

Рентгеновские параметры микроструктуры нанокристаллического титана, полученного криодеформацией

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

*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 20 мая 2016 г., опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Изучено влияние степени обжатия прокаткой при температуре жидкого азота на параметры деформационной микроструктуры титана ВТ1-0 с использованием рентгеноструктурного анализа (РСА). Нанозеренная структура, сформированная в результате криодеформации, исследовалась путем анализа относительной интегральной интенсивности дифракционных пиков, определения размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) L и величины микродеформации $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$. Полученные данные сопоставлялись с результатами оптической и просвечивающей электронной микроскопии. Проанализировано влияние активности скольжения и двойникования на параметры низкотемпературной деформационной микроструктуры. Для ультрамелкозернистого/нанокристаллического титана наблюдается тесная корреляция между размерами кристаллитов, полученными в результате РСА, и размерами зерен, наблюдавшимися при электронномикроскопических исследованиях. Обнаружен факт достижения предельного среднего размера кристаллитов при формировании нанокристаллического состояния. Корреляция между размерами зерен и кристаллитов, характерная для нанокристаллических материалов, может указывать на достаточно совершенную внутреннюю структуру наноразмерных зерен в нанокристаллическом титане, полученном методом криомеханической фрагментации зеренной структуры. Данные результаты являются подтверждением представлений о невозможности накопления в нанозернах дислокаций, создающих решеточные искажения.

Вивчено вплив ступеня обтиснення вальцюванням при температурі рідкого азоту на параметри деформаційної мікроструктури титану ВТ1-0 з використанням рентгеноструктурного аналізу (РСА). Нанозеренну структуру, сформовану криодеформацією, було досліджено шляхом аналізу відносної інтегральної інтенсивності дифракційних піків, визначення розмірів кристалітів (областей когерентного розсіювання) L та величини мікродеформації $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$. Одержані дані зіставлялись з результатами оптичної та просвічувальної електронної мікроскопії. Виконано аналіз впливу активності ковзання та двійникування на параметри низькотемпературної деформаційної мікроструктури. Для ультрадрібнозернистого/нанокристалічного титану спостерігається тісна кореляція між розмірами кристалітів, одержаними в результаті РСА, і розмірами зерен, знайденими при електронномікроскопічних дослідженнях. Виявлено факт досягнення граничного середнього розміру кристалітів при формуванні нанокристалічного стану. Кореляція між розмірами зерен і кристалітів, яка характерна для нанокристалічних матеріалів, може свідчити про достатньо досконалу внутрішню структуру нанорозмірних зерен у нанокристалічному титані, одержаному криомеханічною фрагментацією зеренної структури. Дані результати підтверджують уявлення про неможливість накопичення в нанозернах дислокацій, які є джерелом ґраткових спотворень.

PACS: **61.46.–w** Структура наноматериалов;
61.72.Mm Границы зерен и двойники;
81.07.–b Наноматериалы и структуры: синтез и определение характеристик;
81.40.–z Обработка материалов и ее влияние на микроструктуру, наноструктуру и свойства.

Ключевые слова: титан ВТ1-0, криодеформация, нанокристаллический титан, рентгеноструктурный анализ, деформационная микроструктура.

1. Введение

Изучение микроструктур металлических материалов, деформированных при различных условиях, позволяет глубже понять механизмы формирования в них нанокристаллического/ультрамелкозернистого (НК/УМЗ) состояния. Результаты таких исследований дают возможность найти пути контролируемого влияния на микроструктурные параметры, прогнозировать определяемые ими свойства материалов. В частности, уменьшение размера зерна — основного структурного элемента наноструктурных материалов — позволяет повысить предел текучести поликристаллического титана от трех до восьми раз [1,2].

Для создания деформационных структур, соответствующих наноструктурному состоянию, как правило, используются методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [1,3–5]. Равноканальное угловое пресование является наиболее распространенным ИПД методом и широко используется для получения УМЗ материалов. К недостаткам ИПД методов можно отнести: невозможность получить в объемных заготовках нанокристаллическое состояние (размер зерна $d < 100$ нм), особенно в чистых металлах, сильное ограничение по размеру и форме изготавливаемых заготовок, а также сложность используемого оборудования. Все это ограничивает их потенциальные возможности для практического применения.

Альтернативный подход с возможностью получения нанокристаллического структурного состояния заключается в использовании деформационных процессов, контролирующих пластическое течение металлических материалов при низких температурах. В этих условиях подавляется динамический возврат, а в ряде металлов активизируется дополнительный к скольжению вид деформации — механическое двойникование, которое обеспечивает эффективную фрагментацию зерна. В ГЦК металлах, где пластическая деформация происходит в основном скольжением с большим количеством действующих систем, измельчение зеренной структуры в условиях ИПД происходит вследствие постепенной трансформации дислокационной ячеистой структуры в мелкозернистую структуру. Имеется в виду постепенное преобразование стенок дислокационных ячеек в

границы зерен с большими углами разориентации. Основным аргументом к применению деформации при низких температурах является уменьшение вероятности динамического возврата, что способствует накоплению максимальной плотности деформационных дефектов (дислокаций, точечных дефектов).

