

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. ВЕРКІНА

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. ВЕРКІНА

кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПОГРІБНА Юлія Михайлівна

УДК 538.951; 539.261; 669.295


ДИСЕРТАЦІЯ

**МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ ТА МІКРОСТРУКТУРНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ ТИТАНУ,
ОТРИМАНОВОГО КРІОДЕФОРМАЦІЄЮ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.


Ю.М. Погрібна
(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Москаленко Владислав Андрійович**,
кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Ю.М. Погрібна. Механізми формування та мікроструктурні характеристики нанокристалічного стану титану, отриманого кріодеформацією – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена встановленню фізичних механізмів формування об'ємного нанокристалічного стану титану VT1-0 завдяки кріомеханічній фрагментації зерна з застосуванням деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту.

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, відзначено новизну отриманих результатів, їх фундаментальне та прикладне значення, наведено відомості щодо апробації результатів дослідження і дані про структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі *«Наноструктурний стан металічних матеріалів: способи отримання та властивості»* (літературний огляд) стисло розглянуто методи отримання ультрадрібнозернистих (УДЗ) та нанокристалічних (НК) металів і сплавів, що складають клас наноструктурних (НС) матеріалів. Проаналізовано сучасний стан технологічних підходів з отримання об'ємних НС металічних матеріалів при використанні деформаційних методів здрібнення зерен, переважно інтенсивних пластичних деформацій (ІПД), та властиві їм обмеження. Коротко розглянуто вплив субмікронного та наномасштабного розміру зерен на фізико-механічні властивості металічних наноматеріалів. Окрема увага приділена особливостям низькотемпературної пластичної деформації гексагональних щільноупакованих (ГЩУ) металів (титану, цирконію), діючим в них деформаційним модам (ковзанню та двійникуванню), методам з отримання об'ємних УДЗ і НК структурних станів та властивих їм обмежень.

За підсумками літературного огляду була обґрунтована мета роботи та сформульовано конкретні задачі виконаних досліджень.

У другому розділі *«Матеріал та методика проведення досліджень»* подано опис матеріалу, особливості його деформації при низьких температурах, способи його термічно-механічної обробки та методичні основи досліджень. Вихідним матеріалом для дослідження був титан технічної чистоти ВТ1-0 з середнім розміром зерна $d \approx 10$ мкм. Дослідження проводилися на зразках з початковими розмірами 70 x 30 мм і товщиною 4 – 16 мм, які після попереднього відпалу при температурі 670 °С протягом 45 хвилин (зерно ~ 15 мкм) у вакуумі 3×10^{-3} Па, піддавалися багаторазовому вальцюванню при температурі рідкого азоту з використанням лабораторного вальцівного верстату.

Для вирішення поставлених у роботі завдань зразки з різним структурним станом, отриманим вальцюванням до різних ступенів обтиснення, вивчалися з залученням комплексу відомих експериментальних методів дослідження твердих тіл. Для мікроструктурних досліджень була використана оптична мікроскопія (металографічний мікроскоп МИМ-7), трансмісійна електронна мікроскопія (мікроскоп ЕМ-200 з прискорювальною напругою 175 кВ) та рентгенівська дифрактометрія (дифрактометр ДРОН-2.0). Середній розмір нанозерен та їх розподіл за розмірами визначали за темнопільними зображеннями. Результати рентгенівських зйомок обробляли з використанням комп'ютерних програм. Були визначені середні значення областей когерентного розсіювання (ОКР)/кристалітів та мікродеформацій.

Вивчення механічних властивостей проводили на випробувальній машині лабораторного типу МРК-1 у режимі активного навантаження як при одновісному розтягу, так і стиску в інтервалі температур 4,2 – 300 К. Мікротвердість за Віккерсом H_V вимірювали на стандартному твердомірі ПМТ-3 при кімнатній температурі.

Третій розділ *«Механізми формування нанокристалічного стану з використанням методу кріомеханічної фрагментації зерна»* присвячено дослідженню еволюції мікроструктури титану технічної чистоти ВТ1-0 в процесі деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту з метою з'ясування механізмів формування нанокристалічного стану. В експериментах з

застосуванням методів оптичної та електронної мікроскопії на просвіт (ПЕМ) з урахуванням обмеженої деформації дислокаційним ковзанням основна увага була приділена механічному двійникуванню, що при низьких температурах стає важливою деформаційною модою. Відслідковано процес розвитку двійникової мікроструктури при активізації вторинного і третинного двійникування. Досліджено вплив ступеня обтиснення вальцюванням до великих значень ($|e| = 3$) при ~ 77 К, як способу формування НК стану, на розмір зерна. Виявлено стадійний характер залежності розміру зерна від ступеня кріодеформації та його відповідність етапам розвитку механічного двійникування.

Встановлено граничний наномасштабний середній розмір зерна (~ 35 нм), що досягається в результаті кріофрагментації. Його існування розглядається як наслідок залежності ймовірності двійникування від розміру зерна і пояснюється відсутністю можливості виникнення двійників (процес, що контролює подрібнення) в нанорозмірних зернах. Показано ефективність активізації двійникування при відносно невеликих ступенях обтиску. З'ясовано фізичні механізми формування НК стану титану VT1-0 з встановленням контролюючої ролі механічного двійникування в порівнянні з дислокаційним ковзанням.

У четвертому розділі *«Рентгеноструктурні характеристики нанокристалічного стану титану»* представлено дані системного вивчення за допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА) характеристик деформаційної мікроструктури, яка формується в титані технічної чистоти VT1-0 в результаті вальцювання при температурі рідкого азоту до різних ступенів кріодеформації. РСА дозволяє отримати додаткову до результатів ПЕМ досліджень інформацію про наноструктурний стан, як об'єкт з великою щільністю дефектів. Про еволюцію мікроструктури зразків після кріодеформації міркували за результатами обрахування дифрактограм з визначенням відносних інтегральних інтенсивностей, оцінки розміру ОКР/кристалітів та величини мікродеформації, параметрів ґратки та величини залишкових макронапружень.

Знайдено залежність розміру ОКР/кристалітів L , розрахованих на основі розширення фізичних профілів дифракційних рефлексів, від ступеня кріообтиску

$|e|$. Встановлено відповідність зареєстрованої залежності $L(e)$ стадійному характеру зміни розміру зерен від ступеня криодеформація $d(e)$, знайденому згідно ПЕМ досліджень. Виявлено наявність граничного наномасштабного розміру кристалітів (ОКР) при формуванні нанокристалічного стану.

Для НК стану спостерігається близькість розмірів ОКР/кристалітів, знайдених в результаті рентгеноструктурного аналізу з розмірами зерен, визначених з використанням електронної мікроскопії, що вказує на досить досконалу внутрішньозеренну структуру останніх. Цей результат є експериментальним підтвердженням уявлення про неможливість накопичення в нанорозмірних зернах дислокацій, які є джерелом ґраткових спотворень.

Показано, що спостережувана анізотропія межі плинності НК зразків, виявлена при дослідженні температурної залежності в інтервалі температур 4,2 - 300 К, пов'язана з анізотропією форми (морфологічною анізотропією) таких структурних елементів, як зерно/кристаліт.

У п'ятому розділі *«Термічна стабільність нанокристалічного титану, отриманого криомеханічною фрагментацією зерна»* наведені результати з дослідження термічної стабільності титану VT1-0 трьох структурних станів: великозернистого (ВЗ), ультрадрібнозернистого (УДЗ) та нанокристалічного (НК), отриманих з застосуванням методу криомеханічної фрагментації зерна, коли контролюючу роль в процесі подрібнення зерен відіграє механічне двійникування. Отримані в нерівноважних умовах формування мікроструктури ці матеріали характеризується не тільки наномасштабним розміром зерна та високою щільністю внутрішніх поверхонь поділу, але й наявністю сильних ґраткових спотворень, високих залишкових напружень, інших мікроструктурних елементів деформаційної природи, що збільшують вільну енергію Гіббса. Термічна активація в таких структурах буде проявлятися в посиленні дифузії, анігіляції лінійних і точкових дефектів, релаксації залишкових напружень, що визначає термічну стабільність кожного із структурних станів. Використовуючи методи рентгеноструктурного аналізу, встановлено вплив ступінчастого ізотермічного відпалу на рентгенівські характеристики деформаційної

мікроструктури (інтегральні інтенсивності дифракційних піків, розмір кристалітів/областей когерентного розсіювання і величину мікродеформацій). Обговорено їх зв'язок з механічними характеристиками досліджених матеріалів.

Ключові слова: нанокристалічний титан, механічне двійникування, рентгеноструктурні характеристики, термічна стабільність, кріомеханічна фрагментація зерна.

ABSTRACT

Yu.M. Pohribna. Formation mechanisms and microstructural characteristics of the nanocrystalline titanium created by cryodeformation. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics sciences (PhD) by specialty 10.04.07 – solid state physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The thesis is devoted to the establishment of the physical mechanisms of the formation of the bulk nanocrystalline state of titanium VT1-0 due to cryomechanical fragmentation of grain using rolling deformation at the temperature of liquid nitrogen.

The introduction substantiates the relevance of the topic, formulates the purpose and objectives of the study, notes the novelty of the results, their fundamental and applied significance, provides information on the approbation of research results and data on the structure and scope of the dissertation.

The first chapter "Nanostructured state of metallic materials: methods of production and properties" (Literary Review) is briefly considered the methods of obtaining ultrafine-grained (UFG) and nanocrystalline (NC) metals and alloys that make up the class of nanostructured (NS) materials. The current state of technological approaches to obtaining bulk NS metallic materials using deformation methods fragmentation of grain, mainly by severe plastic deformation (SPD) and characteristic to them limitations are analyzed. The influence of submicron and nanoscale grain size on physical and mechanical properties of metallic nanomaterials is briefly considered. The makes a special focus to the features of low-temperature plastic deformation of hexagonal close-packed (HCP) metals (titanium, zirconium), the deformation modes (slip and twinning) operating in them, methods for obtaining bulk UFG and NC structural states and characteristic to them limitations.

Based on the results of the literature review, the purpose of the thesis was substantiated and the specific tasks of the performed research were formulated.

The second chapter "*Material and methods of research*" provides a description of the material, the features of its deformation at low temperatures, methods of thermally-mechanical treatment and methodological foundations of research. The starting material for the study was VT1-0 technical-grade titanium with average grain size $d \approx 10 \mu\text{m}$. The samples with an initial size of 70 x 30 mm and 4 – 16 mm thick were subjected to preliminary annealing at a temperature of 670 °C over the course of 45 min in a vacuum of 3×10^{-3} Pa, after which the average grain size was about $\sim 15 \mu\text{m}$. The examined samples were subjected to repeated rolling in the laboratory rolling mill at the liquid nitrogen temperature were performed.

To solve the problems set in the work, samples with different structural state, obtained by rolling to various degrees of compression, with the involvement of complex of known experimental methods of research of solids were studied. Optical microscopy (metallographic microscope MIM-7), transmission electron microscopy (EM-200 microscope with an accelerating voltage of 175 kV) and X-ray diffractometry (DRON-2.0 diffractometer) were used for microstructural studies. The average size of nanograins and their size distribution were determined by dark-field images. The results of the X-rays data was carried out using computer programs. The average size of the coherent-scattering regions (CSR)/crystallites and the values of microdeformations were determined.

Mechanical properties were studied on a test machine of the laboratory type MRK-1 in the active load mode both at uniaxial tension and compression in the temperature range of 4.2 - 300 K. Vickers microhardness H_V was measured on a standard hardometer PMT-3 at room temperature.

The third chapter "*Mechanisms of nanocrystalline state formation using the method of cryomechanical fragmentation of grains*" is dedicated to the study of the evolution of microstructure commercial-purity titanium VT1-0 in the process of deformation by rolling at liquid nitrogen temperature to elucidate the mechanisms of nanocrystalline state formation. In experiments using the methods of optical and electron microscopy on the lumen (TEM), taking into account the limited deformation by dislocation slip, the main attention was paid to mechanical twinning, which at low

temperatures becomes an important deformation mode. The process of development of twinned microstructure at activation of secondary and tertiary twinning is traced. The influence on the grain size of the degree of compression by rolling to large values ($|e| = 3$) at ~ 77 K as a method of forming the NC state was investigated. The established staged character of changes in average grain size with cryodeformation corresponding to the stages of mechanical twinning activity.

The ultimate nanoscale average grain size with its minimum value of ~ 35 nm, which is achieved as a result of cryofragmentation, was established. Its existence is considered as a consequence of the dependence of the twinning probability on the grain size and is explained by the absence of the possibility of twinning (the process controlling refinement) in nanosized grains. The efficiency of twinning activation at relatively small degrees of cryofragmentation is shown. The physical mechanisms of formation of NC state of titanium VT1-0 with establishment of the controlling role of mechanical twinning as compared to the dislocation slip was elucidate.

The fourth chapter "*X-ray structural characteristics of the nanocrystalline state of titanium*" presents data from a systematic study by X-ray diffraction analysis (XRD) characteristics of the deformation microstructure formed in technical grade titanium VT1-0 as a result of rolling at liquid nitrogen to different degrees of cryodeformation. XRD allows us to obtain information about nanostructure parameters as objects with a high defect density, that is additional to TEM studies. The evolution of the microstructure of the samples after cryodeformation was assessed by the results of the calculation of diffraction patterns with the determination of the relative integral intensities, the estimation of the size of the CSR/crystallites and the values of microdeformations, lattice parameters and residual macro stresses.

The dependence of the size of CSR/crystallites L , calculations based on the broadening of the physical profiles of diffraction reflections, on the degree of cryocompression $|e|$ is found. The correspondence of the registered dependence $L(e)$ to the stage character of the grain size change on the degree of cryodeformation $d(e)$, found according to the TEM of researches, is established. The existence of the ultimate

nanoscale size of crystallites (CSR) during the formation of the nanocrystalline state was established.

For the NC state, the proximity of the size of the crystallite (X-ray diffraction analysis) to the average grain size (electron microscopy) may be an evidence of the perfect internal structure of nanocrystalline titanium grains. This result is a experimental confirmation of the idea that it is impossible to accumulate dislocations in nano-sized grains, which are the source of lattice distortions.

It is shown that the yield stress anisotropy of NC titanium, detected in the study of temperature dependence in the temperature range 4.2 - 300 K, is related to the shape anisotropy (morphological anisotropy) of such main structural elements as grain/crystallite.

The fifth chapter "*Thermal stability of nanocrystalline titanium obtained by cryomechanical fragmentation of grain*" presents the results of the study of the thermal stability of titanium VT1-0 of three structural states: coarse-grained (CG), ultrafine-grained (UFG) and nanocrystalline (NC) formed using by cryomechanical fragmentation of grain, when the controlling role in the process of grain refinement is played by mechanical twinning. These materials obtained in non-equilibrium conditions of microstructure formation are characterized by not only nanoscale grain size and high density of internal surfaces, but also presence of strong lattice distortions, high residual stresses, other microstructural elements of deformation nature, that increase Gibbs free energy. Thermal activation in such structures will be evinced in increased diffusion, annihilation of linear and point defects, relaxation of residual stresses, which determines the thermal stability of each of the structural states. Using the methods of X-ray diffraction analysis, the influence of step isothermal annealing on the X-ray characteristics of the deformation microstructure (integral intensities of diffraction peaks, size of CSR/crystallites and the values of microdeformations) was established. Their connection with the mechanical characteristics of the studied materials is discussed.

Key words: nanocrystalline titanium, mechanical twinning, X-ray structural characteristics, thermal stability, cryomechanical grain fragmentation.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Рентгеновские параметры микроструктуры нанокристаллического титана, полученного криодеформацией/ **Ю.М. Плотникова**, И.С. Брауде, В.А. Москаленко. ФНТ. 2016. Т. 42. №12. С. 1503–1511.
2. Fundamentals of titanium nanocrystalline structure creation by cryomechanical grain fragmentation/ V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, **Yu.M. Plotnikova**, I.S. Braude, R.V. Smolianets. Materials Science and Engineering A. 2017. Vol. 700. P. 707–713.
3. Анизотропия предела текучести и структурных параметров нанокристаллического титана, полученного криодеформацией/ В.А. Москаленко, **Ю.М. Погрибная**, Р.В. Смолянец, И.С. Брауде. ФНТ. 2017. Т. 43. №12. С. 1789 – 1795.
4. The lattice parameters and residual stresses in bulk nanocrystalline and ultrafine-grained titanium/ Yu.M. **Plotnikova**, R.V. Smolianets, I.S. Braude, V.A. Moskalenko. East European Journal of Physics. 2017. Vol. 4. No.1. P. 56–61.
5. Анизотропия микроструктуры нанокристаллического титана, полученного криомеханической фрагментацией зерна. **Ю.М. Погрибная**, В.А. Москаленко, И.С. Брауде. ФНТ. 2018. Т. 44. №5. С. 580–588.
6. Термическая стабильность нанокристаллического и ультрамелкозернистого титана, полученного криомеханической фрагментацией зерна/ **Ю.М. Погрибная**, Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко, И.С. Брауде. ФНТ. 2020. Т. 46. №9. С. 1122–1130.

Труди та тези конференцій

7. Дослідження наноструктурного стану титану, отриманого вальцюванням при криогенних та кімнатних температурах/ **Ю.М. Плотнікова**, В.А. Москаленко, І.С. Брауде // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 03-06 грудня 2013: тези доп. – Україна, Харків, – С. 145.

8. X-Ray determination of structural parameters of titanium rolled at cryogenic and room temperature / **Yu.M. Plotnikova** // V International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2014», 2–6 June 2014: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014 – P. 134.

9. Влияние различных степеней криодеформации на формирование наноструктурного состояния в титане / **Ю.М. Плотникова**, И.С. Брауде, А.Р. Смирнов, В.А. Москаленко // 55-а Міжнародна наукова конференція «Актуальные проблемы прочности», 14–18 серпня 2014: тези доп. – Україна, Харків, – С. 118.

10. Analysis of structural parameters in CP-titanium under cryorolling / **Yu.M. Plotnikova** // VI International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2015», June 2–5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 89.

11. Рентгенографическое исследование структурных параметров титана, подвергнутого криопрокатке / **Ю.М. Плотникова**, И.С. Брауде, В.А. Москаленко // XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 01–04 грудня 2015: тези доп. – Україна, Харків, – С. 49.

12. X-ray determination of structural parameters in CP-titanium under cryorolling / **Yu.M. Plotnikova** // VII International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2016», June 6–10 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 166.

13. Fundamentals of titanium nanocrystalline structure creation by cryomechanical grain fragmentation / V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov,

Yu.M. Plotnikova, I.S. Braude, R.V. Smolianets // Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем, 25-27 травня, – Україна, Київ, 2016. – С.47.

14. Мікроструктурні параметри нанокристалічного титану, отриманого за допомогою криомеханічної фрагментації зерна. Рентгенівські дані. / **Ю.М. Плотнікова**, І.С. Брауде, В.А. Москаленко // Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем, 25-27 травня, – Україна, Київ, 2016. – С.44.

15. Mechanism of nanocrystalline titanium state formation by cryomechanical grain fragmentation / V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, **Yu.M. Pohribnaya**, I.S. Braude, R.V. Smolianets // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 05–08 грудня 2017: тези доп. – Україна, Харків, – С. 129.

16. Analysis of residual stresses in bulk nanocrystalline and ultrafine-grained titanium / **Yu.M. Pohribnaya** // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics – 2017», May 29 – June 2 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 171.

17. Анізотропія межі плинності та структурних параметрів нанокристалічного титану, отриманого кріовальцюванням / **Ю.М. Погрібна**, В.А. Москаленко, Р.В. Смолянець, І.С. Брауде // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 05–08 грудня 2017: тези доп. – Україна, Харків, – С. 131.

18. Thermal stability of deformation microstructure of ultrafine-grained and nanocrystalline titanium / **Yu.M. Pohribnaya**, R.V. Smolianets, V.A. Moskalenko, I.S. Braude // International Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2018), 27–30 August 2018: book of abstr. – Ukraine, Bukovel, – P. 441.

19. Thermal stability of microstructure of nanocrystalline and ultrafine-grained titanium / **Yu.M. Pohribnaya**, R.V. Smolianets, V.A. Moskalenko, I.S. Braude // IX International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics – 2018», June 04 –08 2018: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2018. – P. 168.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. НАНОСТРУКТУРНИЙ СТАН МЕТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ: СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	25
1.1. Наноструктурні матеріали та їх класифікація.....	25
1.2. Методи формування об'ємного наноструктурного стану ...	27
1.3. Вплив розміру зерна на фізико-механічні властивості наноматеріалів	33
1.4. Моди пластичної деформації альфа-титану	37
1.4.1 Деформація дислокаційним ковзанням.....	37
1.4.2 Механічне двійникування.....	39
Постановка завдань дисертаційної роботи.....	42
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
2.1. Мотивація до вибору об'єкта дослідження.....	43
2.2. Матеріал дослідження і спосіб формування НК стану	44
2.3. Методика мікроструктурних досліджень	46
2.3.1. Оптична мікроскопія.....	47
2.3.2. Електронна мікроскопія.....	47
2.3.3 Рентгенівська дифрактометрія.....	49
2.4. Дослідження механічних характеристик.....	53
2.4.1 Вимірювання мікротвердості.....	53
2.4.2 Низькотемпературна деформаційна установка	54
2.4.3. Основні характеристики міцності і пластичності	57
Висновки до розділу 2	59

РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ КРІОМЕХАНІЧНОЇ ФРАГМЕНТАЦІЇ ЗЕРНА.....	60
3.1. Роль двійникування у формуванні НК стану.....	62
3.1.1. Еволюція двійникової деформаційної мікроструктури: металографічні дослідження.....	62
3.1.2. Вплив ступеня кріодеформації на розмір зерна:ПЕМ дослідження.....	65
3.1.3. Еволюція деформаційної мікроструктури: РСА дослідження.....	67
3.2. Механізми впливу ступеня кріодеформації на розмір зерна/кристалітів	71
3.3. Зернограничне зміцнення.....	76
Висновки до розділу 3.....	80
РОЗДІЛ 4. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ ТИТАНУ	81
4.1. Інтегральні інтенсивності дифракційних піків	82
4.1.1 Вплив кріодеформації на інтенсивність дифракційних піків.....	82
4.1.2 Анізотропія в розподілі інтегральних інтенсивностей дифракційних піків.....	87
4.2. Вплив ступеня кріодеформації на розміри кристалітів (ОКР)..	90
4.3. Вплив кріообтиснення на величину мікродеформацій.....	94
4.4. Морфологічна анізотропія нанокристалічного титану.....	97
4.4.1. Анізотропія межі плинності	97
4.4.2. Деформаційна мікроструктура.....	100
4.5 Вплив ступеня кріодеформації на параметри кристалічної ґратки та залишкові макронапруження.....	105
Висновки до розділу 4.....	109

РОЗДІЛ 5. ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ, ОТРИМАНОГО КРІОМЕХАНІЧНОЮ ФРАГМЕНТАЦІЄЮ ЗЕРНА.....	110
5.1 Вплив відпалу на рентгеноструктурні характеристики наноструктурного титану	112
5.1.1 Інтегральні інтенсивності дифракційних піків.....	113
5.1.2. Вплив температури відпалу на розміри кристалітів.....	115
5.1.3 Вплив відпалу на величину мікродеформацій.....	119
5.2 Вплив відпалу на механічні характеристики кріодеформованного НС титану.....	121
Висновки до розділу 5.....	126
ВИСНОВКИ.....	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	139

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НС – наноструктурний

ВЗ – великозернистий

СПД/ПД – інтенсивна пластична деформація

РККП – рівноканальне кутове пресування

КВТ – кручення під високим тиском

УДЗ – ультрадрібнозернистий

НК – нанокристалічний

ЗГ – зернограничні

ГЦК – гранецентрована кубічна

ОЦК – об'ємноцентрована кубічна

ГЩУ – гексагональна щільно упакована

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія

РСА – рентгеноструктурний аналіз

КМФЗ – криомеханічна фрагментація зерна

ОКР – область когерентного розсіювання

d – розмір зерна

k_y і k_H – коефіцієнти Холла-Печа

$R_в$ – радіус робочих валків прокатного стану

$V_в$ – швидкість обертання валків прокатного стану

ρ – об'ємна густина

c_p – теплоємність

E – модуль Юнга

F – площа поперечного перерізу зразка

l – довжина зразку

$|e|$ – справжня деформація

θ – кут відображення

\tilde{I} – відносна інтегральна інтенсивність

L – розмір області когерентного розсіювання/кристаліту

$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ – величина середніх мікродеформацій

a і c – параметри ґратки

σ_x – макронапруження

Θ – швидкість деформаційного зміцнення

H_V – мікротвердість

P - величина навантаження на індентор

D, D_1 і D_2 - діагоналі залишкового відбитка індентора

S – швидкісна чутливість деформуючого напруження

τ – деформуюче напруження зсуву

$\dot{\varepsilon}$ – швидкість пластичної течії

m – інженерна швидкісна чутливість деформуючого напруження

b – вектор Бюргерса

$\sigma_{0,2}$ – умовна межа плинності

σ_b – міцність на розрив

δ_u – рівномірне відносне подовження

δ_f – відносне подовження до розриву

$\Delta\sigma$ – амплітуда стрибка напруження

K_{HP} – коефіцієнт деформаційного зміцнення

G – модуль зсуву

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження наноматеріалів і технологій їх отримання є важливим напрямком сучасної фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства. Фундаментальний та прикладний інтерес до вивчення матеріалів даного класу пов'язаний з широким спектром їх унікальних конструкційних і функціональних властивостей, які обумовлені наноструктурним станом. Зокрема, розширення сфери застосування металів з гексагональними щільноупакованими (ГЩУ) кристалічними ґратками, таких як титан, цирконій та інші, на даний час пов'язують з необхідністю розробки методів формування наноструктурного стану, який забезпечує багаторазове підвищення характеристик міцності, збереження біосумісності та біоактивності, корозійної і радіаційної стійкості.

При застосуванні спеціальних технологічних підходів розмір зерна полікристалічних матеріалів може бути зменшеним до значень десятків нанометрів. Основні методи виготовлення об'ємних ультрадрібнозернистих (УДЗ) і нанокристалічних (НК) металів і сплавів, що складають клас наноструктурних (НС) матеріалів, пов'язані з використанням сильних пластичних деформацій (СПД). Проте, застосування найпоширенішого з них – рівноканального кутового пресування (РККП), для металів з ГЩУ ґратками дозволяє отримати наноструктурні заготовки лише з субмікронним розміром зерна. В той час як більш значний інтерес становлять дослідження та методи отримання НК матеріалів з розміром зерна менше 100 нм, коли можна очікувати на прояв нових, незвичайних фізико-механічних властивостей.

До певного часу проблемою, що стримувала дослідження унікальних властивостей НК металів з ГЩУ ґраткою була відсутність можливості отримання зразків з розміром зерна менше 100 нм. Ця перешкода була успішно подолана завдяки використанню нещодавно запропонованого методу криомеханічної фрагментації зерна (КМФЗ). Застосування даного методу є єдиною можливістю

на даний час отримувати НК титан з зерном в декілька десятків нанометрів та з унімодальним (в діапазоні 100 нм) розподілом за розмірами.

КМФЗ метод був запропонований базуючись на загальних уявленнях про схильність ГЦУ металів до деформації двійникуванням і може розглядатися як поширення стандартних методів обробки металів тиском (вальцювання, волочіння, кування та інші) на область низьких температур. Реалізація вказаного методу з використанням деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту дозволила вперше одержати нанокристалічний титан з середнім розміром зерна близько 30 нм (Москаленко В. А. и др. – ФНТ. – 2009. – Т. 35. – С. 1160). В продовження виконаних раніше досліджень важливою і **актуальною** стає задача встановлення фізичного механізму формування нанокристалічного стану, базуючись на комплексному дослідженні процесу еволюції мікроструктури при кріодеформації, а також отримання контрольованого за розміром наномасштабного зерна з метою оптимізації конструкційних і функціональних властивостей НК титану та інших ГЦУ металів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Результати дослідження, які склали зміст дисертаційної роботи, отримані у відділі Фізики реальних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем: «Фізико-механічні властивості нанокристалічних, ультрадрібнозернистих та аморфних твердих тіл в умовах низьких та наднизьких температур» (№ державної реєстрації: 0112U002638, шифр 1.4.10.8.10 термін виконання 2010 – 2014 рр.); «Дослідження механізму керованого формування об'ємного нанокристалічного стану титану з метою розроблення фізичних основ технології виготовлення нових функціональних матеріалів» проект в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» (номер держреєстрації 0110U006594, термін виконання 2010 – 2014 рр.); «Дослідження закономірностей та механізмів низькотемпературної деформації сучасних структурно модифікованих матеріалів» (№ державної реєстрації 0115U001160, шифр 1.4.10.8.11, термін виконання 2015 – 2017 рр.);

«Фізичні механізми непружної деформації наноструктурних кристалічних матеріалів, високоентропійних сплавів і полімерних композицій в умовах помірного й глибокого охолодження» (№ державної реєстрації 0118U003109, шифр 1.4.10.8.12, термін виконання 2018 - 2020 рр.).

Мета і основні завдання дослідження. Метою роботи є встановлення фізичних механізмів формування НК стану титану технічної чистоти VT1-0 з визначенням основних характеристик деформаційної мікроструктури, отриманої в результаті кріодеформації.

Для досягнення поставленої мети були визначені наступні *завдання*:

1. Визначити вплив ступеня деформації при температурі рідкого азоту на розмір зерна/кристаліту з досягненням його граничного наномасштабного розміру.

2. Дослідити процеси формування мікроструктури та встановити зв'язок залежності розміру зерна/кристаліту від ступеня кріодеформації з активністю дислокаційного ковзання та двійникування.

3. Вивчити вплив ступеня обтиснення вальцюванням при температурі рідкого азоту на рентгеноструктурні характеристики.

4. Дослідити анізотропію мікроструктурних характеристик та їх зв'язок з анізотропією умовної межі плинності НК титану.

5. Дослідити термічну стабільність титану з УДЗ і НК структурним станом, отриманим в результаті кріодеформації.

Об'єкт дослідження – процес еволюції та характеристики деформаційної мікроструктури, отриманої при кріовальцюванні.

Предмет дослідження – фізичні механізми формування НК стану титану при кріодеформації.

Методи дослідження. Використовувався комплекс відомих експериментальних методів дослідження мікроструктури і механічних властивостей твердих тіл: оптична і трансмісійна електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія, а також методи механічних випробувань: квазістатичний розтяг (стиск) і вимірювання мікротвердості.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше з'ясовано вплив ступеня деформації вальцюванням до великих значень при ~ 77 К на розмір зерна, як способу формування НК стану титану VT1-0, з виявленням граничного середнього розміру (~ 35 нм).

2. Вперше виявлено стадійний характер залежності розміру зерна від ступеня криодеформації та його відповідність етапам розвитку механічного двійникування. З'ясовано фізичні механізми формування НК стану титану VT1-0 з встановленням контролюючої ролі механічного двійникування в порівнянні з дислокаційним ковзанням.

3. Вперше встановлено залежність мікроструктурних характеристик (розміри областей когерентного розсіювання (ОКР)/кристалітів, мікродеформації, тощо) від ступеня криодеформації, що визначається відносною активністю дислокаційного ковзання і двійникування.

4. Вперше спостережена близькість значень розміру зерен/кристалітів до розміру ОКР при досягненні НК стану, що вказує на досконалу внутрішню структуру нанозерен.

5. Вперше виявлена морфологічна анізотропія кристалітів НК титану, що є причиною спостереженої анізотропії межі плинності.

6. Встановлена термічна стабільність (нижче ~ 450 °С) наноструктурного стану, сформованого криомеханічною фрагментацією зерна.

Практичне та наукове значення отриманих результатів. Результати виконаних досліджень показали ефективність методу криомеханічної фрагментації зерна (КМФЗ) як єдиної на даний час можливості формування високоміцного термічно стабільного НК стану титану з середнім розміром зерна в декілька десятків нанометрів в діапазоні розмірів менше 100 нм. Позитивним результатом реалізації даного методу при застосуванні стандартних способів обробки металів тиском є можливість виготовлення НК заготовок без суттєвих обмежень на розмір та форму.

Наукова значущість отриманих в дисертаційній роботі нових результатів визначається їх важливістю для розширення кола наукових досліджень з вивчення

незвичайних властивостей матеріалів даного класу та подальшого розвитку теорії низькотемпературної міцності та пластичної деформації НК матеріалів, зокрема, важливих в прикладному відношенні металів з ГЦУ кристалічною ґраткою.

Особистий внесок здобувача. Автор брала участь у постановці завдань досліджень, плануванні, підготовці і проведенні експериментів. Основні експериментальні результати дисертації отримані автором самостійно. Здобувачкою особисто виконані роботи з одержання зразків титану з різним структурним станом в залежності від ступеня кріодеформації вальцюванням при температурі рідкого азоту та наступних відпалів. Нею безпосередньо були виконані рентгенодифракційні вимірювання, обробка рентгенограм з визначенням рентгеноструктурних параметрів та отримані дані з механічних властивостей. Обговорення, аналіз і трактування експериментальних даних здійснені разом з науковим керівником та іншими співавторами. Здобувач безпосередньо брала участь в підготовці результатів до опублікування у вигляді наукових статей [1-6]; нею були самостійно підготовлені доповіді та зроблені виступи на конференціях [7-19]. Таким чином, особистий внесок здобувача є визначним.

Апробація результатів роботи.

Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, доповідались та обговорювались на наступних міжнародних конференціях:

- Міжнародна наукова конференція «Актуальные проблемы прочности» (2014);
- International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (2014, 2015);
- International Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2018);
- Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», 2016;
- International Conference for Professionals and for Young Scientists «Low Temperature Physics» (2016, 2017, 2018);

- Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (ФЯТТ-2013, 2015, 2017);
- 6-та Міжнародна конференція "Нанотехнології та наноматеріали" (НАНО-2018).

Публікації. Основні результати дисертації викладено в 6 статтях [1-6], які опубліковано у провідних фахових журналах, а також у тезах 13 доповідей на міжнародних конференціях [7-19].

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних джерел з 186 найменувань. Дисертація містить 141 сторінки, включаючи 42 рисунків та 14 таблиць.

РОЗДІЛ 1.
НАНОСТРУКТУРНИЙ СТАН МЕТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ:
СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Наноструктурні матеріали та їх класифікація

Розмір зерна є ключовим мікроструктурним елементом, що визначає фізико-механічні властивості наноматеріалів. Контроль його розміру вважається найважливішим завданням при створенні матеріалу з необхідними властивостями. Саме наномасштабний розмір зерна визначає надвисокий рівень міцносних характеристик та підвищення функціональних можливостей наноструктурних (НС) металічних матеріалів.

