Metalloved. **39**, 445 (1975).
11. C.W. Greeff, D.R. Trinkle, R.C. Albers. J. Appl. Phys. **90**, 2221 (2001).
12. Yu. Ivamisenko, A. Kilmametov, H. Rosner, R.Z. Valiev. Int. J. Mat. Res. (formely Z. Metallkunde) **99**, 36 (2008).
13. Y. Todaka, J. Sasaki, T. Moto, M. Umemoto, Scripta Mater. **59**, 615 (2008).
14. M.T. Pérez-Prado, A.A. Gimazov, O.A. Ruano, M.E. Kassner, A.P. Zhilyaev. Scripta Mater. **58**, 219 (2008).
15. D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu, D. Häusermann. Physica B: Condensed Matter. **355**, 116 (2005).
16. P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Prog. Mater. Sci., **53**, 893 (2008).
17. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
18. Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R.G. Hong. Scripta Mater. **39**, 1221 (1998).
19. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov. Mater. Sci. Eng. A **168**, 141 (1993).
20. P. Zhilyaev, S. Lee, G.V. Nurislamova, R.Z. Valiev, T.G. Langdon. Scripta Mater. **44**, 2753 (2001).
21. M. Ferrari and L. Lutterotti. J. Appl. Phys. **76**, 7246 (1994).
22. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
23. A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, T.G. Langdon, T.R. McNelley. Mater. Sci. Eng. A **410-411**, 277 (2005).
24. A.R. Kilmametov, R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov. Solid State Phenom. **114**, 329 (2006).