В металлах с ГПУ кристаллической решеткой, к которым относятся такие металлы как Ti, Zr и другие, пластическая деформация является более сложной. При низких температурах, когда скольжение в них происходит лишь по плоскостям призмы $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$, важную роль в достижении высокого уровня пластичности играет двойникование. В Ti при 77 К имеется пять типов плоскостей двойникования [6,7] (смотри табл. 1). Многообразие систем двойникования благоприятствует развитию вторичного и третичного двойникования, обуславливая эффективную фрагментацию зеренной структуры.

Склонность к деформации двойникованием стала физической основой метода криомеханической фрагментации зерна (КМФЗ) [8], использование которого дает возможность получить нанокристаллическое состояние в объемных образцах титана. Применив один из вариантов метода КМФЗ — прокатку при температуре жидкого азота (77 К), в работе [8] впервые был получен объемный нанокристаллический титан технической чистоты с унимодальным распределением зерен в интервале $10 \text{ нм} < d < 100 \text{ нм}$ при среднем размере зерна $d \approx 35 \text{ нм}$.

Низкотемпературная деформационная микроструктура и измельчение зерна в титане технической чистоты при криопротатке недавно были изучены в работах [9,10] с использованием оптической и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Показана эффективность измельчения зерна до наномасштабного уровня благодаря активизации двойникования с возможностью формирования объемного нанокристаллического состояния уже при относительно небольших степенях обжатия ($|e| \gtrsim 1,3$) [10]. Сам процесс измельчения зерна в результате прокатки при температуре жидкого азота с обжатием в диапазоне истинных деформаций $|e| = 0,1\text{--}3$ характеризуется наличием трех стадий, которые соответствуют этапам развития двойникования. При этом обнаружено, что минимальное

Таблица 1. Элементы деформационного двойникования в α -титане при 77 К [7]

Плоскость двойникования	Направление двойникования	Угол между двойником и матрицей	Деформация сдвига
$\{10\bar{1}2\}$	$\langle \bar{1}011 \rangle$	$85^\circ/\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0,175
$\{111\}$	$\langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$	$35^\circ/\langle 1\bar{1}00 \rangle$	0,630
$\{11\bar{2}2\}$	$\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$	$64^\circ/\langle 1\bar{1}00 \rangle$	0,218
$\{11\bar{2}3\}$	$\langle 33\bar{6}2 \rangle$	$77^\circ/\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0,533
$\{11\bar{2}4\}$	$\langle 22\bar{4}3 \rangle$	$77^\circ/\langle 1\bar{1}00 \rangle$	0,218

значение зерна (среднее) $d_{cr} \approx 35$ нм для титана технической чистоты достигается при $|e| \approx 1,3$ и сохраняется неизменным вплоть до $|e| = 3$. Считается, что физическая причина завершения процесса дальнейшего измельчения зерен связана с невозможностью образования двойников в зернах с размером меньше ~ 100 нм. Субмикронный размер зерна, сформированный на определенном этапе деформирования, является, таким образом, пороговым для зарождения в них двойников и дальнейшего измельчения зерна данным механизмом. На это указывают как прямые, так и косвенные результаты, полученные в режимах динамической пластической деформации при комнатной температуре [11] и квазистатического растяжения при 77 К [12].

В настоящей работе изучено влияние степени обжатия прокаткой при температуре жидкого азота на параметры формирующейся микроструктуры титана технической чистоты ВТ1-0 с использованием метода рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА позволяет получить дополнительную к результатам ПЭМ исследований информацию о параметрах наноструктурных материалов как объектов с большой плотностью дефектов [13]. Об эволюции нанозеренной структуры криодеформационных образцов судили по результатам оценки размера кристаллитов (ОКР) и величине микродеформации. Анализировали влияние активности скольжения и двойникового на формирование низкотемпературной деформационной микроструктуры.

2. Объект и методика исследования

В работе использовали титан технической чистоты ВТ1-0 в виде плиты толщиной 16 мм с содержанием основных примесей (масс.%): 0,06 (Fe); 0,1 (O); 0,01 (N); 0,01 (C); 0,002 (H). Образцы с начальным размером $16 \times 20 \times 60$ мм подвергались предварительному отжигу при температуре 670 °С в течение 45 минут, после чего их средний размер зерна составлял ~ 15 мкм.

Изученные образцы с различным структурным состоянием были получены многократной прокаткой до разных степеней обжатия с использованием лабораторного прокатного стана. Утонение за один проход в валках при скорости прокатки ~ 35 мм/с составляло $\sim 0,1$ мм. Перед каждым проходом образцы предварительно охлаждались в жидком азоте до температуры 77 К. Величина истинной деформации (деформации обжатия) $e = \ln(t_0/t_e)$ (здесь t_0 и t_e — начальная и конечная толщины листа) варьировалась от $|e| = 0,06$ до $|e| = 3$.

