

# Термическая стабильность нанокристаллического и ультрамелкозернистого титана, полученного криомеханической фрагментацией

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

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
Харьков, 61103, Украина*

E-mail: plotnikova@ilt.kharkov.ua; moskalenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 15 мая 2020 г., опубликована онлайн 22 июля 2020 г.

С использованием методов рентгеноструктурного анализа изучено влияние ступенчатого изотермического отжига в интервале температур 150–670 °С на параметры деформационной микроструктуры криодеформированного титана VT1-0 с микронным, субмикронным и наномасштабным размерами зерен. Структурные состояния получены прокаткой при температуре жидкого азота. Обсуждено влияние дислокаций и двойников как элементов деформационной микроструктуры на термическую стабильность размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и величину микродеформаций. Найдены зависимости микротвердости от температуры отжига для образцов с различным исходным структурным состоянием.

Ключевые слова: наноструктурный титан, деформационная микроструктура, криодеформация.

## 1. Введение

Наноструктурное состояние, с которым связаны необычные физико-механические свойства металлических материалов, характеризуется не только наномасштабным размером зерна, но и большой плотностью внутренних поверхностей раздела и решеточных дефектов, а также высокими остаточными напряжениями, другими микроструктурными элементами, которые увеличивают свободную энергию Гиббса. Эти особенности обусловлены неравновесными условиями формирования микроструктуры материалов данного класса. Из общих соображений следует, что термическая активация в таких структурах будет проявляться в увеличении диффузии, аннигиляции линейных и точечных дефектов, релаксации остаточных напряжений, а также других особенностях поведения некоторых элементов микроструктуры. Поэтому проблема термической стабильности данного структурного состояния является важной.

Принимая во внимание относительно большую запасенную энергию (включая неравновесный характер границ зерен), можно ожидать, что данные микроструктуры могут быть нестабильными при небольших температурах [1]. Для всех изученных наноструктурных металлических материалов обнаружен подобный характер изменения микроструктуры при температурном

воздействии (отжиге). Это, прежде всего, процессы возврата, рекристаллизации и роста зерен, обусловленные перераспределением и аннигиляцией дислокаций на границах зерен и в самом зерне [2]. Рост зерен в наноструктурных материалах начинается при относительно низких гомологических температурах, близких к  $0,4T_{\text{melt}}$  и ниже. Отличия в значениях температур проявления термической нестабильности, а также интенсивность сопровождающих ее процессов зависят как от физических свойств, так и от методов получения данных материалов.

Объемное наноструктурное состояние в большинстве случаев имеет деформационную природу и формируется с использованием методов интенсивных пластических деформаций (ИПД) [2–9]. Средний размер зерна в заготовках, получаемых методами интенсивных пластических деформаций, отвечает, как правило, субмикронным значениям ( $d \gtrsim 200$  нм). Формирование ультрамелкозернистой структуры в этих случаях происходит в результате постепенной трансформации ячеистой дислокационной структуры, образованной путем динамической перестройки. При больших деформациях стенки дислокационных ячеек преобразуются в границы зерен с большими углами разориентации [10, 11]. Основной причиной низкой термической стабильности материалов, полученных методами ИПД, считается из-

быточная плотность дислокаций, накопленных при сильном деформировании, и высокий уровень внутренних напряжений [2, 3, 8].

К структурным элементам, которые могут способствовать повышению термической стабильности, относятся двойники. Когерентные двойниковые границы являются низкоэнергетическими поверхностями раздела и в общем случае не служат источником дальнедействующих полей напряжений. Поэтому они имеют меньшую термодинамическую движущую силу для миграции и являются малоподвижными во время отжига. Существенное повышение температуры неустойчивости наблюдается также при уменьшении размера зерен [12]. Например, в Cu и Ni наноразмерные зерна остаются стабильными выше температур рекристаллизации крупных зерен.

Большой эффективности в фрагментации микроструктуры благодаря подавлению динамического возврата и активизации процесса двойникового можно достичь, используя пластическое деформирование при низких температурах. Эти факторы явились фундаментальной основой метода криомеханической фрагментации зеренной структуры (КМФЗ) [13] (альтернативного ИПД методам) для формирования нанокристаллического состояния металлов с размером зерна в несколько десятков нанометров.

Титан принадлежит к металлам с ГПУ кристаллической структурой с отношением параметров решетки  $c/a = 1,587$ , то есть меньше теоретического для идеальной плотноупакованной структуры ( $c/a = 1,633$ ). Основными модами деформации титана при низких температурах являются призматическое скольжение  $\{10\bar{1}0\}$   $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и несколько систем двойникового. Тип деформационной микроструктуры, формирующейся при данных условиях, определяется относительной активностью процессов скольжения и двойникового. Установлено, что уже после небольших пластических деформаций (истинная деформация  $e \lesssim 0,06$ ) при температуре жидкого азота основными субструктурными элементами титана являются хаотически расположенные прямолинейные отрезки винтовых дислокаций и двойниковые ламели [14–16]. С увеличением степени деформации двойникование становится основной деформационной модой низкотемпературной деформации титана. Используя один из вариантов метода криомеханической фрагментации зеренной структуры — многократную криопробку, получен объемный титан со средним размером зерна, изменяющимся от субмикронных до наномасштабных значений ( $d \approx 30$  нм) [13, 17, 18].

