

# Анизотропия микроструктуры нанокристаллического титана, полученного криомеханической фрагментацией зерна

Ю.М. Погрибная, В.А. Москаленко, И.С. Брауде

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: plotnikova@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 19 декабря 2017 г., опубликована онлайн 27 марта 2018 г.

С использованием рентгеноструктурного анализа проведено системное изучение параметров деформационной микроструктуры, которая формируется в титане технической чистоты ВТ1-0 в результате крио-прокатки при температуре 77 К при разных степенях обжатия. Для выяснения наличия анизотропии микроструктуры выполнен сравнительный анализ дифракционных картин, размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния)  $L$  и величин микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  в плоскости прокатки и в плоскости, перпендикулярной направлению прокатки, в сопоставлении с относительной активностью действующих деформационных мод. Обнаружена анизотропия в распределении интегральных интенсивностей дифракционных пиков для взаимно перпендикулярных плоскостей. Установлено различие в размерах кристаллитов для плоскости прокатки и плоскости, перпендикулярной направлению прокатки, которое указывает на наличие анизотропии формы кристаллитов. Эффект морфологической анизотропии кристаллитов/зерен является наиболее заметным для нанокристаллического состояния. Наблюдаемый сложный вид изменения величин микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}(e)$  с деформацией обжатия хорошо коррелирует с относительной активностью скольжения и двойникования, влияющих на уровень локальных внутренних напряжений и возможность их релаксации. Причиной наблюдаемой анизотропии для величины микродеформаций может быть наличие ориентированных границ, связанных с анизотропией формы кристаллитов/зерен.

З використанням рентгеноструктурного аналізу проведено системне вивчення параметрів деформаційної мікроструктури, яка формується в титані технічної чистоти ВТ1-0 в результаті криовальцювання при температурі 77 К при різних ступенях обтиснення. Для з'ясування наявності анізотропії мікроструктури виконано порівняльний аналіз дифракційних картин, розмірів кристалітів (областей когерентного розсіювання)  $L$  та величин мікродеформацій  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  в площині вальцювання та в площині, перпендикулярній напрямку вальцювання, в зіставленні з відносною активністю діючих деформаційних мод. Виявлено анізотропію в розподілі інтегральних інтенсивностей дифракційних піків для взаємно перпендикулярних площин. Встановлено відмінність в розмірах кристалітів для площини вальцювання та площини, перпендикулярної напрямку вальцювання, що вказує на наявність анізотропії форми кристалітів. Ефект морфологічної анізотропії кристалітів/зерен є найбільш помітним для нанокристалічного стану. Складний вид зміни величин мікродеформацій  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}(e)$ , що спостерігається, з деформацією обтиснення добре корелює з відносною активністю ковзання і двійникування, які впливають на рівень локальних внутрішніх напружень та можливість їх релаксації. Причиною анізотропії величини мікродеформацій, що спостерігається, може бути наявність орієнтованих границь, пов'язаних з анізотропією форми кристалітів/зерен.

PACS: 61.46.–w Структура наноматеріалів;  
81.07.–b Наноматеріали і структури: синтез і визначення характеристик;  
81.40.–z Обробка матеріалів і її вплив на мікроструктуру, наноструктуру і властивості.

Ключевые слова: титан ВТ1-0, нанокристаллический титан, наноструктура, криодеформация, рентгено-структурный анализ, деформационная микроструктура.

## 1. Введение

Уникальные свойства наноструктурных материалов, в частности высокая прочность, определяются их структурным состоянием, основным параметром которого является размер кристаллита/зерна. Размер зерна материалов данного класса в результате применения специальных технологических процессов может быть уменьшен до значений в несколько нанометров [1–4]. Весьма перспективным в этом отношении является метод криомеханической фрагментации зерна (КМФЗ) [5]. Этот метод, по сути, является распространением стандартных методов обработки металлов давлением (волочение, прокатка с формированием листов, лент, фасонных профилей и пр.) на область низких температур. В данном случае в ряде металлов заметно активизируется двойникование и уменьшается возможность динамического отжига, что способствует сильному измельчению исходного зерна. Используя один из вариантов метода КМФЗ — прокатку при температуре жидкого азота (77 К), в работе [5] впервые был получен объемный нанокристаллический титан с мономодальной зеренной структурой ( $10 \text{ нм} < d < 100 \text{ нм}$ ) при среднем размере зерна  $d \approx 35 \text{ нм}$ . Уменьшение зерна до указанных размеров позволило повысить предел текучести титана технической чистоты в три раза, а титана высокой чистоты — в восемь раз [5,6].

Формирование нанокристаллического/ультрамелкозернистого (НК/УМЗ) состояния в материале с прогнозируемыми свойствами, используя метод КМФЗ, требует всестороннего изучения влияния условий криодеформирования, в первую очередь степени обжатия при криопробатке, на его микроструктурные параметры. При этом в связи с существованием анизотропии физико-механических свойств наряду с кристаллографической текстурой важным является изучение направленной микроструктурной неоднородности или морфологической анизотропии структурных элементов. Пластическая деформация титана при комнатных и низких температурах осуществляется сочетанием скольжения и двойникования [7,8], активность которых определяет образование характерной для данных температур деформационной текстуры. Ее наличие проявляется в виде преимущественной ориентировки зерен, субзерен и других микроструктурных элементов в определенном направлении [9,10], создавая предпосылки для анизотропии механических свойств. В частности, влияние деформационной микроструктуры на анизотропию предела текучести образцов УМЗ титана, вырезанных параллельно и перпендикулярно оси равноканального углового прессования (РКУП), обнаружено в работах [11–13]. При этом, по мнению авторов [11,12], возможными источниками анизотропии в УМЗ титане после РКУП являются кристаллографическая текстура и/или направленность деформационной микроструктуры. С другой