Дифрактограммы при исследовании микроструктуры были получены от плоскости прокатки без дополнительной обработки поверхности криодеформированных образцов. Это исключало возможность внесения изменений в низкотемпературную деформационную структуру в результате последующей механической обработки при более высокой (комнатной) температу-

ре. Рентгеновская дифрактометрия позволяет получить информацию о достаточно большом объеме материала по сравнению с ПЭМ и оценить усредненные характеристики образца. Съемку дифрактограмм производили на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении $\text{Cu } K_\alpha$ с Ni фильтром при комнатной температуре сканированием по схеме $\theta-2\theta$ с использованием набора коллимационных щелей. Распределения интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей регистрировали в диапазоне углов $30^\circ < 2\theta < 110^\circ$ с шагом сканирования $0,1^\circ$. Последующая обработка данных осуществлялась с помощью компьютерных программ. В качестве анализируемых параметров были выбраны следующие измеряемые величины: интегральная интенсивность I и полуширина дифракционных максимумов, за изменением которых следили в зависимости от степени криообжатия. Для определения таких параметров структуры, как размеры кристаллитов (ОКР) L и величина микродеформаций $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ использовали метод аппроксимации [14]. Анализ уширения проводили по дифракционным максимумам (0002) и (0004). Для описания формы профиля линии использовали функции Коши или Гаусса. Инструментальное уширение учитывалось путем съемки эталонного образца (крупнокристаллический алюминий).

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Интегральные интенсивности дифракционных пиков

На рис. 1 представлены дифракционные картины титана технической чистоты в исходном (отожженном) состоянии и после различных степеней криообжатия.

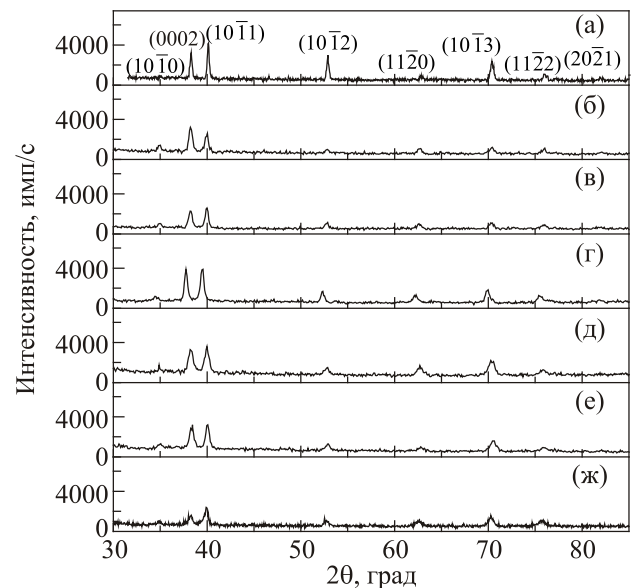


Рис. 1. Дифрактограммы образцов титана ВТ1-0 после отжига (а) и последующих деформаций прокаткой при 77 К до $|e|$: 0,06 (б); 0,12 (в); 0,6 (г); 1,6 (д); 2,3 (е), и 3 (ж).

Из полученных дифрактограмм рассчитаны относительные интегральные интенсивности, приведенные в табл. 2. Указанные значения определялись как отношение абсолютной интегральной интенсивности рефлекса к абсолютной интегральной интенсивности дифракционного пика ($10\bar{1}1$). В табл. 2 приведены также данные для порошкового титана в соответствии с картой JCPDS 00-044-1294 [15]. Анализ относительных интегральных интенсивностей позволяет оценить степень кристалличности образца.

Как видно из данных табл. 2 отожженный поликристалл характеризуется повышенными значениями интенсивности пиков (0002), ($10\bar{1}2$) и ($10\bar{1}3$) по сравнению с данными для порошкового образца. Это указывает на наличие небольшого количества кристаллитов с преимущественной ориентацией в материале, который подвергался исходной прокатке и отжигу. После такой термомеханической обработки базисный полюс в титане обычно наклонен симметрично под углом $\sim 30^\circ$ от нормали к плоскости прокатки в поперечном направлении [16]. Полюсы ($10\bar{1}0$) располагаются вдоль направления прокатки, а направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ являются параллельными поперечному направлению. Такая текстура называется расщепленной (или «бимодальной») базисной и хорошо известна в литературе [17,18]. Ответственными за ее формирование являются сочетания преимущественно призматического $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и пирамидального $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ скольжений. Когда разница между критическими напряжениями сдвига для различных систем скольжения становится малой, вклад каждой из них в полную пластическую деформацию становится близким, что приводит к более сложной картине с текстурными компонентами [19].