Получение наноструктурного состояния с использованием технологической процедуры криомеханической фрагментации зерна позволяет существенно повысить конструкционные свойства и достичь большей многофункциональности нелегированного титана, расширив сферу его использования. При этом, учитывая

условия формирования (высокий уровень деформирующих напряжений и низкие температуры), представляет практический и научный интерес вопрос его термической стабильности, а следовательно, и свойств ультрамелкозернистого (УМЗ) и нанокристаллического (НК) титана, полученных методом криомеханической фрагментации зеренной структуры. Отметим, что частично вопрос влияния отжига на термическую стабильность УМЗ/НК состояния титана технической чистоты (BT1-0 и Grade2), полученных с использованием ИПД методов, рассмотрен в работах [19–21].

В настоящей работе изучена термическая стабильность крупнозернистого (КЗ), ультрамелкозернистого и нанокристаллического структурных состояний титана BT1-0, полученных в результате прокатки при температуре жидкого азота. Используя методы рентгеноструктурного анализа, установлено влияние ступенчатого изотермического отжига в интервале температур 150–670 °C на параметры деформационной микроструктуры (размер кристаллитов, величина микродеформаций) и микротвердость. Обсуждено влияние отдельных элементов деформационной микроструктуры на термическую стабильность титана с различным структурным состоянием.

## 2. Материал и методики исследования

Изучен титан технической чистоты BT1-0 с содержанием основных примесей в ат. % (масс. %): Fe — 0,05 (0,06); O — 0,35 (0,1); N — 0,07 (0,02); C — 0,04 (0,01); H — 0,14 (0,002). Исходные образцы с микронным, субмикронным и наномасштабным размерами зерен получены многократной прокаткой при температуре жидкого азота до истинных деформаций  $|e|$  0,12; 0,6; 0,9; 1,2 и 2. Величина истинной деформации (деформации обжатия) определялась как  $e = \ln(t_0/t_e)$ , где  $t_0$  и  $t_e$  — начальная и конечная толщины листов. Полученные заготовки крупнозернистого, ультрамелкозернистого и нанокристаллического титана последовательно отжигали при температурах 150, 250, 450 и 670 °C в течение 45 мин в вакууме  $3 \cdot 10^{-3}$  Па.

Микроструктурные параметры образцов, отожженных при различных температурах, исследовали методом 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  $\theta$ – $2\theta$ . 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 выбраны следующие величины: интенсивность  $I$  и полуширина дифракционных максимумов, за изменением которых следили в зависи-

мости от степени криообжатия. Используя полученные значения полуширин, методом аппроксимации [22] рассчитывали такие параметры структуры, как размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния)  $L$  и величины микродеформаций  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ . Анализ уширения дифракционных пиков проводили по дифракционным максимумам (0002) и (0004). Для описания формы профиля линии использовали функции Коши или Гаусса. Инструментальное уширение учитывалось путем съемки эталонного образца (крупнокристаллического алюминия).

Микротвердость образцов по Виккерсу при комнатной температуре измеряли на стандартном приборе ПМТ-3. Поверхности образцов для измерений микротвердости обрабатывали на шлифовальной бумаге с разным размером абразивного зерна; окончательная полировка пастой ГОИ давала зеркально гладкую поверхность, пригодную для экспериментов по индентированию. Время приложения нагрузки при индентировании составляло 10 с. Микротвердость, определенную с помощью четырехгранной пирамиды Виккерса, вычисляли в зависимости от формы отпечатка (квадратная или ромбическая соответственно) по формулам:

$$H_V = 1,854P/D^2 \text{ или } H_V = 1,854P/D_1 \cdot D_2. \quad (1)$$

Здесь  $P$  — величина нагрузки на индентор,  $D$ ,  $D_1$  и  $D_2$  — диагонали остаточного отпечатка. Значения микротвердости усреднялись не менее чем по 10 отпечаткам индентора.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Рентгеноструктурный анализ микроструктурных параметров

На рис. 1 представлены дифракционные картины прокатанных при температуре жидкого азота (деформация обжатия  $|e|$  равнялась 0,12, 0,6 и 2) образцов титана ВТ1-0 после ступенчатых изотермических отжигов в интервале температур 150–670 °С. Исходная деформационная микроструктура образцов характеризуется увеличением ширины дифракционных пиков с увеличением степени криодеформации. Эффект обусловлен уменьшением размеров зерен/кристаллитов и внутренними искажениями кристаллической решетки, вызванными низкотемпературной пластической деформацией [23]. Наблюдаемое при этом изменение интенсивности  $I$  дифракционных пиков (0002) и (10 $\bar{1}$ 3), по-видимому, обусловлено деформационной текстурой, формирующейся в условиях конкурирующей активности деформационных мод (скольжения и двойникового) при увеличении степени криодеформации. Детально параметры деформационной микроструктуры криодеформированных образцов изучены ранее [18, 23, 24] с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Со-