стороны, в работе [13] показано, что заметная анизотропия предела текучести титана с субмикронным размером зерна не может быть объяснена эффектом кристаллографической текстуры. Ее причина — существование направленной деформационной микроструктуры, состоящей из ориентированных субзеренных/зеренных границ. Другими словами, она обусловлена наличием морфологической анизотропии (анизотропии формы), т.е. зависимостью геометрических размеров одного или нескольких элементов микроструктуры от направления, вдоль которого этот параметр измеряется. В работе [14] наблюдаемое различие в значениях микротвердости НК титана с размером зерна  $d \sim 35 \text{ нм}$ , измеренных на плоскости прокатки и на плоскости, перпендикулярной направлению прокатки, предположительно объяснено наличием текстуры. С другой стороны, при исследовании НК титана с размером зерна  $d \sim 45 \text{ нм}$  установлено, что наличие анизотропии предела текучести  $\sigma_{0,2}$  для образцов, вырезанных параллельно и перпендикулярно направлению прокатки, связано с анизотропией формы кристаллитов (областей когерентного рассеяния) [15]. Отметим, что размер кристаллитов в НК титане совпадает с размером зерна [16], поэтому для НК состояния будет правомерным использование сочетания кристаллит/зерно.

Таким образом, существует неоднозначность в определении природы анизотропии механических свойств титана с субмикронным и наноразмерным зерном. Для прогнозирования физико-механических свойств НК титана важно изучение структурных параметров образцов с различной ориентацией относительно направления прокатки при вариации среднего размера зерна от микрометровых до субмикронных/нанометровых значений. В настоящей работе с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) проведено системное изучение параметров деформационной микроструктуры НК титана в широком интервале степеней криодеформации. Для выяснения наличия анизотропии микроструктуры выполнен сравнительный анализ дифракционных картин, размеров кристаллитов  $L$  (областей когерентного рассеяния) и величины микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  в плоскости прокатки и в плоскости, перпендикулярной направлению прокатки (НП), в сопоставлении с относительной активностью действующих деформационных мод.

## 2. Объект и методика исследования

Титан технической чистоты ВТ1-0 в виде плиты толщиной 16 мм, изготовленной промышленным способом, с содержанием основных примесей (мас. %): Fe (0,06); O (0,1); N (0,02); C (0,01); H (0,002), со средним размером зерен  $d \sim 15 \text{ мкм}$  выбран в качестве исследуемого материала. Микроструктурные параметры определялись на образцах, деформированных криопробаткой до различных степеней обжатия для формирования

НК/УМЗ структурного состояния. Различная степень обжатия (утонения) достигалась многократной прокаткой охлажденных до температуры жидкого азота (77 К) образцов в вальцах лабораторного прокатного стана при комнатной температуре. Процесс прокатки составлял не более 3–5 с и заметного повышения температуры образца не было зафиксировано. Величина истинной деформации (деформации обжатия)  $e = \ln(t_0/t_e)$  ( $t_0$  и  $t_e$  — начальная и конечная толщины листа) варьировалась от  $|e| = 0,06$  до  $|e| = 2,3$ . Утонение за один проход в вальцах составляло  $\sim 0,1$  мм при скорости прокатки  $\sim 35$  мм/с.

В качестве основного метода исследования структуры образцов использован метод рентгеноструктурного анализа. Съемку дифрактограмм проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении  $\text{Cu } K\alpha$  с никелевым фильтром при комнатной температуре с использованием системы коллимационных щелей. Съемка кривых интенсивности рассеяния производилась по схеме  $\theta$ – $2\theta$ .

Первичные рентгеновские данные получены в результате съемок двух поверхностей образца: плоскости прокатки ( $\parallel$ ) и плоскости, перпендикулярной направлению прокатки ( $\perp$ ). Последующая обработка данных осуществлялась с помощью компьютерных программ. Определение положения, ширины и формы профиля, а также интегральной интенсивности дифракционных максимумов проводилась с использованием программного обеспечения «New\_Profile 3.4».

Значения относительных интегральных интенсивностей  $\tilde{I}$  находили как отношение абсолютной интегральной интенсивности рефлекса  $I$  к абсолютной интегральной интенсивности дифракционного пика (10 $\bar{1}$ 1).

Размер областей когерентного рассеяния  $L$  и величину средних микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  определялись с помощью метода аппроксимации из анализа уширения дифракционных пиков [17]. Построены графики Холла для двух порядков отражения: от плоскостей (0002) и (0004). Для описания формы профиля дифракционной

линии использовали функции Коши или Гаусса. Инструментальное уширение учитывалось путем съемки эталонного образца (крупнокристаллический алюминий). При дальнейшем обсуждении измеренный экспериментально размер областей когерентного рассеяния (ОКР) отождествляем со средним размером кристаллитов. Относительные интегральные интенсивности  $\tilde{I}$ , размеры кристаллитов и величину средних микродеформаций, полученные для двух исследуемых поверхностей образца (параллельно и перпендикулярно направлению прокатки), обозначим соответственно  $\tilde{I}_{\parallel}$ ,  $\tilde{I}_{\perp}$ ,  $L_{\parallel}$ ,  $L_{\perp}$  и  $\langle \epsilon \rangle_{\parallel}^{1/2}$ ,  $\langle \epsilon \rangle_{\perp}^{1/2}$ .

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

#### 3.1. Влияние криодеформации на интенсивность дифракционных пиков

На рис. 1 представлены дифракционные картины титана в исходном (отожженном) состоянии и после различных степеней криообжатия для двух взаимно перпендикулярных поверхностей образцов: плоскости прокатки (рис. 1(а)) и плоскости, перпендикулярной НП (рис. 1(б)). Анализ приведенных на рис. 1 результатов позволяет выявить ряд особенностей в изменении интенсивности основных отражений, их уширения в зависимости от степени криодеформации и изученных поверхностей образца. При выполнении сравнительного анализа экспериментальных данных для двух типов поверхностей образцов были также использованы результаты, полученные нами ранее [18].