Інтерес до НС матеріалів виник у 1960-х роках, починаючи з робіт Ембера[1] та Фішера[2], коли була виявлена радикальна зміна фізико-механічних властивостей, спричинена особливими механізмами деформації, пов'язаними зі зменшенням розміру зерен. Однак, НС матеріали не розглядалися в якості важливого об'єкту досліджень, доки Гляйтеру не вдалося синтезувати метали з нанометровим розміром зерен за допомогою газової конденсації атомних кластерів з подальшим їх компактуванням [3]. Результати його досліджень привели до створення нового класу матеріалів – нанокристалічних (НК). Зросла увага до технологій отримання, обробки, дослідження властивостей як НК, так і ультрадрібнозернистих (УДЗ) матеріалів [4-14], а також можливостей їх застосування.

Нанокристалічні матеріали з дуже малим розміром зерен мають в структурі велику кількість границь зерен (дефектних внутрішніх поверхонь поділу), які грають визначальну роль у формуванні їх незвичайних фізичних та механічних властивостей. В дослідженнях з розробки структурних моделей границі зерен займають центральне місце. Зміна механізмів деформації від дислокаційної активності всередині зерна ВЗ матеріалів до механізмів, які пов'язані

безпосередньо з границями зерен (рис. 1.1) спостерігалась експериментально [15, 16].

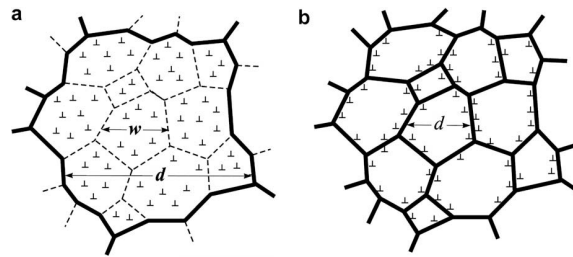


Рисунок 1.1. Структура ВЗ матеріалу з субструктурою в зерні та НК матеріалу, в якому дислокації створюють великокутові границі [17].

На підставі проведених авторами [18] експериментів, зокрема, комп'ютерного моделювання, була запропонована структурна модель НК матеріалу, яка складається з атомів одного сорту (рис. 1.2). Згідно цієї моделі такий нанокристаліт складається з двох структурних компонентів: зерен-кристалітів (атоми наведені світлими колами) та зернограничних зон (чорні кола), зміщення яких перевищує 10% міжатомних відстаней. Атомна структура кристалів ідеальна та визначається тільки їх кристалографічною орієнтацією. Зернограничні зони, де з'єднуються сусідні кристаліти, характеризуються зниженою атомною щільністю та зміненими міжатомними відстанями.

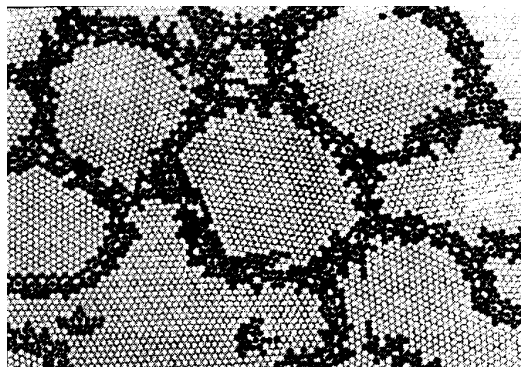


Рисунок 1.2. Двовимірний атомна модель НК матеріалу, яка змодельована за допомогою потенціалу Морзе [19].

Границі зерен являють собою розупорядковувани (відносно сусідніх зерен) двовимірні дефекти, товщина яких не перевищує міжатомних відстаней (5-10 Å). Більшість сучасних моделей структури границь зерен ґрунтуються на

припущенні, що межею є не аморфний прошарок речовини між двома кристалами, а кристалічне утворення. Атомна структура границь зерен багато в чому залежить від орієнтаційних співвідношень та від способу отримання НК стану.

Згідно з загальноприйнятою на даний час класифікацією НС матеріали в залежності від розмірів зерен d поділяють на УДЗ ($0,1 \text{ мкм} \leq d \leq 1 \text{ мкм}$) та НК ($d \leq 100 \text{ нм}$) [20-23]. Найбільш суттєві зміни властивостей в порівнянні з великозернистими (ВЗ) аналогами спостерігаються для НК матеріалів.

1.2. Методи формування об'ємного наноструктурного стану

Основні методи з отримання об'ємних металічних матеріалів з ультрадрібним та наномасштабним розміром зерен ґрунтуються на використанні інтенсивних пластичних деформацій (ІПД). Найбільш розповсюдженими з них є рівноканальне кутове пресування (РККП) [23-29] (рис 1.3 а), накопичуюче вальцювання (АРВ) [31-33] (рис. 1.3 б), кручення під високим тиском (НРТ) [34-37] (рис 1.3 в), повторювальне рифлення-вирівнювання (RCS) [38,39] (рис 1.3 г),

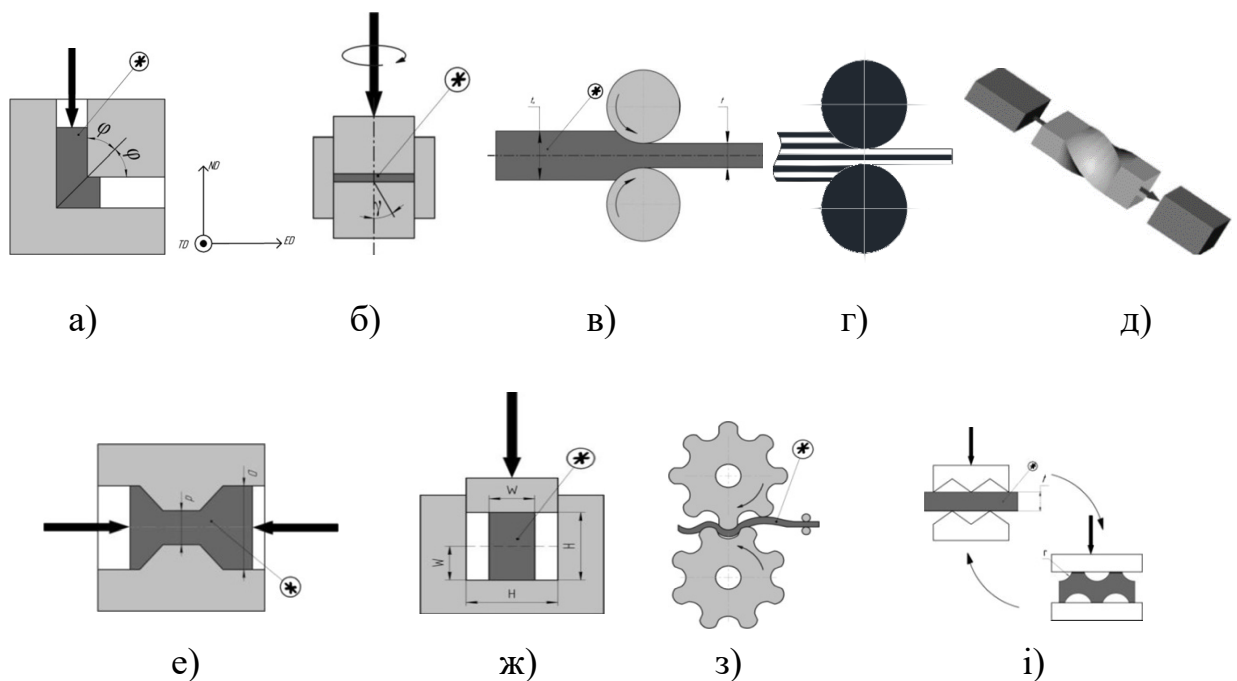


Рисунок 1.3. Методи ІПД: а) рівноканальне кутове пресування (РККП); б) накопичуюче вальцювання; в) кручення під високим тиском; г) повторювальне рифлення-вирівнювання; д) циклічна екструзія стисненням; е) гвинтова екструзія; ж) циклічне об'ємне штампування.

циклічна екструзія стисненням (СЕС) [40,41] (рис 1. 3 д), гвинтова екструзія [42,43] (рис. 1.3 е), циклічне об'ємне штампування (CCDF) [44,45] (рис 1.3 ж) та ін.

Вказані методи дозволяють отримати НС матеріали з середнім розміром зерен ~ 200 нм. Подальше подрібнення зерен неможливе у зв'язку з проявом, при досягненні певного рівня деформації, динамічної рекристалізації (повернення) [46,47]. Крім того ці методи мають ряд суттєвих недоліків, серед яких обмеження розміру виготовлених заготовок, необхідність використання спеціального високовартісного обладнання і, нарешті, неможливість отримання нанокристалічних заготовок (особливо металів підвищеної чистоти) з розміром зерна менше 100 нм.

Для більш ефективного подрібнення застосовують вдосконалені методи ШД [21]. Перспективним представляється застосування вказаних методів деформації при низьких (криогенних) температурах, коли вдається отримати більш дрібнозернисту НК структуру [48-55].

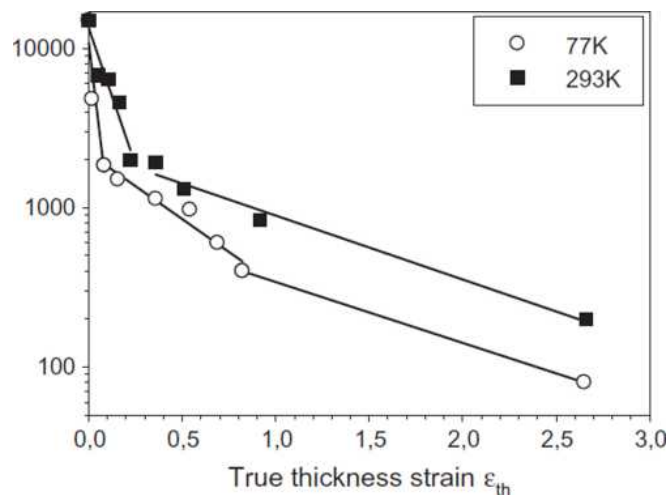


Рисунок 1.4. Середній розмір зерна/субзерна як функція ступеня обтиснення вальцюванням титану при 293 і 77 К [54].

Показані на рис. 1.4. залежності середнього розміру зерна від ступеня обтиснення в результаті вальцювання при кімнатній температурі (293 К) і температурі рідкого азоту (77 К) демонструють значно більшу ефективність подрібнення зерна після криодеформації [54].

В роботах [51-53] вальцюванням при температурі рідкого азоту був одержаний об'ємний НК титан з середнім розміром зерен в декілька десятків нанометрів. Така обробка менше супроводжується динамічним поверненням та рекристалізацією, що дозволяє ефективніше подрібнити зерно. Ще одною перевагою такого методу кріодеформації є те, що суттєве збільшення міцності досягається меншими деформаційними зусиллями ніж при традиційних методах ШД.

Застосування методу кручення під високим тиском дозволило отримати однорідну структуру з середнім розміром зерна близько 120 нм (рис. 1.5.). Згідно ЕМ досліджень структура характеризується великими внутрішніми напруженнями, а межі зерен мають переважно великі кути розорієнтації [56].

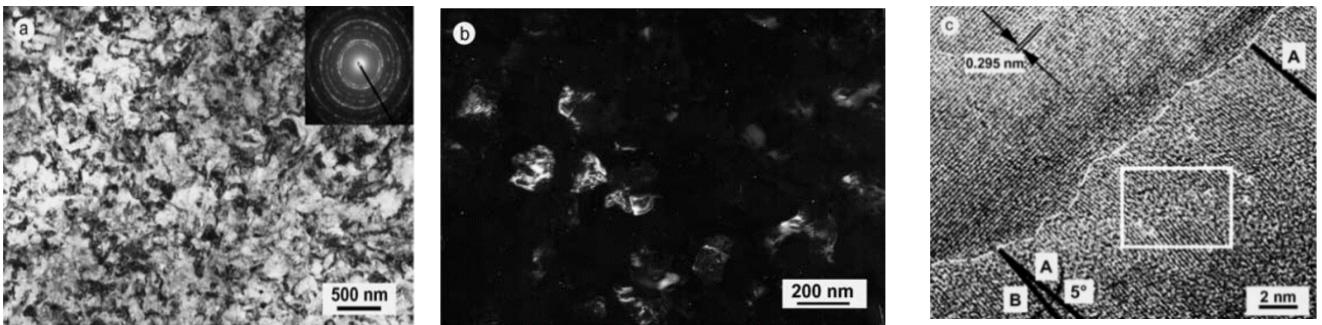


Рисунок 1.5. Типові ТЕМ зображення титану: а – світлопільне з мікроелектронограмою, б – темнопільне, с – високороздільне[56].

В іншій роботі [57] за допомогою кручення під високим тиском при кімнатній та кріогенній температурах, авторам вдалося отримати наноструктурні зразки йодидного титану з середніми розмірами зерна 160 нм (300 К) і 100 нм (77 К). Відзначається, що при 300К домінуючим було призматичне і пірамідальне дислокаційне ковзання. А при 77К виявлявся внесок двійникування у процес фрагментації. Повідомляється, що для наноструктурного стану вплив розміру зерна є домінуючим в порівнянні з впливом чистоти матеріалу.

Останнім часом комбінація різних схем ШД для отримання НС стану є доволі поширеним[27, 58-66]. Застосування комбінації екструзії, волочіння та відпалу дозволило отримати УДЗ цирконій з середнім розміром зерна 0,2мкм [62].

В отриманих зразках було виявлено підвищення межі текучості приблизно в 3 рази, але пластичність при цьому залишалася на досить високому рівні.

Комбінація рівноканального кутового пресування і подальшого деформування (вальцювання, квазігідроекструзія) при температурі рідкого азоту дозволила отримати матеріал з середнім розміром зерна приблизно 100 нм [63-66]. Також, згідно даних рентгеноструктурного аналізу отримана структура характеризувалась посиленням переважної орієнтації вздовж (0002) [63,64].

Подібні текстурні зміни спостерігали в роботі [67] (див. рис. 1.6).

Результати EBSD показують, що під час вальцювання активними є три типи двійників, у тому числі $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}3\}$ двійники стиснення, $\{10\bar{1}2\}\{10\bar{1}1\}$ і $\{11\bar{2}1\}\{11\bar{2}6\}$ двійники розтягу. Двійники стиснення $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}3\}$ є основним типом двійників. На початковій стадії деформації кількість двійників швидко зростає і лише деякі з них з малокутовими межами. Це вказує на те, що двійникування більш сприятливе порівняно з дислокаційним ковзанням. Однак, коли деформації збільшується до 30%, утворюється велика кількість малокутових меж. Схоже, що ковзання дислокації, адаптоване за рахунок двійникування, стає основним механізмом деформації, коли ступень деформації досягає приблизно 30%. Зі збільшенням деформації істотних змін типу текстури не спостерігається, крім дещо зменшеної інтенсивності.

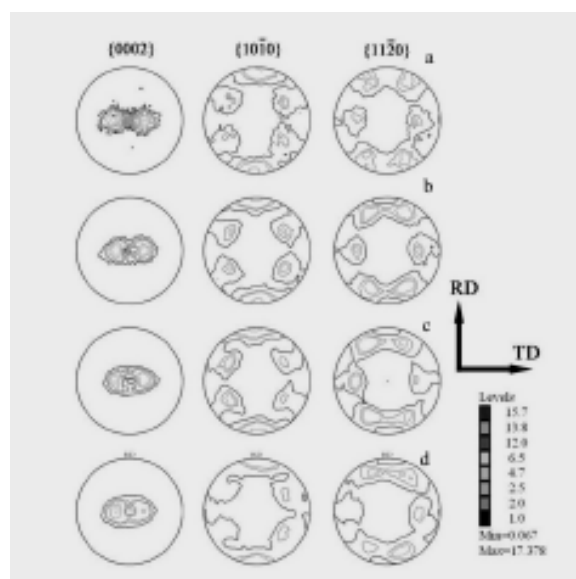


Рисунок 1.6. Еволюція текстури зразків з різним ступенем вальцювання:
(а) вихідний стан, (б) 10%, (в) 20% і (г) 40% [67]

Текстура дещо змінюється під час вальцювання при температурі рідкого азоту. Текстура, орієнтована вздовж ND під кутом $\pm 30^\circ$ у бік TD, все ще зберігається. Через зміну орієнтації кристалітів, на яку впливає двійникування, інтенсивність текстури зменшується зі збільшенням ступеня деформації.

В роботі [68] вдалося отримати титан з регульованим розміром зерна від нанометрових до субмікронних значень, поєднуючи кріодеформацію та відпал, що дозволило сформувати стан з бімодальною структурою. Можливість отримання матеріалу з регулюючим розміром зерна від мікронного розміру до нанометрового та зі стійкою мікроструктурою дає можливість дослідити поведінку пластичної деформації в матеріалі з різним співвідношенням нанокристалічних і субмікронних розмірів зерен.

Застосований метод, який до того ж не потребує високовартісного обладнання, є вальцювання. Застосувавши метод вальцювання при температурі близькій до температури рідкого азоту $T = 77\text{K}$, авторам вдалося в технічно чистому титані отримати матеріал з розмірами зерен $d < 100\text{ нм}$ [51]. Основою даного методу є схильність титану до двійникування при низьких температурах [71], в результаті чого відбувається кріомеханічна фрагментація зерен та створюється система з середнім розміром зерна $d \approx 35\text{ нм}$. На відміну від РККП дана методика дозволяє отримати НК титан при менших ступенях деформації, що не призводить до рекристалізації зерен та динамічного повернення. Також кріовальцювання дозволяє отримати великорозмірні заготовки: сляби, блюми, листи та широкі смуги на існуючих станах без додаткового устаткування. Таким чином, існує можливість отримання матеріалу з регульованим розміром зерна від нанометрових до мікронних розмірів зерен. Це забезпечить проведення дослідження як механічних характеристик, так і характеристик мікроструктур з метою більш глибокого розуміння фізичних механізмів НК металів, і зокрема титану.

Проте вказаний метод був реалізований лише базуючись на загальних уявленнях про схильність ГЦУ металів до механічного двійникування при низьких температурах. Для оптимізації технології отримання НК зразків з

використанням даного методу з зерном/кристалітом контрольованих розмірів необхідні подальші системні дослідження як процесу подрібнення зерна, так і мікроструктурних характеристик кінцевого продукту.

Вирішення завдання поліпшення службових характеристик і можливість оцінки ресурсу роботи наноструктурних матеріалів в реальних умовах експлуатації перш за все вимагає вивчення проблеми термічної стабільності НС стану і розробки способів гальмування процесів повернення і рекристалізації. НС матеріали характеризуються розвиненою внутрішньою поверхнею границь зерен, які є нерівноважними дефектами і володіють більшою енергією в порівнянні з обсягом зерен. Пов'язана з цим велика надлишкова енергія є причиною зменшення температури початку і прискорений розвиток процесів повернення і рекристалізації.

Часто термічна обробка після деформації потрібна для отримання корисного балансу міцності та пластичності. Тому дуже важливим є розуміння мікроструктурних змін при відпалі сильно деформованого титану. Беручи до уваги відносно велику запасену енергію (включаючи нерівноважний характер границь зерен [72,73]), мікроструктури УДЗ зразків можуть бути нестабільними вже при досить помірних температурах. Однак було виявлено, що сильно деформований титан виявляє досить високу термостабільність. Зокрема, в УДЗ Ті при температурі нижче 300°C явних мікроструктурних змін не спостерігалось [74,75]. Результати рентгеноструктурних досліджень показали, що сформована при СПД текстура лише злегка зменшується в результаті відпалу при 400°C [74]. Тільки після відпалу при $T \geq 400^\circ\text{C}$ спостерігається помітне розм'якшення і відновлення пластичності [50,75,76]. У роботах було виявлено, що контрольований відпал може привести до збільшення мікротвердості, міцності і пластичності наноструктурного титану [56,74]. Цей ефект іноді пов'язують із статичним відновленням, але точний механізм неясний.

1.3 Вплив розміру зерна на фізико-механічні властивості наноматеріалів

Перші дослідження наноматеріалів показали [77-81], що зменшення розміру зерна до наномасштабних значень призводить до зміни таких фундаментальних характеристик, як теплоємність, коефіцієнт дифузії, магнітні властивості, межа пружності і т.п. Наприклад, міцнісні характеристики можуть бути підвищеними до десяти разів. Проте, поряд з цим спостерігається суттєве зменшення характеристик пластичності, що обмежує реалізацію на практиці їх унікальних властивостей. Низький резерв пластичності НС матеріалів обумовлюється як зміною фізичних механізмів дислокаційної пластичності, так і випадками сильно нерівноважної структури, яка має дуже високі значеннями внутрішніх напружень [82,83]. Висока величина внутрішніх напружень виникає в основному при отриманні НС матеріалів. Внутрішні напруження є причиною термічної нестабільності, яка супроводжується ростом зерен та зниженням міцності при відносно низьких температурах відпалу [84,85].

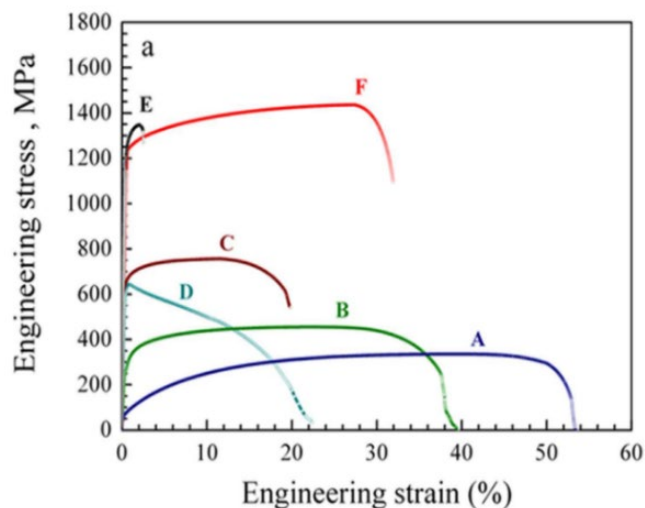


Рисунок 1.7 Інженерні (а) та дійсні (б) криві розтягу для Ni. А – відпалений великозернистий Ni з середнім розміром зерен ≈ 27 мкм; В – електроосаджений Ni ($d \approx 1$ мкм); С – електроосаджений УДЗ Ni зі середнім розміром зерен 200 нм; D – УДЗ Ni при РККП один прохід; E – електроосаджений НК Ni ($d = 18$ нм); F – УДЗ Ni при РККП за два проходи[86].

На рис. 1.7 наведено деформаційні криві для полікристалічного Ni при кімнатній температурі, які дозволяють відстежити вплив розміру зерна на коефіцієнт деформаційного зміцнення [86]. Видно, що вже при субмікронному розмірі зерна (УДЗ стан) деформаційне зміцнення Ni є дуже незначним, а процес руйнування починається майже відразу за межею текучості. Тобто, спостерігається сильне зниження пластичності при зменшенні розміру зерна в УДЗ та НК матеріалах.

Кореляційний зв'язок між умовною межею плинності $\sigma_{0.2}$ і однорідним подовженням ϵ_c для міді при зменшенні розміру зерна від мікронних до субмікронних значень, показаний на рис. 1.8, є типовим для НС матеріалів.

Звичайно з зменшенням розміру зерна d спостерігається збільшення межі плинності σ_y відповідно до відомого співвідношення Холла-Петча $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{1/2}$ або $H_V = H_0 + k_H d^{1/2}$.

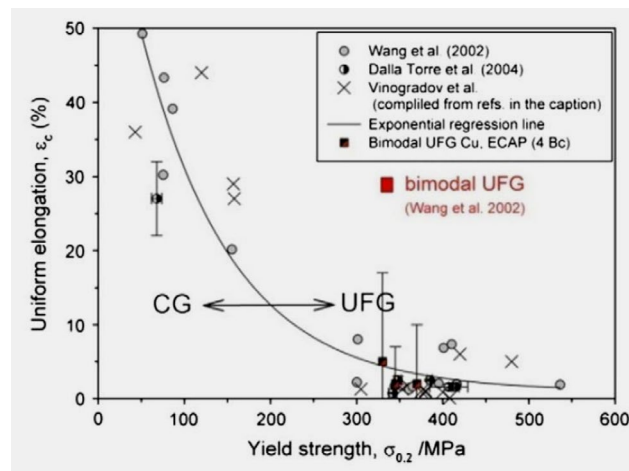


Рисунок 1.8 . Експериментальні дані, що ілюструють відношення між межею плинності і однорідним подовженням для великозернистої (ВЗ) і ультрадрібнозернистої (УДЗ) міді [21].

Експериментальні результати для НК металів свідчать, що поряд з підтвердженням спостерігається різноманітність у відхиленні вказаних залежностей від даного співвідношення. Перехід від позитивного до негативного нахилу $H_V(d^{1/2})$ для різних НК металів становить близько 10–30 нм [87-89].

Основні дослідження в цьому напрямку проведені для НК ГЦК металів: Cu [4,66,88-92], Al [92-94], Ni [21,95].

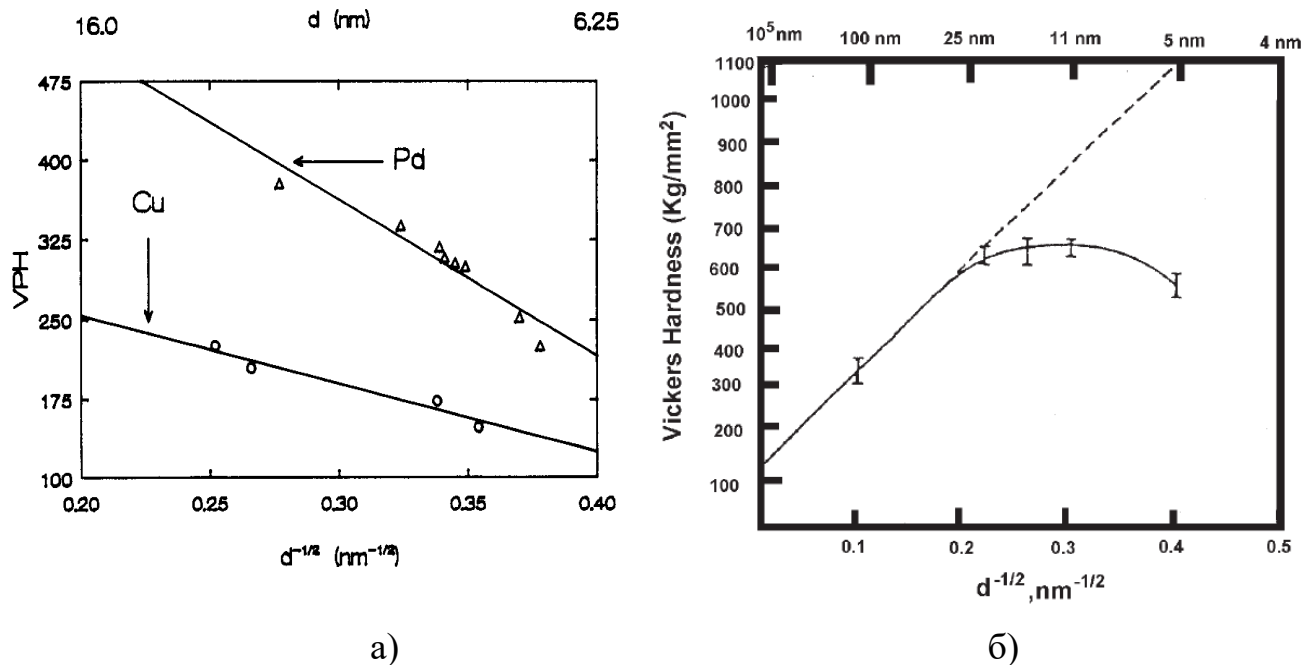


Рисунок 1.9. Залежності твердості від розміру зерна для НК Cu, Pd [90] (а) та Ni [95] (б) в координатах $H_V - d^{-1/2}$.

Показані на рис. 1.9 залежності твердості в координатах $H_V - d^{-1/2}$ нанокристалічних Cu, Pd та Ni вказують на зменшення твердості зі зменшенням розміру зерна, демонструючи прояв негативного нахилу у співвідношенні Холла-Петча.

Зворотній ефект впливу нанорозмірного зерна отримано для об'ємного НК Al в роботі [92]. На рис. 1.10 показана залежність межі зсуву від розміру зерна ($d = 48$ нм – 40 мкм) для об'ємного НК Al, отриманого гарячою екструзією порошку після млива [92]. При розмірі зерен більше 60 нм межа текучості Al відповідає співвідношенню Холла-Петча. В цьому діапазоні пластична деформація пов'язана з взаємодією ґраткових дислокацій з границями зерен та дислокаціями лісу, що призводять до відповідного показника деформаційного зміцнення k_H та низької чутливості до швидкості деформації [96,97].

З іншого боку, коли розмір зерен зменшується від 60 нм до приблизно 40 нм межа плинності Al позитивно відхиляється від залежності Холла-Петча. Емісія часткових або повних дислокацій від границь зерен стає основним деформаційним механізмом.

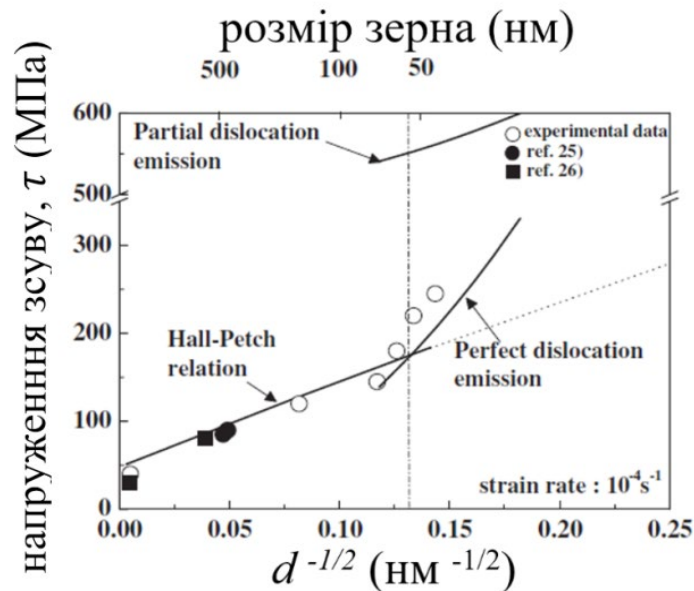


Рисунок 1.10. Залежність напруження зсуву Al від розміру зерна [93].

Вплив кріодеформації $|e| = 1,95$, гідростатичного тиску та наступних відпалів на фізико-механічні властивості НК титану було досліджено в роботі [56].

Необхідно відмітити, що основні результати з дослідження НК матеріалів стосуються ГЦК і ОЦК металів [84,98-104,107].

Дослідження ГЦУ металів були виконані для УДЗ структурного стану, в зв'язку з неможливістю донедавно отримувати ці метали з зерном менше 100 нм. Цю тезу можна розширити. Тобто, можливість проведення таких досліджень з'явилася лише останнім часом.

Таблиця 1.1 Значення модуля Юнга E , умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$, межі міцності σ_B і подовження до руйнування δ_f , а також густини ρ зразків нанокристалічного титану після кріодеформації $|e|$ і наступних відпалів

Стан зразку	ρ , г/см ³	ρ , г/см ³ ($P = 1$ ГПа)	E , ГПа	$ e = 1,95$		
				$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_f , %
Стан поставки	4,4945		115,24	300	420	26
Після кріовальцювання	4,4810	4,4898	108,46	860	945	6
Кріовальцювання + відпал 525 К	4,4880	4,4898	113	815	900	6,5
Кріовальцювання + відпал 725 К	4,4835	4,4835	115,08	665	700	11

1.4 Моді пластичної деформації альфа-титану

1.4.1 Деформація дислокаційним ковзанням

Титан є поліморфним металом, при температурах $T < 1155,5$ К має гексагональну щільноупаковану (ГЩУ) ґратку (α -титан) та при $T > 1155,5$ К титан перетворюється в кубічну об'ємноцентровану високотемпературну β -модифікацію. Найбільший інтерес в дослідженнях викликає α -титан, так як він має стабільну ГЩУ ґратку при кімнатних температурах та нижче. Також α -титан має такі переваги, як висока корозійна стійкість, добрі показники біологічної сумісності, що вдало використовується у медицині, а саме у якості ортопедичних та стоматологічних імплантатів, судинно-кардіологічних стентів і т.п.

Геометричним фактором, який визначає площини первинного (домінуючого) ковзання у ГЩУ металів є співвідношення відстані між базисними площинами c/a . Титан входить до групи металів таких, як Zr, Hf, Be, де $c/a \leq \sqrt{3}$ ($a = 0,295$ нм, $c = 0,468$ нм). Для даної групи металів характерними площинами ковзання є площини $\{10\bar{1}0\}$ і $\{10\bar{1}1\}$ [108,109] з напрямом, якому відповідає мінімальний вектор Бюргерса $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [110]. Базисна площина $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ є

площиною ковзання тільки в монокристалах титана технічної чистоти [111] та в йодідному титані за певних умов орієнтації кристала [112].

В титані технічної чистоти при помірно низьких температурах переважною модою деформації є ковзання по площині призми $\{10\bar{1}0\}$. Причиною домінуючої ролі призматичного ковзання над базисним, крім величини енергії дефектів упаковки [113] та можливості розмноження дислокацій в зоні ковзання [114] є більша атомна щільність (1,26) в площині призми, ніж в базисній (1,155). З підвищенням температури відношення c/a зростає та з'являється тенденція до базисного ковзання $\{0001\}$.

Як відомо, однією з вимог пластичної деформації металів є наявність п'яти незалежних систем ковзання, так званий критерій Мізеса [115,116]. В металах з ГЦУ граткою кількість систем ковзання значно нижча, ніж в металах з гранецентрованою (ГЦК) та об'ємноцентрованою (ОЦК) граткою.

Табл.1.2. Незалежні системи ковзання в ГЦУ металах [117].

Системи ковзання	Площина та напрям	Кількість незалежних систем ковзання
Призматична	$\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	2
Базисна	$\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	2
Пірамідальна	$\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	4
Пірамідальна $\langle c+a \rangle$	$\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	5

Як показано в Табл. 1.1., для призматичних та базисних площин дійсні тільки по дві незалежні системи ковзання, а для активізації пірамідальної моди деформації потрібно більш високі значення рівня критично приведених напружень зсуву (КПНЗ).

Для різних площин ковзання було розраховано КПНЗ в напрямку $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Для крупнозернистого (КЗ) титану КПНЗ в площині базису $\{0001\}$ приблизно в 1,5 рази більша ніж в площині призми $\{10\bar{1}0\}$. Але КПНЗ залежить від чистоти

металу, так в Таблиці 1.2 наведені КПНЗ для різних концентрацій кисню та азоту [105,118].

Призматичне $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ та пірамідальне $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ ковзання забезпечує зсувну деформація одночасно в $\langle a \rangle$ та $\langle c+a \rangle$ кристалографічних напрямках. Однак, при низьких температурах пірамідальне $\langle c+a \rangle$ ковзання неможливе, тому що має високий рівень критичного напруження зсуву.