Рисунок 1 показывает, что после небольшой степени криообжатия ($|e| = 0,06$) происходит заметное перераспределение интегральных интенсивностей I пиков, свидетельствующее о возможных текстурных измене-

ниях в образце. Наиболее существенным результатом является увеличение по сравнению с отожженным образцом относительной интегральной интенсивности дифракционных пиков (0002) и ($11\bar{2}0$) (рис. 1(б) и табл. 2). Это означает, что большинство базисных плоскостей повернулось от поперечного к нормальному направлению и расположилось практически вдоль поверхности образца. Таким образом, можно предположить, что исходная бимодальная базисная текстура преобразовалась в нормальную базисную текстуру, что вызвано активностью призматического скольжения. Деформационную микроструктуру, состоящую преимущественно из однородно распределенных винтовых дислокаций $\langle a \rangle$ в плоскостях призмы и небольшой (менее 5%) объемной доли двойников, наблюдали в титане технической чистоты в области пластической деформации $\varepsilon_p \lesssim 0,06$ при 77 К при ПЭМ исследованиях [20,21]. Превращение первоначальной расщепленной базисной текстуры в базисную текстуру в результате холодной прокатки при комнатной температуре после обжатия $\leq 40\%$ при максимальной интенсивности в полюсной фигуре (0002), когда призматическая система скольжения является основной, наблюдали в работе [17]. С развитием такого процесса согласуется также наблюдаемое увеличение относительной интегральной интенсивности пиков ($11\bar{2}0$) (табл. 2).

Дальнейшее увеличение степени криообжатия приводит к повышению плотности двойников [10]. При этом расположение базисных плоскостей параллельно поверхности прокатки, вызванное начальным обжатием, благоприятствует активизации двойников сжатия $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$, формирующих ламинарную двойниковую структуру внутри исходных зерен. Реально предположить, что при дальнейшем криообжатии до $|e| \gtrsim 0,1$ двойникование (при доминирующей роли скольжения на начальном этапе) будет оказывать заметное влияние на характер формирующейся структуры. На основании

Таблица 2. Относительные интегральные интенсивности дифракционных пиков образцов ВТ1-0 после различных степеней криообжатия

Степень криообжатия	Относительные интегральные интенсивности					
	($10\bar{1}0$)	(0002)	($10\bar{1}1$)	($10\bar{1}2$)	$11\bar{2}0$	($10\bar{1}3$)
Карта 00-044-1294	25	30	100	13	11	11
Исходный (отожженный) образец	21	67	100	38	8	36
$ e = 0,06$	33	120	100	50	34	52
$ e = 0,12$	23	97	100	37	40	46
$ e = 0,3$	18	73	100	26	15	46
$ e = 0,6$	17	95	100	34	35	54
$ e = 0,9$	15	91	100	25	64	56
$ e = 1,2$	19	164	100	57	56	150
$ e = 1,6$	13	110	100	34	64	92
$ e = 2$	13	104	100	30	19	57
$ e = 2,3$	14	98	100	31	31	81
$ e = 3$	11	57	100	35	36	92

данных табл. 2 видно, что интервал степеней обжатия $|e| \approx (0,12-0,9)$ характеризуется уменьшением относительной интегральной интенсивности отражений (0002) и (10 $\bar{1}$ 0). Вероятно, что активизация двойникования при ограниченной длине дислокационного скольжения вызывает ослабление базисной текстуры. Отметим, что при повышенных температурах расщепленная базисная текстура формируется в результате сочетания призматического $\{10\bar{1}0\}\{11\bar{2}0\}$ и пирамидального $\{10\bar{1}1\}\{11\bar{2}3\}$ скольжений [19]. Данные системы скольжения обеспечивают сдвиговую деформацию одновременно как в $\langle a \rangle$, так и в $\langle c + a \rangle$ кристаллографических направлениях. При низких температурах пирамидальное $\langle c + a \rangle$ скольжение ввиду высокого уровня критического напряжения сдвига оказывается невозможным. Следовательно, роль двойникования в формировании текстур при криообжатии можно сопоставить с действием пирамидального $\langle c + a \rangle$ скольжения при повышенных температурах. Таким образом, изменение относительной интегральной интенсивности пиков при $|e| \approx (0,12-0,9)$ можно объяснить сочетанием призматического скольжения и двойникования. С другой стороны, ориентационная зависимость и многообразие систем двойникования способствуют многократному переводу фрагментов зерен в двойниковые ориентации. Это оказывает различное влияние на формирование плоскостей преимущественной ориентации, вызывая изменения относительных интегральных интенсивностей дифракционных пиков (табл. 2).

Среди причин наблюдаемого уменьшения интенсивности дифракционных пиков I с увеличением степени криообжатия (рис. 1) могут быть как уменьшение размеров формирующихся зерен/кристаллитов, так и рандомизация их кристаллографической ориентации. Это обуславливается активизацией вторичного и третичного двойникования и взаимодействием дислокационного скольжения с двойниковыми ламелями [10]. Как результат: границы двойников становятся некогерентными, теряют ориентационное соотношение с матрицей. Отметим, что под термином «зерно» подразумеваются как зерна с высокоугловыми дислокационными границами, так и двойниковые ламели и их фрагменты. При дальнейшей эволюции микроструктурного состояния зерна приобретают форму близкую к равноосной [8].