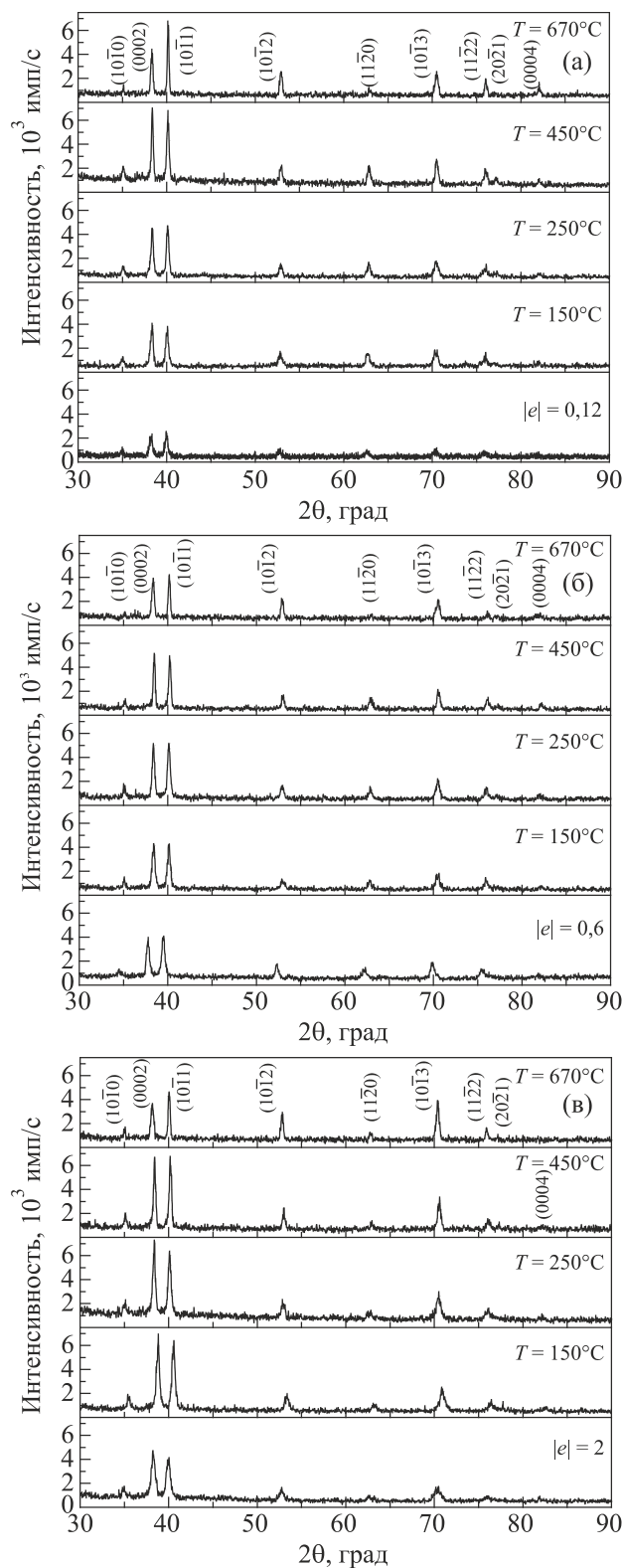


Рис. 1. Дифракционные картины после различных степеней обжатия прокаткой при 77 К  $|e|$ : 0,12 (а), 0,6 (б), 2 (в) и последующих отжигов при  $T_{\text{ан}}$ : 150, 250, 450 и 670 °С.

гласно полученным данным и в соответствии с общепринятой классификацией, исходное структурное состояние образцов, дифракционные картины которых показаны на рис. 1, характеризуется как крупнозернистое

( $d = 2,5$  мкм), ультрамелкозернистое ( $d = 0,52$  мкм) и нанокристаллическое ( $d = 35$  нм).

Для выяснения термической стабильности указанных структурных состояний изучено влияние отжига на их микроструктуру. Параметры микроструктуры, сформированной в результате криодеформации и последующих отжигов, исследовались путем анализа относительной интегральной интенсивности дифракционных пиков  $\tilde{I}$ , определения размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния)  $L$  и величины микродеформации  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ .

### 3.1.1. Интегральные интенсивности дифракционных пиков

Используя полученные дифрактограммы (рис. 1), рассчитаны относительные интегральные интенсивности  $\tilde{I}$  (табл. 1). Их значения определялись как отношение абсолютной интегральной интенсивности рефлекса к абсолютной интегральной интенсивности дифракционного пика  $(10\bar{1}1)$ . В табл. 1 приведены также данные для порошкового титана стандартной чистоты в соответствии с картой JCPDS 00-044-1294 [25].

Согласно данным рис. 1 и табл. 1, плоскостями преимущественной ориентации криодеформированных (исходных) образцов являются плоскости  $(0002)$  и  $(10\bar{1}3)$ . С увеличением степени обжатия эта тенденция немного усиливается. Каждое из изученных структурных состояний характеризуется набором конкретных структурных элементов с различной термической стабильностью. В крупнозернистых образцах ( $|e| = 0,12$ ) одним из элементов деформационной микроструктуры являются двой-

ники с когерентными границами. Их термическая устойчивость в интервале  $T_{\text{ан}} = 150\text{--}450$  °С не должна вызывать заметные микроструктурные изменения и оказывать влияние на полученные дифракционные картины. С другой стороны, в условиях больших внутренних напряжений хаотически расположенные винтовые дислокации при повышении температуры будут приводить к упорядочению дефектной структуры. Это подтверждается как повышением качества полученных дифракционных картин (рис. 1), так и перераспределением интенсивностей  $\tilde{I}$  (табл. 1). Уменьшение преимущественной ориентации для пика  $(0002)$  можно наблюдать после отжига при  $T_{\text{ан}} = 670$  °С, когда превышает температура рекристаллизации.