Таблиця 1.3. Величини КПНЗ σ_T , гс/мм² для титану при кімнатній температурі

Концентрація домішок	Площини ковзання		
	$\{10\bar{1}0\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{0001\}$
0,1% N+O	1400-2100	-	6300
0,01% N+O	9200	9900	10900

Ковзання по площині $\{10\bar{1}1\}$ може відбуватися тільки тоді, коли буде ускладнюватися ковзання по площині $\{10\bar{1}0\}$ внаслідок домішок, які розташовані переважно в октаедричних пустотах. Зі збільшенням концентрації елементів впровадження КПНЗ для площини $\{10\bar{1}0\}$ буде зростати значно швидше, ніж для площини $\{10\bar{1}1\}$.

1.4.2 Механічне двійникування

У порівнянні з матеріалами з кубічної структурою, які часто деформуються однозначно ковзанням дислокацій, ГЦУ метали і сплави не мають достатньої кількості систем ковзання для досягнення довільної зміни форми. Для забезпечення достатньо високої однорідної пластичної деформації та виконання умов критерію Мізеса разом з ковзанням може активізуватись така мода деформації, як двійникування, котра не потребує таких високих значень КПНЗ. В результаті, їх пластична деформація є більш складною через взаємодії між ковзанням дислокацій і двійників. При певних умовах деформуванні

двійникування може відігравати визначальну роль в пластичній деформації титану.

При низьких температурах (нижче ~ 200 К) деформація ковзанням в титані відбувається лише по площині призми $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$, внаслідок чого починає активізуватись двійникування. Вже при дослідженнях монокристалів титану [119-121] було показано наявність п'яти площин двійникування (табл. 1.3)

Таблиця 1.4. Елементи деформаційного двійникування в α -Ті при 77 К

Площини двійникування	Напрямок двійникування	Кут між двійником та матрицею	Деформація зсуву
$\{10\bar{1}2\}$	$\langle \bar{1}011\rangle$	$85^\circ/\langle 11\bar{2}0\rangle$	0,175
$\{11\bar{2}1\}$	$\langle \bar{1}\bar{1}26\rangle$	$35^\circ/\langle 1\bar{1}00\rangle$	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

Активізація двійникування в ГПУ металах сильно залежить від рівня деформації. Низькі і середні рівні деформації характеризуються формуванням неоднорідної мікроструктури в результаті фрагментації частини зерен двійникуванням і подовження інших зерен – ковзанням. З підвищенням рівня деформації частка двійників поступово збільшується, спостерігається перетин деформаційних двійників і генерація вторинних і третинних двійників. Однак фрагментація зеренної структури двійникуванням відбувається тільки до певного рівня деформації, при якому ефективний розмір зерна знижений до такої великої міри, що двійникування стає неможливе. У той час як для більш високих деформацій міжзеренне ковзання дислокацій стає єдиним механізмом деформації.

Розмір зерна також є одним з факторів, який впливає на виникнення деформаційних двійників. В роботах [122,123] показано, що чим крупніше зерно, тим більш сприятливим стають умови для двійникування. Зі зменшенням розміру зерна до наномасштабних значень двійникування може зовсім припинитись [18].

Під час вальцювання базисний полюс в титані зазвичай нахилений симетрично під кутом $\sim 30^\circ$ від нормалі до площини прокатки до поперечного напрямку. Полюси $(10\bar{1}0)$ розташовуються уздовж напрямку прокатки, а напрямки $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ є паралельними поперечному напрямку. Така текстура називається розщепленою (або «бімодальною») базисною. Відповідальними за її формування є поєднання переважно призматичного $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ і пірамідального $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ ковзання.

Вальцювання альфа-титану при кімнатній температурі з досягненням обтиснення від 75 до 96% сприяли формуванню ультрадрібнозернистої структури із середнім розміром зерна 0,6 мкм [124]. активне двійниковання виявлялося при деформації до 75%, яке не привело до істотного подрібнення зерен структури.

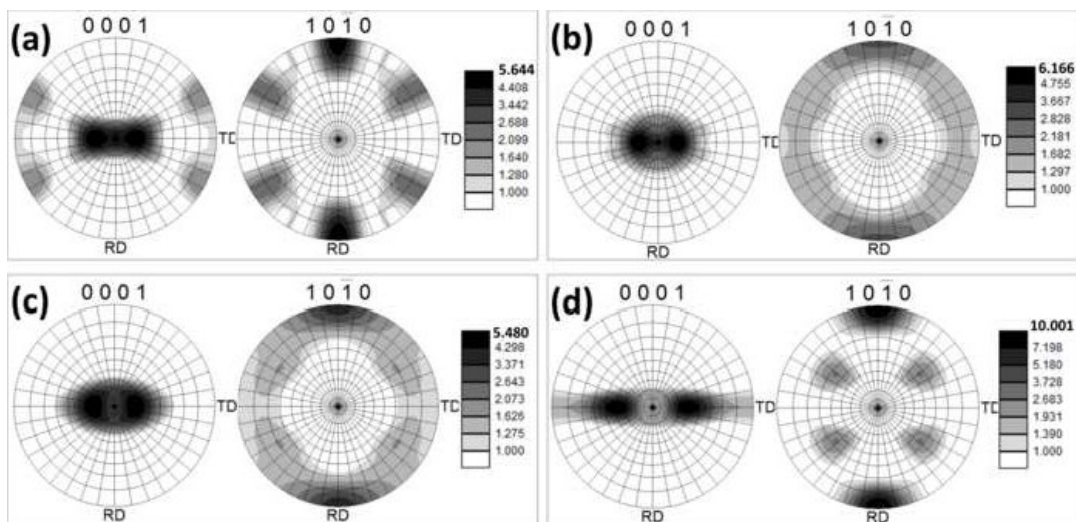


Рисунок 1.11. (0002) та (1010) полюсні фігури, що показують текстуру, що утворилася після вальцювання на 25 %. (а), 50 % (б), 75 % (с) та 95 %. (д) [124].

Було виявлено, що збільшення ступеня деформації приводить до формування розщепленої базисної текстури в зразках (рис. 1.11). Автори пов'язують це з посиленням пірамідального $\langle c + a \rangle$ ковзання.

Розглянута вище активність механічного двійниковання, як додаткової моди пластичної деформації при низьких температурах стала основою для наукового обґрунтування реалізації методу криомеханічної фрагментації зерна (КМФЗ).

Постановка завдань дисертаційної роботи

Аналіз літературних даних з дослідження УДЗ і НК титану та інших його металів-аналогів дозволяє сформулювати наступні основні завдання подальшого дослідження процесів формування об'ємного НК стану в металах з ГЦУ кристалічною ґраткою, і зокрема, титану.

1. З використанням процедури криомеханічної фрагментації зерна (метод КМФЗ) дослідити процес подрібнення зерна з досягненням його граничного наномасштабного розміру та встановити фізичний механізм формування НК стану титану.

2. Дослідити вплив деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту на рентгенівські характеристики (відносні інтегральні інтенсивності, їх розподіл, розміри ОКР/кристалітів, величину мікродеформації, параметри кристалічної ґратки та рівень залишкових макронапружень) титану VT1-0 з визначенням відносної активності дислокаційного ковзання та механічного двійникування.

3. Дослідити механізм анізотропії межі плинності при деформації стиском НК титану в інтервалі температур 4,2 – 300 К пов'язаний з наявністю анізотропію форми (морфологічну анізотропію) нанорозмірного кристаліту/зерна.

4. Дослідити вплив варіювання розміру зерна від мікрометрових до наномасштабних значень, отриманих криомеханічною фрагментацією зерна на термічну стабільність титану VT1-0.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Мотивація до вибору об'єкту дослідження

Дослідження наноматеріалів і технологій їх отримання є важливим напрямком сучасної фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства. Фундаментальний та прикладний інтерес до вивчення матеріалів даного класу пов'язаний з широким спектром їх унікальних конструкційних і функціональних властивостей, які обумовлені наноструктурним станом [4,19]. Нанокристалічні ГЩУ метали є найменш вивченими матеріалами даного класу. Причиною цьому донедавна була відсутність можливості отримання об'ємних зразків з розміром зерна в діапазоні менше 100 нм. Існуючі методи отримання об'ємних наноструктурних (НС) металічних матеріалів базуються на використанні інтенсивних пластичних деформацій (ПД). Проте, використання найпоширенішого з них рівноканального кутового пресування (РККП) стосовно ГЩУ металів, таких важливих в прикладному та функціональному значеннях як титан, цирконій та інші дозволяє отримати НС заготовки лише з субмікронним зерном.

Нещодавно запропонований метод формування НК стану в ГЩУ металах з використанням деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту дозволяє зняти це обмеження [51]. Фрагментація зерна, що відбувається завдяки активного двійникування в процесі криодеформації, дозволила отримати заготовки титану з середнім розміром зерна в декілька десятків нанометрів. Відмітимо, що реалізація методу криомеханічної фрагментації зерна (КМФЗ) базувалася лише на загальних уявленнях про схильність ГЩУ металів до механічного двійникування. Постає важлива задача більш системного вивчення еволюції деформаційної мікроструктури зі здрібненням зерна при криодеформації та встановлення фізичних механізмів формування структурного стану з контрольованим наномасштабним розміром зерна в металах з даною кристалічною ґраткою.

2.2. Матеріал дослідження і спосіб формування НК стану

Вибір титану у якості матеріалу дослідження обумовлений його широкою сферою використання: аерокосмічна техніка, хімічне машинобудування, суднобудування, вироби медичного призначення та інше. Але перешкодою до більш широкої сфери застосування чистого (нелегованого) титану є його недостатня міцність. Формування НК стану забезпечить більш високий рівень міцносних характеристик, збереження біосумісності та біоактивності, корозійної та радіаційної стійкості, розширюючи функціональні і конструкційні можливості використання.

Вихідним матеріалом для дослідження був титан технічної чистоти VT1-0 з середнім розміром зерна $d \approx 10$ мкм у вигляді плити промислового виробництва товщиною 16 мм з концентрацією основних домішок, представлених в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Концентрація основних домішок в титані VT1-0 (в ат.% і ваг.%).

Концентрація домішок	Fe	O	N	C	H	Si
ат.%	0,05	0,33	0,07	0,04	0,14	0,16
ваг.%	0,06	0,11	0,02	0,01	0,003	0,1

Процес формування об'ємного нанокристалічного стану вивчався при дослідженні впливу ступеня обтиснення при кріовальцюванні на основні структурні елементи – на величину зерна/кристалітів і на рентгенівські характеристики. Різна ступінь кріодеформації досягалась багаторазовим вальцюванням зразків, охолоджених до температури рідкого азоту (~ 77 К). Принципова схема вальцювання показана на Рис. 2.1. Вальцювання здійснювалося на лабораторному прокатному стані з радіусом робочих валків $R_g = 67$ мм та швидкістю обертання $V_g = 35$ мм/с.

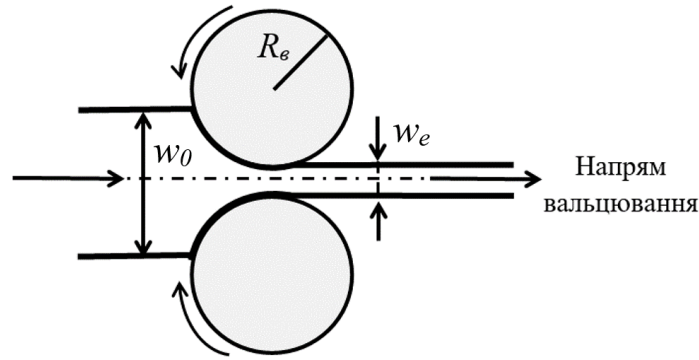


Рисунок 2.1. Принципова схема вальцювання.

Зразки для вальцювання з початковим розміром $16 \times 20 \times 60$ (мм)³ піддавалися попередньому відпалу при температурі 670 °С протягом 45 хвилин, після чого середній розмір зерна складав ~ 15 мкм. Величина стиснення за один прохід складала $\approx 0,1 - 0,2$ мм. В роботі справжня деформація стисненням $|e|$ при вальцюванні визначалася з умови сталості об'єму матеріалу та врахування безперервної зміни розмірів зразку при його пластичній деформації $|e| = \ln(w_0/w_e)$, де w_0 і w_e - початкова і кінцева товщини плити. Величину справжньої деформації $|e|$ варіювали від 0,06 до 3. Перед кожним проходом зразки охолоджували до температури рідкого азоту шляхом занурення і витримки (протягом ~ 5 хвилин) у ванні з рідким азотом. Зазначимо, що час після виймання зразку з рідкого азоту і знаходження у валках складав менше 5 секунд. Однорідний температурний режим в об'ємі зразка під час криодеформації забезпечувався виконанням наступних умов експерименту. Охолоджений в рідкому азоті, зразок в період знаходження між валками був вкритий екрануючою плівкою конденсату рідкого повітря. В залежності від довжини зразку час вальцювання становив не більше 2 – 3 секунд. Тому передачею тепла від валків зразку можна знехтувати.

З іншого боку, при виконанні умов адіабатичності, помітного підвищення температури можна очікувати за рахунок переходу механічної енергії пластичної деформації в теплову енергію. Оцінка температури адіабатичного розігріву в зоні деформації була виконана згідно співвідношення:

$$\Delta T = \frac{\beta}{\rho c_p} \int_0^e \sigma de \quad (2.1)$$

Тут $\beta = 0,9$ – коефіцієнт Тейлора-Квінні, який характеризує кількість роботи в ході пластичної деформації, яка перетворюється в тепло, ρ – об'ємна густина (для ВЗ титану $\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$), c_p – теплоємність титану (для ВЗ титану $c_p = 0,591 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$), σ – напруження плинності та e – справжня деформація за один прохід $e = (0,005 - 0,05)$. Видно, що локальне підвищення температури ΔT буде залежати від величини справжньої деформації при стисненні і напруження плинності. Строго кажучи, обидві величини істотно змінюються в процесі багатопрхідного циклу при формуванні УДЗ/НК стану. Напруження плинності σ збільшується з $\sim 500 \text{ МПа}$ до $\sim 1300 \text{ МПа}$ як результат зменшення розміру зерна [124] відповідно до співвідношення Холла-Петча. Справжня деформація e при збереженні ступеня обтиснення за один прохід $\Delta t = 0,1 - 0,2 \text{ мм}$ змінювалася в результаті зменшення товщини смуги, яка піддавалася вальцюванню. Було встановлено, що при виконанні умов адіабатичності підвищення температури ΔT може становити $\sim 1 - 11 \text{ К}$, що є досить малою величиною.

Різний розмір зерен та розподіл зерен (кристалітів) за розмірами досягався також з застосуванням процедури подальшого після кріовальцювання відпалу при відповідних температурах.

Термічна стабільність титану трьох структурних станів ВЗ, УМЗ і НК титану була досліджена на основі даних з впливу ступеневого (послідовного) ізотермічного відпалу при температурах $150, 250, 450, 670 \text{ }^\circ\text{C}$ ($423, 523, 723, 943 \text{ К}$) протягом 45 хвилин в вакуумі $3 \times 10^{-3} \text{ Па}$ як на характеристики мікроструктури, так і на міцнісні характеристики: умовну межу плинності $\sigma_{0,2}$ і межу міцності σ_u та мікротвердість H_V .

2.3 Методика мікроструктурних досліджень

Достовірність та надійність отриманих експериментальних результатів стосовно еволюції мікроструктури в умовах великого різновиду структурних елементів та широкого інтервалу їх розмірів була забезпечена комплексністю

використаних методів: оптичної і просвічуючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії.

2.3.1. Оптична мікроскопія

Оптична мікроскопія використовувалася при відносно невеликих деформаціях стиснення $|e| \lesssim 0,3$, в зв'язку з тим, що її максимальна роздільна здатність не може перевищувати 0,25 мкм. Шліфи для металографічних досліджень попередньо готувались шліфівкою на наждачному папері з подальшим електролітичним поліруванням (личкуванням) в електроліті, що складався з 185 мл хлорної кислоти (питома вага 1,59) та 795 мл оцтового ангідриду при густині струму 20 – 30 А/дм² і напрузі 40 – 60 в. Структуру зразків виявляли хімічним щавленням в реактиві: 1 частина 48% -вої кислоти HF плюс 1 частина концентрованої HNO₃ плюс дві частини гліцерину (по об'єму).

Мікроструктурні дослідження проводилися на поверхні зразка паралельно площині вальцювання. Розмір зерна в цьому випадку розраховували як середнє значення випадкового лінійного перехоплення (метод стереометричної металографії) [105]. Термін "розмір зерна" означає ефективний розмір мікроструктурних елементів, оточених високими кутами (вище $\sim 15^\circ$). Це вихідні межі зерен, межі двійників та їх фрагменти. Визначено кристалографічні орієнтації площин ковзання, первинних та вторинних двійників за допомогою гоніо-мікроскопа GM-2 (як у [106]).

Дослідження проводили на металографічному мікроскопі МИМ-7. Аналіз мікроструктури здійснювався на поверхні зразків, паралельній площині вальцювання. Розмір зерен розраховували як середню величину випадкових перетинів зерен кріодеформованного титану.

2.3.2. Електронна мікроскопія

Визначення середніх розмірів зерен при більш високих ступенях деформації $|e| \geq 0,3$ проводили з використанням просвічуючого електронного мікроскопу EM-200 з прискорювальною напругою 175 кВ. Зразки для ПЕМ досліджень вирізалися

електроіскровим способом з кріодеформованої пластини товщиною ~ 2 мм, де у якості катоду була тонкостінна трубка. В результаті отримували шайби діаметром 3 мм (згідно з діаметром патрончика об'єктотримача мікроскопа). Потім ці шайби поступово стоншувались до 0,3 мм з використанням шліфувального паперу та пасти ГОІ зернистістю ~ 8 мкм. Далі методом подвійного струменевого електрополірування в охолодженому (до 233 К) електроліті стоншували зразок до появи отвору всередині, в результаті чого центральна частина цього зразка стає прозорою для проходження електронів, а масивні краї знижують до мінімуму можливі скривлення при роботі зі зразком. В якості електроліту використовували хлорну кислоту, яка була розчинена в бутиловому і метиловому спирті в співвідношенні 1: 6: 10 об'ємних частин, відповідно.

У відносно ВЗ матеріалах з розміром зерен/кристалітів не менше 500 нм більш зручними є світлопільний режим роботи мікроскопа. Для УДЗ матеріалів з більш дрібним зерном, коли границі між зернами стають менш чіткими, краще підходить аналіз темнопільних зображень. Темнопільні електронномікроскопічні зображення отримували шляхом вирізання апертурною діафрагмою фрагмента трьох близько розташованих дифракційних кілець $\{10\bar{1}0\}$, (0002) і $\{10\bar{1}1\}$ на мікродифракційній картині. В подальшому зерна сортувалися за розмірами з метою побудови гістограм.

При визначенні розміру зерна d використовували темнопільні електронномікроскопічні зображення, застосовуючи спосіб еквівалентного діаметру сфери (обводу зерна). Для побудови однієї гістограми використовували від 800 до 1300 вимірів. Середній розмір зерен визначався як координата на осі абсцис центра ваги плоскої фігури у формі гістограми.

Експериментальні результати з використанням ПЕМ були отримані А.Р. Смирновим.

2.3.3 Рентгенівська дифрактометрія

Аналіз ПЕМ зображень дає інформацію про морфологію, розміри і розподіл ОКР/зерен в порівняно малих масштабах - в обсягах близько десятків кубічних мікрон. Для отримання інтегральної інформації потрібна велика кількість спостережень як в різних місцях зразка, так і при різних дифракційних умовах, що створює певні складнощі. Крім того, ПЕМ має дуже обмежені можливості для дослідження внутрішніх напружень, зміни параметрів кристалічної ґратки та ін. Рентгенівська дифрактометрія, навпаки, дає інтегральну картину за великими обсягами масивних зразків: вона дозволяє оцінювати мікронапруження, визначати текстуру і параметри кристалічної ґратки, а також їхнє відношення c/a [125].

Використання РСА дозволяє отримати інформацію про досить великий обсяг матеріалу в порівнянні з ПЕМ і оцінити усереднені характеристики зразка. Зйомку дифрактограм проводили на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні Cu K_α з нікелевим фільтром при кімнатній температурі з використанням системи колімаційних щілин. Реєстрація інтенсивності проводилася з кроком $0,1^\circ$ в інтервалі кутів $30^\circ - 110^\circ$. Горизонтальна ширина щілини перед трубкою становила 0,25 мм, а ширина щілини перед лічильником 0,5 мм. Вимірювання інтенсивності дифрагованого випромінювання здійснювалось за допомогою сцинтиляційного лічильника при $\theta - 2\theta$ скануванні. Подальша обробка експериментально отриманих дифракційних картин здійснювалася за допомогою комп'ютерних програм (Dron, «New_Profile 3.4», Origin). Первинна обробка дифракційних профілів включає згладжування, відділення фону і виділення Ka_1 - складової дублету (рис. 2.2).

Первинні рентгенівські дані були отримані в результаті зйомок двох поверхонь зразка: площини вальцювання (\parallel) і площини, перпендикулярній напрямку вальцювання (\perp). Площина вальцювання не піддавалася додатковій обробці поверхні кріодеформованих зразків. Це виключало можливість внесення змін в низькотемпературну деформаційну структуру при подальшій механічній обробці при більш високій (кімнатної) температурі. Для дослідження площини, перпендикулярній напрямку вальцювання з полоски титану ВТ1-0 вирізалися

зразки електроерозійним методом за допомогою електроіскрового дротово-вирізного пристрою і піддавали механічній шліфовці.

Були визначені наступні параметри деформаційної мікроструктури: відносні інтегральні інтенсивності \tilde{I} , розміри кристалітів/областей когерентного розсіювання (ОКР) L , величина середніх мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, параметри ґратки (a і c) і величина залишкових макронапружень σ_x .

Відносні інтегральні інтенсивності \tilde{I} , розміри кристалітів і величину середніх мікродеформацій, які визначали для двох досліджуваних поверхонь зразка (площини вальцювання і площини, перпендикулярній напрямку вальцювання), позначимо відповідно \tilde{I}_{\parallel} , \tilde{I}_{\perp} , L_{\parallel} , L_{\perp} та $\langle \varepsilon^2 \rangle_{\parallel}^{1/2}$, $\langle \varepsilon^2 \rangle_{\perp}^{1/2}$.

Значення відносних інтегральних інтенсивностей \tilde{I} визначали як відношення абсолютної інтегральної інтенсивності рефлексу I до абсолютної інтегральної інтенсивності дифракційного піку ($10\bar{1}1$).

Вимірювання параметрів ґратки проводили використовуючи метод найменших квадратів. Відзначимо, що дослідження проводили лише для площини вальцювання. Титан, який має ГЦУ кристалічну ґратку, характеризується двома параметрами: - a та c , які визначаються згідно з формулою:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.2)$$

де d - міжплощинна відстань площини (hkl), hkl - індекси Міллера для аналізованої площини, a та c - параметри ґратки. У даній роботі обчислення здійснювали по восьми відображенням ($10\bar{1}0$), (0002), ($10\bar{1}1$), ($10\bar{1}2$), ($10\bar{1}3$), ($20\bar{2}1$), (0004), ($10\bar{1}4$). Абсолютна похибка розрахунків становила $5 \cdot 10^{-5}$ нм.

Розмір L областей когерентного розсіювання (ОКР) і величину середніх мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ визначали методом апроксимації [126,127]. В основі даного методу лежить положення, що кожна ділянка кривої істинного дифракційного розширення, обумовленого фізичним станом, під впливом геометричних умов зйомки розвивається по однаковому закону; при цьому створюється результуюча крива розподілу інтенсивності. Це положення виражається інтегральним співвідношенням (згорткою):

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)dy, \quad (2.3)$$

де $h(x)$ - функція розподілу інтенсивності розсіяних променів в межах дифракційного максимуму для досліджуваного зразку; $g(x)$ - функція розподілу інтенсивності для еталонного зразку; $f(x)$ - функція дійсного дифракційного розширення, обумовленого фізичним станом зразку.

Якщо через B , b і β позначити інтегральну ширину кривих $h(x)$, $g(x)$ і $f(x)$ відповідно, то зв'язок між цими параметрами:

$$B = \frac{b\beta}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x)g(x)dx}. \quad (2.4)$$

Вибираючи вид аналітичних функцій для $g(x)$ і $f(x)$, виходять з того, що це звичайно дзвоноподібні функції. Якщо обидва профілі описуються функцією Гаусса e^{-ax} , то з (2.4):

$$B^2 = b^2 + \beta^2. \quad (2.5)$$

Якщо описується функцією Коші $1/(1+ax^2)$, то:

$$B = b + \beta. \quad (2.6)$$

Використовуючи дублетні лінії K_{α} -випромінювання експериментально визначають B і b . Потім поділяють β на дві компоненти: m - розмиття, викликане дисперсністю ОКР, і n - обумовлене мікродеформаціями. Знаходження m і n засноване на тому, що вони по-різному залежать від кута θ . За визначенням:

$$m = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad (2.7)$$

$$n = 4 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \operatorname{tg} \theta \quad (2.8)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,

L – розмір ОКР,

$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ – величина середніх мікродеформацій.

Якщо обидві функції Коші, то:

$$\beta = n + m. \quad (2.9)$$

З урахуванням (2.7) і (2.8):

$$\beta \cos \theta / \lambda = 1 / L + 4 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \sin \theta / \lambda. \quad (2.10)$$

Потім стоять графік залежності $\beta \cos \theta / \lambda$ від $4 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \sin \theta / \lambda$, званий графіком Холла. Співвідношення (2.10) є рівнянням прямої, яка відтинає на осі ординат відрізок, рівний $1/L$; тангенс кута нахилу прямої дорівнює $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$.

Якщо вибрати апроксимуючі функції Гауса, то:

$$\beta^2 = m^2 + n^2 \quad (2.11)$$

$$\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2 = 1/L^2 + 16 (\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2})^2 \sin^2 \theta / \lambda^2. \quad (2.12)$$

У цьому випадку відрізок, який відсікається на осі ординат, дорівнює $1/L^2$, а нахил визначається значенням $(\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2})^2$.

Графіки Холла будували за двома кратними порядками відображень (0002) і (0004), що виключало вплив анізотропії мікроструктурних елементів. Для опису форми профілю дифракційної лінії використовували функції Коші (рис. 2.2) або Гаусса.

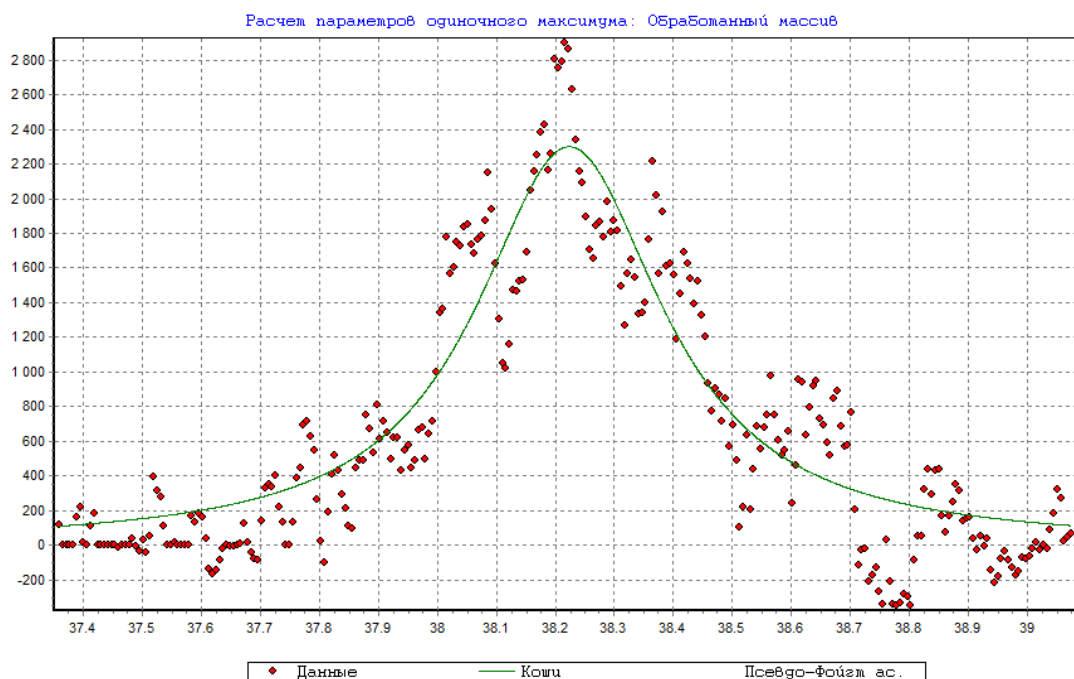


Рисунок 2.2 - Профіль дифракційної лінії (0002) титану технічної чистоти після криодеформації $|e| \approx 0,9$: \blacklozenge – експериментальні дані; зелена лінія – обробка функцією Коші.

Інструментальне розширення враховувалося шляхом зйомки еталонного зразка (крупнокристалічний алюміній). При подальшому обговоренні вимірний експериментально розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) ототожнюємо з середнім розміром кристалітів.

Для визначення макронапружень використовувався метод багаторазових похилих зйомок ($\sin^2\psi$ -спосіб). Даний метод полягає у проведенні декількох похилих зйомок під різними кутами ψ , після чого будують $\sin^2\psi$ -графік. По куту α нахилу графіка визначають σ_x :

$$\sigma_x = \left[\frac{E}{1+\mu} \right] \operatorname{tg} \alpha . \quad (2.13)$$

де E – модуль нормальної пружності (модуль Юнга), μ – коефіцієнт Пуассона, $\operatorname{tg} \alpha$ - тангенс кута нахилу прямолінійної залежності $\theta_{\psi,\varphi} = f(\sin^2\psi)$. Розрахунок $\theta_{\psi,\varphi} = f(\sin^2\psi)$ проводили за методом найменших квадратів. Значення модуля пружності було взято як $E = 110$ ГПа, а $\mu = 0,32$ [125]. Розміри, вирізаних з прокатоної смуги зразків для дослідження, імовірно виключали можливий вплив релаксаційних процесів на рівень залишкових напружень в аналізованій області. Для визначення макронапружень у зразку в режимі крокового сканування знімали відображення ($10\bar{1}3$) при значеннях кута $\psi=0-30^\circ$. В якості d_0 -міжплощинної відстані, яка відповідає ненапруженому стану, використовували значення відповідних міжплощинних відстаней у стані поставки. Похибка визначення макронапружень не перевищувала 13 МПа.

2.4 Дослідження механічних характеристик

2.4.1 Вимірювання мікротвердості

Індентування широко використовується як метод механічних досліджень для вивчення фізичних механізмів пластичності та міцності різних матеріалів. Випробування на твердість є порівняно простим методом, тому є досить розповсюдженим.

Мікротвердість зразків за Віккерсом вимірювали на стандартному приладі ПМТ-3. Експерименти проводили при кімнатній температурі при навантаженні на індентор 2,2 Н (рис. 2.3).

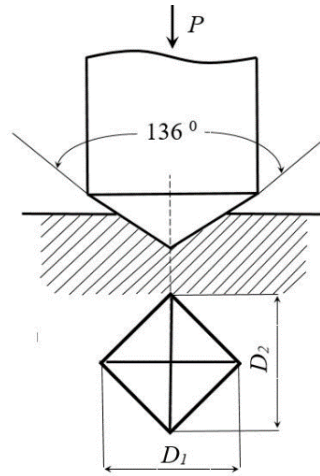


Рисунок 2.3. Схема випробування на твердість за Віккерсом (пірамідальним індентором).

Поверхню зразків для вимірювань мікротвердості спершу обробляли на шліфувальній шкірці до зернистості P2500 (розмір зерен ~ 10 мкм). Остаточне полірування здійснювалось пастою ГОІ (основний компонент - двооксид хрому), яку наносили на фетр, що дозволяло отримати дзеркально гладку поверхню, придатну для експериментів з індентування. Час прикладання навантаження при індентуванні становив 10с. Мікротвердість з чотиригранною пірамідкою Віккерса обчислювали в залежності від форми відбитку.

Для квадратного відбитку:

$$H_V = \frac{1,854P}{D^2} \quad (2.14)$$

Для ромбічної форми відбитку:

$$H_V = \frac{1,854 P}{D_1 D_2} \quad (2.15)$$

Тут P - величина навантаження на індентор, D , D_1 і D_2 - діагоналі залишкового відбитка. Відзначимо, що значення мікротвердості, нанесені на графіки, усереднювалися не менше ніж по 10 відбитками індентора.

2.4.2. Низькотемпературна деформаційна установка.

Для експериментів з вивчення механічних властивостей титану використовувалася установка (деформаційна машина МРК-1) для проведення випробувань на одновісний розтяг (Рис. 2.4.), яка була розроблена в ФТІНТ ім. Б.І.

Веркіна НАН України [128] і дозволяє виконувати експерименти в інтервалі температур 1,7 – 400 К. Установка складається з двох основних блоків: деформаційного пристрою та реєструючої апаратури.

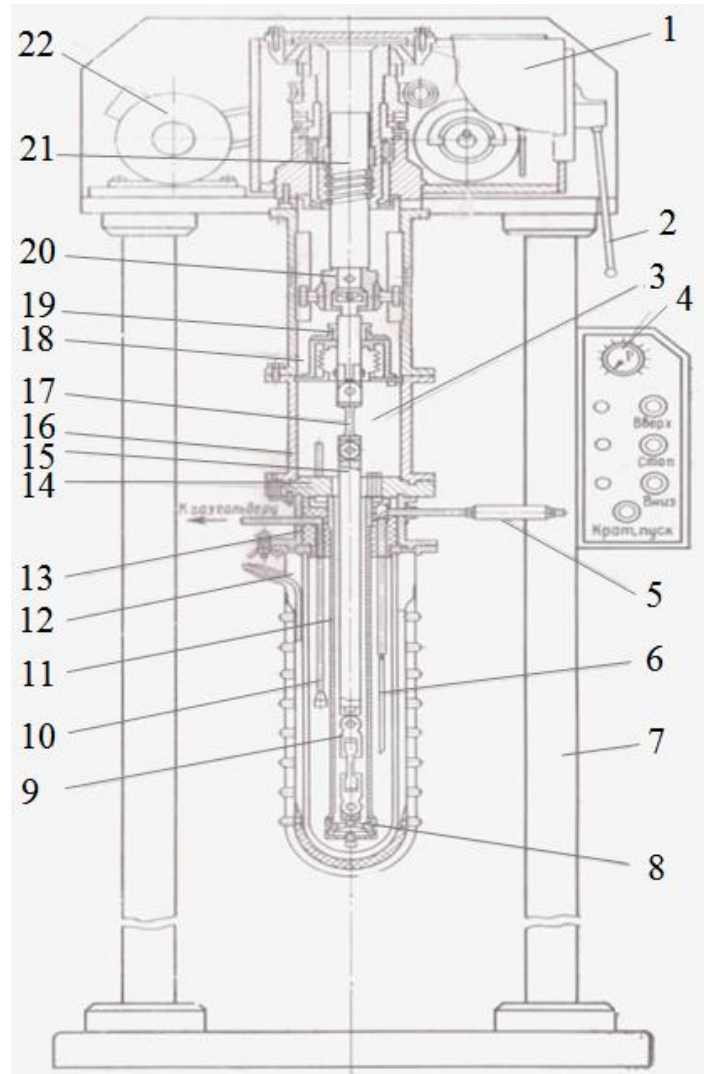


Рисунок 2.4. Принципова схема низькотемпературної деформаційної установки:

1 - редуктор, 2 – ручка перемикачів швидкостей, 3 – камера динамометру, 4 – регулятор швидкості, 5 - переливалка, 6 – робочий простір, 7 - рама, 8 – опорна п’ята, 9 – затискувачі до зразка, 10 - випаровувач, 11 – зовнішня силова труба, 12 – металічний дьюар, 13,14,16,18 – циліндри з фланцями, 15 – шток, що тягне, 17-динамометр, 19 – ущільнювач, 20 – направляюча муфта, 21 – пара гвинт-вент тертя кочення, 22 – електродвигун.