Уменьшение среднего размера зерна до субмикронных значений (при $|e| \approx 0,9$) заметно уменьшает вероятность двойникования и его роль в формировании наноструктурного состояния. Существенно уменьшается также длина дислокационного скольжения. При более высоких степенях криообжатия в ультрамелкозернистой матрице ($d = 100-1000$ нм) увеличивается доля наноразмерных зерен и при $|e| \approx 1,3$ достигается унимодальное нанокристаллическое состояние с размерами зерен в интервале 10–100 нм при среднем зна-

чении ~ 35 нм. Возможность дальнейшей фрагментации зерен практически исключается.

Предполагается, что ниже порогового размера зерен ($d \lesssim 100$ нм) дислокационный механизм пластической деформации изменяется на механизмы, связанные с границами зерен [22]. В качестве механизмов пластической деформации объемных нанокристаллических материалов рассматриваются зернограницное скольжение [23] и, согласно текстурным исследованиям, — вращение зерен [24]. Такие дислокационные механизмы могут осуществляться без изменения размера зерен. Подтверждением этого являются результаты, полученные в работах [10,25], где показано, что после достижения нанокристаллического состояния со средним размером зерна $d \approx 35$ нм при $|e| \approx 1,3$ дальнейшее обжатие до $|e| = 3$ не приводит к изменению размера зерен. Резкое увеличение относительной интегральной интенсивности дифракционных пиков (0002) и (10 $\bar{1}$ 3) при обжатии $|e| \approx 1,2$ (табл. 2) может рассматриваться вероятным подтверждением сделанного выше предположения о смене механизма деформации.

3.2. Влияние степени криодеформации на размеры кристаллитов (ОКР)

Кристаллиты или области когерентного рассеяния, изучаемые методом рентгеноструктурного анализа, наряду с зерном являются важным параметром наноструктурных материалов. РСА и ПЭМ дополняют друг друга, так как параметры, представленные двумя различными методами, дают возможность получать более детальное представление о микроструктуре. Размер кристаллита в рентгеноструктурном исследовании эквивалентен размеру домена с малым углом разориентации (обычно один-два градуса) и всегда является средним наименьших неискаженных объемов в более крупных иерархических элементах микроструктуры, прежде всего, в зернах [26].

Размеры кристаллитов и закономерности их изменения при криодеформации были определены из анализа уширения дифракционных пиков, одной из причин которого является дисперсность кристаллитов. Рассчитанные с использованием метода аппроксимации [14,27] размеры кристаллитов L после деформации криообжатием в интервале $|e| = 0,06-3$ приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Представляет интерес сопоставить характер изменения размеров кристаллитов L в зависимости от степени криообжатия с результатами ПЭМ исследований эволюции деформационной микроструктуры. Наблюдаемому резкому уменьшению размеров кристаллитов при $|e| \leq 0,3$ отвечает постадийное изменение микроструктурного состояния титана технической чистоты [10], которое заключается в следующем. При $|e| \leq 0,06$ основной деформационной модой является призматическое скольжение, в результате которого происходит

Таблица 3. Размеры кристаллитов L и величины микродеформаций $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ при различных степенях криообжатия.

Степень криообжатия	L , нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^{-3}$
Исходный (отожженный) образец	282	0,6
$ e = 0,06$	243	2,75
$ e = 0,12$	182	2,32
$ e = 0,3$	114	0,2
$ e = 0,6$	110	0,3
$ e = 0,9$	60	3,96
$ e = 1,2$	55	3,87
$ e = 1,6$	73	3,63
$ e = 2$	64	3,79
$ e = 2,3$	73	3,76
$ e = 3$	53	6,17

увеличение скалярной плотности хаотически распределенных винтовых дислокаций внутри исходных зерен [20,21]. С данным субструктурным состоянием связано уменьшение размеров кристаллитов от 282 нм до 243 нм. При дальнейшем увеличении деформации до $|e| < 0,2$ активизируется первый этап двойникования, когда в большей части зерен формируется ламинарная двойниковая структура и подключается процесс пересечения двойников. В интервале $|e| = 0,2-0,3$ дальнейшее уменьшение размеров кристаллитов происходит в результате активизации вторичного (третичного) двойникования. Отметим, что такому изменению микроструктуры отвечает наиболее быстрое уменьшение размеров кристаллитов (рис. 2).

Интервал криообжатия $|e| \approx 0,3-0,9$ связан с формированием ультрамелкозернистого состояния с субмикронным размером зерен, кристаллографическим и морфологическим искажением границ двойниковых ламелей и началом активного образования наноразмерных зерен. Дополнительным к двойникованию механизмом измельчения зеренной структуры на этой стадии явля-

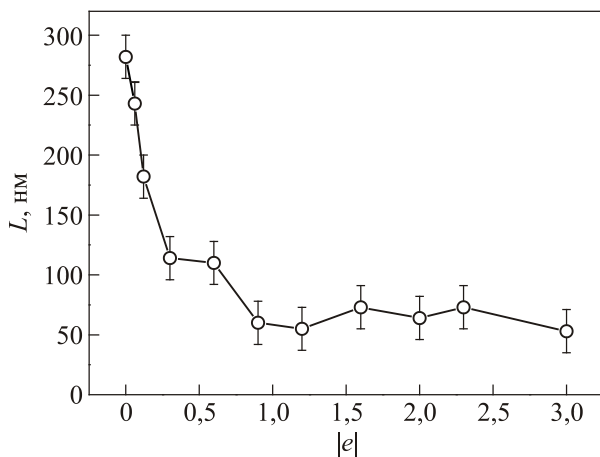


Рис. 2. Зависимость размера кристаллитов L от величины криодеформации $|e|$.