В УМЗ и НК образцах при температурах отжига  $T_{\text{ан}} = 250\text{--}450$  °С в течение 45 мин происходит небольшое уменьшение интенсивности дифракционных пиков  $(0002)$  и  $(10\bar{1}3)$ , которое свидетельствует об укрупнении зерен. Наблюдаемое уменьшение  $\tilde{I}$  является достаточно малым, но оно подтверждает результаты исследований просвечивающей электронной микроскопии о небольшом увеличении размеров зерен после отжига в данном интервале температур [26]. Отжиг при 670 °С усиливает преимущественную ориентацию плоскостей  $(10\bar{1}2)$  и  $(10\bar{1}3)$ .

### 3.1.2. Влияние отжига на размеры кристаллитов

Кристаллиты, или области когерентного рассеяния, изучаемые методом рентгеноструктурного анализа, как и зерна, являются важным микроструктурным элемен-

Таблица 1. Относительные интегральные интенсивности  $\tilde{I}$  дифракционных пиков КЗ, УМЗ и НК образцов ВТ1-0 после ступенчатого изостатического отжига

Температура отжига, °С	Относительные интегральные интенсивности, $\tilde{I}$					
	$(10\bar{1}0)$	$(0002)$	$(10\bar{1}1)$	$(10\bar{1}2)$	$(11\bar{2}0)$	$(10\bar{1}3)$
Карта 00-044-1294	25	30	100	13	11	11
Исходный (отожженный) образец	21	67	100	38	8	36
$ e  = 0,12$	23	97	100	37	40	46
150	29	110	100	34	44	39
250	20	98	100	26	38	50
450	18	103	100	36	33	54
670	10	78	100	51	16	61
$ e  = 0,6$	17	95	100	34	35	54
150	17	110	100	26	27	54
250	15	86	100	32	21	46
450	13	88	100	32	32	46
670	21	108	100	57	10	74
$ e  = 2$	13	104	100	30	19	57
150	15	96	100	29	14	42
250	22	95	100	34	33	56
450	18	90	100	29	13	58
670	15	98	100	62	11	120



том наноматериалов. Их размеры, совпадающие с размерами зерен при значениях, меньших 50 нм, а также наличие морфологической анизотропии оказывают заметное влияние на необычные физико-механические свойства НК титана [23, 27]. Размер кристаллита в рентгеноструктурном исследовании эквивалентен размеру домена с малым углом разориентации (обычно один–два градуса) и всегда является средним из наименьших неискаженных объемов в более крупных иерархических элементах микроструктуры, прежде всего, в зернах.

Размеры кристаллитов  $L$  и закономерности их изменения при отжиге определены из анализа уширения дифракционных пиков, одной из причин которого является дисперсность зерен/кристаллитов. Рассчитанные с использованием метода аппроксимации [22, 28] значения  $L$  после деформации криообжатием в интервале  $|e| = 0,12\text{--}2$  и последующих отжигов приведены в табл. 2. Видно, что величина ОКР для некоторых образцов выходит за границы применимости метода аппроксимации ( $L \leq 0,2$  мкм), поэтому для корректности обсуждения эти данные не учитывались.

Наблюдается различное влияние температуры отжига  $T_{\text{ан}}$  на размер кристаллитов в зависимости от исходного структурного состояния. В КЗ образце ( $|e| = 0,12$ ) при среднем размере зерна  $\sim 1,5$  мкм основными субструктурными элементами являются винтовые дислокации и двойники. Заметное увеличение микроструктур-

ного параметра  $L$  в результате отжига происходит уже при невысоких значениях  $T_{\text{ан}} = 150$  °С. Подвижность винтовых дислокаций с повышением температуры, как известно, увеличивается, поэтому можно предположить, что рост  $L$  связан с заметным уменьшением скалярной плотности хаотически распределенных дислокаций в результате их аннигиляции. При  $T_{\text{ан}} \gtrsim 450$  °С аннигиляционный процесс распространяется на геометрически необходимые дислокации вблизи границ зерен и дислокации внутри двойниковых прослоек, где их плотность выше, чем в зерне [15]. Происходит активизация процесса отжига (возврата). Отметим, что размер зерна криодеформированного титана ( $|e| = 2$ ) после рекристаллизационного отжига при 670 °С в течение 45 мин составил  $\sim 2$  мкм [29].

В УМЗ образце ( $|e| = 0,6$ ) субмикронный размер зерен  $d = 520$  нм сформирован, наряду со скольжением, за счет активизации процессов, связанных с двойникованием: пересечение первичных двойниковых ламелей, развития вторичного двойникования и др. При этом в результате взаимодействия дислокационного скольжения с границами двойников, которые теряли когерентность, происходило дробление двойниковых ламелей. Согласно [30], данная степень криодеформации характеризуется существенным увеличением плотности дислокаций. Низкотемпературный отжиг при  $T_{\text{ан}} \lesssim 250$  °С не оказывает ощутимого влияния на размер кристаллитов  $L$  (табл. 2). Заметный рост субструктурного параметра  $L$  наблюдается при температуре отжига выше 450 °С. Потеря когерентности границами двойников и, как следствие, увеличение движущей силы способствует их миграции и началу частичной рекристаллизации. Частично рекристаллизованную микроструктуру в НК титане (Grade2) в результате прерывистой рекристаллизации наблюдали в работе [20] после отжига при более низкой температуре ( $T = 400$  °С). Таким образом, в УМЗ титане, полученном криомеханической фрагментацией зерна, рекристаллизация обнаруживается при более высокой температуре, чем в УМЗ металле после интенсивной пластической деформации (ИПД). Предполагается, что природа прерывистой рекристаллизации в рассматриваемом случае характеризуется зародышеобразованием и ростом зерен за счет миграции фрагментов двойников.