На рис. 1 видно, что дифракционные картины, полученные от двух поверхностей исходного образца, отличаются. Распределение интенсивности  $I_{\perp}$  (рис. 1(б1)) является близким к стандартным данным (для порошкового титана по данным картотеки JCPDS [19]). Такое сходство свидетельствует о том, что плоскость, перпен-

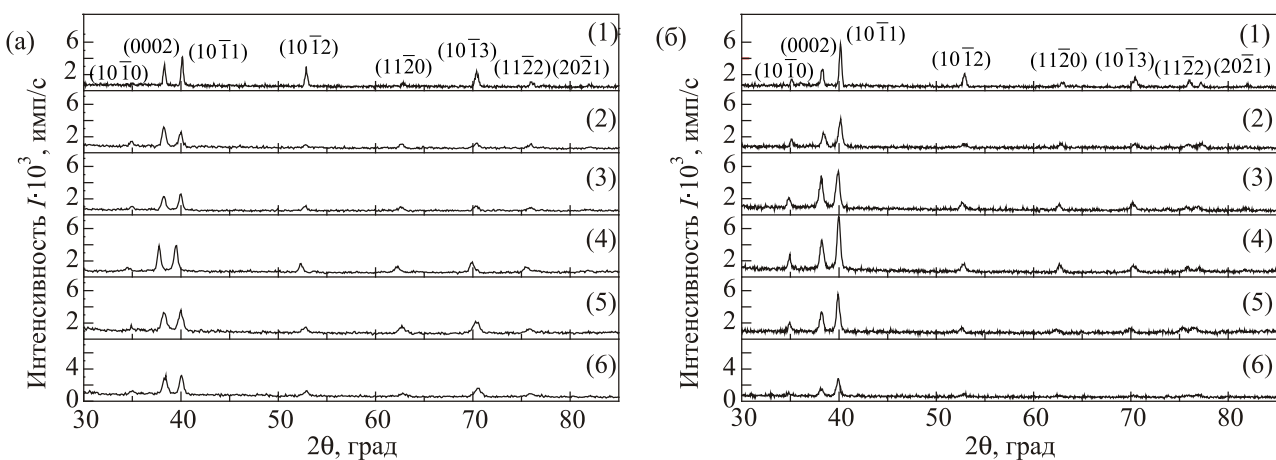


Рис. 1. Дифрактограммы для параллельной (а) и перпендикулярной (б) НП поверхностей образцов титана после отжига (1) и после деформаций прокаткой при 77 К до  $|e|$ : 0,06 (2); 0,12 (3); 0,6 (4); 1,6 (5) и 2,3 (6).

дикулярная НП, обладает большим структурным совершенством. Обнаруженное различие в распределении интенсивностей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях может являться отражением свойственной ГПУ титану анизотропии кристаллической структуры.

Криодеформация приводит к изменению микроструктурного состояния образцов. Видно, что соответствующие распределения интенсивности меняются — высота пиков уменьшается, и они уширяются. Такой характер изменения свидетельствует об уменьшении размеров ОКР и повышении дефектности образца. Более наглядно искажение структуры образцов прослеживается в плоскости прокатки. Отметим, что для плоскости, перпендикулярной НП, при увеличении степени криообжатия до  $|e| \approx 0,6$  формирующаяся картина существенно отличается от наблюдаемой для плоскости прокатки: рефлексы становятся узкими и увеличиваются, причем их высота оказывается больше наблюдаемой для исходного образца. Реально предположить, что такой характер связан с релаксацией внутренних напряжений на фоне дальнейшей фрагментации зеренной структуры. Отметим основные особенности, обнаруживаемые при анализе дифракционных картин: 1) криодеформация приводит к изменению микроструктурного состояния образцов и соответственно дифракционных картин; 2) различие в распределении интенсивностей для двух взаимно перпендикулярных поверхностей сохраняется во всем интервале степеней криодеформации.

Для более корректного анализа, используя полученные дифрактограммы, были рассчитаны относительные интегральные интенсивности  $\tilde{I}$ . На рис. 2 графически представлены зависимости  $\tilde{I}$  от степени криодеформации  $|e|$  для двух поверхностей образца.

Видно (рис. 2), что для отожженного образца величины относительных интегральных интенсивностей  $\tilde{I}_{\parallel}$  и  $\tilde{I}_{\perp}$  отличаются. Для сравнения также представлены относительные интегральные интенсивности порошкового титана по данным картотеки JCPDS [19]. Обнаруживаемое различие  $\tilde{I}_{\parallel}$ ,  $\tilde{I}_{\perp}$  и стандартных значений может свидетельствовать об исходной микроструктурной анизотропии изученного материала, обусловленной особенностью действующих деформационных мод в ГПУ альфа-титане. В то же время более высокие значения  $\tilde{I}_{\parallel}$  рефлексов (0002) и (10 $\bar{1}2$ ) могут отражать существование в исходном материале хорошо известной в литературе [9,10] расщепленной (или «бимодальной») базисной текстуры. В этом случае базисный полюс в титане обычно наклонен симметрично под углом  $\sim 30^\circ$  от нормали к плоскости прокатки в поперечном направлении [20]. Полюсы (10 $\bar{1}0$ ) располагаются вдоль направления прокатки, а направления  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  параллельны поперечному направлению. Ответственным за ее формирование является сочетание преимущественно призматического

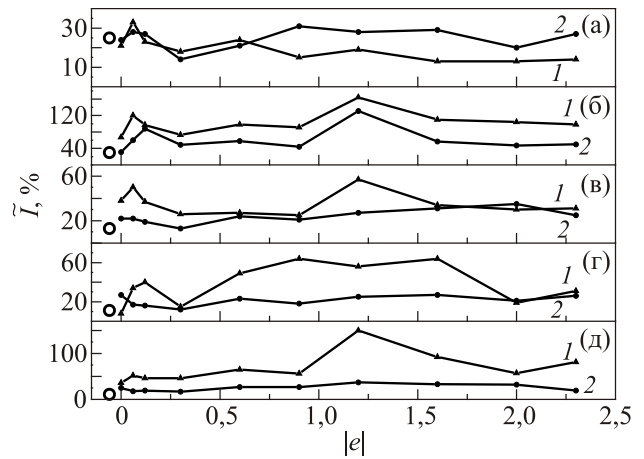


Рис. 2. Относительные интегральные интенсивности  $\tilde{I}$  дифракционных пиков после различных степеней обжатия  $|e|$  в параллельной (1) и перпендикулярной (2) НП поверхностях для дифракционных рефлексов: (а) — (10 $\bar{1}0$ ), (б) — (0002), (в) — (10 $\bar{1}2$ ), (г) — (11 $\bar{2}0$ ), (д) — (10 $\bar{1}3$ ),  $\circ$  — по данным картотеки JCPDS.