ется взаимодействие полос скольжения с двойниковыми ламелями, что вызывает дальнейшую фрагментацию ламелей с потерей их кристаллографического соотношения с матрицей. В структуре с субмикронным размером зерна увеличивается доля наноразмерных зерен ($d \lesssim 100$ нм). В свою очередь кристаллиты, как домены, образующиеся внутри более крупных иерархических элементов микроструктуры, достигают нанометровых размеров. При криодеформации $|e| = 0,9$ средний размер кристаллитов $L \approx 60$ нм.

Как следует из данных табл. 3 и рис. 2, при более высоких степенях криодеформации $|e| = 0,9-3$ дальнейшее изменение среднего размера кристаллитов не наблюдается (достигнутое значение является предельным). Данный результат совпадает с наблюдавшимся отсутствием изменения размеров зерен по достижению нанокристаллического состояния в интервале криодеформаций $|e| = 1,2-3$ [10,25]. Таким образом, для наноструктурного титана, полученного криомеханической фрагментацией зеренной структуры, установлена тесная корреляция между характером изменения размеров зерен и кристаллитов (ОКР).

3.3. Влияние степени криообжатия на величину микродеформаций

Рассчитанные с использованием метода аппроксимации [14,27] значения микродеформаций $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ после деформации криообжатием $|e| = 0,06-3$ представлены на рис. 3 и в табл. 3. В образце с исходным структурным состоянием величина микродеформаций составляет $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 0,6 \cdot 10^{-3}$. Низкое значение $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ является следствием отжига. Сложный характер зависимости микродеформации со степенью обжатия (см. рис. 3) проанализируем исходя из активности деформационных мод скольжения и двойникования, определяющих микроструктурное состояние образца. После криообжатия до $|e| = 0,06$ значение $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ резко увеличивается до $2,75 \cdot 10^{-3}$.

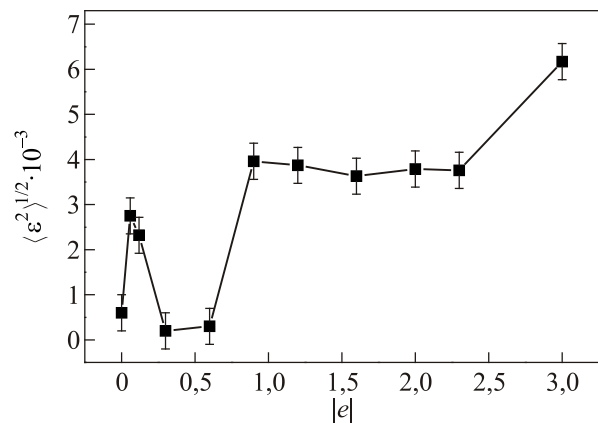


Рис. 3. Влияние степени криообжатия $|e|$ на величину микродеформаций $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$.

Указанная степень пластической деформации достигается в основном за счет призматического скольжения [20,21] при возникновении лишь редких двойников в отдельных зернах. Поэтому можно утверждать, что в данном случае изменение $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ связано с увеличением плотности дислокаций как в матрице, так и в двойниках в результате изменения их кристаллографической ориентации.

При $|e| = 0,12$ значение $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ слабо уменьшается до $2,32 \cdot 10^{-3}$. Наиболее вероятно, что это связано с началом процесса двойникования. Двойники, учитывая природу их возникновения, в частности гетерогенный механизм зарождения, как правило, обуславливают эффективный процесс снятия локальных внутренних напряжений в пластически деформируемом материале. Сами же границы двойников являются низкоэнергетическими внутренними поверхностями раздела вследствие преимущественного кристаллографического соотношения между двойником и материнским кристаллом. Такие границы не являются источником дальнедействующих полей напряжений и не приводят к заметному увеличению микродеформаций.

Резкое уменьшение величины микродеформаций при дальнейшем обжатии, наблюдаемое в интервале $0,12 \lesssim |e| \lesssim 0,3$ (рис. 3), можно объяснить увеличением плотности двойников первого поколения и возникновением вторичных и третичных двойников в условиях ограниченного дислокационного скольжения. Двойникование на данном этапе является основной деформационной модой.

При криообжатии $|e| = 0,3-0,6$ постепенное уменьшение размера зерен до субмикронных значений ($d \approx \approx 500$ нм при $|e| = 0,6$) снижает активность двойникования с сохранением эффективности дислокационного скольжения. Баланс этих мод деформационного процесса приводит к тому, что уровень микродеформаций практически не изменяется.