Для более наглядной иллюстрации влияния температуры отжига  $T_{\text{ан}}$  на размер кристаллитов  $L$  в титане с различным структурным состоянием на рис. 2 приведены графики зависимости  $L(T_{\text{ан}})$ , построенные по данным, представленным в табл. 2. Участки зависимостей  $L(T_{\text{ан}})$ , находящиеся вне границы применимости метода аппроксимации при определении размеров ОКР, отмечены пунктиром. С уменьшением размера зерна до наномасштабных значений происходит дальнейшее повышение пороговой температуры отжига, при которой происходит рост размера кристаллитов.

Таблица 2. Размеры кристаллитов  $L$  и величины микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  после криодеформации и последующих отжигов

Структурное состояние	$L$ , нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^{-3}$
$ e  = 0,12$	182	2,3
150 °С	310	1
250 °С	350	1
450 °С	1030	–
670 °С	1426	0,8
$ e  = 0,6$	110	0,3
150 °С	100	0,4
250 °С	147	0,8
450 °С	690	0,3
670 °С	–	1,4
$ e  = 1,2$	55	3,9
150 °С	40	3,7
250 °С	50	3,1
450 °С	105	1,3
670 °С	1118	1,2
$ e  = 2$	64	3,8
150 °С	60	3,8
250 °С	50	2,95
450 °С	70	2,7

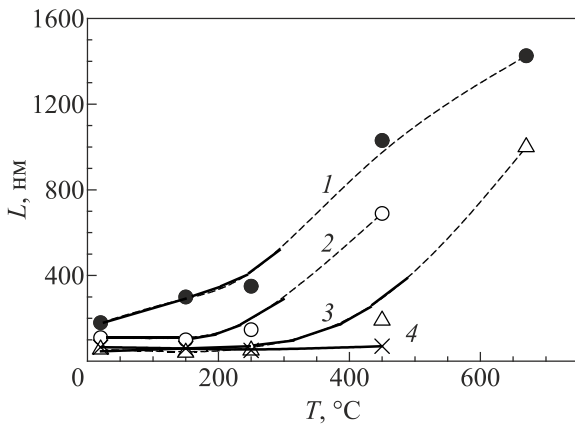


Рис. 2. Влияние температуры отжига на размер кристаллитов  $L$  после криодеформации  $|e|$ : 0,12 (1), 0,6 (2), 1,2 (3) и 2 (4).

Таким образом, термическая стабильность внутризеренной микроструктуры наноструктурного титана повышается с уменьшением размера зерна. Обнаружено [31], что зерна нанометрового размера в чистой меди и никеле, полученные пластической деформацией при низких температурах, обладают заметной термостабильностью при размерах ниже критических. Температура нестабильности существенно возрастает при меньших размерах зерен, и нанозерна остаются стабильными даже выше температур рекристаллизации крупных зерен. Из зависимостей на рис. 2 и данных табл. 2 следует, что для НК титана таким критическим является диаметр зерна  $d \sim 50$  нм.

### 3.1.3. Влияние отжига на величину микродеформаций

На рис. 3 и в табл. 2 представлены значения микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  после различных степеней криодеформации и последующих отжигов, рассчитанные с использованием метода аппроксимаций [22, 28]. Рассмотрим термическую стабильность криодеформированного титана. Влияние отжига на величину микродеформаций, проанализируем с учетом субструктурных

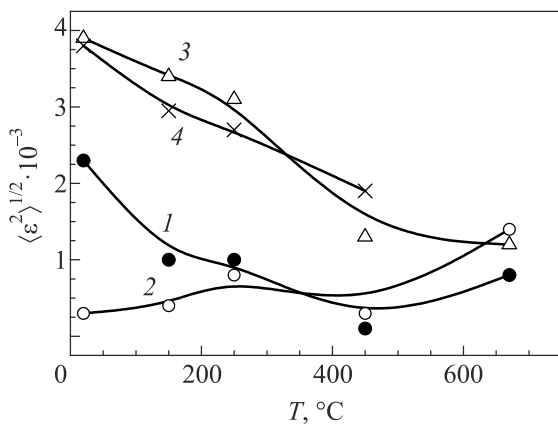


Рис. 3. Влияние температуры отжига на величину микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  после криодеформации  $|e|$ : 0,12 (1), 0,6 (2), 1,2 (3) и 2 (4).

элементов, формирующих деформационную микроструктуру.