матического  $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и пирамидального  $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$  скольжения, что характерно для деформации при повышенных температурах.

Начальная степень криодеформации  $|e| = 0,06$  способствует уменьшению интенсивности (высоты) и уширению всех дифракционных пиков, по сравнению с исходными дифракционными картинками (см. рис. 1). При этом изменение величины  $\tilde{I}_{\perp}$  практически не происходит, за исключением небольшого увеличения интенсивности  $\tilde{I}_{\perp}$  отражения (0002). В то же время для плоскости прокатки наблюдается весьма заметный рост интенсивностей  $\tilde{I}_{\parallel}$  (рис. 2, кривые 1). Наиболее существенно увеличиваются  $\tilde{I}_{\parallel}$  дифракционных пиков (0002) и (11 $\bar{2}0$ ) (рис. 2(б),(г)). Это означает, что в отражающем объеме повысилась доля кристаллитов с указанными кристаллографическими ориентациями. Расположение базисных плоскостей практически вдоль поверхности образца в результате их разворота от поперечного направления к нормальному можно связать с изменением текстуры. Превращение первоначальной расщепленной базисной текстуры в нормальную базисную текстуру в результате холодной прокатки при максимальной интенсивности в полюсной фигуре (0002) наблюдали в работе [9]. При низких температурах такой процесс связан с преимущественным призматическим скольжением  $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  при небольшой активности двойникования в области пластической деформаций  $\epsilon_{pl} \lesssim 0,06$  [21,22].

При  $|e| = 0,12$  величина  $\tilde{I}_{\parallel}$  большинства дифракционных отражений уменьшается, в то время как  $\tilde{I}_{\perp}$  практически не изменяется, за исключением интенсивности  $\tilde{I}_{\perp}$  (0002), которая продолжает возрастать. Кристаллографический анализ текстуры титана пока-

зывает [23], что если базисная плоскость (0002) располагается параллельно плоскости прокатки, то следующий ее поворот не может произойти вследствие процессов скольжения. Кроме того, при температуре 77 К дислокационное скольжение  $\langle c \rangle$  и  $\langle c + a \rangle$  невозможно. Таким образом, создаются условия для активизации дополнительной моды деформации — двойникования. Реально считать, что заметная активизация двойникования  $\{11\bar{2}2\}$  и двойникования  $\{11\bar{2}1\}$  [16] вызывает соответствующие кристаллографические переориентации и изменение наклона плоскости базиса, проявляющиеся в росте интенсивности  $\tilde{I}_{\perp}$  (0002). Двойникование обеспечивает прежде всего вовлечение в деформацию тех зерен, которые ранее были неблагоприятно ориентированы для призматического  $\langle a \rangle$  скольжения. При этом локальные области деформируемого материала (хаотично ориентированные зерна/группы зерен) находятся на различных этапах своей эволюции.

В интервале степеней обжатия  $|e| \sim 0,3-0,9$  существенных изменений  $\tilde{I}$  дифракционных отражений не наблюдается, за исключением величины  $\tilde{I}$  дифракционного рефлекса  $(10\bar{1}0)$  (рис. 2(а)) и  $\tilde{I}_{\parallel}$   $(11\bar{2}0)$  (рис. 2(г)). Подобное поведение  $\tilde{I}$  для двух поверхностей образцов, по-видимому, является отражением кристаллографической рандомизации микроструктурных элементов, которая обеспечивается высокой плотностью двойников первого поколения и активизацией вторичного (третичного) двойникования. В частности, этому благоприятствует эффективная фрагментация зеренной структуры, обусловленная возникновением внутри первичных двойниковых ламелей  $\{11\bar{2}2\}$  вторичных двойников других систем [16]. Угол поворота при возникновении двойников  $\{10\bar{1}2\}$  составляет  $85^\circ$ , а двойников  $\{11\bar{2}1\}$  —  $35^\circ$  с разной их кристаллографической направленностью. Отметим, что микроструктура титана после указанной степени криообжатия характеризуется УМЗ состоянием со средним размером зерен  $d \sim 220$  нм [16].

При криодеформации  $|e| = 1,2$  для обеих поверхностей образца наблюдается резкое увеличение  $\tilde{I}$  дифракционного рефлекса (0002) и  $\tilde{I}_{\parallel}$  отражений  $(10\bar{1}2)$ ,  $(10\bar{1}3)$ . При достижении наномасштабного размера зерна двойникование как деформационная мода, вызывающая фрагментацию зерен, постепенно себя исчерпывает. Обнаруженное изменение распределения интенсивности, по-видимому, является отражением изменения механиз-

ма пластической деформации. Предполагается, что ниже порогового размера зерен ( $d \lesssim 100$  нм) внутризеренный дислокационный механизм изменяется на механизмы, связанные с границами зерен [24]. Такими механизмами пластической деформации объемных НК материалов могут быть зернограничное проскальзывание [25] или, согласно текстурным измерениям, поворот зерен [26]. Подобные дислокационные механизмы могут осуществляться без изменения размера зерен. Подтверждением этому служат результаты, полученные в работах [16,27], где показано, что после достижения при  $|e| \sim 1,3$  НК состояния со средним размером зерна  $d \approx 35$  нм дальнейшее обжатие до  $|e| \approx 3$  не приводит к изменению размера зерен.