Підставкою деформаційної машини є жорстка сталева рама 7, на верхній плиті якої розташований чотириступеневий редуктор. Знизу до плити жорстко

прикріплена система циліндрів з фланцями 13, 14, 16 і 18. Низькотемпературний вузол складається з гелієвого дьюару, який знаходиться в дьюарі з рідким азотом 12.

Ця система утворює робочу камеру 6 і камеру динамометра 3, яка потрібна для розміщення та температурної стабілізації трубчастого динамометра. Герметичність камер забезпечується гумовим ущільнювачем 19. У циліндр 13 впаяні переливалка 5 з охолоджувальною рідиною і патрубкі для вакуумування дьюара, відкачування парів гелію і з'єднання з газгольдером. До фланця 14 кріпиться зовнішня силова труба 11 зі змінною сферичною опорою 8. Внутрішній шток 15 зі змінним динамометром 17 з'єднується з гвинтом 21 направляючої муфтою. У трубці і штоку є «вушки» для кріплення захватів 9. Регулювання швидкості приводу здійснюється магнітним підсилювачем в діапазоні від 5×10^{-3} до 50 мм /хв. Перемикання швидкостей на порядок здійснюється рукояткою 2, а в межах порядку-регулятором 4, без припинення деформування зразка.

Реєструючий вузол (Рис. 2.5.) складається з трубчастого динамометра 17 на який приклеєні чотири тензодатчики, які складають міст з двома активними і двома пасивними опірниками. Урівноваження моста проводиться опорам.

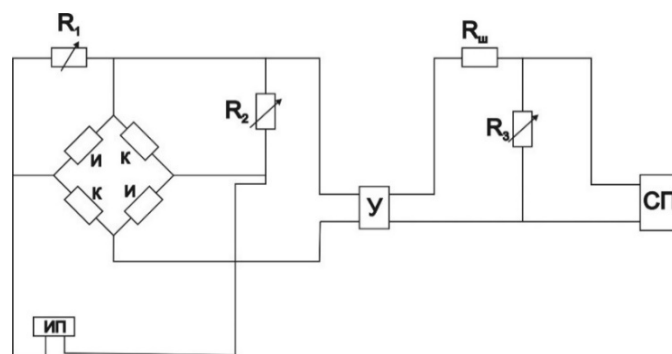


Рисунок 2.5. Принципова схема вимірювання навантаження:

И, К – вимірювальні та компенсаційні тензодатчики, ИП – джерело живлення, У – підсилювач постійного струму Ф116/І, СП – вимірювальний самописний прилад КСП-4, $R_{ш} \approx 200 \text{ Ом}$.

Сигнал розбалансування моста, який пропорційний навантаженню, надходить на підсилювач Ф-116 і далі, через погоджувальні опори $R_{ш}$ та R_3 , на самописний прилад КСП-4. Зміна масштабу запису сигналу проводиться шляхом зміни коефіцієнта підсилення Ф-116 та величини R_3 .

Швидкість руху стрічки КСП-4: 60-1800 мм/год. В ході експериментів реєструвалися діаграми розтягування в координатах "навантаження P - час t ".

В експериментах з розтягнення номінальна швидкість пластичної деформації складала $\dot{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ з можливістю її зміни в п'ять разів при фіксованих температурах в інтервалі 4,2 – 300 К. Для отримання такого широкого інтервалу температур використовувалися кілька методів.

Інтервал температур 4,2 – 110 К отримували примусовим обдуванням зразків парами гелію. Пари гелію прокачувалися форвакуумним насосом через змійовик з отворами спрямованими на зразок. Ступінь охолодження варіювалася зміною інтенсивності прокачування, за допомогою вентилів тонкого і грубого регулювання.

Температурний інтервал 145 – 250 К отримували при використанні в якості холодоагенту пари азоту. Примусове охолодження зразків парами забезпечується випаровуванням азоту за допомогою нагрівача, поміщеного в транспортний дьюар. Температура регулюється зміною потужності, яка подається на нагрівач.

Вимірювання температури в досліджуваному інтервалі проводилося за допомогою напівпровідникових термометрів з арсеніду галію і платиновим термометром опору.

2.4.3 Основні характеристики міцності і пластичності

Використовуючи зареєстровані в експериментах з квазістатичного одновісного розтягу та стиснення діаграми «напруження-деформація» визначали основні характеристики міцності і пластичності титану ВТ1-0.

Основні характеристики міцності і пластичності кріодеформованого титану ВТ1-0 з різним середнім розміром зерен визначались використовуючи зареєстровані в експериментах з квазістатичного одновісного розтягу діаграми «напруження-деформація» при кімнатній температурі. Номінальна швидкість пластичної деформації складала $\dot{\varepsilon} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Зразки для деформування у вигляді подвійних лопаток (Рис. 2.6 а) вирізались за допомогою штампу з

кріодеформованої смуги у напрямку вальцювання. Розмір робочої частини складав: $0,6 \times 5 \times 25$ (мм)³.

З характерних для полікристалічних матеріалів деформаційних кривих параболічної форми були знайдені наступні характеристики міцності і пластичності:

- умовна межа плинності $\sigma_{0,2} = P_{0,2}/F_0$ –напруження, що відповідає пластичній деформації $\varepsilon = 0,2\%$. Тут $P_{0,2}$ – навантаження при даному ступені пластичної деформації, а F_0 – вихідна площа поперечного перерізу зразка;

- межа міцності $\sigma_B = P_{\max}/F_0$ – максимальне напруження на діаграмі деформації;

- відносне подовження δ , як рівномірне – δ_u , так і до розриву – δ_f .

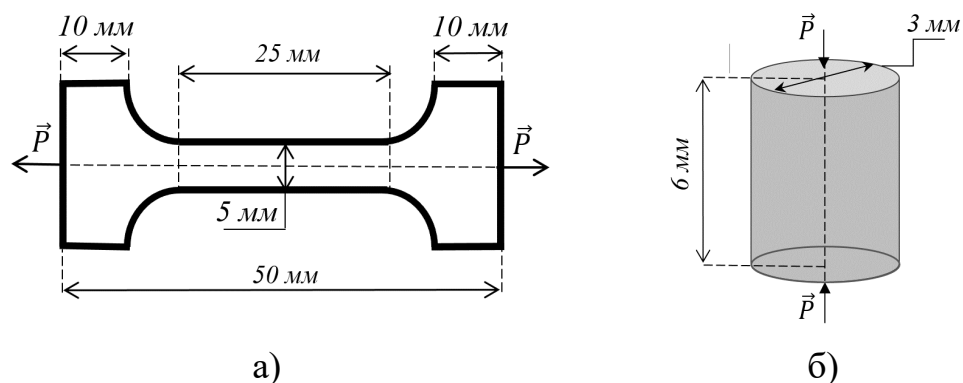


Рисунок 2.6. Вигляд зразків з розтягу (а) та стиснення (б).

Експерименти на стиснення проводили на циліндричних зразках (рис. 2.6б) діаметром 3 мм та висотою 6 мм, які для механічних досліджень вирізали з вальцьованої полоси електроерозійним методом за допомогою електроіскрового дротово-вирізного пристрою, а потім виточувалися на фрезерному верстаті. Деформування проводилось при одновісному стисненні в квазістатичному режимі з відносною швидкістю деформації $\dot{\varepsilon} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в інтервалі температур 4,2 – 300К.

Висновки до розділу 2

1. Використовуючи вальцювання при температурі рідкого азоту (метод КМФЗ) та подальший відпал отримано НК титан з різним розміром зерен. Виготовлені зразки для проведення мікроструктурних та механічних досліджень.

2. Виконано мікроструктурну характеристикацію досліджуваних зразків НК титану. Зокрема, методами оптичної та просвічуючої електронної мікроскопії досліджено деформаційну мікроструктуру та визначено середній розмір зерен і характер їх розподілу за розміром. Методами рентгенівської дифрактометрії визначено такі параметри деформаційної мікроструктури: відносні інтегральні інтенсивності \tilde{I} , розміри кристалітів/областей когерентного розсіювання (ОКР) L , величину середніх мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, параметри ґратки (a і c) і величину залишкових макронапружень σ_x .

3. Метод мікроіндентування використано для вивчення механічних властивостей досліджених матеріалів.

4. Обмірковано методологію обробки зареєстрованих діаграм розтягу та стиснення з метою визначення основних параметрів міцності та пластичності зразків з різним структурним станом.

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ КРІОМЕХАНІЧНОЇ ФРАГМЕНТАЦІЇ ЗЕРНА

Основні методи виготовлення об'ємних ультрадрібнозернистих/нанокристалічних металічних матеріалів пов'язані з застосуванням інтенсивних пластичних деформацій [4,21,23,129,130]. Індукована ПД еволюція деформаційної мікроструктури може бути дуже складною і у випадку чистих (нелегованих) металів в залежності від умов деформування визначається відносною активністю відповідних мод пластичної деформації – дислокаційного ковзання та механічного двійникування. Кожна з цих мод деформації певною мірою впливає на подрібнення зерна і, звісно, на формування УДЗ/НК стану. У ГЦК металах (Al, Ni, Cu, та інші), де пластична деформація відбувається в основному ковзанням з великою кількістю діючих систем, при використанні рівноканального кутового пресування (РККП) – найбільш поширеного ПД методу – подрібнення зерен відбувається внаслідок поступової трансформації дислокаційної коміркової структури в дрібнозернисту структуру. Відбувається поступове перетворення стінок дислокаційних комірок в межі зерен з великими кутами розорієнтації.

В металах з ГЦУ кристалічною ґраткою, таких як Ti, Zr та інші, пластична деформація, в порівнянні з ГЦК металами, є більш складною. При цьому, застосування методу РККП для металів даної кристалографічної групи дозволяє отримати наноструктурні заготовки лише з субмікронним розміром зерна (ультрадрібнозернистий стан). В той же час більш значний інтерес становлять дослідження та методи отримання НК матеріалів з розміром зерна менше 100 нм, коли можна очікувати на прояв нових, незвичайних фізико-механічних властивостей.

При низьких температурах кількість систем ковзання в ГЦУ металах є вкрай обмеженою і важливу роль в досягненні високого рівня пластичності поряд

з дислокаційним ковзанням відіграє механічне двійникування [120]. При цьому, різноманітність систем двійникування сприяє розвитку вторинного і третинного двійникування, обумовлюючи ефективну фрагментацію зерен. Саме схильність даної кристалографічної групи металів до деформації двійникуванням стала фундаментальною основою методу кріомеханічної фрагментації зерна (КМФЗ) [51]. Даний метод дозволив вперше одержати НК титан з середнім розміром зерна зі значенням декілька десятків нанометрів. Враховуючи той факт, що метод КМФЗ був запропонований базуючись лише на загальних уявленнях про схильність ГЩУ металів до деформації двійникуванням, важливою постає задача встановлення фізичних механізмів формування структурного стану з наномасштабним розміром зерна.

Ефективними в цьому випадку є комплексні дослідження еволюції мікроструктури при кріодеформації з використанням методів оптичної і просвічуючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії. Нижче наведені результати мікроструктурних досліджень з формування нанокристалічного стану титану технічної чистоти VT1-0 при деформації вальцюванням до великих значень ($|e| = 3$) при температурі рідкого азоту (~ 77 K). Враховуючи обмеженість можливості деформації дислокаційним ковзанням та активізацію двійникових деформаційних мод основна увага в роботі була приділена дослідженню процесів, пов'язаних з розвитком двійникової мікроструктури, зокрема, активізації вторинного і третинного двійникування, як механізмів ефективного подрібнення зерна. Показано, що спостережуваний стадійний характер залежності розміру зерна від ступеня деформації стисненням при кріовальцюванні відповідає етапам розвитку механічного двійникування. Зареєстрований при цьому граничний наномасштабний середній розмір зерна (~ 35 нм), який досягається в результаті кріофрагментації при обтисненні $|e| \gtrsim 1,3$, розглядається як наслідок залежності ймовірності двійникування від розміру зерна і пояснюється відсутністю можливості виникнення двійників в нанорозмірних зернах.

3.1. Роль двійникування у формуванні НК стану

3.1.1. Еволюція двійникової деформаційної мікроструктури: металографічні дослідження

В титані з можливих декількох площин ковзання нижче ~ 200 К внаслідок різної температурної чутливості напруження зсуву активною залишається лише призматична $\{10\bar{1}0\}$. Разом з тим, пластичність полікристалічних зразків зі зниженням температури суттєво зростає, що вказує на активізацію додаткової деформаційної моди, а саме – механічного двійникування. При температурі 77 К уже на початковому етапі деформації внутрішньозеренна субструктура титану характеризується наявністю двійників на фоні хаотично розподілених гвинтових дислокацій. Це пояснюється близькістю значень напруження зсуву для ковзання та двійникування (див. розділ 1).

На рис. 3.1 представлені оптичні мікрофотографії двійникової мікроструктури титану після кріодеформації $|e| \approx 0,1$ і $0,2$ (значення справжньої деформації). Обмеження деформації ковзання лише призматичними площинами та багатовид типів двійників призводить до того, що процесу фрагментації двійниками перших поколінь у більшій чи меншій кількості підпадають практично всі зерна незалежно від їх кристалографічної орієнтації. Двійники першої генерації, як правило, перетинають зерно повністю від однієї границі до другої, а їх щільність з деформацією зростає. При цьому, розширення виниклої двійникової ламелі зі збільшенням кріодеформації якщо $i \in$, то несуттєве; формується двійникова ламінарна мікроструктура (рис. 3.1). Як буде показано далі, стадія інтенсивної фрагментації зерна (перша стадія) на даному етапі ($|e| \lesssim 0,2$) пов'язана саме з еволюцією деформаційної (двійникової) мікроструктури. Відмітимо, що в даному випадку двійникові ламелі та їх фрагменти з високими кутами розорієнтації розглядаються аналогами зерен.

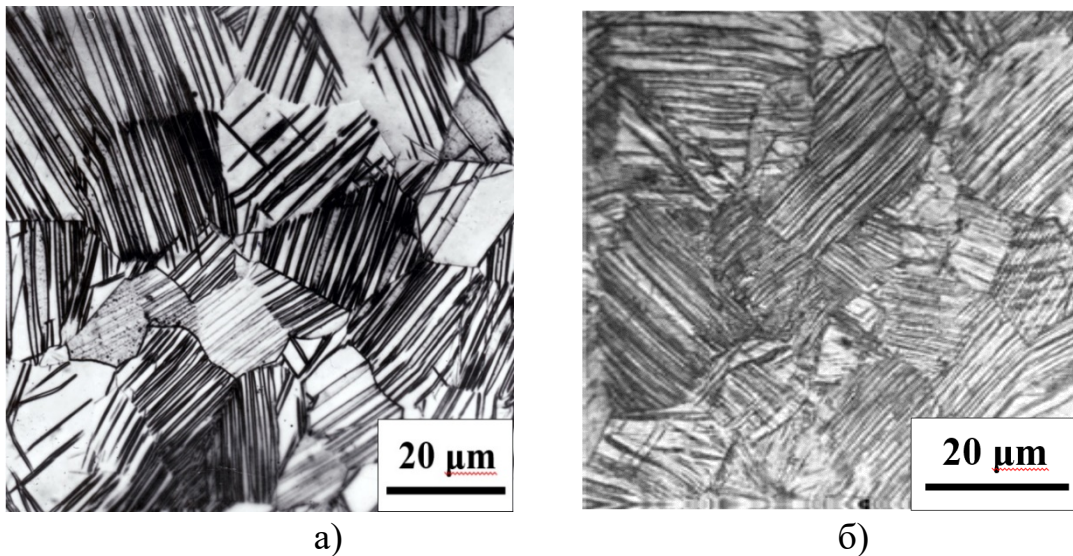


Рисунок 3.1. Двійникова мікроструктура титану технічної чистоти після криодеформації при $T=77$ К: (а) – $e \approx 0,1$; (б) – $e \approx 0,2$.

При збільшенні деформацій ($|e| \gtrsim 0,2$) всередині двійників першої генерації починають розвиватися двійники другої та третьої генерації, що обумовлює їх подрібнення через розбиття на фрагменти (рис. 3.1 (б) та рис. 3.2). До двійників другої та третьої генерації відносяться двійники, що виникли як всередині двійників першого покоління, так і в акомодативній зоні двійник – матриця та при перетині двійників.

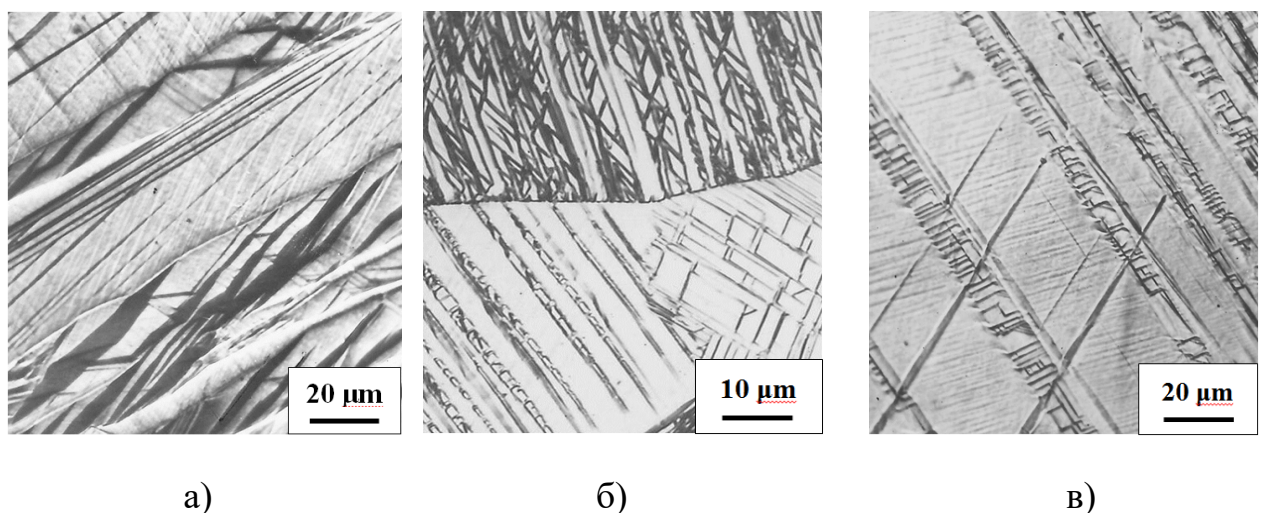


Рисунок 3.2. Приклади двійникування другого і третього покоління всередині двійників різних систем: а) и б) - в сім'ї двійників $\{10\bar{1}2\}$ і $\{11\bar{2}2\}$, та в) – двійники розтягу $\{11\bar{2}1\}$ всередині двійників стиснення $\{11\bar{2}2\}$.

Як приклад, на рис. 3.2 представлені деформаційні двійникові структури, де продемонстрована активність двійників другого та третього покоління, що ефективно фрагментують зеренну структуру. Такий процес, природньо, полегшується завдяки різноманітності систем двійникування. На рис. 3.2 (а) і (б) показані двійники другого і третього покоління у сімействах $\{10\bar{1}2\}$ і $\{11\bar{2}2\}$. Як результат релаксації внутрішніх напружень на рис. 3.2 (в) можна спостерігати виникнення двійників другого покоління – двійників розтягу $\{11\bar{2}1\}$ всередині двійників стиснення першої генерації $\{11\bar{2}2\}$.

Одночасно з двійникуванням помітно збільшується щільність дислокацій як в матриці, так і в середині двійників. Звичайно при досягненні критичної величини в ансамблі взаємодіючих дислокацій починають проявлятися колективні форми руху і формуються розорієнтовані області. В титані в даному випадку вище ~ 240 К формуються полоси переорієнтації (на відміну від комірчастої структури в кубічних металах), а при низьких температурах – смуги дислокаційного ковзання утворені гвинтовими дислокаціями [131-133]. Взаємодія/перетин смуг дислокаційного ковзання з двійниками спричиняє згинання та подрібнення останніх. В результаті умови спільності пластичної деформації при її просторово неоднорідному характері буде спостерігатися спотворення деформаційних двійників як в кристалографічному, так морфологічному відношеннях.

Згинання механічних двійників є не що інше, як чисто геометричне відображення пластичних поворотів, які супроводжують переміщення часткових дисклінацій [134]. Воно визначає нестандартну форму двійників, які можуть вважатися такими лише за своїм походженням і загальними контурами.

Експериментальні дані (рис. 3.1.(б) і рис. 3.2. (а, б)) свідчать, що фрагментація первинних і вторинних двійникових ламелей полосами ковзання та двійниками наступного покоління призводить до відхилення від їх двійникового орієнтаційного співвідношення з поступовим розмиття двійникової структури, втрати морфологічної відмінності. Вони являють собою фрагментовані пластини, відокремлені від оточуючих областей сильно фасетированими великокутовими

межами з розорієнтаціями далекими від двійникових. За ступенем дефектності такі межі практично не відрізняються від меж зерен.

3.1.2. Вплив ступеня кріодеформації на розмір зерна: ПЕМ дослідження

Більш дрібні зерна та інші елементи мікроструктури, що формуються при збільшенні ступеня обтиснення (кріодеформації) $|e|$, вимагають використання для дослідження методів ПЕМ. В інтервалі $|e| \approx 0,2 - 0,6$ продовжує розвиватися ламінарна мікроструктура в нездвійникованій частині зерна при її заповненні більш вузькими двійниками (рис 3.3 (а)).

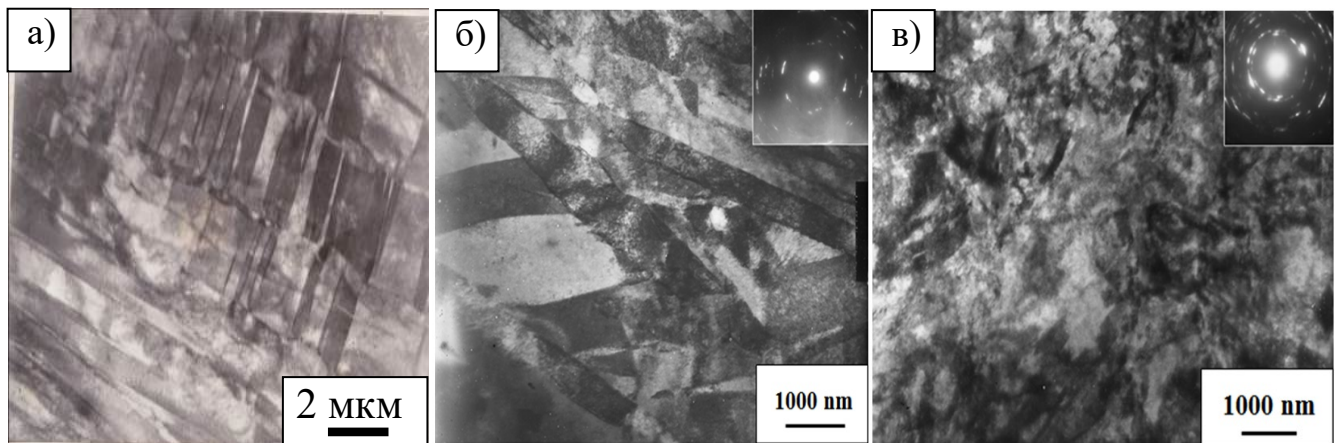


Рисунок 3.3. Світлопільні ПЕМ зображення титану VT1-0 після кріовальцювання ($T = 77$ К) з обтисненням $|e|$: 0,23 (а), 0,6 (б) і 0,86 (в).

Їх субмікронний розмір визначається децицею залишеної частини зерна. Поряд з цим подальша фрагментація зерен відбувається також за рахунок активізації процесів перетину двійників, а також вторинного і третинного двійникування. На рис. 3.3 (б) і (в) показані світлопільні ПЕМ зображення деформаційної мікроструктури після деформацій кріовальцюванням до значень $|e| = 0,6$ і $0,86$.

На кінець вказаного інтервалу деформацій практично завершується процес формування УДЗ стану з зерном субмікронного розміру і починається утворення нанорозмірних зерен. Тобто створюється більш гетерогенна мікроструктура, в якій розміри зерен варіюються від ~ 1 мкм до декількох десятків нанометрів. Це

показує гістограма на рис. 3.4 (б) для зразку після кріодеформації $|e| = 0,86$, де $\sim 20\%$ зерен має розмір менше 100 нм у порівнянні з $\sim 8\%$ при $|e| = 0,6$ (рис. 3.4 (а)). Середній розмір зерна в зазначених зразках склав 530 нм і 230 нм, відповідно.

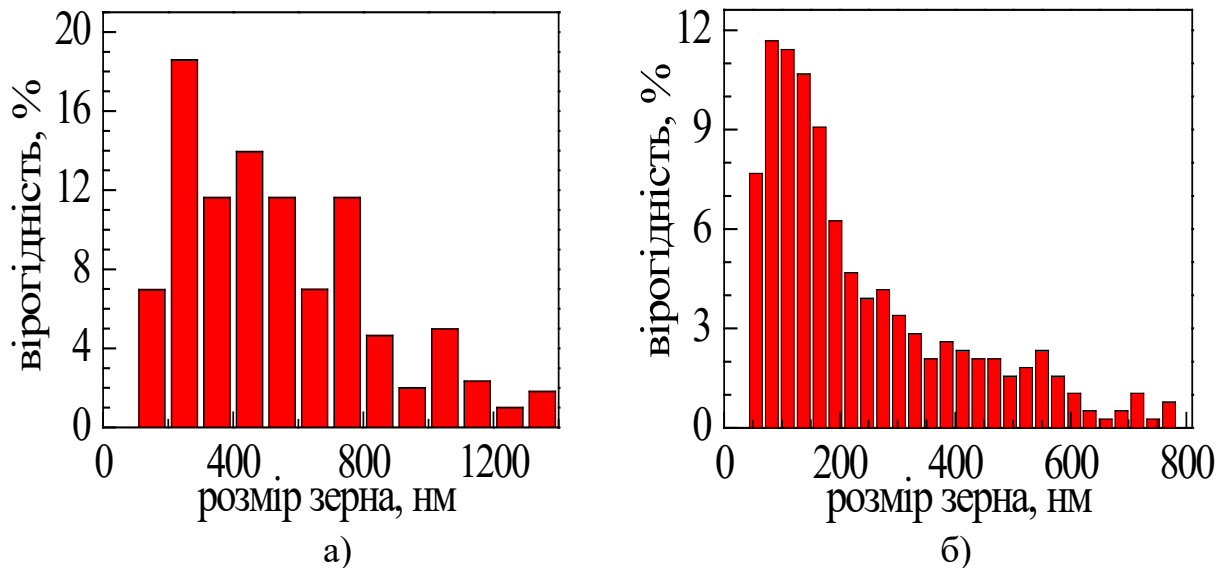


Рисунок 3.4. Гістограми розподілу зерен за розміром титану VT1-0 після кріовальцювання ($T = 77$ К) зі стисненням $|e|$: 0,6 (а) і 0,86 (б).

При кріообтисненні до деформацій $|e| \gtrsim 1$ межі початкових зерен і двійникових ламелей субмікронного розміру поступово стають нечіткими і фрагментованими. Визначити їх розміри згідно світлопільним ПЕМ зображенням (рис. 3.3 (в)) важко. У середині таких структурних елементів формуються кристаліти нанометрових розмірів, обмежені висококутовими межами з кутами розорієнтації, що відрізняються від двійникових. Дискретні рефлекси на мікроелектронограмах зливаються в кільця, що вказує на тонку рівновісну структуру з висококутовими межами зерен. Однак поширення плям припускає наявність спотворень решітки, пов'язаних з високими внутрішніми напруженнями в мікроструктурі.

На рис. 3.5 представлені темнопільні ПЕМ зображення і гістограми розподілу зерен за розмірами після кріовальцювання до деформацій $|e| = 1,3, 2,3$ і 3. Зі збільшенням ступеня кріодеформації спостерігається зміна в однорідності розподілу зерен за розмірами. Діапазон розмірів зерен знаходиться в межах 10 – 100 нм, що відповідає унімодальному НК стану.

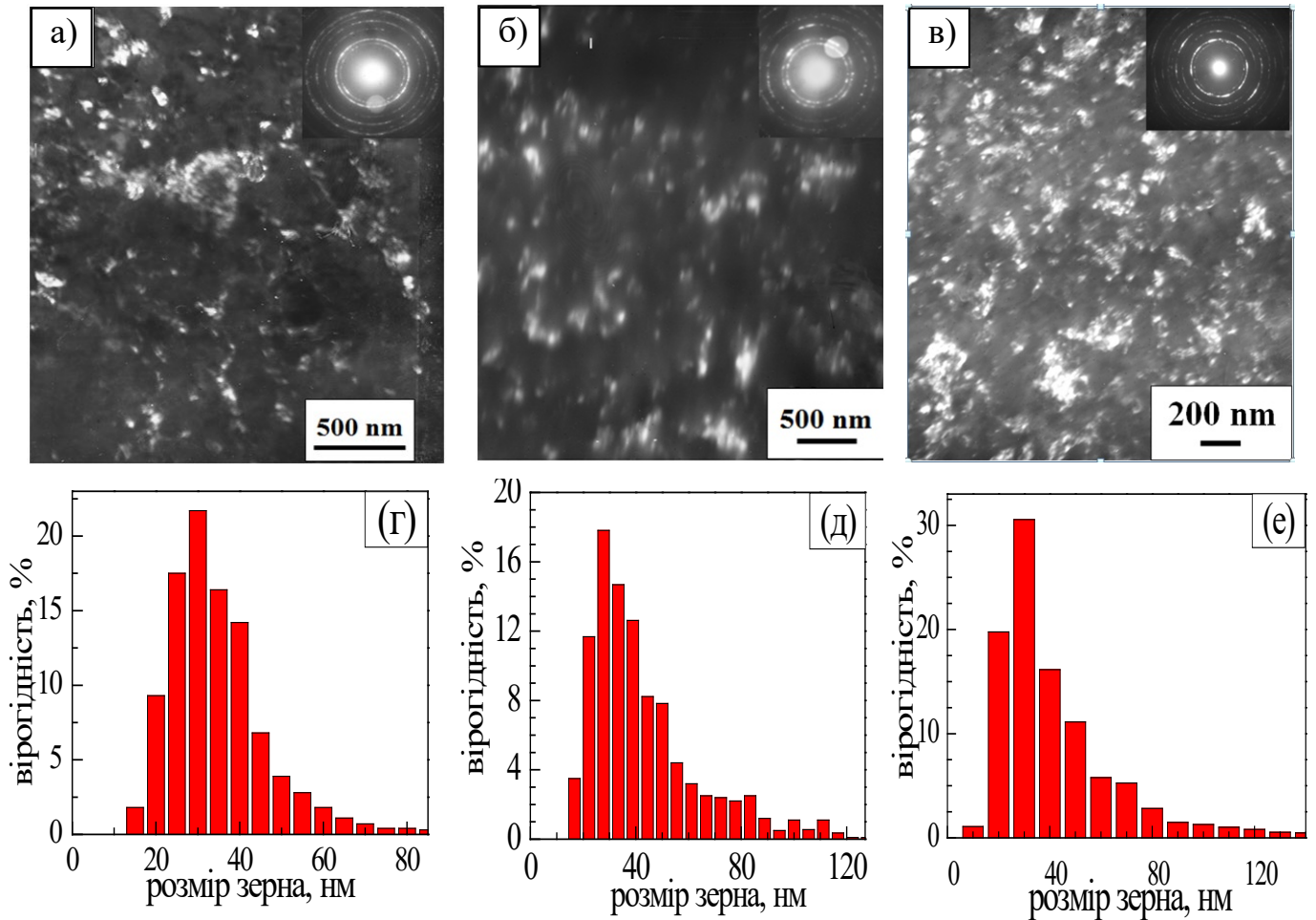


Рисунок 3.5. Типові темнопільні ПЕМ зображення і гістограми розподілу зерен за розміром для зразків після кріовальцюванні до деформацій стиснення $|e|$: 1,3 – (а, г), 2,3 – (б, д) і 3 – (в, е).

3.1.3. Еволюція деформаційної мікроструктури: РСА дослідження

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) поряд з прямими методами визначення розмірів зерен/кристалітів, такими як оптична і електронна мікроскопія, є ще одним способом, який широко використовується для отримання фізичної інформації про мікроструктурні параметри наноматеріалів [125,135]. Цей метод дозволяє визначити усереднений по опромінюваному об'єму зразка розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) на підставі даних дифракції рентгенівських променів. Розмір ОКР в даному випадку, звичайно, ототожнюють із середнім розміром кристалітів, хоча реальний розмір ОКР менше, ніж сам кристаліт, оскільки кристалічна будова поблизу його границь є дефектною. При

використанні електронної мікроскопії досліджуваний об'єм завжди дуже малий у порівнянні з усім зразком і тут повинна бути визначеність щодо того наскільки спостережувана мікроструктура є типовою (репрезентативною). Рентгенівська дифракція, з іншого боку, дає середню величину за значно більшою частиною зразку. Крім того, РСА доповнює ТЕМ в зв'язку з тим, що характеристики, представлені цими двома методами, ніколи не є ідентичними, і, таким чином, отримуємо можливість скласти більш детальне уявлення про мікроструктуру [136].

На рис. 3.6 показано дифрактограми зразків титану технічної чистоти у вихідному (відпаленому) стані і після різних ступенів кріодеформації. Видно, що після обтиску вальцюванням при температурі рідкого азоту поряд зі зменшенням інтенсивності спостерігається також помітне розширення дифракційних піків. Ці ефекти розглядаються, як наслідок еволюції деформаційної мікроструктури, де важливу роль відіграє двійниковання, яке призводить до безперервного зменшення розміру зерен/кристалітів до нанометрових значень і рандомізації їх кристалографічної орієнтації.