Низкотемпературная пластическая деформация титана происходит при различной (конкурирующей) активности дислокационного скольжения и двойникового на разных ее этапах. При малой степени обжатия криопрокаткой  $|e| \lesssim 0,12$  источниками внутренних напряжений являются главным образом скопления малоподвижных при низких температурах винтовых компонент дислокаций. Наблюдаемый уровень микродеформаций  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$  обусловлен как общей скалярной плотностью дислокаций, так и скоплениями у препятствий. Кроме границ зерен, такими препятствиями являются также отдельные двойники, возникшие на этом этапе деформации. Заметное уменьшение величины микродеформаций (рис. 3, табл. 2) наблюдается уже после низкотемпературного отжига при  $T_{\text{ан}} = 150$  °C. Наиболее вероятно, что этот процесс является следствием релаксации локальных внутренних напряжений, обусловленной существенным увеличением подвижности винтовых дислокаций. Видно, что при более высоких температурах отжига в условиях развития процессов отдыха и рекристаллизации величина микродеформаций изменяется слабо.

Результаты исследований методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа [18, 23] свидетельствуют о том, что при деформации  $|e| \approx 0,6$  достигается максимальная плотность двойников с когерентными границами. Такие внутренние поверхности раздела не являются источниками дальнедействующих полей напряжений и заметных микродеформаций (табл. 2). Температуры отжига ниже 450 °C не оказывают заметного влияния на величину микродеформаций. Небольшое увеличение  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  при более высоких  $T_{\text{ан}}$  связано с развитием миграционных процессов.

Обнаруженный для нанокристаллического состояния ( $|e| \gtrsim 1,2$ ) высокий уровень микродеформаций оказался чувствительным к повышению температуры отжига (рис. 3, табл. 2). Однако высокие значения  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  сохраняются ниже 450 °C, что указывает на термическую стабильность зернограничного упрочнения. Подобный характер зависимости  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}(T_{\text{ан}})$  наблюдается для КЗ титана ( $|e| = 0,12$ ), где в зерне имеется высокая плотность винтовых дислокаций. Однако наномасштабные зерна характеризуются отсутствием внутризеренных дислокаций, а совпадение размеров кристаллитов (ОКР) с размерами зерен [18, 23] свидетельствует об отсутствии в них решеточных искажений. Поэтому предположим, что характер зависимости  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}(T_{\text{ан}})$  для НК титана связан с релаксационными процессами в границах зерен, которые являются источниками высоких внутренних напряжений.

Отжиг при температуре 670 °C в течение 45 мин сопровождается рекристаллизационным ростом зерен.

Их средний размер достигает  $\sim 3$  мкм независимо от исходного структурного состояния криодеформированного образца. Средняя величина микродеформаций составляет  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \sim 1 \cdot 10^{-3}$ , что близко к значению  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = 0,6 \cdot 10^{-3}$  для отожженного стандартного КЗ ( $d = 15$  мкм) титана [23].

### 3.2. Влияние отжига на механические характеристики криодеформированного наноструктурного титана

Обсудим термическую стабильность нанокристаллического титана, полученного многократной прокаткой при температуре жидкого азота, на основании данных по влиянию ступенчатого изостатического отжига на механические свойства при комнатной температуре. На рис. 4 показаны зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$ , предела прочности  $\sigma_B$  и относительного удлинения до разрушения  $\delta$  криодеформированного НК титана ВТ1-0 от температуры отжига. Видно, что отжиг при температуре  $T_{an}$  ниже  $250$  °С в течение 45 мин лишь очень слабо уменьшает  $\sigma_{0,2}$  и не влияет на величину  $\sigma_B$  и  $\delta$ . Такой результат связан с небольшим увеличением среднего размера зерна при данной температуре отжига (результаты просвечивающей электронной микроскопии [13]). Эффект уменьшения предела текучести следует из соотношения Холла–Петча, а сохранение низкой пластичности — результат проявления неустойчивости пластического течения, которая обусловлена низким коэффициентом деформационного упрочнения наноразмерного зерна [29].

На увеличение размера зерна в подтверждение данных просвечивающей электронной микроскопии указывают также результаты выполненных рентгенодифракционных исследований. Вследствие аннигиляции винтовых дислокаций противоположного знака активизируется процесс отдыха (возврата) и связанное с ним уменьшение внутренних напряжений.

Существенное изменение характеристик прочности и пластичности происходит в результате отжига при

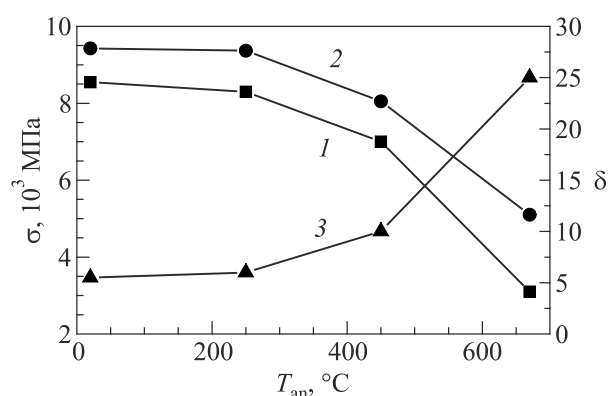


Рис. 4. Механические свойства криодеформированного ( $|e| = 2$ ) НК титана ВТ1-0 после отжига при различных температурах: 1 — условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , 2 — предел прочности  $\sigma_B$  и 3 — относительное удлинение до разрушения  $\delta$ .

более высоких температурах с началом процессов рекристаллизации. После отжига при  $450$  °С наблюдается частично рекристаллизованная микроструктура со средним размером зерна  $\sim 80$  нм [26] и увеличивающимся размером ОКР (рис. 2, табл. 2, настоящие исследования). Данная микроструктура является бимодальной и состоит из равноосных нанозерен с размерами  $20$ – $100$  нм и небольшой доли ( $\sim 15$  %) более крупных зерен субмикронного размера  $100$ – $400$  нм. Ее бимодальность обеспечивает увеличение относительного удлинения как характеристики пластичности.