Анализируя влияние криодеформации на дифракционные картины для взаимно перпендикулярных поверхностей титановой полосы, отметим, что величина интенсивности  $\tilde{I}_{\perp}$  дифракционных рефлексов  $(10\bar{1}2)$ ,  $(11\bar{2}0)$  и  $(10\bar{1}3)$  не зависит от степени обжатия. В то время как  $\tilde{I}_{\parallel}$  имеет немонотонный характер изменения.

### 3.2. Влияние криодеформации на размеры кристаллитов (ОКР)

Как отмечалось выше, в процессе криодеформации может изменяться ориентационная и морфологическая текстура поликристалла. В последнем случае речь идет об анизотропии формы кристаллитов (ОКР). Для изучения влияния степени криодеформации  $|e|$  на анизотропию формы кристаллитов были рассчитаны их размеры после различной степени криообжатия для плоскости прокатки и плоскости, перпендикулярной НП. Результаты расчетов на основе уширения физических профилей дифракционных рефлексов представлены в табл. 1. Здесь же даны средние размеры зерен, полученные согласно результатам оптических и ПЭМ исследований [16], которые отражают три структурных состояния изученных образцов: крупнозернистое (КЗ), УМЗ, НК.

Для наглядной иллюстрации различий размеров, а следовательно, и формы кристаллитов на рис. 3 приведены зависимости  $L(e)$  при криодеформации с обжатием до  $|e| = 2,3$  для плоскости прокатки (кривая 1) и плоскости, перпендикулярной НП (кривая 2).

Отметим, что качественно зависимости  $L(e)$  во взаимно перпендикулярных плоскостях подобные и сов-

Таблица 1. Размеры кристаллитов  $L$  и зерен  $d$  в титане после криопробатки с различной степенью обжатия  $|e|$

Микроструктурный элемент		Степень криодеформации, $ e $									
		0	0,06	0,12	0,3	0,6	0,9	1,2	1,6	2	2,3
Кристаллит (РСА)	$L_{\parallel}$ , нм	280	240	180	115	90	60	55	70	65	70
	$L_{\perp}$ , нм	260	230	160	100	75	40	40	35	35	40
Зерно, $d$ , нм		$15 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	520	230	35	45	35	45

падают со стадийным характером изменения размера зерна с величиной криообжатия  $d(e)$  [16]. Видно, что с ростом  $|e|$  значения  $L$  и  $d$  вначале быстро убывают, а при  $|e| \geq 1,2$  остаются постоянными. При этом в области «плато» средние значения  $L_{\perp}$  практически совпадают с размером зерна  $d$ .

Быстрое уменьшение размеров кристаллитов для обоих видов поверхностей при начальной степени криодеформации ( $|e| \leq 0,3$ ) можно объяснить интенсивной фрагментацией КЗ первичными и вторичными двойниками. При формировании УМЗ состояния с субмикронным размером зерна  $\geq 500$  нм ( $|e| \geq 0,3$ ) процесс фрагментации зерен замедляется, что отражается на ослаблении зависимости  $L(e)$  в обоих направлениях съемки (рис. 3).

При криодеформации  $|e| \sim 0,9$  размеры кристаллитов достигают минимальных значений, которые практически не изменяются с увеличением степени обжатия (рис. 3). Целесообразно отметить, что в интервале  $|e| = 0,9-1,2$  параметр  $d$  еще уменьшается, а  $L \approx \text{const}$ . Это может быть связано с тем, что, согласно [16], в этом интервале деформаций зерна с  $d < 100$  нм, в которых двойникование становится маловероятным, составляют около 20%. С другой стороны, согласно [21,22], после деформации при 77 К внутри зерен субмикронного размера образуются преимущественно винтовые дислокации, беспорядочно расположенные в призматических плоскостях  $\{10\bar{1}0\}$ . Поэтому образование пространственных конфигураций, таких как дислокационные ячейки или субзерна, в этом случае маловероятны, и размеры кристаллитов определяются характером внутризеренного распределения дислокаций.

После формирования в образце мономодального НК состояния ( $|e| \sim 1,2$ ) с минимальным предельным размером зерна  $d \sim (40 \pm 5)$  нм [16] размеры кристаллитов  $L_{\perp}$  и зерен  $d$  практически совпадают (табл. 1). Считается, что вблизи границы зерен плотность дислокаций

выше, чем в его центре. При существующей иерархии размерных структурных элементов (зерно, субзерно, дислокационная ячейка и пр.) размер ОКР наименьший и отвечает неискаженной области кристалла. Таким образом, совпадение параметров  $d$  и  $L$  (см. табл. 1 и рис. 3) указывает на отсутствие решеточных искажений внутри зерна, а также на возможное изменение свойств межзеренной границы.

Анализ результатов, представленных в табл. 1 и на рис. 3, показывает, что размеры кристаллитов  $L_{\parallel}$  и  $L_{\perp}$  заметно отличаются, указывая на анизотропию их формы (морфологическую анизотропию). Количественной характеристикой такой анизотропии может служить коэффициент анизотропии  $\Delta = (L_{\parallel} - L_{\perp})/L_{\perp}$ .

Представленная на рис. 4 зависимость коэффициента анизотропии  $\Delta$  после различной степени криодеформации  $|e|$  позволяет четко выделить несколько интервалов  $|e|$  с существенно отличающимися значениями  $\Delta$ . Первый из них отвечает начальной степени деформации с  $|e| \leq 0,6$ . Он характеризуется лишь двукратным ростом  $\Delta$  и происходит на фоне уменьшения размера зерен до субмикронных значений. Отметим, что увеличение  $\Delta$  для УМЗ состояния коррелирует с увеличением коэффициента анизотропии для предела текучести титана при уменьшении размера зерна от микронных до субмикронных значений [12]. Наблюдаемое падение величины  $\Delta$  после самой малой степени обжатия ( $|e| = 0,06$ ), вероятно, не является случайным. При данной степени криодеформации происходит превращение первоначальной расщепленной базисной текстуры в нормальную базисную текстуру, что обусловлено преимущественным призматическим скольжением  $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  при незначительной активности двойникования [21,22].