Розміри кристалітів L і закономірності їх зміни при кріодеформації були визначені з аналізу розширення дифракційних піків, однією з причин якого є дисперсність зерен/кристалітів. Значення L після деформації кріообтисненням в інтервалі $|e| = 0,06 - 3$ були розраховані з використанням стандартних методів аналізу профілю піку [126,127]. В таблиці 3.1 і на рис. 3.7 значення L з метою порівняльного аналізу наведені разом з розмірами зерен d (включаючи фрагменти двійникових ламелей) після різних ступенів кріообтиснення, що виміряні з використанням методів оптичної та просвічуючої електронної мікроскопії.

Розмір кристалітів при рентгеноструктурному дослідженні еквівалентний розміру домену з малим кутом розорієнтації (зазвичай один-два градуси) і завжди є середнім з найменших неспотворених об'ємів в більших ієрархічних елементах мікроструктури – дислокаційних осередках, субзернах або зернах. Останні можуть мати різні кути розорієнтації – від декількох градусів до великих значень.

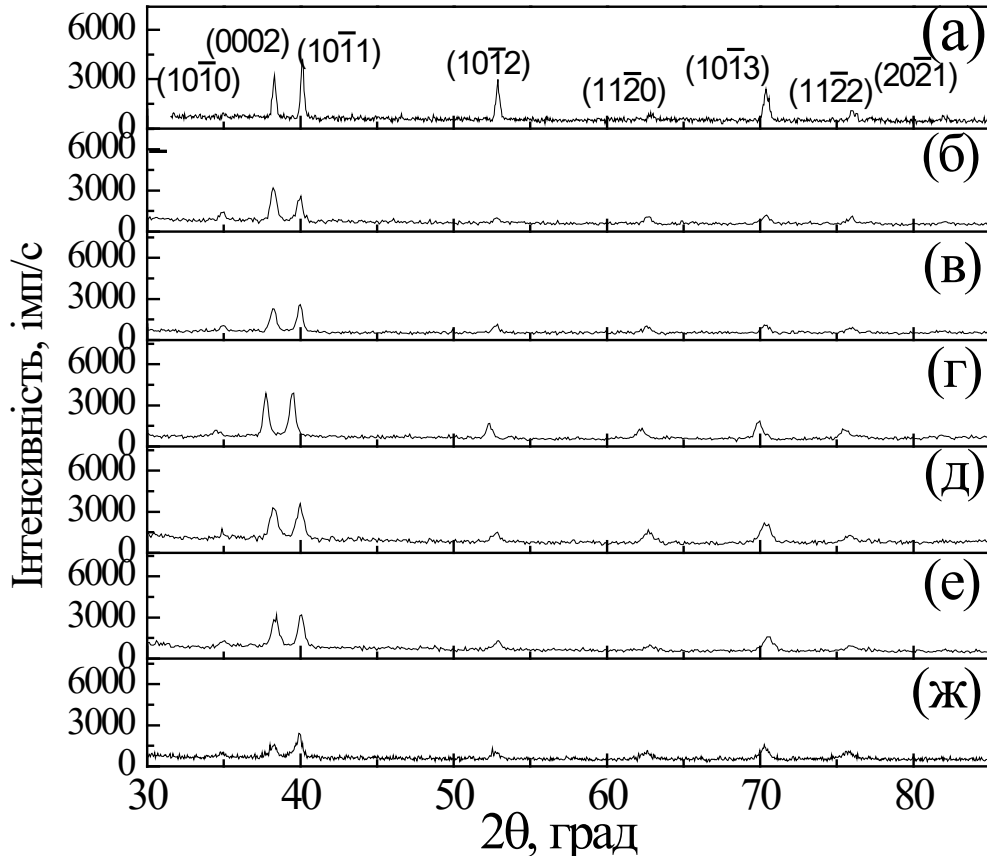


Рисунок 3.6. Дифрактограми зразків титану VT1-0 після відпалу (а) та деформацій вальцюванням при 77 К до $|e|$: 0,06 (б); 0,12 (в); 0,6 г); 1,6 (д) и 3 (ж).

Становить інтерес зіставлення характеру зміни розмірів кристалітів L в залежності від ступеня кріообтиснення з результатами ПЕМ досліджень еволюції деформаційної мікроструктури. Різке зменшення розмірів кристалітів спостерігається при збільшенні деформації до $|e| = 0,3$ (таблиця 3.1 і рис. 3.7), що відповідає стадійному характеру зміни мікроструктурного стану титану технічної чистоти [137] і полягає в наступному. При $|e| \lesssim 0,06$ основною деформаційною модою є призматичне ковзання, в результаті якого відбувається збільшення скалярної щільності хаотично розподілених гвинтових дислокацій усередині вихідних зерен [133,138]. З розвитком даного субструктурного стану пов'язано зменшення розмірів кристалітів (ОКР) від 282 нм до 243 нм. При подальшому збільшенні деформації до $|e| \approx 0,2$ активізується перший етап двійникування, коли в більшій частині зерен формується ламінарна двійникова структура і підключається процес перетину двійників. При цьому зменшується довжина дислокаційного ковзання. Відзначимо, що такий зміні мікроструктури відповідає

найбільш швидке зменшення розмірів кристалітів (рис. 3.7). В інтервалі $|e| = 0,12 - 0,3$ подальше зменшення розмірів кристалітів відбувається в результаті активізації вторинного (третинного) двійникування.

Таблиця 3.1. Середній розмір зерен d і кристалітів L після різного ступеня кріовальцювання $|e|$.

	Обтиснення кріовальцюванням, $ e $									
	0	0,06	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2	1,6	2	3
Розмір кристалітів (ОКР) L , нм	282	243	182	114	110	60	55	73	64	53
Середній розмір зерен, d , нм	$20 \cdot 10^3$		$3 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	520	230	35	44	35	40

Інтервал кріообтиснення $|e| \approx 0,3 - 0,9$ пов'язаний з формуванням ультрадрібнозернистого стану з субмікронних розміром зерен, кристалографічним і морфологічним спотворенням границь двійникових ламелей і початком активного утворення нанорозмірних зерен. Додатковим до двійникування механізмом подрібнення зерен структури на цій стадії є взаємодія смуг ковзання з двійниковими ламелями, що призводить до подальшої фрагментації ламелей з втратою їх кристалографічного співвідношення з матрицею. У структурі з субмікронним розміром зерна збільшується частка нанорозмірних зерен ($d \lesssim 100$ нм). У свою чергу кристаліти, як домени, які утворюються всередині більших ієрархічних елементів мікроструктури, досягають нанометрових розмірів. При кріодеформації $|e| = 0,9$ середній розмір кристалітів $L \approx 60$ нм. Як впливає з рис. 3.7 і табл. 3.1 при більш високих ступенях кріодеформації $|e| = 0,9 - 3$ подальша зміна середнього розміру кристалітів не спостерігається (досягнуте значення є граничним). Даний результат збігається з спостережуваною відсутністю зміни розмірів зерен (результати ПЕМ досліджень) при досягненні нанокристалічного стану в інтервалі кріодеформацій $|e| = 1,2 - 3$ [137,139]. Таким чином, для наноструктурного стану титану, отриманого

кріомеханічною фрагментацією зерен, встановлена тісна кореляція між характером зміни розмірів зерен і кристалітів (ОКР).

3.2. Механізми впливу ступеня кріодеформації на розмір зерна/кристалітів

Незвичайні властивості наноструктурних матеріалів визначаються, перш за все, середнім розміром зерен та розподілом зерен за розміром. Тому зерно – частина твердого тіла, обмежена замкнутою поверхнею з чіткими границями і високими кутами розорієнтації по відношенню до інших зерен, розглядається як основний мікроструктурний елемент матеріалів даного класу. Для електронної мікроскопії НК матеріали являють собою найбільш прості об'єкти дослідження, бо єдиним мікроструктурним елементом, який потрібно визначити, є середній розмір зерна. Рис. 3.7 (крива 1) показує залежність середнього розміру зерен d від величини кріодеформації $|e|$ в напівлогарифмічних координатах $\lg d - |e|$, яка побудована за результатами вимірювань з використанням оптичної та трансмісійної електронної мікроскопії.

У підрозділі 3.2 було показано, що подрібнення зерна при кріодеформації відбувається в основному в результаті його фрагментації двійниковими ламелями (принаймні, коли $|e|$ нижче ~ 1.2). Кореляція стадійного характеру залежності $\lg d - |e|$ з послідовністю розвитку деформаційної двійникової мікроструктури підтверджує дане уявлення про механізм формування наноструктурного стану при кріовальцюванні. Побудована за даними оптичної і ПЕМ мікроскопії, залежність $d - e$ (рис. 3.7, крива 1) складається з трьох ділянок, деформаційні інтервали яких можуть бути зіставлені з етапами розвитку двійникування в процесі кріодеформації. Тут також наведена залежність $d(e)$, отримана в роботі [53] (крива 2) для титану технічної чистоти в результаті вальцювання при $T = 77$ К і знайдена з EBSD та TEM аналізів. В області деформацій $|e| < 1$ спостерігається досить хороша якісна згода між результатами даної роботи і [53]. Швидке зменшення розміру зерна на першій стадії ($|e| \lesssim 0,2$) відповідає процесу первинного двійникування, коли двійникові ламелі

практично повністю заповнюють кожне зерно і формується ламінарна внутрішньозеренна двійникова мікроструктура (дивись рис. 3.1).

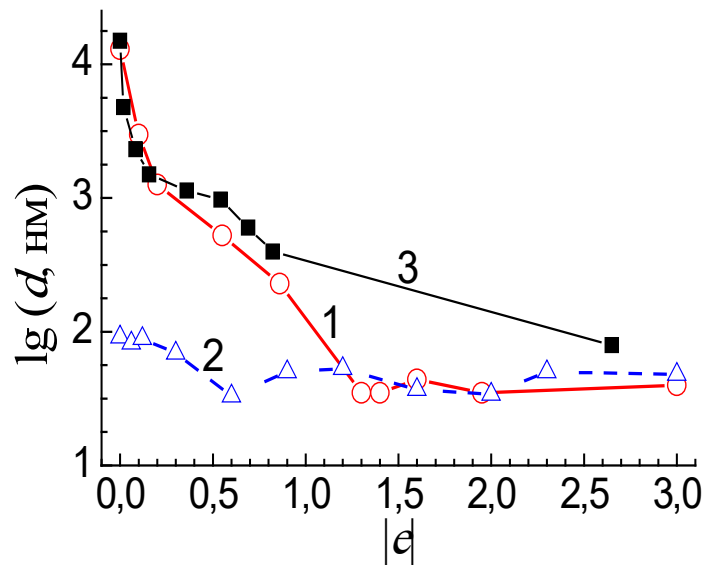


Рисунок 3.7. Залежність середнього розміру зерна d (1, 3) та кристалітів (ОКР) L (2) від ступеня криодеформації $|e|$. (1, 3) – за даними оптичної та електронної мікроскопії, (2) – дані РСА. (3) – з роботи [53 23].

Друга стадія на залежності $\lg d - |e|$ (рис. 3.7, крива 1) відповідає обтисненню $|e| \sim 0.2 - 1$ і співпадає, перш за все, з активізацією вторинного (третинного) двійникування та перетином двійників різних систем (рис 3.3 (а) і (б)). В даному діапазоні криодеформації формується ультрадрібнозернистий стан (середній розмір зерна зменшується від $d \approx 1$ мкм до $d \approx 100$ нм), відбувається кристалографічне і морфологічне спотворення границь двійникових ламелей. Закінчення даної стадії характеризується більш швидким збільшенням частки нанорозмірних зерен ($d < 100$ нм). Цьому процесу сприяє також додатковий до двійникування механізм подрібнення зерен структури в результаті взаємодії смуг ковзання з двійниковими ламелями, що викликає втрату їх кристалографічного співвідношення з матрицею. Зменшення середнього розміру зерен до субмікронних значень зменшує ймовірність виникнення в них двійників. Субмікронний розмір зерна, сформований на цьому етапі криообтиснення, є граничним для подрібнення зерна шляхом двійникування. Нанодвійники в зернах субмікронного розміру спостерігалися в роботах [124,140]. Опосередкованим підтвердженням активності двійникування в зернах

субмікронного розміру є також істотне збільшення пластичності при низьких температурах малопластичного НК титану при утриманні в його НК матриці певної частки субмікронних зерен (100 – 400 нм) [124].

Третя стадія на залежності $\lg d - |e|$ (при $|e| \gtrsim 1,3$) відповідає унімодальному нанокристалічному стану. Згідно представленим на рис. 3.5 ПЕМ зображень і гістограмам, а також даним, наведеним в табл. 1.3, подальше збільшення ступеня криодеформації до $|e| = 3$ відбувається без зміни середнього розміру зерен (рис. 3.7). Граничний середній розмір зерен досягає свого мінімального значення $d = 40 \pm 5$ нм. Таким чином, величина зерна $d \approx 40$ нм і значення криодеформації $e_{cr} \approx 1,3$ є критичними параметрами при формуванні нанокристалічного стану в титані технічної чистоти VT1-0 з використанням методу криомеханічної фрагментації зерна.

Поступове збільшення частки нанорозмірних зерен в матриці з субмікронним розміром зерна та формування НК стану з зерном в декілька десятків нанометрів і унімодальним розподілом за розміром при $|e| \gtrsim 1,3$ в подальшому виключає можливість механічного двійникування [124], а отже, і фрагментацію зерен. При цьому не проглядається також іншої можливості подрібнення зеренної структури. В зв'язку з тим, що зерна нанометрового діапазону виявляють нездатність до накопичення дислокацій, які, зароджуючись на границях зерен, перетинають його, не взаємодіючи між собою, не створюються умови для формування розорієнтованих дислокаційних утворень. Таким чином, деформація заготовки з спостережуваною зміною її розмірів відбувається без зміни середнього розміру зерен. В цьому разі вірогідним механізмом пластичної деформації можна вважати поворот зерен [141] і зернограничне проковзування [142]. Крім того, в експериментах з залученням РСА крім збільшення переваги орієнтацій $(10\bar{1}3)$ не було виявлено інших особливостей в параметрах, що характеризують текстурний стан НК зразків на даній стадії криодеформації.

Характерною ознакою структурного стану НС матеріалів, отриманих з використанням деформаційних методів, є переважаюча наявність субмікронних і нанорозмірних структурних елементів, розділених великокутовими межами з $\phi \gtrsim$

15 (надалі «зерно»). Таким чином, кристаліти, незважаючи на малий розмір, не належать до структурних елементів, які є відзначальною ознакою, що характеризує нанокристалічний стан. Разом з тим, області, що відповідають умовам когерентного розсіювання, дозволяють скласти більш глибоке уявлення про структурний стан зерен в НК матеріалі.

Внутрішньозеренна дислокаційна субструктура в деформованому при низьких температурах (77 К) титані з мікрометровим і субмікронним ($d \geq 200$ нм) розміром зерна складається переважно з хаотично розташованих в призматичних площинах $\{10\bar{1}0\}$ відрізків гвинтових дислокацій [133,143]. Утворення просторових конфігурацій, таких як дислокаційні комірки або субзерна, в деформаційній мікроструктурі подібного роду при 77 К є малоімовірним. Це дає підставу припускати, що спостережуване п'ятикратне зменшення розмірів кристалітів L в результаті кріообтиснення до $|e| = 0.9$ є прямим наслідком подрібнення зерен, в яких вони утворюються (дивись таблицю 3.1). При збільшенні ступеня кріодеформації до $|e| \geq 1,2$ формується НК стан з граничним середнім розміром зерна $d \approx 40 \pm 5$ нм. При цих же значеннях кріодеформації спостерігається також досягнення граничного розміру кристалітів ($L \approx 55$ нм), що є додатковим підтвердженням наявності кореляції в зміні розмірів зерен і кристалітів.

При кількісному порівнянні наведених в таблиці 1 розмірів зерен і кристалітів виявляється інверсія в співвідношенні їх значень. Незвичайність цієї ситуації полягає в тому, що згідно проведених оцінок та вимірювань розмір кристалітів L є більшим середнього розміру зерен d , всередині яких вони можуть знаходитись. Причина цього полягає в наступному. Відповідно до [144,145] коректне порівняння розмірів даних структурних елементів можливе лише після визначення їх точних фізичних значень, наданих різними аналізами.

При темнопільному методі ПЕМ для визначення розмірів зерен d зазвичай використовується діаметр обводу, площа якого дорівнює площі зображення зерна. Знайдений у цьому випадку діаметр зерна є середньоарифметичним розміром. При РСА інтенсивність брегівського відображення пропорційна об'єму

матеріалу, що формує даний пік, а розрахований розмір кристалітів відповідає середньозваженому розміру по об'єму. Тому, щоб мати можливість порівнювати значення розмірів кристалітів, отриманих з рентгенівського дифракційного аналізу, з розмірами зерен, вимірюваними методом ПЕМ, повинні бути виконані відповідні перетворення [144,145]. Тобто, середньозважені розміри кристалітів по досліджуваному об'єму необхідно перетворити в середньоарифметичні. Після цієї процедури можна з великою вірогідністю чекати зближення по значенням розмірів зерен і кристалітів (ОКР), що є характерним для НК матеріалів та вказує на достатньо досконалий внутрішній стан нанорозмірного зерна, одержаного методом криомеханічної фрагментації зерен.

На жаль, треба зазначити, що, в літературі можна знайти численні приклади з неправильними значеннями, приписаними цим величинам. Це призводить до некоректної інтерпретації вимірювань розміру зерна (кристаліту). Часто, об'ємно-зважений середній розмір кристаліту L_{vol} (отриманий на основі аналізу ширини піку) порівнюють із чисельно-зваженим середнім розміром зерен (d_{numb}) (вимірюваним ПЕМ) очікуючи, що ці величини повинні бути майже рівні. Вимірювання, проведені на нанокристалічних TiN [144,145], ілюструють, наскільки це припущення може бути невірним: було виявлено, що d_{numb} складає лише 6,5 нм, тоді як L_{vol} дорівнювало 9,1 нм – різниця 40%. Однак після необхідних перетворень було встановлено, що розміри зерен розраховані на основі рентгенівського дифракційного аналізу знаходяться в межах 4–10% від значень, виміряних за допомогою ПЕМ.

У нашій роботі різниця у розмірах зерен, виміряних безпосередньо ТЕМ, та розмірах кристалітів, розрахованих за даними рентгенівської дифракції, становить ~ 60% (дивись табл. 3.1). З великою ймовірністю ми також можемо очікувати гарного збігу за розмірами вищезазначених структурних елементів після необхідних перетворень. Це може свідчити про досконалу внутрішню структуру зерен у НК титані. Такий результат підтверджує думку про неможливість накопичення в нанорозмірних зернах дислокацій, які є джерелом спотворення кристалічної ґратки.

3.3. Зернограничне зміцнення

Загальне уявлення про вплив зменшення середнього розміру зерен від мікрометрових до наномасштабних значень, отриманих криомеханічною фрагментацією зерна, на механічні властивості титану при кімнатній температурі ілюструється рис. 3.8, де показані типові деформаційні криві «напруження-деформація» при квазістатичному розтязі.

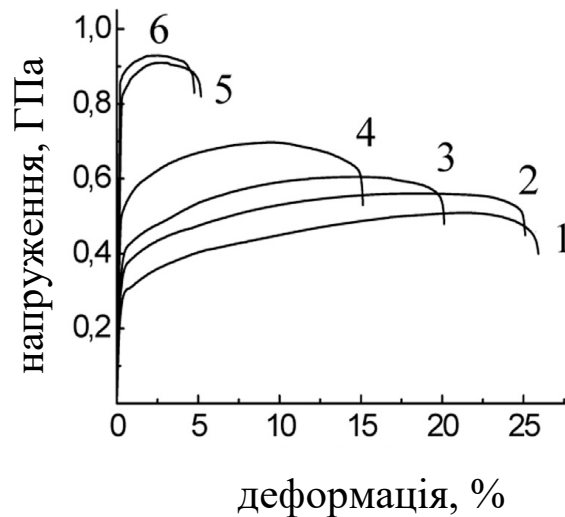


Рис. 3.8. Інженерні криві розтягу напруження – деформація титану VT1-0 для зразків з різними розмірами зерен: 10 мкм (1), ~ 1 мкм (2), ~ 520 нм (3), ~ 230 нм (4), ~ 45 нм (5), ~ 35 нм (6).

В таблиці 3.2 наведені значення найбільш важливих характеристик міцності і пластичності зразків з різним структурним станом, а саме: великозернистим ($d \sim 1$ мкм, ~ 10 мкм), ультрадрібнозернистим ($d \sim 230$ нм, ~ 520 нм) та нанокристалічним ($d \sim 35$ нм, ~ 45 нм). Видно, що при зменшенні середнього розміру зерен від 10 мкм до 35 нм умовна межа плинності $\sigma_y = \sigma_{0,2}$ збільшується практично в три рази – від 300 МПа до 860 МПа, а гранична межа міцності на розрив σ_B зростає від 440 МПа до 990 МПа.

Поряд з цим спостерігається значне зменшення пластичності (відносного подовження). При цьому для зразків з середнім розміром зерен $d \gtrsim 500$ нм значення рівномірного подовження δ_u та подовження до розриву δ_f близькі до тих, що спостерігаються для ВЗ титану (дивись таблицю 3.2 та криві 1,2,3 на рис. 3.8). З іншого боку, при досягненні нанокристалічного стану значення як δ_u , так і δ_f ,

суттєво зменшуються (криві 5,6 на рис. 3.8 і таблиця 3.2), що може бути наслідком прояву пластичної нестабільності на ранній стадії деформації. Така поведінка характерна для наноструктурних матеріалів і пояснюється низьким ступенем деформаційного зміцнення $\Theta = \partial\sigma/\partial e$ та проявом пластичної нестійкості згідно з критерієм Консіде $(\partial\sigma/\partial e)_e \leq \sigma$, де σ та e – справжнє напруження та справжня пластична деформація, відповідно, а \dot{e} – швидкість пластичної деформації. Основними причинами швидкого зниження швидкості деформації зміцнення НК титану є нездатність до збільшення загальної щільності дислокацій всередині наномасштабних зерен та відсутність двійників усередині наномасштабних зерен [124,140]. У разі розміру зерна до $d \gtrsim 200$ нм (УДЗ стан) такі обмеження менш жорсткі, завдяки чому пластичність вища (криві 3,4 на рис. 3.8) (табл. 3.2).

При порівнянні даних таблиць 3.1 та 3.2 можна зробити наступний нетривіальний висновок. Значення рівномірного подовження δ_u в більшій мірі корелюють з величиною кристалітів (ОКР), тоді як подовження до розриву δ_f в більшій мірі чутливе до розподілу зерен за розміром і різко зменшується при досягненні унімодалного НК стану.

Звичайно, передбачається, що в полікристалічних металах вплив середнього розміру зерен d на величину межі плинності σ_y можна виразити співвідношенням Холла-Петча $\sigma_y = \sigma_0 + K_{HP}d^{-1/2}$, де σ_0 – напруження тертя решітки, необхідне для руху окремих дислокацій всередині зерна, а K_{HP} – коефіцієнт зернограничного зміцнення, який характеризує внесок границь зерен у зміцнення. Рис. 3.9 показує, що експериментальні результати, знайдені в даній роботі, дотримуються цього співвідношення.

Константи матеріалу в співвідношенні були визначені як $\sigma_0 = 250$ МПа та $K_{HP} = 0,12$ МПа·м^{1/2}. Знайдена величина коефіцієнта ЗГ зміцнення K_{HP} є близькою до отриманої в експериментах з мікроіндентування цього ж матеріалу для області деформацій, яка здійснюється ковзанням, де $K_{HP} \sim 0,1$ МПа м^{1/2} [139,144].

Таблиця 3.2. Значення умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$, межі міцності σ_B , рівномірного подовження δ_u та подовження до розриву δ_f титану ВТ1-0 з різним розміром зерна d при кімнатній температурі.

Розмір зерна, d , мкм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_u , %	δ_f , %
10	300	440	22,4	25,5
1	360	560	22	25
0,52	410	606	15	22
0,23	490	700	9	16
0,08	655	700	5,5	10
0,045	820	945	3,5	5,5
0,035	860	990	3,2	5,5

Крім того, вони добре узгоджується зі знайденим в роботі [146] в результаті обробки великого масиву літературних даних для УДЗ титану, отриманого різними ІПД методами.

Взагалі, підвищення характеристик міцності (твердості) титану, обумовлене зменшенням розміру зерна ГЦУ металів характеризується невизначеністю. Наприклад, роботах [53,139] залежність $H_V(d^{-1/2})$ для титану ВТ1-0, провальцьованому до різного ступеня деформації, було апроксимовано не одним, як у попередньому випадку, а двома лінійними відрізками, коефіцієнти Холла-Петча яких значно відрізняються.

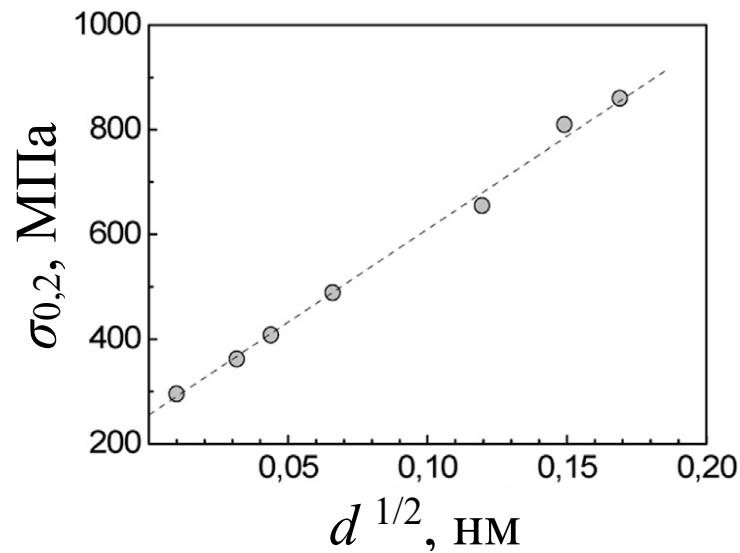


Рисунок 3.9. Залежність умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ від розміру зерна d для титану VT1-0 відповідно до співвідношення Холла-Петча.

Припускається, що два нахили в різних діапазонах розмірів зерен можуть бути пов'язаними з деформацією двійникуванням. Так, суттєво вищі значення коефіцієнту ЗГ зміцнення спостерігалися при вимірюванні мікротвердості ($k_y = 0,47 \text{ МПа м}^{1/2}$) порівняно з одержаними із даних для межі плинності при деформації розтягом ($k_y = 0,25 \text{ МПа м}^{1/2}$) [147].

Висновки до розділу 3

Застосувавши методи оптичної і просвічуючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактомертії було вивчено еволюцію деформаційної мікроструктури при двійникуванні полікристалічного титану VT1-0 після деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту. Одержані результати дозволяють зробити наступні висновки відносно ролі двійникування у формуванні об'ємного НК стану:

1. Вперше встановлено поетапний характер зміни середнього розміру зерна зі ступенем кріодеформації, який відповідає стадіям розвитку механічного двійникування, що є основним механізмом формування нанокристалічного стану ГЩУ металів.

2. Вперше виявлено існування граничного середнього розміру зерна з мінімальним значенням $d_{\min} \sim 35$ нм, що є наслідком залежності вірогідності виникнення двійників від розміру зерна, і пояснюється суттєвим обмеженням можливості деформації двійникуванням в зернах наномасштабного розміру та досягається при обтисненні кріовальцюванням $e_{rc} \sim 1.3$.

3. Виявлена близькість середнього розміру зерен до розміру ОКР/кристаліту може бути свідченням досконалої внутрішньої структури нанорозмірних зерен титану. Цей результат є підтвердженням уявлення про неможливість накопичення в нанорозмірних зернах дислокацій, які є джерелом спотворень кристалічної ґратки.

4. Показана ефективність застосування методу кріомеханічної фрагментації зерна (КМФЗ) для отримання об'ємного нанокристалічного титану (цирконію) та інших ГЩУ металів. Спостережуваний ріст міцності при зменшенні розміру зерна до декількох десятків нанометрів при кімнатній температурі відповідає співвідношенню Холла-Петча.

РОЗДІЛ 4

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ ТИТАНУ

Формування нанокристалічного/ультрадрібнозернистого стану в матеріалі з прогнозованими властивостями, використовуючи метод КМФЗ, вимагає всебічного вивчення впливу умов деформації, в першу чергу ступеня обтиску при кріовальцюванні, на його мікроструктурні характеристики. При цьому, у зв'язку з існуванням анізотропії фізико-механічних властивостей поряд з кристалографічною текстурою є важливим вивчення спрямованої мікроструктурної неоднорідності або морфологічної анізотропії структурних елементів.

Згідно наведених вище результатів оптичних та електронно-мікроскопічних досліджень (див. розділ 3) деформація вальцюванням при температурі рідкого азоту дозволяє отримати нанокристалічний стан титану VT1-0 з розміром зерна – основного структурного елементу матеріалів даного класу, зі значенням в десятки нанометрів. Подрібнення зерна в результаті кріовальцювання з обтисненням в діапазоні справжніх деформацій $|e| = 0,1 - 3$ характеризується наявністю трьох стадій, які співпадають з етапами розвитку механічного двійникування, що відіграє контролюючу роль в цьому процесі. Виявлений у даному випадку граничний розмір зерна розглядається як результат завершення процесу подальшого подрібнення зерен, що пов'язано з неможливістю виникнення двійників в нанорозмірних зернах. На це вказують як прямі, так і опосередковані результати отримані в режимі динамічної пластичної деформації при кімнатній температурі [148] і квазістатичного розтягу при 77 К [149].

Додаткову до результатів ПЕМ досліджень інформацію відносно еволюції деформаційної структури наноматеріалів, що мають високу щільність дефектів, з визначенням мікроструктурних характеристик дозволяє одержати рентгеноструктурний аналіз [125]. У даному розділі представлені результати з вивчення впливу ступеня обтиснення вальцюванням при температурі рідкого

азоту на характеристики деформаційної мікроструктури титану технічної чистоти VT1-0 з використанням методу РСА. Проведені дослідження стосуються закономірностей зі зміни розподілу відносних інтегральних інтенсивностей та розміру кристалітів або областей когерентного розсіювання (ОКР), величини середніх мікродеформацій, параметрів кристалічної ґратки та залишкових напружень в залежності від ступеня кріодеформації. Виконано аналіз впливу відносної активності деформації ковзанням і механічним двійникування на спостережувані закономірності.

4.1. Інтегральні інтенсивності дифракційних піків

4.1.1 Вплив кріодеформації на інтенсивність дифракційних піків

На рис. 4.1 представлені дифракційні картини титану технічної чистоти VT1-0 у вихідному (відпаленому) стані та після різних ступенів кріообтиснення, отримані від площини вальцювання. Знайдені з зареєстрованих дифрактограм значення відносних інтегральних інтенсивностей \bar{I} знаходили як відношення абсолютної інтегральної інтенсивності I до інтегральної інтенсивності піку $(10\bar{1}1)$, наведені в табл. 4.1.

В таблиці наведені також дані для порошкового титану у відповідність з картою JCPDS 00-044-1294 [65]. Аналіз відносних інтегральних інтенсивностей дозволяє оцінити ступінь кристалічності зразка.

Як видно (табл. 4.1) відпалений полікристал характеризується підвищеними значеннями інтенсивності піків (0002) , $(10\bar{1}2)$ і $(10\bar{1}3)$ в порівнянні з даними для порошкового зразка. Це вказує на наявність невеликої кількості кристалітів з переважною орієнтацією в матеріалі, який піддавався вихідному вальцюванню та відпалу. Після такої термомеханічної обробки базисний полюс в титані звичайно нахилений симетрично під кутом $\sim 30^\circ$ від нормалі до площини вальцювання в поперечному напрямі $[150]$. Полюси $(10\bar{1}0)$ розташовуються уздовж напрямку вальцювання, а напрямки $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ є паралельними поперечному напрямку. Така текстура називається розщепленою (або «бімодальною») базисною і добре відома в літературі [151,152]. Відповідальними за її формування є поєднання переважно

призматичного $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ та пірамідального $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ ковзання. Коли різниця між критичними напруженнями зсуву для різних систем ковзання стає малою, внесок кожної системи ковзання в повну пластичну деформацію стає близьким, що призводить до більш складної картини з текстурними компонентами [153].

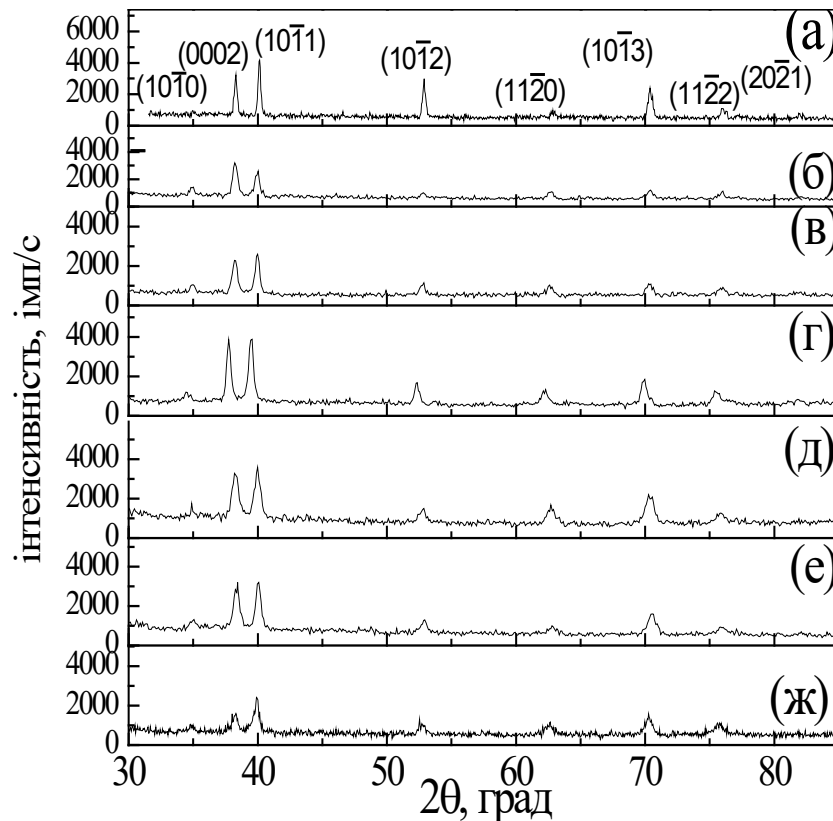


Рисунок 4.1. Дифрактограми від зразків титану VT1-0 після відпалу (а) та деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту (77 К) до значень $|e|$: 0,06 (б); 0,12 (в); 0,6 (г); 1,6 (д); 2,3 (е) і 3 (ж).