Стандартные значения механических свойств, соответствующие отожженному титану ВТ1-0, достигаются после отжига при  $T_{an} = 670$  °С (рис. 4) в результате прерывистой рекристаллизации [32], которая в нашем случае происходит за счет поглощения зерен деформационного происхождения и миграции некогерентных границ двойников. Представленные на рис. 4 зависимости позволяют найти оптимальный баланс (соотношение) прочности и пластичности при сравнении с криодеформированным и отожженным металлом.

На рис. 5 показано изменение микротвердости  $H_V$  при увеличении температуры отжига для образцов с различной микроструктурой, сформированной криопробкой после разной степени обжатия. Отметим, что значение  $H_V$ , измеренное в плоскости прокатки, в результате обжатия до  $|e| = 2$  увеличилось практически в два раза. Видно, что независимо от исходного структурного состояния микротвердость при отжиге в интервале температур  $150$ – $250$  °С немного ( $\sim 6$  %) возрастает, а затем уменьшается при дальнейшем повышении температуры отжига.

Аналогичный рост микротвердости и прочностных характеристик наблюдался также при низкотемпературном отжиге (ниже  $250$  °С) наноструктурного титана технической чистоты, полученного методами ИПД [19, 21, 33]. Такая особенность наноструктурных металлов связывается с наличием границ зерен со специфической структурой, которые формируются в процессе

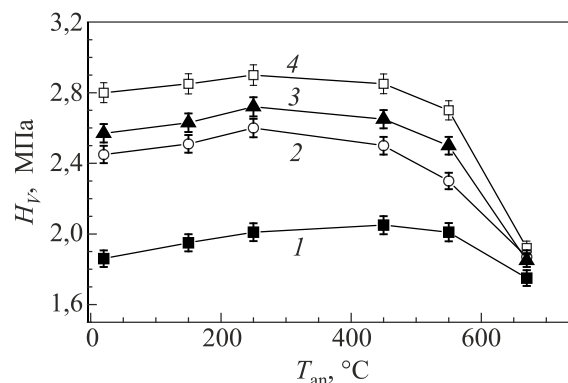


Рис. 5. Зависимости микротвердости  $H_V$  от температуры отжига для образцов после криодеформации  $|e|$ :  $0,12$  (1),  $0,6$  (2),  $0,9$  (3) и  $2$  (4).

отдыха, уменьшения внутренних напряжений и упорядочения деформационных дефектов [33]. С помощью компьютерного моделирования показано, что упорядочение неравновесных границ при нагревании может привести к дополнительному упрочнению нанокристаллического материала [34].

Важная роль зернограницных источников дислокаций в пластической деформации НК титана отмечена в работе [35]. Об уменьшении внутренних напряжений и плотности дислокаций после отжига при  $T_{\text{ан}} \lesssim 250$  °C в криодеформированном НК титане ( $|e| \gtrsim 1,2$ ) свидетельствуют данные рентгенодифракционных исследований. Наблюдается резкое сужение пика на дифрактограммах и уменьшение величины микродеформаций (рис. 1, табл. 2). В отсутствие заметного роста зерен эти эффекты связаны с изменением структурного состояния границ зерен. Таким образом, причиной наблюдаемого увеличения микротвердости при низкотемпературном отжиге может быть ограниченная активность зернограницных дислокационных источников, вызывающая увеличение напряжения зарождения дислокаций на межзеренной границе.

#### 4. Заключение

Используя методы рентгеноструктурного анализа, исследовано влияние ступенчатого изотермического отжига в интервале температур 150–670 °C на параметры деформационной микроструктуры криодеформированного титана ВТ1-0 с микронным, субмикронным и наномасштабными размерами зерен. Изучены структурные состояния образцов, полученных прокаткой при температуре жидкого азота.

Микроструктура, сформированная в результате криодеформации и последующих отжигов, исследовалась с помощью анализа относительной интегральной интенсивности дифракционных пиков  $\tilde{I}$ , определения размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния)  $L$  и величины микродеформации  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ .

Обсуждено влияние дислокаций и двойников как элементов деформационной микроструктуры на термическую стабильность размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и величину микродеформаций.

Получены данные по зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$ , предела прочности  $\sigma_B$ , относительно удлинения до разрушения  $\delta$  и микротвердости криодеформированного НК титана ВТ1-0 от температуры отжига.

1. X. Sauvage, G. Wilde, S. Divinsky, Z. Horita, and R. Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng. A* **540**, 1 (2012).
2. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства*, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
3. M. A. Meyers, A. Mishra, and D. J. Benson, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).

4. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, and T. Sakai, *Acta Mater.* **47**, 579 (1999).
5. T. Sakai, S. Hamada, and Y. Saito, *Scr. Mater.* **44**, 2569 (2001).
6. R. Z. Valiev, Yu. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. Zehetbauer, and Y. T. Zhu, *JOM* **58**, 33 (2006).
7. R. Z. Valiev and T. G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 881 (2006).
8. Yu. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.* **61**, 782 (2013).
9. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, and D. Orlov, *Mater. Sci. Eng. A* **519**, 14 (2009).
10. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, and I. V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
11. Y. Ito and Z. Horita, *Mater. Sci. Eng. A* **503**, 32 (2009).
12. X. Zhou, X. Y. Li, and K. Lu, *Science* **360**, 526 (2018).
13. В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов, А. В. Москаленко, *ФНТ* **35**, 1160 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 905 (2009)].
14. V. A. Moskalenko, V. I. Startsev, and V. N. Kovaleva, *Cryogenics* **20**, 503 (1980).
15. V. A. Moskalenko and A. R. Smirnov, *Mater. Sci. Eng. A* **246**, 282 (1998).
16. В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов, В. Н. Ковалева, В. Д. Нацик, *ФНТ* **28**, 1310 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 935 (2002)].
17. 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.
18. V. A. Moskalenko, A. R. Smirnov, Yu. M. Plotnikova, I. S. Braude, and R. V. Smolianets, *Mater. Sci. Eng. A* **700**, 707 (2017).
19. A. A. Popov, I. Yu. Pyshmintsev, S. L. Demakov, A. G. Illarionov, T. C. Lowe, A. V. Sergeeva, and R. Z. Valiev, *Scripta Mater.* **37**, 1089 (1997).
20. D. Terada, M. Inoue, H. Kitahara, and N. Tsuji, *Mater. Transact.* **49**, 41 (2008).
21. Z. Li, L. Fu, B. Fu, and A. Shan, *Mater. Sci. Eng. A* **558**, 309 (2012).
22. Л. И. Гладких, С. В. Малыхин, А. Т. Пугачев, М. В. Решетняк, *Структурный анализ в физическом материаловедении*, изд-во НТУ ХПИ, Харьков (2014).
23. Ю. М. Плотникова, И. С. Брауде, В. А. Москаленко, *ФНТ* **42**, 1503 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1175 (2016)].
24. И. С. Брауде, Н. Н. Гальцов, В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов, *ФНТ* **37**, 1307 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1042 (2011)].
25. Zh. Fan, H. Jiang, X. Sun, J. Song, X. Zhang, and C. Xie, *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 45 (2009).
26. В. А. Москаленко, А. Р. Смирнов, Р. В. Смолянец, *ФНТ* **40**, 1071 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 837 (2014)].
27. Ю. М. Погрибная, В. А. Москаленко, И. С. Брауде, *ФНТ* **44**, 580 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 444 (2018)].
28. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ, Учебное пособие для вузов*, МИСИС, Москва (2002).
29. Р. В. Смолянец, В. А. Москаленко, *ФНТ* **43**, 1400 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 837 (2017)].



30. S. V. Zherebtsov, G. S. Dyakonov, A. A. Salem, V. I. Sokolenko, G. A. Salishchev, and S. L. Semiatin, *Acta Mater.* **61**, 1167 (2013).
31. X. Zhou, X. Y. Li, and K. Lu, *Science* **360**, 526 (2018).
32. N. Takata, K. Yamada, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima, and N. Tsuji, *Mater. Sci. Forum* **503–504**, 919 (2006).
33. R. Z. Valiev, A. V. Sergueeva, and A. K. Mukherjee, *Scripta Mater.* **49**, 669 (2003).
34. A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, and P. M. Derlet, *Acta Mater.* **50**, 3927 (2002).
35. Р. В. Смолянец, В. А. Москаленко, *ФНТ* **45**, 947 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, 811 (2019)].

Термічна стабільність нанокристалічного  
та ультрадрібнозернистого титану,  
який отримано кріомеханічною фрагментацією

Ю. М. Погрибна, Р. В. Смолянець,  
В. А. Москаленко, І. С. Брауде

За допомогою методу рентгеноструктурного аналізу вивчено вплив ступінчатого ізотермічного відпалу в інтервалі температур 150–670 °С на параметри деформаційної мікроструктури кріодеформованого титану VT1-0 з мікронним, субмікронним та наномасштабним розмірами зерен. Вивчені структурні стани отримано вальцюванням при температурі рідкого азоту. Обговорено вплив дислокацій та двійників як елементів деформаційної мікроструктури на термічну стабільність розмірів кристалітів (областей когерентного роз-

сіювання) та величини мікродеформацій. Знайдено залежності мікротвердості від температури відпалу щодо зразків з різним вихідним структурним станом.

Ключові слова: наноструктурний титан, деформаційна мікроструктура, кріодеформація, рентгеноструктурний аналіз.

Thermal stability of nanocrystalline  
and ultrafine-grained titanium creation  
by cryomechanical fragmentation

Yu. M. Pogribnaya, R. V. Smolyanets,  
V. A. Moskalenko, and I. S. Braude

Using the methods of x-ray diffraction analysis, the influence of stepwise isothermal annealing in the temperature range 150–670 °C on the parameters of the deformation microstructure of cryodeformed titanium VT1-0 with micron, submicron and nanoscale grain sizes were studied. The studied structural states were creation by rolling at the temperature of liquid nitrogen. The influence of dislocations and twins as elements of a deformation microstructure on the thermal stability of crystallite sizes (regions of coherent scattering) and the magnitude of microdeformations is discussed. The dependences of the microhardness on the annealing temperature are found for samples with different initial structural states.

Keywords: nanostructured titanium, deformation microstructure, cryodeformation, x-ray analysis.