Сильному увеличению коэффициента анизотропии  $\Delta$  при криодеформации  $0,6 \leq |e| \leq 0,9$  отвечает структурное состояние с возрастающей долей кристаллитов и зерен наноразмерных значений. Характерное для

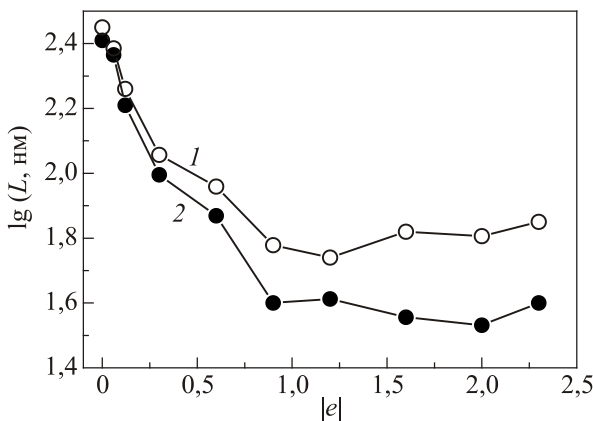


Рис. 3. Зависимость размеров кристаллитов  $L$  от степени криообжатия  $|e|$  в плоскости прокатки (1) и в плоскости, перпендикулярной направлению прокатки (2).

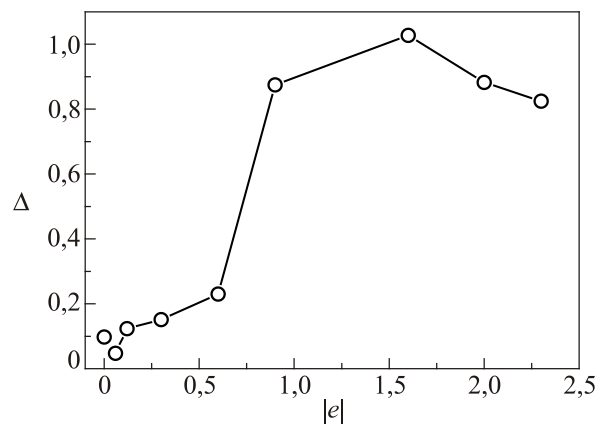


Рис. 4. Зависимость коэффициента анизотропии  $\Delta$  для размера кристаллитов титана от степени криодеформации  $|e|$ .

интервала деформаций  $|e| \gtrsim 0,9$  постоянство значений  $\Delta$  может быть объяснено особенностями механизма пластического течения НК металлических материалов [25,26].

### 3.3. Влияние криодеформации на величину микродеформаций

Относительная активность скольжения и двойникового на разных этапах деформации — определяющий фактор относительно элементов и вида деформационной субструктуры, формирующейся в изученных образцах при криопротатке. Малая вероятность процессов динамического возврата при низких температурах обеспечивает условия для проявления различного влияния указанных деформационных мод на уровень локальных внутренних напряжений и возможность их релаксации.

На рис. 5 графически представлено влияние на величину микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  степени криообжатия  $|e|$  для двух взаимно перпендикулярных поверхностей образцов.

Сложный характер изменения микродеформаций представляет интерес проанализировать при сопоставлении с результатами микроструктурных исследований. Видно, что в исходном (отожженном) состоянии и при криодеформациях меньше  $|e| \sim 0,12$  значения микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle_{\parallel}^{1/2}$ ,  $\langle \epsilon^2 \rangle_{\perp}^{1/2}$  и характер их изменения в результате криообжатия в пределах погрешности ( $\pm 0,4 \cdot 10^{-3}$ ) для обеих исследуемых поверхностей практически совпадают. Деформация на начальном этапе осуществляется преимущественно благодаря призматическому скольжению [21]. Малоподвижные винтовые компоненты дислокаций тормозятся у препятствий, происходит заметное увеличение их плотности. Являясь источниками локальных внутренних напряжений, они обуславливают наблюдаемый рост микродеформаций. При увеличении криодеформации до  $|e| \sim 0,12$  в результате активизации двойников первого поколения проис-

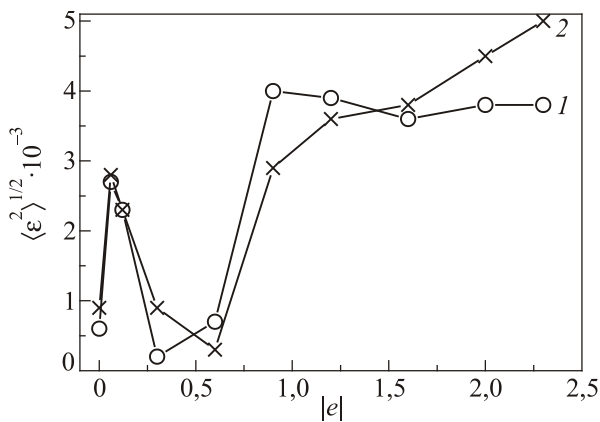


Рис. 5. Зависимости микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  от степени криообжатия  $|e|$  для параллельной (1) и перпендикулярной (2) направлению прокатки поверхностей.

ходит релаксация локальных внутренних напряжений, наблюдается уменьшение роли дислокационного скольжения, что обуславливает некоторое падение величины микродеформаций.

Дальнейшее резкое уменьшение микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  ( $|e| = 0,3-0,6$ ) четко коррелирует с деформационным интервалом, который отвечает существенному увеличению плотности двойников первого поколения и активизации вторичного (третичного) двойникового, вызывающих релаксацию локальных внутренних напряжений. О важной роли вторичного (третичного) двойникового в релаксации внутренних напряжений — в аккомодационной зоне двойник–матрица, внутри двойниковой ламели, при пересечении двойников и при взаимодействии полос скольжения с границами зерен — сообщалось в работе [28].