Рис. 4.1 показує, що після невеликого ступеня кріообтиснення ($|e| = 0,06$) відбувається помітний перерозподіл відносних інтегральних інтенсивностей \tilde{I} , що свідчить про можливі текстурних зміни в зразку. Найбільш істотним результатом є збільшення, в порівнянні з відпаленим зразком, відносної інтегральної інтенсивності дифракційних піків (0002) и (11 $\bar{2}0$) (рис. 4.1(б) і табл. 4.1). Це означає, що більшість базисних площин повернулося від поперечного напрямку до нормального напрямку і розташувалися практично уздовж поверхні зразка. Таким чином, можна припустити, що початкова бімодальна базисна текстура перетворилася в нормальну базисну текстуру, що зумовлено більш високою

активністю призматичного ковзання. Підтвердженням цьому є дані відносно деформаційної мікроструктури, яку спостерігали в титані технічної чистоти в області пластичної деформації $\varepsilon_p \approx 0,06$ при 77 К при ПЕМ дослідженнях і яка складається переважно з однорідно розподілених гвинтових дислокацій $\langle a \rangle$ в площинах призми і невеликої (менше 5%) об'ємної частки двійників, [133,138].

Перетворення початкової розщепленої базисної текстури в базисну текстуру в результаті холодного вальцювання при кімнатній температурі після обтиску $\leq 40\%$ при максимальній інтенсивності в полюсній фігурі (0002), коли призматична система ковзання є основною, спостерігали також в роботі [151]. З розвитком такого процесу узгоджується також спостережуване збільшення відносної інтегральної інтенсивності піків (11 $\bar{2}$ 0) (таблиця 4.1).

Подальше збільшення ступеня кріообтиснення призводить до росту щільності двійників (дивись розділ 3). При цьому розташування базисних площин паралельно поверхні вальцювання, спричинене початковим обтисненням, сприяє активізації двійників стиснення $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}3\}$, які формують ламінарну двійникову структуру всередині вихідних зерен (рис. 3.1). Реально припустити, що при подальшому кріообтисненні до $|e| \gtrsim 0,1$ двійникування (при домінуючій ролі ковзання на початковому етапі) буде помітно впливати на характер текстури, що формується. На підставі даних таблиці 4.1 видно, що інтервал ступенів обтиску $|e| \approx (0,12-0,9)$ характеризується зменшенням відносної інтегральної інтенсивності відображень (0002) і (10 $\bar{1}$ 0).

Ймовірно, що активізація двійникування при обмеженій довжині дислокаційного ковзання призводить до ослаблення базисної текстури. Відзначимо, що при підвищених температурах розщеплена базисна текстура формується в результаті поєднання призматичного $\{10\bar{1}0\}\{11\bar{2}0\}$ і пірамідального $\{10\bar{1}1\}\{11\bar{2}3\}$ дислокаційного ковзання [153].

Таблиця 4.1. Відносні інтегральні інтенсивності \tilde{I} дифракційних піків зразків титану ВТ1-0 після різного ступеня обтиснення при температурі 77 К.

Ступінь кріообтиснення	Відносні інтегральні інтенсивності, \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
Початковий (відпалений) зразок	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

Дані системи ковзання забезпечують зсувну деформацію одночасно як в $\langle a \rangle$, так і в $\langle c + a \rangle$ кристалографічних напрямках. При низьких температурах пірамідальне $\langle c + a \rangle$ ковзання з огляду на високий рівень критичного напруження зсуву виявляється неможливим. Отже, роль двійникування в формуванні текстур при кріообтисненні можна зіставити з дією пірамідального $\langle c + a \rangle$ ковзання при підвищених температурах. Таким чином, зміна відносної інтегральної інтенсивності піків при $|e| \approx (0,12-0,9)$ можна пояснити поєднанням призматичного ковзання і двійникування. З іншого боку, орієнтаційна залежність і різноманіття систем двійникування сприяють багаторазовому переводу фрагментів зерен в двійникові орієнтації. Це обумовлює різний вплив

двійникування на формування площин переважної орієнтації, спричиняючи зміни у відносних інтегральних інтенсивностях дифракційних піків (таблиця 4.1).

Серед причин спостережуваного зменшення інтенсивності дифракційних піків I зі збільшенням ступеня кріообтиснення (рис. 4.1) можуть бути як зменшення розмірів зерен/кристалітів, що формуються, так і рандомізація їх кристалографічної орієнтації. Це зумовлюється активізацією вторинного і третинного двійникування і взаємодією дислокаційного ковзання з двійниковими ламелями (рис. 3.2). Як результат: границі двійників стають некогерентними, втрачають орієнтаційне співвідношення з матрицею. Відзначимо, що під терміном «зерно» маються на увазі як зерна з висококутовими дислокаційними границями, так і двійникові ламелі та їх фрагменти. При подальшій еволюції мікроструктурного стану зерна набувають форми близької до рівновісної (рис. 3.5).

Здрібнення середнього розміру зерна до субмікронних значень (при $|e| \approx 0,9$) помітно зменшує вірогідність двійникування та його роль у формуванні нанокристалічного стану. Суттєво зменшується також довжина дислокаційного ковзання. При більш високих ступенях кріообтиснення в УДЗ матриці ($d = 100-1000$ нм) збільшується частка нанорозмірних зерен, а при $|e| \gtrsim 1,3$ досягається унімодальний нанокристалічний стан з розмірами зерен в інтервалі 10-100 нм при середньому їх значенні ~ 35 нм. Можливість подальшої фрагментації кристалітів практично виключається.

Передбачається, що нижче порогового розміру зерен ($d \lesssim 100$ нм) дислокаційний механізм пластичної деформації змінюється на механізми пов'язані з межами зерен [154]. Механізмами пластичної деформації об'ємних нанокристалічних матеріалів розглядаються зернограничне ковзання [141] і, відповідно до текстурних досліджень, – обертання зерен [142]. Такі дислокаційні механізми можуть здійснюватися без зміни розміру зерен. Підтвердженням цього є результати, наведені в розділі 3, де показано, що після досягнення нанокристалічного стану із середнім розміром зерна $d \approx 35$ нм при $|e| \approx 1,3$ подальше обтиснення до $|e| = 3$ не призводить до зміни розміру зерен [137]. Різке

збільшення відносної інтегральної інтенсивності дифракційних піків (0002) і (10 $\bar{1}$ 3) при стисненні $|e| \gtrsim 1,2$ (таблиця 4.1) може розглядатися вірогідним підтвердженням зробленого вище припущення про зміну механізму деформації.

4.1.2 Анізотропія в розподілі інтегральних інтенсивностей дифракційних піків

Пластична деформація титану при кімнатних і низьких температурах здійснюється поєднанням ковзання і двійникування [71,155], активність яких визначає формування характерної для даних температур деформаційної текстури. Її наявність проявляється у вигляді переважної орієнтації в певному напрямку зерен, субзерен та інших мікроструктурних елементів [151,156], створюючи передумови для анізотропії механічних властивостей.

Систематичні дослідження механізмів, що обумовлюють анізотропію межі плинності в УМЗ титані [157] показали, що вона не може бути пояснена ефектом кристалографічної текстури. Її причиною є існування направленої деформаційної мікроструктури, що складається з орієнтованих субзеренних/зеренних меж. Як відзначають автори, важливим є той факт, що анізотропія межі плинності не спостерігалася при майже рівновісній мікроструктурі, що не має переважної спрямованості внутрішніх границь розділу. У зв'язку з цим з метою прогнозування фізико-механічних властивостей НК титану є важливим вивчення мікроструктурних характеристик зразків з різною орієнтацією щодо напрямку вальцювання при варіації середнього розміру зерна від мікрометрових до субмікронних/наномасштабних значень.

Наявність анізотропії мікроструктурного стану було досліджено на основі порівняльного аналізу відносних інтегральних інтенсивностей \tilde{I} , розрахованих з використанням дифрактограм, отриманих від двох поверхонь зразку – площини вальцювання \tilde{I}_{\parallel} та площини, перпендикулярної напрямку вальцювання \tilde{I}_{\perp} , при зіставленні з відотною активністю діючих деформаційних мод. На рис. 4.1 графічно представлені залежності \tilde{I} від ступеня криодеформації для двох взаємно перпендикулярних перерізів зразку.

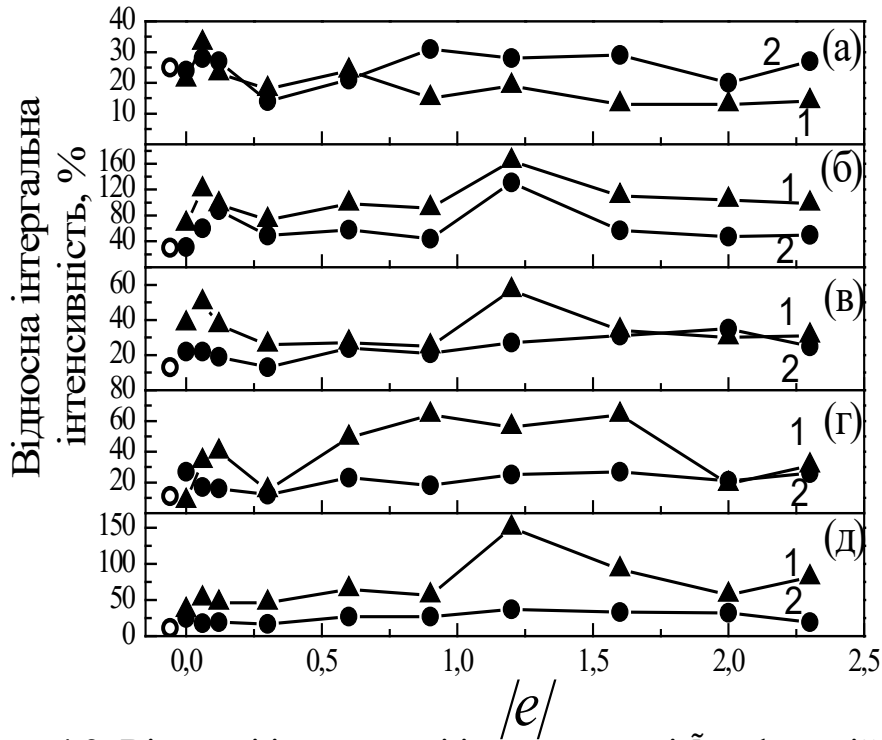


Рисунок 4.2. Відносні інтегральні інтенсивності \tilde{I} дифракційних піків після різного ступеня обтиснення $|e|$ в паралельній (1(▲)) і перпендикулярній (2(●)) напрямку вальцювання поверхнях для дифракційних рефлексів: (а) – $(10\bar{1}0)$, (б) – (0002) , (в) – $(10\bar{1}2)$, (г) – $(11\bar{2}0)$, (д) – $(10\bar{1}3)$; ○ – за даними картотеки JCPDS.

При початковому ступені кріодеформації $|e|=0,06$ зміни величини \tilde{I}_{\perp} практично не відбувається за винятком невеликого збільшення інтенсивності відображення (0002) . У той же час для площини вальцювання, спостерігається досить помітне зростання інтенсивностей \tilde{I}_{\parallel} (рис. 4.2, криві 1). Найбільш істотно збільшуються інтенсивність дифракційних піків (0002) і $(10\bar{1}0)$ (рис. 4.2 (б), (г)). Це означає, що в відбивальному об'ємі зросла частка кристалітів з зазначеними кристалографічними орієнтаціями. Розташування базисних площин практично уздовж поверхні зразка в результаті їх розвороту від поперечного напрямку до нормального напрямку можна пов'язати зі зміною текстури. Тобто, як було вказано раніше, перетворення початкової розщепленої базисної текстури в нормальну базисну текстуру в результаті холодного вальцювання при максимальній інтенсивності в полюсній фігурі (0002) . При низьких температурах такий процес пов'язаний з переважним призматичним ковзанням $\{10\bar{1}0\}\{11\bar{2}0\}$

при невеликій активності двійникування в області пластичної деформації $\varepsilon < 0,06$ [133,138].

При $|e| = 0,12$ для площини вальцювання величина \tilde{I}_{\parallel} більшості дифракційних відображень зменшується, в той час як для поперечної площині практично не змінюється, за винятком інтенсивності $\tilde{I}_{\perp}(0002)$, яка продовжує зростати. Кристалографічний аналіз текстури титану показує [120], що, якщо базисна площина розташовується паралельно площини прокатки, то наступний її поворот не може статися внаслідок процесів ковзання. Крім того, при температурі 77 К $\langle c \rangle$ і $\langle c + a \rangle$ дислокаційний ковзання є неможливим. Таким чином, створюються умови для активізації додаткової моди деформації – двійникування. Реально розглядати, що помітна активізація двійникування $\{11\bar{2}2\}$ і двійникування $\{11\bar{2}1\}$ [137] спричиняє відповідні кристалографічні переорієнтації і зміну нахилу площини базису, що проявляються в зростанні інтенсивності $\tilde{I}_{\perp}(0002)$. Двійникування забезпечує, перш за все, залучення в деформацію тих зерен, які раніше були несприятливо орієнтовані для призматичного $\langle a \rangle$ ковзання. При цьому локальні області деформованого матеріалу (хаотично орієнтовані зерна або групи зерен) знаходяться на різних етапах своєї еволюції.

В інтервалі ступенів обтиску $|e| \sim (0,3 - 0,9)$ істотних змін дифракційних відображень не спостерігається. Винятком є величина \tilde{I} дифракційного рефлексу (рис. 4.2 (а)) і $\tilde{I}_{\parallel}(11\bar{2}0)$ (рис. 2 (г)). Подібна поведінка для двох перерізів зразків, мабуть, є відображенням кристалографічної рандомізації мікроструктурних елементів, яка забезпечується високою щільністю двійників першого покоління і активізацією вторинного (третинного) двійникування. Зокрема, цьому сприяє ефективна фрагментація зерен структури, обумовлена виникненням всередині первинних двійникових ламелей $\{11\bar{2}2\}$ вторинних двійників інших систем [137]. Кут повороту при виникненні двійників $\{10\bar{1}2\}$ становить 85° , а двійників $\{11\bar{2}1\}$ – 35° з різною їх кристалографічною спрямованістю. Відзначимо, що

мікроструктура титану після зазначеного ступеня кріообтиснення характеризується УДЗ станом з середнім розміром зерен ~ 220 нм [137].

При кріодеформації $|e| = 1,2$ в обох перерізах зразку спостерігається різке збільшення \tilde{I} дифракційного рефлексу (0002) і \tilde{I}_{\parallel} відображень (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3) для подовжньої площини. При досягненні наномасштабного розміру зерна двійникування як деформаційна мода, що спричиняє фрагментацію зерен, поступово себе вичерпує. Виявлена зміна розподілу інтенсивності, вірогідно, є відображенням зміни механізму пластичної деформації.

Аналізуючи вплив кріодеформації на дифракційні картини у взаємно перпендикулярних перерізах титанової смуги, відзначимо, що для поперечного перерізу величина інтенсивності \tilde{I}_{\perp} дифракційних рефлексів (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0) і (10 $\bar{1}$ 3), і не залежить від ступеня обтиснення. У той час як \tilde{I}_{\parallel} має немонотонний характер зміни.

4.2. Вплив ступеня кріодеформації на розміри кристалітів (ОКР)

Кристаліти або області когерентного розсіювання, що вивчаються методом рентгеноструктурного аналізу, є важливим параметром наноструктурних матеріалів. Результати РСА і ТЕМ досліджень доповнюють один одного, а мікроструктурні характеристики, представлені двома різними методами, дають можливість отримувати більш детальне уявлення про мікроструктуру. Розмір кристалітів в рентгеноструктурному дослідженні еквівалентний розміру домену з малим кутом розорієнтації (один-два градуси) і завжди є середнім з найменших неспотворених об'ємів в більших ієрархічних елементах мікроструктури, перш за все, в зернах [136].

Розміри кристалітів L для взаємно перпендикулярних перерізів після деформації кріообтисненням в інтервалі $|e| = 0,06 - 3$, розраховані з використанням методу апроксимації [126,127], представлені в таблиці 4.2. Їх залежності від ступеня кріообтиснення $L(e)$ зіставлені з аналогічною залежністю величини зерна

$d(e)$ за результатами ПЕМ досліджень еволюції деформаційної мікроструктури. (Аналогічні дані для площини вальцювання наведені в таблиці 3.1).

Таблиця 4.2. Розміри кристалітів (ОКР) L і зерен d в титані після кріовальцювання з різним ступенем обтиснення $|e|$.

Мікроструктурний елемент		Ступінь кріодеформації, $ e $									
		0	0,06	0,12	0,3	0,6	0,9	1,2	1,6	2	2,3
Кристаліт, (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		$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	1000	520	230	35	45	35	45

Як зазначалося вище, в процесі кріодеформації може змінюватися орієнтаційна і морфологічна текстура полікристалу. В останньому випадку мова йде про анізотропію форми кристалітів (ОКР). Для вивчення впливу ступеня кріодеформації $|e|$ на анізотропію форми кристалітів були розраховані їх розміри після різного ступеня кріообтиснення для площини вальцювання, що збігається з напрямком вальцювання, і площині перпендикулярній напрямку вальцювання.

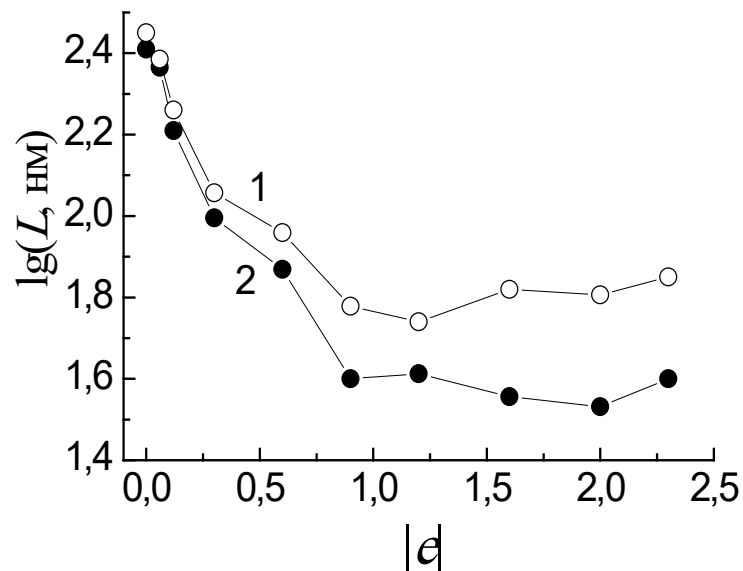


Рисунок 4.3. Залежність розмірів кристалітів L в площині вальцювання (1) і в площині перпендикулярній напрямку вальцювання (2) від ступеня кріообтиснення $|e|$.

Для наочної ілюстрації відмінностей в розмірах, а отже, і формі кристалітів, на рис. 4.3 наведені залежності $L(e)$ для площини вальцювання (крива 1) і для площини перпендикулярній напрямку вальцювання (крива 2) при кріодеформації з обтисненням до $|e| = 2,3$.

Відзначимо, що залежності $L(e)$ у взаємно перпендикулярних площинах подібні і якісно збігаються зі стадійним характером зміни середнього розміру зерна з величиною кріообтиснення $d(e)$ [137]. Видно, що з ростом $|e|$ значення L , як і d , спочатку швидко зменшуються, а при $|e| \gtrsim 1,2$ залишаються постійними. При цьому в області «плато», середні значення L , за даними зйомок від двох взаємоперпендикулярних поверхонь, практично збігаються з розміром зерен d .

Швидке зменшення розмірів кристалітів, як доменів, що утворюються всередині більших за розміром ієрархічних елементів мікроструктури, при початковому ступені кріодеформації ($|e| \leq 0,3$) можна пояснити інтенсивною фрагментацією початкового зерна первинними і вторинними двійниками для обох видів перерізів. При формуванні УДЗ стану з субмікронних розміром зерна менше ~ 500 нм ($|e| \approx 0,9$) процес фрагментації зерен сповільнюється, що відбивається на ослабленні залежності $L(e)$ в обох напрямках зйомки (рис. 4.3). Розміри кристалітів досягають мінімальних значень, які практично не змінюються зі збільшенням ступеня обтиску. Доцільно зазначити, що в інтервалі $|e| = 0,9 - 1,2$ розмір основного структурного елементу наноструктурного стану – зерна ще зменшується, в той час як $L \approx \text{const}$. З цього випливає наявність критичного розміру зерна (менше ~ 500 нм), де розмір внутрішньозеренних просторових дислокаційних конфігурацій, таких як дислокаційні комірки або субзерна залишається незмінним. Причиною цьому може бути дві обставини: недостатня щільність накопичуваних дислокацій, що є гвинтовими [133,138], та відсутність процесу поперечного ковзання в даних умовах.

Після формування в зразку мономодального НК стану ($|e| \sim 1,2$) з мінімальним граничним розміром зерна $d \approx 40 \pm 5$ нм розміри кристалітів (ОКР) L і зерен d збігаються (таблиця 4.2). При існуючій ієрархії розмірних структурних елементів (зерно, субзерно, дислокаційна комірка та інше) розмір кристалітів

(ОКР) є з них найменшим і відповідає неспотвореній області кристалу. Таким чином, збіг параметрів d і L (табл. 4.2 і рис. 4.3) вказує на відсутність ґраткових спотворень всередині зерна, а також на можливу зміну властивостей міжзеренних границь. Цей результат є опосередкованим черговим переконливим доказом існуючих уявлень про неможливість накопичення в нанорозмірному зерні дислокацій, як джерела ґраткових спотворень.

Аналіз результатів, представлених в табл. 4.2 і на рис. 4.3, показує, що розміри кристалітів L_{\perp} і L_{\parallel} для двох перерізів зразків помітно відрізняються, вказуючи на анізотропію їх форми (морфологічну анізотропію). Кількісною характеристикою такої анізотропії може служити коефіцієнт анізотропії $\Delta = (L_{\parallel} - L_{\perp}) / L_{\perp}$.

Представлена графічно на рис. 4.4 залежність коефіцієнту анізотропії Δ для розміру кристалітів після різного ступеня кріообтиснення $|e|$ дозволяє чітко виділити два інтервали $|e|$ з істотно відмінними значеннями Δ . Перший з них відповідає початковому ступеню деформації з $|e|$ менше $\sim 0,6$. Він характеризується лише дворазовим зростанням Δ і відбувається на тлі зменшення розміру зерен до субмікронних значень. Відзначимо, що збільшення Δ для УДЗ стану корелює зі збільшенням коефіцієнта анізотропії для межі плинності титану при зменшенні розміру зерна від мікронних до субмікронних значень [24,158].

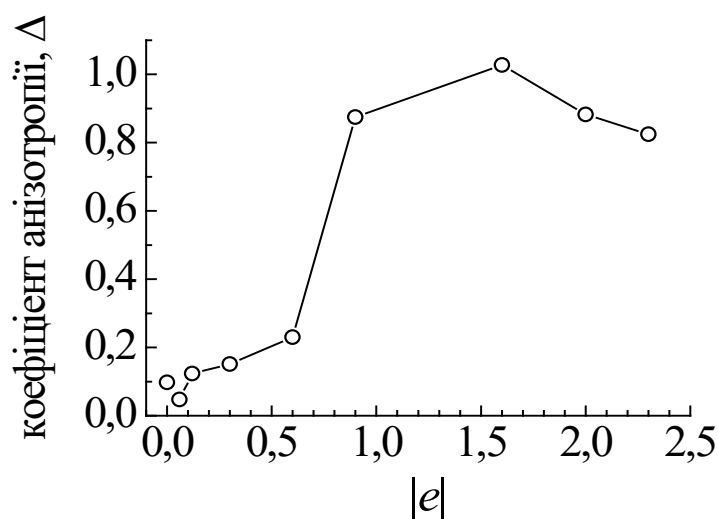


Рисунок 4.4. Залежність коефіцієнту анізотропії Δ для розміру кристалітів титану від ступеня кріодеформації $|e|$.

Спостережуване падіння величини Δ на початковому етапі кріовальцювання ($|e| = 0,06$), ймовірно, не є випадковим. При даному ступені кріодеформації відбувається перетворення початкової розщепленої базисної текстури в нормальну базисну текстуру, що обумовлено переважним призматичним ковзанням $\{10\bar{1}0\}\{11\bar{2}0\}$ при незначній активності двійникування [133,138].

Сильне зростання коефіцієнту анізотропії Δ спостерігається в інтервалі кріодеформацій $0,6 \leq |e| \leq 0,9$, який відповідає процесу поступового здрібнення зерна при формуванні УДЗ стану. Максимальний рівень Δ спостерігаються практично при досягненні НК стану. З іншого боку, сталість значень Δ при подальшій кріодеформації може бути пов'язана з механізмами пластичної течії НК металевих матеріалів: зернограничне ковзання [141] чи обертання зерен [142].

4.3. Вплив кріообтиснення на величину мікродеформацій

Відносна активність ковзання та механічного двійникування на різних етапах деформації є визначальним фактором щодо елементів і виду деформаційної мікроструктури, що формується у вивчених зразках при кріовальцюванні. Мала ймовірність процесів динамічного повернення при низьких температурах забезпечує умови для прояву окремого різного впливу зазначених деформаційних мод на рівень локальних внутрішніх напружень (зокрема на величину мікродеформацій) та можливість їх релаксації.

На рис. 4.5 графічно представлено вплив ступеня кріообтиснення в інтервалі $|e| = 0,06 - 3$ на величину мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ для двох взаємоперпендикулярних перерізів зразків: в площині паралельній та перпендикулярній напрямку вальцювання. У зразках з вихідним структурним станом величина мікродеформацій становить $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = (0,6 - 0,8) \times 10^{-3}$. Низьке значення $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ є наслідком відпалу. Складний характер залежності мікродеформацій від ступеня обтиску (рис. 4.5) було проаналізовано при зіставленні з результатами мікроструктурних досліджень.

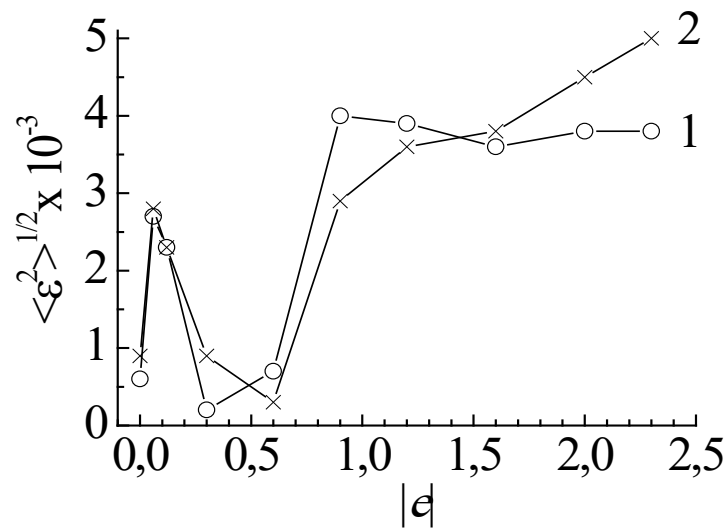


Рисунок 4.5. Залежності мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ для перерізів паралельного (1) і перпендикулярного (2) напрямку вальцювання від ступеня криообтиснення $|e|$.

Видно, що в початковому (відпаленому) стані і після криодеформації менше $|e| \sim 0,1$ значення мікродеформацій і характер їх зміни в результаті криообтиснення в межах похибки ($\pm 0,4 \times 10^{-3}$) для обох перетинів практично збігаються. Деформація на початковому етапі здійснюється переважно завдяки призматичному ковзанню [133]. Малорухливі гвинтові компоненти дислокацій гальмуються біля перешкод, відбувається помітне збільшення їх щільності. Являючись джерелами локальних внутрішніх напружень, вони обумовлюють спостережуване зростання мікродеформацій. При збільшенні криодеформації до $|e| \sim 0,1$ в результаті активізації двійників першого покоління відбувається релаксація локальних внутрішніх напружень, спостерігається зменшення відносної ролі дислокаційного ковзання, що обумовлює деяке зменшення величини мікродеформацій.

Подальше, характерне для обох перерізів різке зменшення мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (інтервал $|e| = 0,3 - 0,6$) чітко корелює з деформаційним інтервалом, який відповідає істотному збільшенню щільності двійників першого покоління та активізації вторинного (третинного) двійникування, що обумовлює релаксацію локальних внутрішніх напружень. Про важливу роль вторинного (третинного) двійникування при релаксації внутрішніх напружень в акомодатійній зоні двійник-матриця, всередині двійникової ламелі, при перетині

двійників і при взаємодії смуг ковзання з межами зерен повідомлялося в роботі [159].

Спостережуване при $|e| \gtrsim 0,9$ сильне збільшення величини мікродеформацій (рис. 4.5) обумовлено наступними особливостями розвитку мікроструктури. В УДЗ стані з субмікронним розміром зерна ймовірність механічного двійникування знижується. Взаємодія дислокаційного ковзання з двійниковими ламелями призводить до спотворення їх границь, формування структурного стану з високою кривизною кристалічної ґратки і нанорозмірних структурних елементів (зерен), обмежених висококутовими границями та кутами розорієнтировок що відрізняються від двійникових і, як результат, з високим рівнем мікродеформацій.

Зі збільшенням ступеня кріообтиснення частка нанорозмірних зерен в матриці з субмікронним зерном зростає і при $|e| \sim 1,2$ формується мономодальний НК стан з середнім розміром зерна $d \sim 40$ нм. Ймовірними механізмами пластичної деформації НК матеріалів є зернограничне проковзування і обертання зерен. Рис. 4.5, крива 1 показує відсутність впливу цих процесів на рівень мікродеформацій для площини вальцювання. Видно, що значення $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ в інтервалі $|e| \sim 1 - 2,3$ практично не змінюється.

З іншого боку, для площини перпендикулярній напрямку вальцювання спостерігається монотонне зростання величини $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (рис. 4.5, крива 2). Необхідно відзначити, що дана відмінність в характері залежності мікродеформацій від ступеня кріодеформації і в їх значеннях проявляється на кінцевій стадії формуванні НК стану. У нанорозмірному зерні двійникова мода деформації стає малоїмовірною. З урахуванням низьких температур (77 К) єдино можливим є дислокаційний механізм пластичної деформації. Тому, зважаючи на анізотропію кристалічної структури титану, є велика ймовірність виникнення в процесі кріодеформації НК зразків кристалографічної текстури або морфологічної анізотропії структурних елементів.

4.4. Морфологічна анізотропія нанокристалічного титану

4.4.1. Анізотропія межі плинності

Виявлене суттєве збільшення анізотропії розмірів кристалітів (ОКР) і мікродеформацій для полікристалічного титану з нанорозмірним зерном, отриманим кріомеханічною фрагментацією, стало мотивацією до вивчення анізотропії межі плинності зразків з наномасштабним зерном, вирізаних як паралельно, так і перпендикулярно напрямку вальцювання. На рис. 4.6 наведені початкові ділянки деформаційних кривих стиснення зразків НК титану, вирізаних паралельно (зразки \parallel) і перпендикулярно (зразки \perp) напрямку вальцювання, при 300 К, 77 К, 21 К і 4,2 К. За межею плинності криві зміцнення в більшості випадків мали двостадійний характер, який був сильніше вираженим в області низьких температур. При температурі 4,2 К гладкі деформаційні криві стають пилкоподібними, відображаючи зміну плавного характеру пластичної деформації на переривчастий (нестійкий). Така особливість пластичної течії властива як великозернистому ВЗ, так і НК титану технічної чистоти [149].

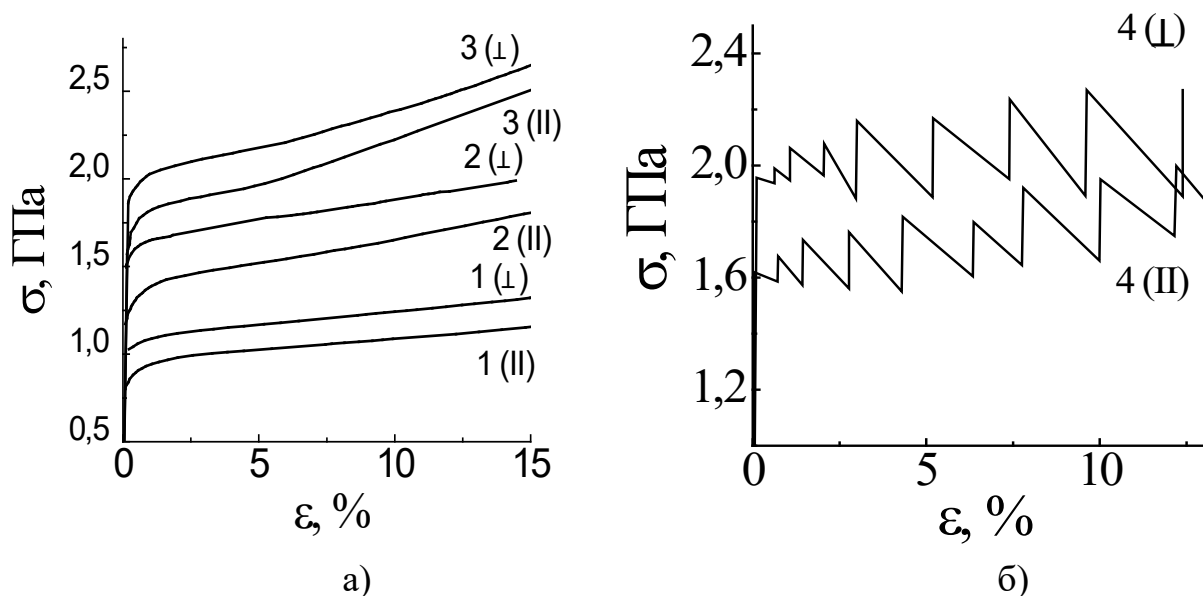


Рисунок 4.6. Початкові ділянки деформаційних кривих стиснення зразків НК титану, вирізаних паралельно(\parallel) і перпендикулярно (\perp)напрямку вальцювання, при а) - 300 К (1), 77 К (2), 21 К (3) і б) - 4,2 К (4).

Вплив орієнтації зразка на параметри пилкоподібної кривої не є досить вираженим. Не спостерігалось також помітного впливу орієнтації зразків (\parallel) і (\perp)

на значення швидкості деформаційного зміцнення. На рис. 4.7 наведені температурні залежності умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ для зразків (II) і для зразків (I) в інтервалі температур 4,2 - 300 К. Дворазове збільшення значення $\sigma_{0,2}$ при зниженні температури до ~ 21 К вказує на термічно активований характер пластичної деформації НК титану. При температурах нижче ~ 20 К спостерігається ще одна низькотемпературна особливість пластичної деформації кристалічних матеріалів, - так звана, «аномальна» температурна залежність межі текучості/деформуючого напруження. На рис. 4.7 видно, що орієнтація зразка не впливає на прояв цієї особливості. Такий характер залежності $\sigma_{0,2}(T)$, як і співпадаючий з її проявом переривчастий характер пластичної течії, відображають перехід від термічно активованого режиму пластичної деформації до квазідинамічного. Раніше в роботах [160,161] було показано, що зазначені низькотемпературні особливості пластичної деформації титану мають загальну природу, і вона пов'язана з проявом інерційних властивостей дислокацій при їх русі через локальні бар'єри, які створюються домішковими атомами втілення.