В интервале $|e| = 0,6-0,9$ наблюдается резкое увеличение микродеформаций (рис. 3), которое является откликом на существенное снижение роли двойникования в формировании нанокристаллического состояния в результате уменьшения размера зерен. Как отмечалось выше, согласно ПЭМ исследованиям на данной стадии деформации дополнительным к двойникованию механизмом измельчения зеренной структуры становится взаимодействие полос скольжения с двойниковыми ламелями. Границы двойников заметно искажаются, становятся некогерентными, теряют ориентационное соотношение с матрицей, что служит вероятным источником роста микродеформаций.

Формирование при криодеформациях $|e| \approx 1$ нанокристаллического состояния со средним размером зерна $d = (40 \pm 5)$ нм приводит к кардинальному изменению механизма пластической деформации. Механизм преодоления дислокациями локальных барьеров, со-

здаваемых примесными атомами внедрения [28], присущий титану с микрометровым и субмикронным размером зерен, меняется на механизмы, связанные с границами зерен [22]. Среди наиболее вероятных механизмов пластической деформации нанокристаллических материалов в литературе обсуждаются зернограничное проскальзывание и поворот зерен [23,24]. При этом считается, что в наноразмерном зерне отсутствует возможность накопления дислокаций, которые могли бы служить источником микродеформаций. Таким источником микродеформаций в нашем случае могут быть зернограничные дислокации с динамически постоянной плотностью.

4. Выводы

Методом рентгеноструктурного анализа ширины и относительной интегральной интенсивности дифракционных пиков изучены параметры микроструктуры титана технической чистоты, подвергнутого прокатке при температуре жидкого азота с обжатием в диапазоне истинных деформаций $0,06 < |e| < 3$. Сопоставление полученных результатов с данными оптических и электронномикроскопических исследований позволяет сделать следующие выводы.

1. Криодеформация с обжатием $|e| \lesssim 0,06$ вызывает существенное увеличение относительной интегральной интенсивности дифракционных пиков (0002) и $(11\bar{2}0)$, что указывает на поворот данных плоскостей в поперечном направлении от нормали к плоскости прокатки. Это может свидетельствовать о преобразовании исходной расщепленной базисной текстуры в нормальную базисную текстуру в результате деформации. Данный результат рассматривается как следствие доминирующей роли призматического скольжения на начальном этапе деформации при низких температурах. Расположение базисных плоскостей параллельно поверхности образца благоприятствует активизации двойников сжатия $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$, формирующих в дальнейшем ламинарную двойниковую структуру внутри исходных зерен.

2. Уменьшение интегральной интенсивности дифракционных пиков и ослабление базисной текстуры при увеличении криодеформации до $|e| \approx 0,9$ объясняется активизацией процесса двойникования. Перевод фрагментов исходных зерен в двойниковые ориентации в результате развития вторичного (третичного) двойникования вызывает ориентационную рандомизацию сформированных зерен.

3. Резкое увеличение относительной интегральной интенсивности дифракционных пиков (0002) и $(10\bar{1}3)$ при обжатии $|e| \gtrsim 1,2$ рассматривается как следствие формирования нанокристаллического состояния, в котором подавляется деформационное двойникование. Вероятными механизмами пластической деформации в этом случае принято считать зернограничное скольжение и вращение зерен, что может объяснить наблюдаемые изменения микроструктурных параметров.

4. Обнаружена стадийная зависимость размера ОКР от степени криодеформации. В результате сравнения данных РСА и ПЭМ исследований установлено, что сильное уменьшения L при $|e| = 0,06-0,3$ соответствует увеличению плотности дислокаций с последующей фрагментацией исходных зерен двойниками первого поколения и активизации вторичного (третичного) двойникового.

5. При криообжати до $|e| \approx 0,9$ размеры кристаллитов достигают нанометровых значений. Данный этап деформации отвечает формированию ультрамелкозернистого состояния с субмикронным размером зерен, кристаллографическим и морфологическим искажением границ двойниковых ламелей и началом активного образования наноразмерных зерен.

6. При $|e| = 0,9-3$ предельный размер кристаллитов L составляет ~ 60 нм и не зависит от степени криодеформации вследствие достижения нанокристаллического состояния. Этот результат согласуется с данными ПЭМ исследований об отсутствии изменения размеров зерен в нанокристаллическом состоянии. Наблюдаемая корреляция может указывать на достаточно совершенную внутреннюю структуру наноразмерного зерна.

7. Обнаружена сложная зависимость величины микродеформаций $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ от степени обжата, которая проанализирована исходя из активности деформационных мод скольжения и двойникового, определяющих микроструктурное состояние образца. Показано, что стадии, отвечающие росту микродеформаций, связаны с увеличением плотности дислокаций в результате призматического скольжения. С другой стороны, резкое уменьшение микродеформаций обусловлено активизацией двойникового, как эффективного процесса снятия локальных внутренних напряжений в пластически деформируемом материале. Отсутствие возможности накопления дислокаций в наноразмерном зерне позволяет рассматривать наиболее вероятным источником микродеформаций в этом случае зернограницные дислокации с динамически постоянной плотностью.