Наблюдаемое при  $|e| \gtrsim 0,9$  сильное увеличение величины микродеформаций (рис. 5) обусловлено следующими особенностями развития микроструктуры. В формирующемся УМЗ состоянии с субмикронным размером зерна вероятность механического двойникового снижается. Взаимодействие дислокационного скольжения с двойниковыми ламелями приводит к искажению их границ, структурному состоянию с высокой кривизной кристаллической решетки и формированию наноразмерных структурных элементов (зерен), ограниченных высокоугловыми границами с углами разориентировок, отличающимися от двойниковых, и, как результат, с высоким уровнем микродеформаций.

С увеличением степени криообжатия доля наноразмерных зерен в матрице с субмикронным зерном возрастает, и при  $|e| \sim 1,2$  формируется мономодальное НК состояние со средним размером зерна  $d \sim 40$  нм. Согласно существующим на сегодняшний день представлениям, вероятные механизмы пластической деформации НК материалов — зернограничное проскальзывание и вращение зерен (см. ссылки в работе [26]). Приведенные в табл. 1 данные указывают на то, что деформационные процессы как внутри, так и на границах зерен не приводят к изменению размеров кристаллитов/зерен. Кривая 1 на рис. 5 показывает также отсутствие влияния этих процессов на уровень микродеформаций для плоскости прокатки. Видно, что значения  $\langle \epsilon^2 \rangle_{\parallel}^{1/2}$  в интервале  $|e| \approx 1-2,3$  практически не изменяются.

С другой стороны, для плоскости, перпендикулярной НП, наблюдается монотонный рост  $\langle \epsilon^2 \rangle_{\perp}^{1/2}$  (рис. 5, кривая 2). Необходимо отметить, что данное различие в характере зависимости микродеформаций от степени криодеформации и в их значениях проявляется при формировании НК состояния. В наноразмерном зерне двойниковая мода деформации становится маловероятной. С учетом низких температур ( $\sim 77$  К) единственно возможным является дислокационный механизм пластической деформации. В настоящей работе вопрос кристаллографической анизотропии (текстуры) не об-

суждается. Однако, учитывая анизотропию кристаллической структуры титана, велика вероятность возникновения в образцах деформационной текстуры. На наличие текстуры указывают значения микротвердости НК титана, измеренные на плоскости прокатки и на плоскости, перпендикулярной НП [14]. В этом случае наличие преимущественной ориентировки кристаллитов/зерен будет влиять на активность в них дислокационных процессов. Анизотропия активности дислокационных процессов в зернах и границах зерен с различной кристаллографической ориентировкой в двух взаимно перпендикулярных плоскостях будет приводить к различному характеру изменения их деформатности в зависимости от степени деформации и соответственно к различному уровню микродеформаций. В данном случае это приводит к более высоким значениям  $\langle \varepsilon^2 \rangle_{\perp}^{1/2}$  (рис. 5, кривая 2).

#### 4. Выводы

С использованием рентгеноструктурного анализа проведено системное изучение параметров деформационной микроструктуры для двух взаимно перпендикулярных поверхностей образцов, формирующейся в титане технической чистоты в результате криопротатки при разных степенях обжатия. Сравнительный анализ дифракционных картин, размеров кристаллитов и величин микродеформаций в сопоставлении с относительной активностью действующих деформационных мод (скольжения и двойникования) позволяет сделать следующие выводы.

1. Криодеформация приводит к существенному изменению распределения интенсивностей. Сложный характер наблюдаемого изменения высоты и ширины профилей дифракционных рефлексов отражает эволюцию микроструктуры, связанную с формированием нанокристаллического состояния и обусловленную уровнем дефектности и уменьшением размера ОКР. Различие в распределении интенсивностей для параллельной и перпендикулярной НП поверхностей определяется кристаллографией активного деформационного двойникования, влияющего на вид формирующихся в каждой из них микроструктурных элементов. Характер распределения относительных интегральных интенсивностей для УМЗ структурных состояний обусловлен наличием кристаллографической рандомизации микроструктурных элементов.

2. Обнаружено существенное увеличение  $\tilde{I}$  дифракционного рефлекса (0002) и  $\tilde{I}_{\parallel}$  отражений (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3), при криодеформации  $|e| = 1,2$  (НК состояние). При достижении наномасштабного размера зерна двойникование как деформационная мода, вызывающая фрагментацию зерен, себя исчерпывает. Наблюдаемое изменение распределения интенсивности

является, по-видимому, отражением изменения механизма пластической деформации.

3. Установлено, что зависимости размеров кристаллитов от степени криообжатия для двух взаимно перпендикулярных поверхностей подобны по виду и совпадают со стадийным характером изменения размера зерен. Наблюдаемая связь между размерами кристаллитов и размерами зерен объясняется характером деформационной субструктуры. Совпадение размеров кристаллитов  $L_{\perp}$  и зерен  $d$  по достижению НК состояния указывает на отсутствие возможности накопления в наноразмерном зерне дислокаций, являющихся источником решеточных искажений, а также заметной приграничной зоны, связанной с искажениями.

4. Установлено различие в размерах кристаллитов для плоскости прокатки и плоскости, перпендикулярной НП. Определена количественная характеристика эффекта анизотропии для размеров кристаллитов в двух изученных плоскостях — коэффициент анизотропии  $\Delta$ . Обнаружен стадийный вид его зависимости от степени криодеформации  $|e|$ . Ее начальная стадия отвечает плавному увеличению  $\Delta$  и соответствует КЗ и УМЗ структурным состояниям образцов. Стадия, отражающая рост коэффициента анизотропии  $\Delta$  до постоянного значения, связана с формированием НК состояния. Показано, что возникновение анизотропии формы кристаллитов в титане ВТ1-0 при криопротатке обусловлено формированием наноструктурного состояния с субмикронным/наноразмерным зерном.