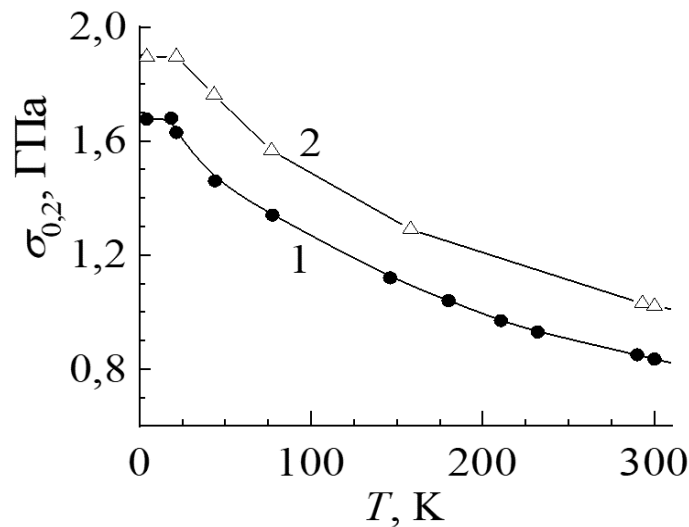


Рисунок 4.7. Температурні залежності умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ для зразків НК титану, вирізаних паралельно (1) і перпендикулярно (2) напрямку вальцювання.

Як видно на рис. 4.7 орієнтація осі стиснення зразку по відношенню до напрямку вальцювання істотно впливає на значення умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$, що свідчить про наявність анізотропії даної міцнісної характеристики. Про величину спостережуваної анізотропії у вивченому інтервалі температур можна

судити з аналізу коефіцієнту анізотропії межі плинності Ω , який визначимо як $\Omega = (\sigma_{0,2}(\perp) - \sigma_{0,2}(\parallel)) / \sigma_{0,2}(\parallel)$, де $\sigma_{0,2}(\parallel)$ і $\sigma_{0,2}(\perp)$ межі плинності зразків НК титану, вирізаних як паралельно, так і перпендикулярно напрямку вальцювання.

Попередньо обчислені значення Ω для декількох температур наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3. Коефіцієнт анізотропії Ω умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$ НК титану.

Температура, К	4,2	21	44	77	156	290	300
Ω	0,13	0,16	0,195	0,2	0,2	0,218	0,22

Для більш наочної ілюстрації факту анізотропії на рис. 4.8 показано графік температурної залежності коефіцієнту анізотропії Ω , побудований за даними наведеними в таблиця 4.3. Видно, що значення Ω слабо змінюється в області температур ~ 40 К - 300 К, складаючи в середньому $\sim 20\%$, і різко зменшується при більш низьких температурах.

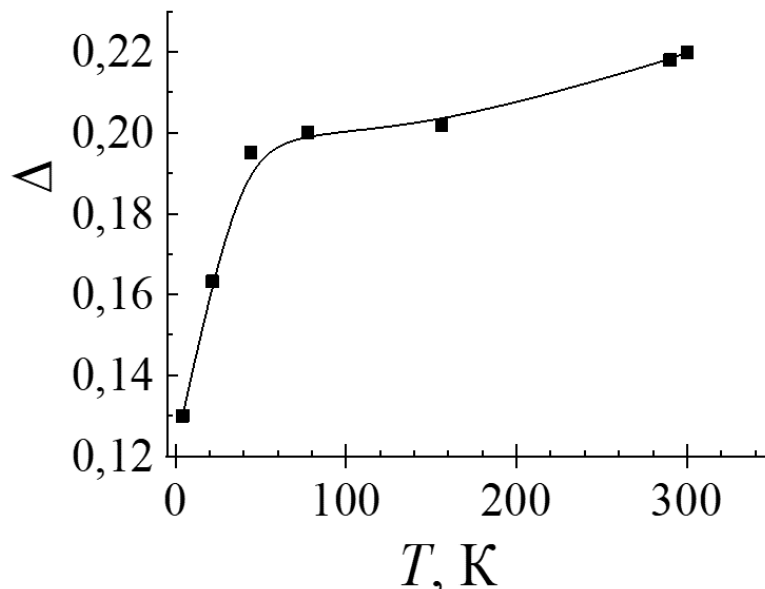


Рисунок 4.8. Температурна залежність коефіцієнту анізотропії умовної межі плинності Ω .

Зіставлення наведених на рис. 4.8 даних вимірювань межі текучості зразків (\parallel) і (\perp) , а також характеру їх температурних залежностей з результатами для

коефіцієнту анізотропії Ω дозволяє виконати аналіз можливих причин спостереженої анізотропії.

Перш за все, необхідно відзначити, що орієнтація зразка не впливає на вигляд температурної залежності або температурну чутливість межі плинності $\partial\sigma/\partial T$, а різниця у значеннях $\sigma_{0,2}$ для (\parallel) і (\perp) зразків обумовлена зміною атермічної складової деформуючого напруження. Цей результат є важливим при обґрунтуванні фізичних причин анізотропії, джерелом якої, як зазначалося раніше, можуть бути кристалографічна текстура і орієнтація структурних елементів щодо осі стиснення зразку при визначальній ролі в процесі пластичної деформації не тільки ґраткових, але і зернограничних дислокацій.

4.4.2. Деформаційна мікроструктура

На рис. 4.9 представлені дифракційні картини для площин паралельної і перпендикулярної напрямку вальцювання титанового листа у початковому (відпаленому) стані і після кріовальцювання з обтисненням $|e| = 1,2$. Відзначимо, що у випадку початкового ВЗ титану при порівнянні розподілу інтенсивності для площини перпендикулярній напрямку вальцювання зразка спостерігається відмінність від дифрактограми, отриманої для площини вальцювання (рис. 4.9 1а, в). Ця відмінність може бути обумовлена наявністю кристалографічної анізотропії, що виникає при виготовленні листа і яка проявляється в переважному орієнтуванні кристалітів [162].

У дослідженнях, проведених для площини вальцювання, показано, що деформація при температурі 77 К призводить до істотної зміни структурного стану титану технічної чистоти. Це підтверджується виявленими змінами інтенсивності і форми дифракційних максимумів, отриманих для площини перпендикулярної напрямку кріовальцювання (рис. 4.9, б, г). Спостерігається також перерозподіл інтегральних інтенсивностей: найбільш помітний для відображень (0002) і (10 $\bar{1}$ 1). При цьому вплив кріодеформації на інтегральну інтенсивність дифракційних піків \tilde{I} для зазначених взаємперпендикулярних площин різний. Для площини вальцювання інтенсивність дифракційних піків

після кріодеформації помітно зменшується, тоді як для перпендикулярної (торцевої) площини інтенсивності піків збільшуються.

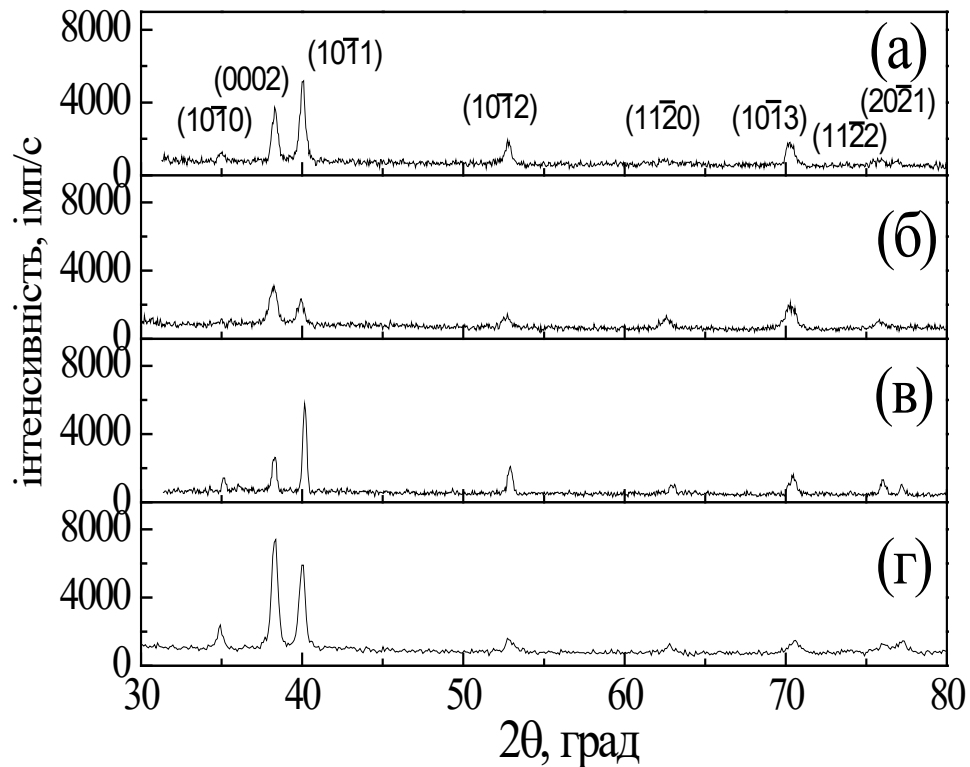


Рисунок 4.9. Дифрактограми зразків титану VT1-0 для площини паралельної (а, б) і перпендикулярної (в, г) напрямку вальцювання після відпалу (а, в) і деформації прокаткою при 77 К (б, г) до $|e| = 1,2$.

Поєднання двох деформаційних мод: ковзання та двійникування ($|e| = 1,2$) призводить не тільки до істотної фрагментації зерен (їх розмір зменшується до нанорозмірних значень), але й до багаторазової переорієнтації зерен/кристалітів, викликаної активним двійникуванням. Таким чином, основними причинами спостережуваної зміни інтенсивності і ширини дифракційних піків при $|e| = 1,2$ можуть бути зменшення розмірів і рандомізація кристалографічної орієнтації кристалітів, що формуються при кріодеформації та/або наявність мікроструктурної анізотропії. Тим часом, отримані в даній роботі і раніше [157] дифракційні картини та проведений відповідний їх аналіз не дозволяють зробити висновок про формування в досліджуваних зразках помітної кристалографічної текстури.

Згідно електронномікроскопічних даних вивчених в даному випадку НК титан, отриманий в результаті вальцювання при температурі рідкого азоту зі

ступенем обтиску $|e| \sim 1,2$, має середній розмір зерна $d \sim 45$ нм. Аналіз дифракційних профілів дозволив оцінити розміри кристалітів L і величину пружних спотворень (мікродеформацій) $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ як в площині вальцювання, так і в площині перпендикулярній напрямку вальцювання. Знайдені значення зазначених параметрів деформаційної мікроструктури НК титану представлені в таблиці 4.4. Видно, що в відпаленому стані розміри кристалітів в двох взаємперпендикулярних площинах мають близькі значення ($L_{\perp} = 280$ нм і $L_{\parallel} = 260$ нм). Спостережуване незначне розходження значень мікродеформацій, може бути обумовлено як анізотропією кристалічної структури ГПУ титану, так і кристалографічною анізотропією. У кріодеформованому НК стані значення мікродеформацій у взаємперпендикулярних площинах істотно зростають, але практично не відрізняються (дивись таблиця 4.4). Мабуть, це є наслідком рандомізації кристалографічних орієнтацій нанорозмірних зерен/кристалітів з високодефектними областями (внутрішніми межами розподілу).

Основним розмірним структурним елементом НК титану є зерна (кристаліти) наномасштабного рівня. З наведених в таблиці 4.4 даних видно, що розміри кристалітів L , знайдені з аналізу дифрактограм для площини вальцювання і площини перпендикулярної напрямку вальцювання кріодеформованого титану відрізняються незначно. У той же час, їх значення близькі до середнього розміру зерна вимірюваного з використанням ПЕМ. Відзначимо, що за допомогою ПЕМ вимірюється усереднений розмір зерен в площині паралельній поверхні досліджуваного зразка. РСА дає усереднений по поверхні або об'єму розмір кристалітів (ОКР), який вимірюється в напрямку перпендикулярному поверхні зразку. Таким чином, знайдений в роботі розмір кристалітів L в площині вальцювання складає 40 нм і дуже близький до величини зерна $d = 45$ нм, яка вимірюється при ПЕМ дослідженнях.

Даний результат є підтвердженням зробленого в роботі раніше висновку про збіг в НК титані розмірів зерен і кристалітів (ОКР). Він вказує на досконалість структурного стану нанорозмірних зерен, як наслідок відсутності внутрішньозеренної дислокаційної субструктури.

Таблиця 4.4. Розміри зерен d і кристалітів (ОКР) L і величини мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ НК титану, знайдені з аналізу дифрактограм для площини вальцювання і площини перпендикулярної напрямку вальцювання після кріообтиснення $|e| \sim 1,2$.

Елементи мікроструктури	Стан	Орієнтація напрямку стиснення зразка і площини перетину смуги відносно напрямку вальцювання	
			⊥
d , нм. ПЕМ дослідження	кріодеформований	45	–
Кристаліти, $L \pm 10$, нм	відпалений	280	260
	кріодеформований	55	40
Мікродеформація, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \pm 0,4 \times 10^{-3}$	відпалений	0,6·	0,9·
	кріодеформований	3,9·	3,6·

З іншого боку, розмір кристалітів L в перерізі перпендикулярному площині вальцювання на $\sim 35\%$ більший і становить 55 нм. Порівняння даного значення L з розміром зерна d через відсутність ПЕМ даних не представляється можливим. Виявлена відмінність в розмірах кристалітів для двох перерізів зразку (перпендикулярно і паралельно площині листа) вказує на наявність морфологічної анізотропії для даного структурного елементу.

Звичайно передбачається, що в полікристалічних металах вплив середнього розміру зерна d на величину межі плинності σ_y може бути виражено співвідношенням Холла-Петча $\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K_{HP} d^{-1/2}$. Тут σ_0 – напруження тертя решітки, необхідне для переміщення окремих дислокацій під час відсутності границь зерен, а K_{HP} – коефіцієнт що характеризує внесок границь зерен в зміцнення. З огляду на той факт, що в досліджуваному НК титані середні розміри зерен d і кристалітів L збігаються, співвідношення Холла-Петча представимо у вигляді $\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K_{HP} L^{-1/2}$.

Такий крок дає можливість встановити зв'язок межі текучості, як з розміром, так і з формою кристалітів/зерен, що є важливим для встановлення причини спостережуваної його анізотропії. Розглядаючи морфологічну анізотропію

структурних елементів як один з основних джерел анізотропії механічних властивостей, була виконана кількісна оцінка справедливості співвідношення Холла-Петча для межі текучості σ_y при температурі 300 К виходячи зі знайдених розмірів кристалітів L (таблиця 4.4).

Встановлено, що значення межі плинності зразків НК титану, вирізаних паралельно і перпендикулярно напрямку вальцювання, для знайдених розмірів кристалітів L (таблиця 4.5) задовольняють співвідношенню Холла-Петча і добре збігаються з відповідними експериментальними значеннями.

Таблиця 4.5. Значення межі плинності, виміряні для зразків НК титану, вирізаних паралельно ($\sigma_{0,2(\parallel)}$) і перпендикулярно ($\sigma_{0,2(\perp)}$) напрямку вальцювання, та обчислені згідно із співвідношенням Холла-Петча при знайдених значеннях розмірів кристалітів L .

Розмір кристалітів, L , нм	Обчислені	Експеримент	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2(\parallel)}$, МПа,	$\sigma_{0,2(\perp)}$, МПа,
40	1000	–	1030
55	850	855	–

При обчисленні використовувалися наступні значення констант в співвідношенні Холла-Петча: $\sigma_0(\parallel) = 340$ МПа, $\sigma_0(\perp) = 400$ МПа, $K_{HP} = 0,12$ МПа \times м^{1/2}, взяті з робіт для титану ВТ1-0 [24,163]. Відзначимо, що вказане значення K_{HP} збігається зі значенням, знайденим в роботі [146], в якій воно визначено в результаті обробки великого масиву літературних даних для УМЗ титану, отриманого різними способами.

Таким чином, встановлено, що анізотропія межі плинності $\sigma_{0,2}$ НК титану пов'язана з анізотропією форми його основного розмірного структурного елементу, яким є, звичайно, зерно/кристаліт.

4.5 Вплив ступеня кріодеформації на параметри кристалічної ґратки та залишкові макронапруження

Кріовальцювання, як технологічний процес, здійснюється при дуже високих деформуючих напруженнях і відсутності процесів відпочинку. Наноструктурному стану, що формується в цих умовах, будуть властиві сильні спотворення кристалічної ґратки, а в отриманих зразках будуть виникати внутрішні (залишкові) або макроскопічні напруження. З фізичної точки зору утворення залишкових напружень після пластичної деформації пов'язано з незворотними (залишковими) змінами об'єму. Ці зміни об'єму, що залишаються після зняття навантаження, і викликають залишкові напруження [164].

Залишкові напруження істотно впливають на поведінку металу під впливом зовнішніх навантажень і на його функціональні властивості [165] [166-168]. Тому вивчення залишкових напружень представляє великий практичний і науковий інтерес.

Титан має ГЦУ кристалічну ґратку, яка характеризується двома параметрами – a та c . На початковій стадії обтиснення ($|e| \lesssim 0,6$) спостерігається висока чутливість як параметра a , так і параметра c до деформації. Збільшення параметра a відносно до вихідного стану (зображено пунктирною лінією) досягає $\approx 1,2\%$, а параметра c – близько $0,4\%$ (при нерівномірному характері його зміни. Тобто, спотворення кристалічної ґратки деформаційної природи сильніше впливають на параметр a , ніж на параметр c .

Основною причиною цього можна вважати різний вплив на параметри a та c спотворень ґратки, обумовлених дислокаційним ковзанням і двійникуванням. Зміни параметра a спричинені призматичним ковзанням і є результатом збільшення щільності дислокацій з вектором Бюргерса $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$, тобто з кристалографічним зсувом в напрямку $\langle a \rangle$. Можливість зміни щільності титану внаслідок збільшення щільності дислокацій в результаті кріовальцювання була показана в роботі [169]. При цьому спостерігалася кореляція між

закономірностями в зміні щільності титану ρ і параметра ґратки a в залежності від режимів криомеханічної і термічної обробок.

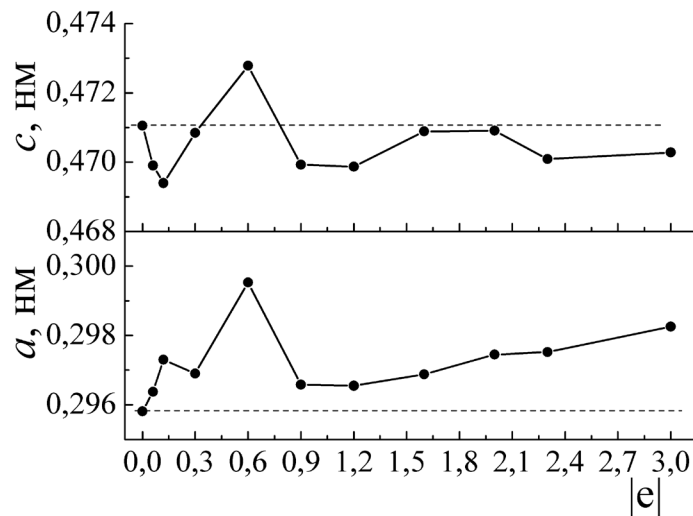


Рисунок 4.9. Вплив ступеня обтиснення при кріовальцюванні $|e|$ на параметри ґратки a та c титану VT1-0.

Незначне зменшення параметру c при $|e| = 0,12$ (рис. 4.9) можна пояснити виникненням двійників стиснення $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}3\}$ що викликають стиснення в напрямку осі c (коли в зернах формується ламінарна двійникова структура). Надалі цей ефект пригнічується активізацією вторинного двійникування, при якому всередині двійників стиснення збільшується щільність двійників розтягування, що викликають розтягнення решітки в напрямку осі c . Таким чином, тенденція в зміні параметрів a та c на початковій стадії криодеформації обумовлена спотвореннями кристалічної ґратки, з різною кристалографією зсувних деформацій.

При деформації $|e| = 0,9$ обидва параметри різко зменшуються і в подальшому майже не змінюються. Дані ступені обтиснення характеризуюся формуванням нанокристалічного стану. Експериментальні результати вказують на неможливість накопичення дислокацій в зернах субмікронного та нанометрового розмірів (дивись розділ 3.1) і, відповідно, зменшення спотворень кристалічної ґратки. Можна припустити, що більш помітне зростання параметра

a обумовлене збільшенням щільності зернограничних $\langle a \rangle$ дислокацій в результаті деформації зернограничним ковзанням [142].

У зв'язку з виявленими змінами параметрів ґратки можна очікувати зміни внутрішніх залишкових напружень, які характеризуються стисненням або розтягуванням кристалічної ґратки. Видно (рис. 4.10), що у вихідному матеріалі діють стискаючі макронапруження, що є наслідком технологічного процесу виготовлення плити (гаряче вальцювання та відпал). Початковий ступінь криообтиснення ($|e| \lesssim 0,12$) викликає зростання стискаючих макронапружень, після чого спостерігається їх суттєве зменшення. Величина σ змінюється з 420 МПа до 200 МПа. Подальша криодеформація $|e| \gtrsim 0,6$ практично не впливає на рівень залишкових внутрішніх напружень. Їх середнє значення σ становить ~ 240 МПа (рис. 4.10.).

У полікристалічних металевих матеріалах умовою виникнення залишкових макронапружень є протікання неоднорідної зміни питомого об'єму. Основними джерелами такої неоднорідності є неоднорідна пластична деформація, неоднорідне протікання фазових та структурних перетворень, ініційованих внутрішньою напругою, наявністю градієнта теплових полів. Розглянемо можливість прояву кожного з них в результаті криодеформації титану.

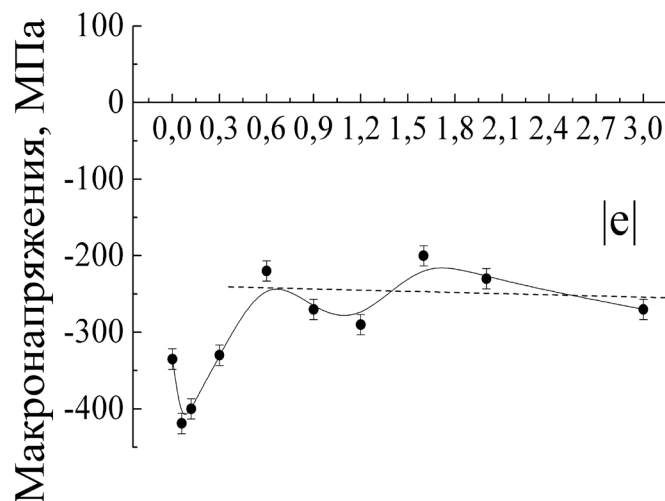


Рисунок 4.10. Вплив ступеня обтиснення при криовальцюванні $|e|$ на величину залишкових внутрішніх напружень σ в титані VT1-0.

Відсутність будь-яких фазових перетворень в процесі кріодеформації до $|e| = 3$ було підтверджено при аналізі дифракційних картин (розділи 3 і 4). Однорідний температурний режим в об'ємі зразка під час кріовальцювання забезпечувався виконанням умов експерименту, описаних в розділі 2.

Таким чином, найбільш імовірним джерелом залишкових макропружень є неоднорідна пластична деформація, викликана пружнопластичною деформацією під навантаженням, коли одна з частин тіла деформується пружно, а інша - пластично [170]. Цей випадок реалізується при обробці металів тиском, тобто при вальцюванні, штампуванні та ін. В досліджуваному УДЗ/НК титані середня величина залишкових макропружень σ в усьому вивченому діапазоні кріодеформацій залишається практично незмінною ≈ 240 МПа (рис. 4.10). Така тенденція свідчить про досить рівномірну деформацію по товщині зразка в процесі формування НК стану з використанням методу КМФЗ.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що залежність рентгенівських характеристик (таких як відносні інтегральні інтенсивності та їх розподіл, розміри ОКР/кристалітів, величина мікродеформацій) титану VT1-0 від ступеня деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту визначається відносною активністю дислокаційного ковзання і механічного двійникування.

2. Виявлена близькість значень розміру зерен/кристалітів до розміру ОКР при формуванні НК стану, що є опосередкованим доказом досконалості внутрішньої структури наномасштабного зерна.

3. Виявлено анізотропію форми (морфологічну анізотропію) нанорозмірного кристаліту/зерна та встановлено, що вона є причиною спостережуваної анізотропії межі плинності при деформації стиском НК титану в інтервалі температур 4,2 – 300 К.

РОЗДІЛ 5

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТИТАНУ, ОТРИМАНОГО КРІОМЕХАНІЧНОЮ ФРАГМЕНТАЦІЄЮ ЗЕРНА

Наноструктурний стан, з яким пов'язані незвичайні фізико-механічні властивості металевих матеріалів, характеризується не тільки наномасштабним розміром зерна та високою щільністю внутрішніх поверхонь поділу. Наявність сильних ґраткових спотворень, а також високих залишкових напружень, інших мікроструктурних елементів деформаційної природи збільшують вільну енергію Гіббса. Ці особливості обумовлені нерівноважними умовами формування мікроструктури матеріалів даного класу.

Із загальних міркувань випливає, що термічна активація в таких структурах буде проявлятися в посиленні дифузії, анігіляції лінійних і точкових дефектів, релаксації залишкових напружень, в особливій поведінці інших елементів мікроструктури. Тому дуже важливою є проблема термічної стабільності даного структурного стану.

Беручи до уваги відносно велику запасену енергію (включаючи нерівноважний характер границь зерен) можна очікувати, що дані мікроструктури можуть бути нестабільними при досить помірних температурах [72]. Для всіх вивчених НС металевих матеріалів був виявлений подібний характер еволюції мікроструктури при температурному впливі (відпалі). Це, перш за все, - процеси повернення, рекристалізація і зростання зерен, обумовлені перерозподілом і анігіляцією дислокацій на границях і в тілі зерен [130].

Зростання зерен в НС матеріалах починається при відносно низьких гомологічних температурах, близьких до $0,4 T_{пл}$ і нижче. Відмінності в значеннях температур прояву термічної нестабільності, а також інтенсивність супроводжуючих її процесів залежать як від фізичних властивостей, так і від методів отримання даних матеріалів.

Об'ємний НС стан в більшості випадків має деформаційну природу і формується з використанням методів інтенсивних пластичних деформацій

[4,23,130,171-174]. Середній розмір зерна в одержуваних ПД методами заготівках складає близько 200 нм, що відповідає ультрадрібнозернистому структурному стану.

Формування УДЗ структури з субмікронним зерном в цих випадках відбувається в результаті поступової трансформації коміркової дислокаційної структури, утвореної шляхом динамічної перебудови. При великих деформаціях стінки дислокаційних комірок перетворюються в границі зерен з великими кутами розорієнтації [175,176]. Основною причиною низької термічної стабільності отриманих ПД матеріалів вважається надмірна щільність дислокацій, накопичених при сильній пластичній деформації, і високому рівні внутрішніх напружень [4,130,173].

До структурних елементів, які можуть сприяти підвищенню термічної стабільності, можна віднести двійники. Когерентні двійникові межі є низькоенергетичними поверхнями поділу і в загальному випадку не є джерелом дальнодійних полів напружень. Зважаючи на це, вони мають меншу термодинамічну рушійну силу для міграції та є малорухомими під час відпалу. Істотне підвищення температури нестабільності спостерігається також при зменшенні розміру зерен. [177]. Наприклад, в Cu і Ni нанорозмірні зерна залишаються стабільними навіть вище температур рекристалізації великих зерен.

У даному розділі наведені результати з вивчення термічної стабільності великозернистого, ультрадрібнозернистого і нанокристалічного структурних станів титану VT1-0, отриманих з застосуванням методу криомеханічної фрагментації зерна, фундаментальною основою якого є схильність ГЦУ металів до механічного двійникування.

Використовуючи методи рентгеноструктурного аналізу, встановлено вплив ступінчастого ізотермічного відпалу на рентгенівські характеристики деформаційної мікроструктури (інтегральні інтенсивності дифракційних піків, розмір кристалітів/областей когерентного розсіювання і величину мікродеформацій) та їх зв'язок з механічними характеристиками.

5.1 Вплив відпалу на рентгеноструктурні характеристики наноструктурного титану

На рис. 5.1 представлені дифракційні картини зразків титану VT1-0 після деформації вальцюванням при температурі рідкого азоту (деформація обтиску $|e| = 0,12, 0,6$ і 2) та ступінчастих ізотермічних відпалів в інтервалі температур $150 - 670$ °C. Початкова деформаційна мікроструктура зразків характеризується збільшенням ширини дифракційних піків зі збільшенням ступеня кріообтиснення. Ефект обумовлений зменшенням розмірів зерен / кристалітів і внутрішніми спотвореннями кристалічної ґратки є результатом низькотемпературної пластичної деформації [178]. Спостережувана при цьому зміна інтенсивності I дифракційних піків (0002) і $(10\bar{1}3)$ може бути обумовлена деформаційною текстурою, що формується в умовах конкуруючої активності деформаційних мод (ковзання і двійникування) при збільшенні ступеня кріодеформації.

Результати детального вивчення характеристик деформаційної мікроструктури кріодеформованих зразків, з використанням методів просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та РСА, наведені в розділах 3 та 4 [137,178,179]. Згідно отриманих даних і відповідно до загальноприйнятої класифікації початковий структурний стан зразків, дифракційні картини яких показані на рис. 5.1, характеризується як: ВЗ ($d = 2,5$ мкм), УМЗ ($d = 0,52$ мкм) і НК ($d = 35$ нм).

З метою з'ясування термічної стабільності зазначених структурних станів представляє інтерес вивчити вплив відпалу на їх мікроструктурні характеристики. Рентгенівські параметри мікроструктури, сформованої в результаті кріодеформації та подальших відпалів, досліджувалися шляхом аналізу відносної інтегральної інтенсивності дифракційних піків, визначення розмірів кристалітів/ОКР L і величини мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$.

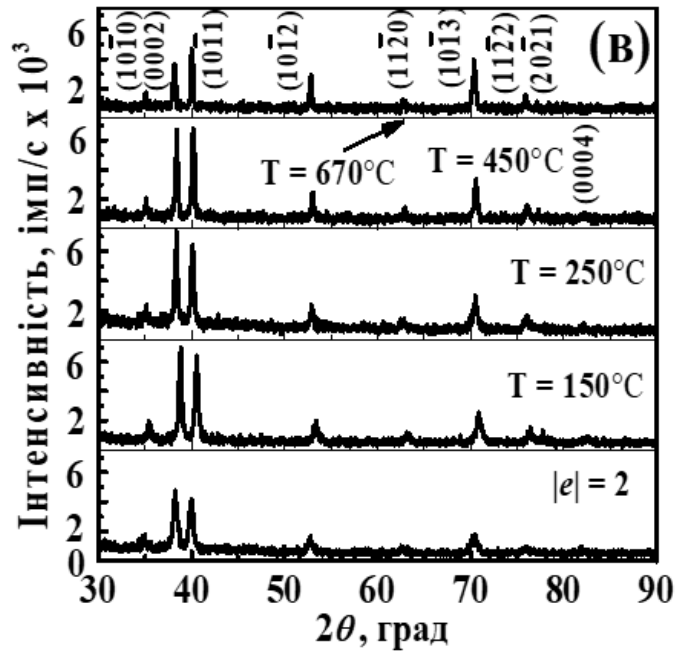
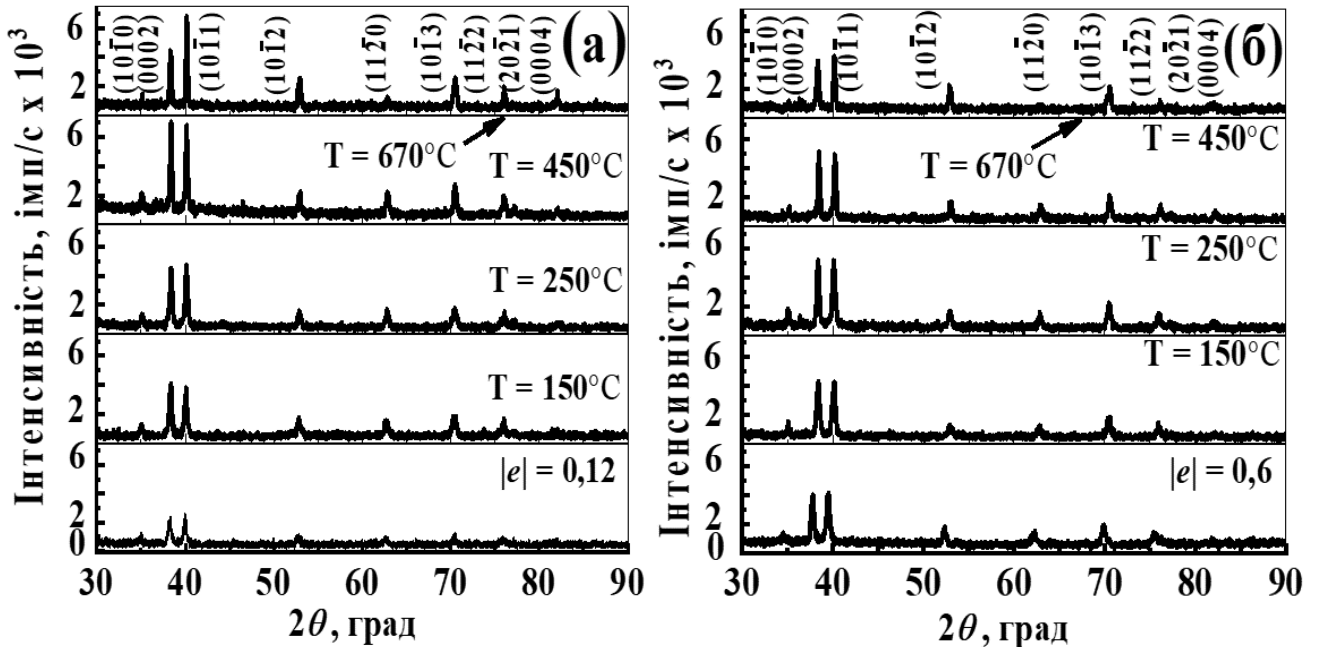


Рисунок 5.1. Дифракційні картини після різних ступенів деформації вальцюванням при 77 К та $|e|$: 0,12 (а), 0,6 (б), 2 (в) і подальших відпалів при 150, 250 450 і 670 °С.

5.1.1 Інтегральні інтенсивності дифракційних піків

Відносні інтегральні інтенсивності \tilde{I} , розраховані з використанням показаних на рис. 5.1 дифрактограм, наведені в табл. 5.1. Їх величини визначалися

як відношення абсолютної інтегральної інтенсивності рефлексу I до абсолютної інтегральної інтенсивності дифракційного піку $(10\bar{1}1)$. В таблиці 5.1 наведені також дані для порошкового титану стандартної чистоти відповідно з картою JCPDS 00-044-1294 [65].