Авторы выражают благодарность Н.В. Исаеву и Н.Н. Гальцову за полезное обсуждение работы и конструктивные замечания по тексту.

1. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
2. V. Moskalenko and A. Smirnov, *YUCOMAT 2008: Program and The Book of Abstract of The Tenth Annual Conf., Herceg Novi, 8–12 Sept. 2008*, D.P. Uscovich (ed.), ITS of SASA, Belgrad (2008), p. 162.
3. В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов, *Изв. АН СССР, Металлы*, №1, 115 (1981).
4. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M. Zehetbauer, and Y. Zhu, *J. Met.* **58**, 33 (2006).
5. Yu. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.* **61**, 782 (2013).
6. У. Цвикер, *Титан и его сплавы*, Металлургия, Москва (1979).
7. F. Xu, X. Zhang, H. Ni, Y. Cheng, Y. Zhu, and Q. Liu, *Mat. Sci. Eng. A* **564**, 22 (2013).
8. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко, *ФНТ* **35**, 1160 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 905 (2009)].
9. S.V. Zherebtsov, G.S. Dyakonov, A.A. Salem, V.I. Sokolenko, G.A. Salishchev, and S.L. Semiatin, *Acta Mater.* **61**, 1167 (2013).
10. V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, Yu.M. Plotnikova, I.S. Braude, and R.V. Smolianets, *Int. J. Plasticity* (in preparation).
11. J.L. Sun, P.W. Trimby, X. Si, X.Z. Liao, N.R. Tao, and J.T. Wang, *Scripta Mater.* **68**, 475 (2013).
12. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, Р.В. Смолянец, *ФНТ* **40**, 1071 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 837 (2014)].
13. A.I. Gusev and A.A. Rempel, *Nanocrystalline Materials, Cambridge International Science Publishing, Cambridge* (2004).
14. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*, МИСИС, Москва (2002).
15. Zh. Fan, H. Jiang, X. Sun, J. Song, X. Zhang, and Ch. Xie, *Mater. Sci. Eng. A* **327**, 138 (2009).
16. Y.N. Wang and J.C. Huang, *Mater. Chem. Phys.* **81**, 11 (2003).
17. Y.B. Chun, S.H. Yu, S.L. Semiatin, and S.K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A* **398**, 209 (2005).
18. K.H. Kim, Y.B. Chun, and S.K. Hwang, *Prog. in Natural Science: Materials Intern.* **21**, 277 (2011).
19. Y. Zhang, C.J. Ma, and C. Lu, *Light Alloy Fabrication Technology* **31**, 35 (2004).
20. V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, *Mater. Sci. Eng. A* **246**, 282 (1998).
21. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, В.Н. Ковалева, В.Д. Нацик, *ФНТ* **28**, 1310 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 935 (2002)].
22. 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*, H.J. Maier, G. Biallas, et al. (eds.). (2006), p. 6–41.
23. C.J. Ruestes, G. Bertolino, M. Ruda, D. Farkas, and E.M. Bringa, *Scripta Mater.* **71**, 9 (2014).
24. Y.T. Zhu, X.Z. Liao, and X.L. Wu, *Prog. Mater. Sci.* **57**, 1 (2012).
25. 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)].
26. T. Ungar, G. Gubicza, G. Ribarik, and A. Borbely, *J. Appl. Cryst.* **34**, 298 (2001).
27. Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев, М.В. Решетняк, *Структурный анализ в физическом материаловедении*, Изд-во «Підручник НТУ “ХП”», Харьков (2014).
28. V.N. Kovaleva, V.A. Moskalenko, and V.D. Natsik, *Philos. Mag.* **70**, 423 (1994).

X-ray parameters of nanocrystalline microstructure titanium obtained by cryodeformation

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

Effect of thickness reduction by rolling at a temperature of liquid nitrogen on the deformation parameters BT1-0 titanium microstructure with use of x-ray analysis was studied. Nanograin structure formed as a result of cryodeformation has been studied by analyzing the relative integrated intensity of the diffraction peaks, determining the crystallite size (regions of coherent scattering) L and microstrain values $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$. The obtained data were compared with the results of light and transmission electron microscopy. It was analyzed the influence of slip and twinning activities on the parameters of the low-temperature deformation microstructure. There is a close correlation between XRD measurements of crystallites size and electron microscopy investigations of grain size for ultrafine/nanocrystalline titanium. Limit of average crystallite size

reduction during formation of the nanocrystalline state has been discovered. Registered convergence of the grain size and crystallites, it is typical of nanocrystalline materials, may indicate a fairly perfect internal structure of the nanoscale grains of nanocrystalline titanium obtained by cryomechanical fragmentation of the grain structure. This result confirms the ideas about the impossibility of accumulation in nanograins dislocations, which are the source of lattice distortion.

PACS: **61.46.-w** Structure of nanoscale materials; 61.72.Mm Grain and twin boundary;
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, cryodeformation, nanocrystalline titanium, nanostructure, x-ray diffraction, deformation microstructure.