5. Обнаружен сложный вид изменения величины микродеформаций  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  со степенью криообжатия  $|e|$ , который коррелирует с относительной активностью скольжения и двойникования, влияющих на уровень локальных внутренних напряжений и возможность их релаксации. Влияние плоскости наблюдения на уровень микродеформаций и характер их зависимости от деформации отсутствует для КЗ и УМЗ титана и проявляется для НК состояния ( $|e| \geq 1,2$ ). Причиной наблюдаемой анизотропии  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  могут быть ориентированные границы как результат существования анизотропии формы кристаллитов.

Авторы благодарны Н.В. Исаеву за полезное обсуждение работы и замечания по тексту рукописи.

1. V.M. Segal, *Mater. Sci. Eng. A* **197**, 157 (1995).
2. M.A. Meyers, A. Mishra and D.J. Benson, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
3. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, and T.Y. Zhu, *J. Met.* **58**, 33 (2006).
4. Y. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.* **61**, 782 (2013).
5. В.А. Москаленко, А.П. Смирнов, А.В. Москаленко, *ФНТ* **35**, 1160 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 905 (2009)].
6. V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, in: *Tenth Annual Conf. «YUCOMAT 2008». Programme and the Book of*



- Abstracts*, Dragan P. Uscovich (ed.), ITS of SASA, Belgrad (2008), p. 162.
7. J.W. Christian and S. Mahajan, *Prog. Mater. Sci.* **39**, 1 (1995).
  8. M.H. Yoo, *Metall. Trans. A* **12**, 409 (1981).
  9. Y.B. Chun, S.H. Yu, S.L. Semiatin, and S.K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A* **398**, 209 (2005).
  10. K.H. Kim, Y.B. Chun, and S.K. Hwang, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Intern.* **21**, 277 (2011).
  11. E.D. Tabachikova, V.Z. Bengus, V.V. Stolyarov, G.I. Raab, R.Z. Valiev, K. Csach, and J. Miskuf, *Mater. Sci. Eng. A* **309/310**, 524 (2001).
  12. В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова, В.Д. Нацки, Й. Мишкүф, К. Чах, В.В. Столяров, Р.З. Валиев, *ФНТ* **28**, 1211 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 864 (2002)].
  13. G.G. Yarıcı, I. Karaman, and H.J. Maier, *Mater. Sci. Eng. A* **434**, 294 (2006).
  14. Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко, *ФНТ* **36**, 809 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 645 (2010)].
  15. В.А. Москаленко, Ю.М. Погрибная, Р.В. Смолянец, И.С. Брауде, *ФНТ* **43**, 1789 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 1565 (2017)].
  16. V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, Yu.M. Plotnikova, I.S. Braude, and R.V. Smolianets, *Mater. Sci. Eng. A* **700**, 707 (2017).
  17. Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев, М.В. Решетняк, *Структурный анализ в физическом материаловедении: Учебное пособие*, Изд-во «Підручник НТУ «ХП», Харьков (2014).
  18. Ю.М. Плотникова, И.С. Брауде, В.А. Москаленко, *ФНТ* **42**, 1503 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1175 (2016)].
  19. Zh. Fan, H. Jiang, X. Sun, J. Song, X. Zhang, and Ch. Xie, *Mater. Sci. Eng. A* **327**, 138 (2009).
  20. Y.N. Wang and J.C. Huang, *Mater. Chem. Phys.* **81**, 11 (2003).
  21. V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, *Mater. Sci. Eng. A* **246**, 282 (1998).
  22. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, В.Н. Ковалева, В.Д. Нацки, *ФНТ* **28**, 1310 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 935 (2002)].
  23. У. Цвикер, *Титан и его сплавы*, Металлургия, Москва (1979).
  24. V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, and V.N. Kovaleva, *UFG-2006, Book of Abstracts of Symposium on Ultrafine-Grained Materials From Basic to Applications*, Cloister Irsee, Germany, 25–27 Sept. (2006), p. 641.
  25. C.J. Ruestes, G. Bertolino, M. Ruda, D. Farkas, and E.M. Bringa, *Scripta Mater.* **71**, 9 (2014).
  26. Y.T. Zhu, X.Z. Liao, and X.L. Wu, *Prog. Mater. Sci.* **57**, 1 (2012).
  27. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *ФНТ* **41**, 835 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 649 (2015)].
  28. V.A. Moskalenko, V.I. Startsev, V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **20**(9), 503 (1980).

### Microstructure anisotropy of nanocrystalline titanium produced by cryomechanical grain fragmentation

Yu.M. Pohribnaya, V.A. Moskalenko, and I.S. Braude

Using the x-ray analysis, a systematic study of the deformation microstructure parameters in commercial purity titanium VT1-0 was carried out. This microstructure is formed as a result of cryorolling at a temperature of 77 K at different degrees of reduction. For determining the existence of the microstructure anisotropy, a comparative analysis of the diffraction patterns, the size of the crystallites (coherent scattering regions)  $L$ , and the microdeformations values  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  in the rolling plane and in a plane perpendicular to the rolling direction is performed. The analysis in comparison with activity of the operating deformation modes was carried out. Anisotropy in the distribution of the integrated intensities of the diffraction peaks for mutually perpendicular planes is detected. The established difference in the size of the crystallites for the rolling plane and the plane perpendicular to the rolling direction indicates the presence of the shape anisotropy of the crystallites. The effect of the morphological anisotropy of crystallites/grains is most notable for the nanocrystalline state. The observed complex variation microdeformations values  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}(e)$  with deformation is well correlated with the relative activity of slip and twinning. These deformation modes affect the level of local internal stresses and the possibility of their relaxation. The reason of the observed anisotropy of microdeformations may be the presence of oriented grain boundaries associated with the shape anisotropy of the crystallites/grains.

PACS: 61.46.–w Structure of nanoscale materials;  
81.07.–b Nanoscale materials and structures: fabrication and characterization;  
81.40.–z Treatment of materials and its effects on microstructure, nanostructure, and properties.

Keywords: titanium VT1-0, nanocrystalline titanium, nanostructure, cryodeformation, x-ray diffraction, deformation microstructure.