Згідно з даними рис. 5.1 і таблиці 5.1 площинами переважної орієнтації кріодеформованих (вихідних) зразків є площини (0002) і $(10\bar{1}3)$. Зі збільшенням ступеня обтиску ця тенденція трохи посилюється. Кожне з вивчених структурних станів характеризується набором конкретних структурних елементів, що мають різну чутливість до підвищення температури, а відповідно, і різний вплив на термічну стабільність НС титану.

Таблиця 5.1. Відносні інтегральні інтенсивності \tilde{I} дифракційних піків ВЗ, УМЗ і НК зразків ВТ1-0 після східчастих ізотермічних відпалів.

Температура відпалу, °C	Відносні інтегральні інтенсивності, \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
Початковий (відпалений) зразок	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

У крупнозернистих зразках ($|e| = 0,12$) одним з основних елементів деформаційної мікроструктури поряд з дислокаціями є двійники з когерентними границями. Їх термічна стійкість в інтервалі $T_{\text{відп}} = 150 - 450$ °С не повинна викликати помітні мікроструктурні зміни і впливати на отримані дифракційні картини.

З іншого боку, в умовах високих внутрішніх напружень, хаотично розташовані гвинтові дислокації при підвищенні температури будуть приводити до впорядкування дефектної структури. Це підтверджується як підвищенням якості отриманих дифракційних картин (рис. 5.1), так і перерозподілом інтенсивностей (таблиця 5.1). Зменшення переважної орієнтації піку (0002) можна спостерігати після відпалу при $T_{\text{відп}} = 670$ °С, коли перевищується температура рекристалізації.

В УМЗ і НК зразках при температурах відпалу $T_{\text{відп}} = 250 - 450$ °С протягом 45 хвилин відбувається невелике зменшення інтенсивності дифракційних піків (0002) і $(10\bar{1}3)$, яке вказує на укрупнення зерен. Спостережуване зменшення відносної інтегральної інтенсивності \tilde{I} є досить малим, але воно підтверджує результати досліджень ПЕМ [149] про незначне збільшення розмірів зерен після відпалу в даному інтервалі температур. Відпал при 670 °С підсилює переважну орієнтацію $(10\bar{1}2)$ і $(10\bar{1}3)$ площин.

5.1.2. Вплив температури відпалу на розміри кристалітів

Кристаліти/ОКР, що вивчаються методом рентгеноструктурного аналізу, поряд з зерном є важливим мікроструктурним елементом наноматеріалів. Їх розміри, співпадаючи з розмірами зерен при значеннях менше ~ 50 нм, при наявності морфологічної анізотропії, роблять помітний вплив на незвичайні фізико-механічні властивості НК титану [178,180].

Розмір кристалітів в рентгеноструктурному дослідженні еквівалентний розміру домену з малим кутом розорієнтації (один-два градуси) і завжди є середнім серед найменших неспотворених об'ємів всередині більших ієрархічних елементів мікроструктури, перш за все, в зернах.

Розміри кристалітів L і закономірності їх зміни при відпалі були визначені з аналізу розширення дифракційних піків, однією з причин якого є дисперсність зерен/кристалітів. Розраховані з використанням методу апроксимації [126,127] значення L після деформації кріообтисненням в інтервалі $|e| = 0,12 - 2$ і наступних відпалів наведені в таблиця 5.2. Видно, що величина ОКР для деяких зразків виходить за межі застосування методу апроксимації ($L \leq 0,2$ мкм), тому з метою коректності при обговорення ці дані не враховувалися.

Спостерігається різний вплив температури відпалу $T_{\text{відп}}$ на розмір кристалітів в залежності від вихідного структурного стану. У ВЗ зразку (після $|e| = 0,12$) при середньому розмірі зерна $\sim 1,5$ мкм основними субструктурними елементами є гвинтові дислокації і двійники.

Таблиця 5.2. Розміри кристалітів L і величини мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ після кріодеформації і подальших відпалів.

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

Помітне збільшення мікроструктурного параметру L в результаті відпалу відбувається вже при невисоких значеннях $T_{\text{відп}} = 150$ °С. Рухливість гвинтових дислокацій з підвищенням температури, як відомо, збільшується і, природно, припустити, що зростання L пов'язано з помітним зменшенням скалярної щільності хаотично розподілених гвинтових дислокацій в результаті їх анігіляції.

При $T_{\text{відп}} \geq 450$ °С анігіляційний процес поширюється на геометрично необхідні дислокації поблизу границь зерен та дислокації всередині двійникових ламелей, де їх щільність вище, ніж в зерні [133]. Відбувається активізація процесу відпочинку (повернення). Відзначимо, що розмір зерна в кріодеформованому титані ($|e| = 2$) після рекристалізаційного відпалу при 670°С протягом 45 хвилин склав ~ 2 мкм [181].

В УМЗ зразках ($|e| = 0,6$) субмікронний розмір $d = 520$ нм був сформований за рахунок, поряд з ковзанням, активізації процесів, пов'язаних з двійникуванням: перетин первинних двійникових ламелей, розвиток вторинного двойникування та ін. При цьому в результаті взаємодії дислокаційного ковзання з границями двійників їх границі втрачали когерентність, відбувалося дроблення двійникових ламелей. Згідно [53] дана ступінь кріодеформації характеризується високим рівнем скалярної щільності гвинтових дислокацій. Низькотемпературний відпал при $T_{\text{відп}} \lesssim 250$ °С не робить помітного впливу на розмір кристалітів L (таблиця 5.2).

Помітне зростання субструктурного параметра L в УДЗ зразках спостерігається при температурі відпалу вище 450 °С. Втрата когерентності границями двійників і, як наслідок, збільшення рушійної сили сприяє їх міграції і початку часткової рекристалізації. Частково рекристалізовану мікроструктуру в УДЗ титані Grade2 як результат переривчастої рекристалізації спостерігали в роботі [75] після відпалу при більш низькій температурі ($T = 400$ °С). В УДЗ титані, отриманому кріомеханічною фрагментацією зерна, рекристалізація виявляється при більш високій температурі, ніж в УДЗ металі після ПД. Передбачається, що

природа переривчастої рекристалізації в нашому випадку характеризується зародкотворенням і зростанням зерен за рахунок міграції фрагментів двійників.

Для НК стану характерним є відсутність можливості накопичення внутрішньозеренних дислокацій. В зв'язку з цим підвищення температури відпалу $T_{\text{відп}}$ навіть до значень близьких температурі кристалізації 450 °С суттєво не вплинуло на розмір кристалітів. Це вказує на високу термічну стабільність границь зерен сформованих при кріодеформації.

Для більш наочної ілюстрації впливу температури відпалу $T_{\text{відп}}$ на розмір кристалітів L в титані з різним структурним станом на рис. 5.2 приведені графіки залежності $L(T_{\text{відп}})$, побудовані за даними, представленими в таблиці 5.2.

Ділянки залежностей $L(T_{\text{відп}})$, що знаходяться поза межею застосування методу апроксимації при визначенні розмірів ОКР, відзначені пунктиром. Зі зменшенням розміру зерна до наномасштабних значень відбувається подальше підвищення порогової температури відпалу $T_{\text{відп}}$, при якій відбувається зростання розміру кристалітів.

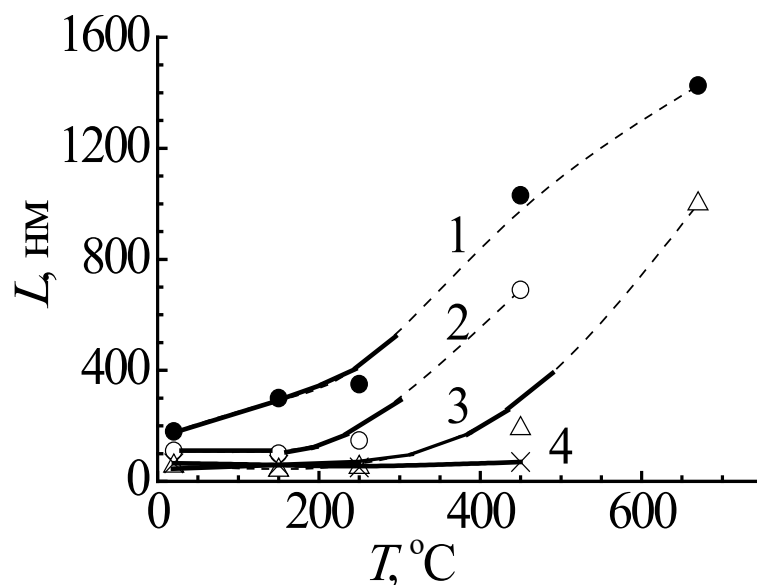


Рисунок 5.2. Вплив температури відпалу $T_{\text{відп}}$ на розмір кристалітів L після кріодеформації $|e|$: 0,12 (1), 0,6 (2), 1,2 (3) і 2 (4).

Таким чином, термічна стабільність мікроструктури НС титану підвищується зі зменшенням розміру зерна. Між іншим, виявлено [177], що зерна

нанометрового розміру в чистих міді і нікелі, отримані при пластичній деформації при низьких температурах, мають помітну термостабільність при розмірі зерна нижче критичного. Температура прояву нестабільності в них істотно зростає при зменшенні розміру зерен, а нанозерна залишаються стабільними навіть вище температур рекристалізації великих зерен.

У нашому випадку із залежностей показаних на рис. 5.2, а також даних таблиці 5.2 випливає, що для НК стану титану таким критичним є діаметр зерна $d \sim 50$ нм. Температура рекристалізації титану VT1-0 складає $\sim 450 - 500$ °C.

5.1.3 Вплив відпалу на величину мікродеформацій

На рис. 5.3 і в таблиці 5.2 представлені значення мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ після різних ступенів криодеформації і наступних відпалів, розраховані з використанням методу апроксимації [126,127]. При розгляді термічної стабільності криодеформованного титану вплив відпалу на величину мікродеформацій проаналізуємо з урахуванням наявності субструктурних елементів, що формуються в деформаційній мікроструктурі.

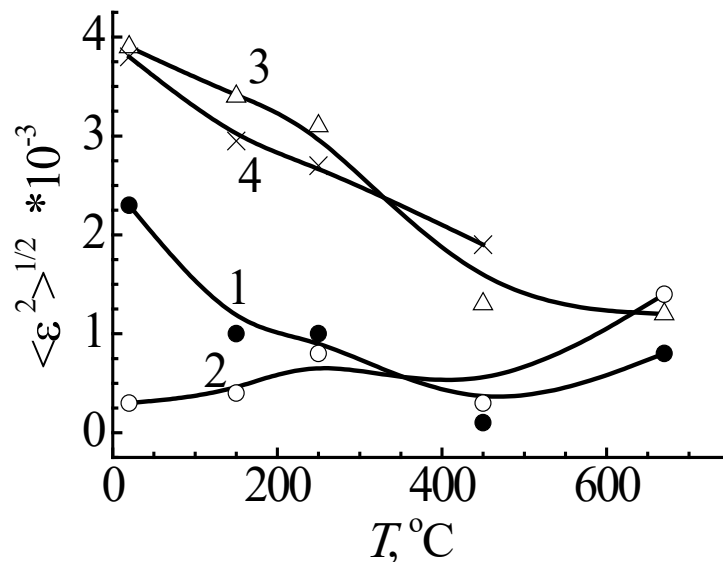


Рисунок 5.3. Вплив температури відпалу $T_{\text{відп}}$ на величину мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ після криодеформації $|e|$: 0,12 (1), 0,6 (2), 1,2 (3) і 2 (4).

При низьких температурах пластична деформація титану на різних її етапах відбувається при конкуруючій активності дислокаційного ковзання та двійникування. Як відмічалось вище, при малому ступені обтиску кріовальцюванням $|e| \approx 0,12$ джерелами внутрішнього напруження є, головним чином, скупчення малорухомих при низьких температурах гвинтових компонент дислокацій. Спостережуваний рівень мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ обумовлений як загальною скалярною щільністю дислокацій, так і скупченнями у перешкод. Крім границь зерен такими перешкодами є також окремі двійники, що виникли на цьому етапі деформації.

Помітне зменшення величини мікродеформацій (рис. 5.3, табл. 5.2) спостерігається вже після низькотемпературного відпалу при $T_{\text{відп}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$. Найбільш ймовірно, що цей процес є наслідком релаксації локальних внутрішніх напружень, зумовленої істотним збільшенням рухливості гвинтових дислокацій. Видно, що при більш високих температурах відпалу в умовах розвитку процесів відпочинку і рекристалізації величина мікродеформацій змінюється слабо.

Результати ПЕМ і РСА досліджень, представлені в розділах 3 і 4, вказують на те, що при деформації $|e| \approx 0,6$ досягається максимальна щільність двійників з когерентними границями. Такі внутрішні поверхні розділу не є джерелами далекосяжних полів напружень і, відповідно, помітних мікродеформацій (таблиця 5.2). Температури відпалу нижче $450 \text{ }^\circ\text{C}$ не справляють помітного впливу на величину мікродеформацій. Невелике збільшення $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ при більш високих $T_{\text{відп}}$, вірогідно, пов'язано з розвитком міграційних процесів.

Знайдений для НК стану ($|e| \geq 1,2$) високий рівень мікродеформацій виявився мало чутливим до підвищення температури відпалу (рис. 5.3, таблиця 5.2). Високі значення $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ зберігаються нижче $450 \text{ }^\circ\text{C}$, що вказує на термічну стабільність зернограничного зміцнення. Подібний характер залежності $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ($T_{\text{відп}}$) спостерігається для ВЗ титану ($|e| = 0,12$), де в зерні є висока щільність гвинтових дислокацій.

Однак наномасштабні зерна характеризуються відсутністю внутрішньозеренних дислокацій, а збіг розмірів кристалітів (ОКР) з розмірами

зерен (розділи 3 та 4) свідчить про відсутність в них ґраткових спотворень. Тому реально припустити, що у випадку НК титану характер залежності $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}(T_{\text{відп}})$ пов'язаний з релаксаційними процесами, що відбуваються в границях зерен, які є джерелом високих внутрішніх напружень.

Відпал при температурі 670 °С протягом 45 хвилин супроводжується рекристалізаційним зростанням зерен. Їх середній розмір досягає ~ 3 мкм незалежно від початкового структурного стану кріодеформованного зразку. Середня величина мікродеформацій $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, що становить $\sim 1 \cdot 10^{-3}$, є близькою до значення $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 0,6 \cdot 10^{-3}$ для відпаленого стандартного ВЗ ($d = 15$ мкм) титану [178].

5.2 Вплив відпалу на механічні характеристики кріодеформованного НС титану

В даному розділі термічна стабільність нанокристалічного титану, отриманого багаторазовим вальцюванням при температурі рідкого азоту (77 К), обговорюється на підставі даних щодо впливу ступеневого ізостатичного відпалу на механічні властивості при кімнатній температурі.

На рис. 5.4 показані залежності умовної межі плинності $\sigma_{0,2}$, межі міцності σ_b і відносного подовження до руйнування δ кріодеформованного НК титану ВТ1-0 від температури відпалу $T_{\text{відп}}$.

Видно, що відпал при $T_{\text{відп}}$ нижче 250 °С протягом 45 хвилин лише дуже слабо зменшує $\sigma_{0,2}$ і не впливає на величину σ_b і δ . Такий результат пов'язаний з невеликим збільшенням середнього розміру зерна при даній температурі відпалу (результати ПЕМ досліджень [51]). Ефект зменшення межі плинності випливає з співвідношення Холла-Петча, а збереження низької пластичності – результат прояви нестійкості пластичної течії, яка обумовлена низькою швидкістю деформаційного зміцнення нанорозмірного зерна [181].

На збільшення розміру зерна (на підтвердження даних ПЕМ) вказують також результати рентгенографічних досліджень. Крім того, внаслідок анігіляції

гвинтових дислокацій протилежного знаку активізується процес відпочинку (повернення) і пов'язане з ним зменшення внутрішніх напружень.

Істотна зміна характеристик міцності і пластичності відбувається в результаті відпалу при більш високих температурах з початком процесів рекристалізації. Після відпалу при 450 °С спостерігається частково рекристалізована мікроструктура з середнім розміром зерна ~ 80 нм [149]. Збільшується також розмір ОКР (рис. 5.2). Дана мікроструктура є бімодальною і складається з рівновісних нанозерен з розмірами в діапазоні 20 - 100 нм і невеликої частки ($\sim 18\%$) більших зерен субмікронного розміру 100 - 200 нм.

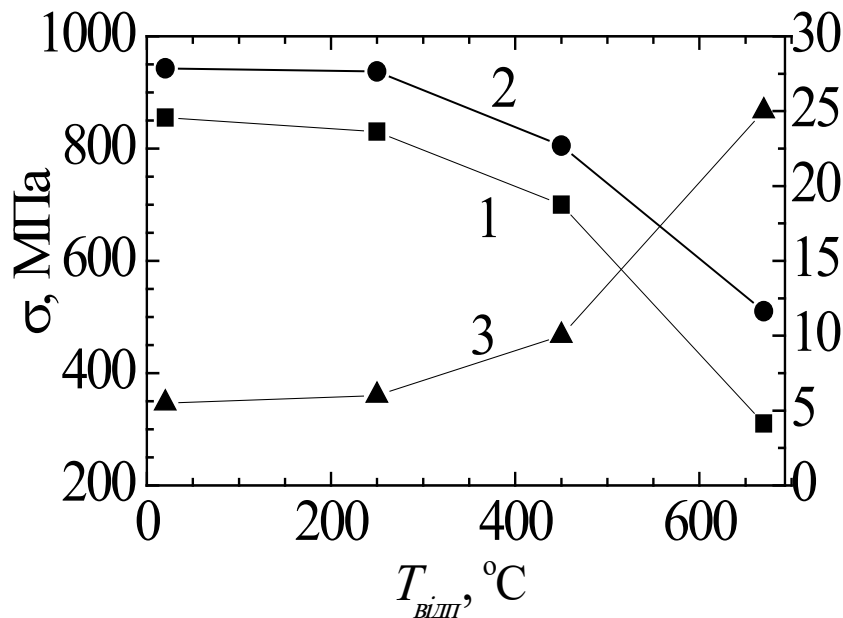


Рисунок 5.4. Механічні властивості кріодеформованого ($|e| = 2$) НК титану VT1-0 після відпалу при різних температурах: 1 – умовний межа плинності $\sigma_{0,2}$, 2 – межа міцності σ_b і 3 – відносне подовження до руйнування δ .

Її бімодальність забезпечує зростання відносного подовження, (як характеристики пластичності), що може бути наслідком початку двійникування в зернах більшого розміру та підвищення швидкості деформаційного зміцнення. Межа плинності $\sigma_{0,2}$ титану з такою гетерогенною структурою зменшується на $\sim 15\%$, але є ще достатньо високою (~ 720 МПа).

Стандартні значення механічних властивостей, що відповідають відпаленому титану технічної чистоти ВТ1-0, досягаються після відпалу при $T_{\text{відп}} = 670 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5.4) в результаті, так званої, переривчастої рекристалізації [182]. Її механізм відрізняється від загально відомої динамічної переривчастої рекристалізації, яка пов'язана з локальною міграцією окремих ділянок границь початкових зерен при деформації [183]. В нашому випадку маємо гетерогенну деформаційну мікроструктуру з високим рівнем внутрішніх напружень.

При високій температурі внаслідок наявності високого рівня внутрішніх напружень процес рекристалізації буде відбуватися за рахунок поглинання більшими зернами дрібніших зерен (перш за все наномасштабного розміру) деформаційного походження та міграції некогерентних границь двійників, а сам процес можна вважати статичною переривчастою рекристалізацією.

Представлені на рис. 5.4 залежності дозволяють знайти оптимальний баланс (співвідношення) міцності і пластичності при порівнянні з кріодеформованим і відпаленим металом.

На рис. 5.5 показано зміну величини мікротвердості H_V при підвищенні температури відпалу для зразків з різною мікроструктурою, сформованою кріовальцюванням після різного ступеня обтиску. Відзначимо, що значення H_V , виміряні в площині вальцювання, в результаті обтиску до $|e| = 2$ збільшилися практично в два рази. Видно, що незалежно від вихідного структурного стану мікротвердість при відпалі в інтервалі температур $150 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ слабо зростає ($\sim 6\%$), а потім зменшується при більш високій температурі відпалу.

Аналогічне зростання мікротвердості і міцності спостерігалось також при низькотемпературному (нижче $250 \text{ }^\circ\text{C}$) відпалі наноструктурного титану технічної чистоти, отриманого методами ПД [35,74,149]. Така особливість НС металів пов'язується з наявністю границь зерен зі специфічною структурою, які формуються в процесі відпочинку, зменшення внутрішнього напруження і впорядкування деформаційних дефектів [56].

За допомогою комп'ютерного моделювання було показано, що впорядкування нерівноважних меж при нагріванні може привести до додаткового зміцнення нанокристалічного матеріалу [184].

Важлива роль зернограничних джерел дислокацій в пластичній деформації НК титану відзначена в роботі [185]. На зменшення внутрішнього напруження та щільності дислокацій після відпалу при $T \approx 250$ °С в кріодеформованому НК титані ($|e| \geq 1,2$) вказують дані рентгенодифракційних досліджень. Спостерігається загострення піку на дифрактограмах і зменшення величини мікродеформацій (рис. 5.1, табл. 5.2). За відсутності помітного зростання зерен ці ефекти пов'язані зі зміною структурного стану границь зерен.

Таким чином, причиною спостережуваного збільшення мікротвердості при низькотемпературному відпалі можуть бути обмеження на роботу зернограничних дислокаційних джерел, що обумовлюють збільшення напруження зародження дислокацій на границях зерен [185].

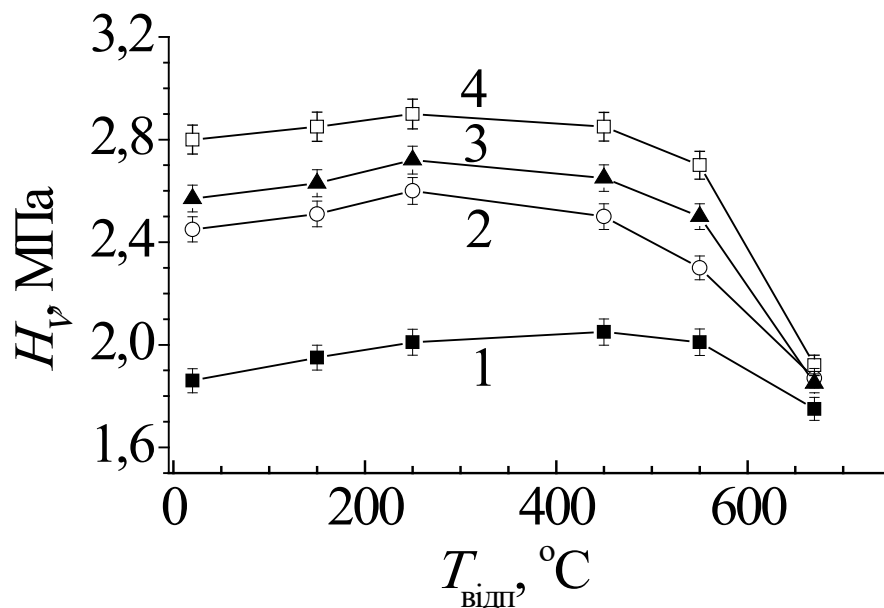


Рисунок 5.5. Залежності мікротвердості H_V від температури відпалу для зразків після кріодеформації $|e|$: 0,12 (1), 0,6 (2), 0,9 (3) і 2 (4).

Необхідно відмітити різний характер впливу відпалу на такі характеристики як мікротвердість H_V , умовна межа плинності $\sigma_{0,2}$ та межа міцності σ_b . Зокрема, в межах інтервалу температур 250 – 450 °С спостерігалось помітне зменшення межі плинності, але не зменшення мікротвердості. Це вказує на невиконання відомого

емпіричного відношення $H_V = 3 \sigma_{0,2}$ для зразків титану з дослідженими структурними станами: ВЗ, УДЗ і НК.

Одним із пояснень цьому є те, що межа плинності відповідає початковій стадії пластичної деформації, коли основною (та єдиною) деформаційною модою є дислокаційне ковзання. Вимірювання мікротвердості відображає структурний стан при деформації більше 7% [186].

Висновки до розділу 5

Виконано системне дослідження впливу відпалу при температурах 150 – 670 °С на характеристики мікроструктури та механічні властивості титану ВТ1-0 з різним початковим структурним станом: мікронним, субмікронним і наномасштабним середнім розміром зерна, отриманим кріовальцюванням до різного ступеня деформації.

1. Встановлено, що площинами переважної орієнтації кріодеформованих (вихідних) зразків є площини (0002) і (10 $\bar{1}$ 3). Зі збільшенням ступеня обтиску ця тенденція трохи посилюється.

2. Спостерігається зростання термічної стабільності розмірів ОКР/кристалітів при зменшенні їх вихідних значень. Встановлено, критичний розмір ($d \sim 50$ нм), нижче якого розмір ОКР/кристалітів залишається стабільним до температури рекристалізації великих зерен.

3. Помітне зменшення величини мікродеформацій у ВЗ і УДЗ титані при відпалі (рис. 5.3, табл. 5.2) спостерігається вже після низькотемпературного відпалу при $T_{\text{відп}} = 150$ °С. Найбільш ймовірно, що цей процес є наслідком релаксації локальних внутрішніх напружень, зумовленої зменшенням скалярної щільності гвинтових дислокацій внаслідок істотного підвищення їх рухливості.

4. Помітне зменшення величини мікродеформацій для титану з субмікронним розміром зерна, найбільш ймовірно, є наслідком релаксації локальних внутрішніх напружень, зумовленої істотним збільшенням рухливості гвинтових дислокацій. Тоді як у випадку НК титану характер залежності $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}(T_{\text{відп}})$ пов'язаний з релаксацийними процесами, що відбуваються в границях зерен, які є джерелом високих внутрішніх напружень.

5. Встановлена достатньо висока термічна стабільність механічних характеристик НК титану, отриманого кріомеханічною фрагментацією зерна, яка є відображенням впливу відпалу на рентгенівські характеристики деформаційної мікроструктури.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена науково-практична задача, що полягає у визначенні процесу подрібнення зерна до нанорозмірних значень в результаті кріомеханічної фрагментації та встановлено фізичні механізми формування нанокристалічного стану титану VT1-0 при контролюючій ролі механічного двійникування. Застосувавши методи оптичної і просвічуючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції досліджено еволюцію деформаційної мікроструктури після деформації вальцюванням до великих значень при температурі рідкого азоту.

Найбільш важливі результати полягають у наступному:

1. **Вперше** виконано комплексне дослідження процесу формування об'ємного нанокристалічного (НК) стану титану при кріодеформації (~ 77 К) та з'ясовано його фізичні механізми з визначенням контролюючої ролі механічного двійникування.

2. **Вперше** виявлено стадійний характер залежності розміру зерна від ступеня кріодеформації з відповідністю етапам розвитку двійникування та встановлено граничний середній розмір наномасштабного зерна.

3. **Вперше** встановлено залежність мікроструктурних характеристик (розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР), мікродеформації, тощо) від ступеня кріодеформації, що визначається відносною активністю дислокаційного ковзання і двійникування.

4. **Вперше** спостережено близькість розміру зерен/кристалітів до розміру ОКР при досягненні НК стану, що вказує на досконалу внутрішню структуру нанозерен.

5. **Вперше** виявлена морфологічна анізотропія кристалітів, як причина спостереженої анізотропії межі плинності НК титану.

СПИСОК ВИКОРИСТНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J.D. Embury, R.M.Fisher, *Acta Metall* **14** (1966)147.
2. R.W. Armstrong, Y.T. Chou, R.M. Fisher, N. Louat, *Philos Mag* **14** (1966) 943.
3. Gleiter H. Materials with ultrafine grain size. In: Hansen N, editor. *Deformation of polycrystals: mechanisms and microstructures*. Roskilde: Risø National Laboratory 1981; p. 15.
4. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Prog. Mater. Sci.* **51** (2006) 427.
5. R.Z. Valiev, I.P. Semenova, et al., *Mater. Sci. Forum*, (2008) 584.
6. A. Khan, B. Farrokh, L. Takacs, *J. Mater. Sci.* **43**(2008) 3305.
7. A. Khan, B. Farrokh, L. Takacs, *Mater. Sci. Eng. A* **489** (2008) 77.
8. P. Barai, G.J. Weng, *J. Plast.* **25** (2009) 2410.
9. B. Farrokh, A.S. Khan, . *Int. J. Plast.* **25** (5) (2009) 715.
10. C.S. Meredith, A.S. Khan, *Int. J. Plast.* **30** (2012) 202.
11. H. Feng, Q.H. Fang, L.C. Zhang, Y.W. Liu, *Int. J. Plast.* **42** (2013) 50.
12. S. Kumar, M.A. Haque, H. Gao, *Int. J. Plast.* **44** (2013) 121.
13. N.L. Okamoto, D. Kashioka, T. Hirat, H. Inui, *Int. J. Plast.* **56** (2014) 173.
14. Y. Zhu, T. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A* **409** (2005) 234.
15. W. Blum, X.H. Zheng, *Acta Materialia*, **57** (2009) 1966.
16. H. Van Swygenhoven, A. Caro, D. Farkas, *Scripta Materilia* **44** (2001) 1513.
17. S. Cheng, J.A. Spencer, W.W. Milligan *Acta Materialia* **51** (2003) 4505.
18. D. Jia, Y.M. Wang, K.T. Ramesh, et al., *Appl. Phys.Lett.* **79** (2001) 611.
19. H. Gleiter: *Prog. Mater. Sci.* **33** (1989) 223.
20. M. Ke, S.A. Hackney, W.W. Milligan, E.C. Aifantis, *Nanostructured Materials* **5** (1995) 689.
21. Y. Estrin, A. Vinogradov, *Acta Mater.* **61** (2013) 782.
22. C. Suryanarayana: *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 1.

23. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, et al., *J. Met.* **58** (2006) 33.
24. Tabachnikova, V. Z. Bengus, V. V. Stolyarov, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **524** (2001) 309.
25. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, and R.Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng. A* **299** (2001). 59
26. G.G. Yapici and I. Karaman, *Mater. Sci. Eng. A* **503** (2009) 78.
27. Е.В. Карасева, Д.Г. Малыхин, А.В. Мац, В.И. Соколенко, *ВАНТ* **4** (2011) 45.
28. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.* **51** (2006) 881.
29. V.S. Zhernakov, V.V. Latysh, V.V. Stolyarov, A.I. Zharikov, R.Z. Valiev, *Scripta mater.* **44** (2001) 1771.
30. E. Tabachnikova, V. Bengus, A. Podolskiy, S. Smirnov, V. Natsik, et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** (2005) 229.
31. Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R.G. Hong, *Scripta mater.* **39** (1998) 1221.
32. M. Karimi, M. Toroghinejad, J. Dutkiewicz, *Materials characterization* **122** (2016) 98.
33. D. Kent, G. Wang, Z. Yu, X. Ma, M. Dargush, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **4** (2011) 405.
34. J. L. Milner, F. Abu-Farha, C. Bunget, T. Kurfess, V. H. Hammond, *Mater. Sci. Eng. A* **561** (2013) 109.
35. A.A. Popov, I.Yu. Pyshmintsev, S.L. Demakov, A.G. Illarionov, et al., *Scripta Mater.* **37** (1997) 1089.
36. M. Shirooyeh, J. Xu, T. G. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* **614** (2014) 223.
37. C.T. Wang, N. Gao, M.G. Gee, R.J. Wood, T.G. Langdon, *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* **17** (2013) 166.
38. A. Sergueeva, V. Stolyarov, R.Valiev, A. Mukherjee, *Scr. Mater.* **45** (2001) 747.
39. J.Y. Huang, Y.T. Zhu, H. Jiang, T.C. Lowe, *Acta Mat.* **49** (2001) 1497.

40. J. Huang, Y. T. Zhu, D.J. Alexander, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **371** (2004) 35.
41. Q. Wu, S. Zhu, L. Wang, Q. Liu, G. Yue, J. Wang, S. Guan, *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* **8** (2012) 1.
42. J.J. Chen, Q.D. Wang, H.J. Roven, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **462** (2008) 192.
43. S.A. Mousavi, A.R. Shahab, M. Mastoori, *Materials & Design* **29** (2008) 1316.
44. S. V. Noor, A.R. Eivani, H.R. Jafarian, M. Mirzaei, *Mater. Sci. Eng. A* **652** (2016) 186.
45. W. Guo, Q. Wang, B. Ye, H. Zhou, *Journal of Alloys and Compounds* **558** (2013) 164.
46. D. Duly, G.J. Baxter, H.R. Shercliff, J.A. Whiteman, et al., *Acta Mater.* **44** (1996) 2947.
47. H. Jazaeri, F.J. Humphreys, *Acta Mater.* **52** (2004) 3239.
48. Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, *Nature* **419** (2002) 912.
49. Y.B. Lee, D.H. Shin, K.T. Park, W.J. Nam, *Scripta Mater.* **51** (2004) 355.
50. T.R. Lee, C.P. Chang, P.W. Kao, *Mater. Sci. Eng. A* **408** (2005) 131.
51. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко, *ФНТ* **35** (2009) 1160.
52. М.А. Тихоновский, П.А. Хаймович, К.В. Кутний, И.Ф. Кисляк, В.С. Оковит, Т.Ю. Рудычева, *ФНТ* **39** (2013) 1261.
53. S. Zherebtsov, G. Dyakonov, A. Salem, V. Sokolenko, et al. *Acta Mater.* **61** (2013) 1167.
54. D.H. Hong, S.K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A* **555** (2012) 106.
55. S.H. Ahn, Y.B. Chun, S.H. Yu, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **528**, (2010) 165.
56. R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee, *Scr. Mater.* **49** (2003) 669.
57. A. V. Podolskiy, C. Mangler, E. Schafner, et al., *J Mater Sci* **48** (2013) 4689.

58. E.V. Karaseva, A.V. Mats, V.A. Mats, E.S. Savchuk, V.I. Sokolenko, D.V. Titov, *ВАНТ* **1**(125) (2020) 91.
59. V.I. Sokolenko, V.M. Gorbatenko, E.V. Karaseva, A.V. Mats, E.S. Savchuk, V.A. Frolov, *ВАНТ* **1**(101) (2016) 41.
60. K.V. Kutniy, O.I. Volchok, I.F. Kislyak, M.A. Tikhonovsky, G.E. Storozhilov, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **42** (2011) 114.
61. И.Ф. Кисляк, К.В. Кутний, М.А. Тихоновский, А.И. Пикалов, Т.Ю. Рудычева, Н.Ф. Андриевская, Р.Л. Василенко, *Физика и техника высоких давлений* **23** (2013) 53.
62. А.В. Подольский, С.Н. Смирнов, Е.Д. Табачникова, *ФНТ* **37** (2011) 771.
63. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **303** (2001) 82–89.
64. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **343** (2003) 43–50
65. Zh. Fan, H. Jiang, X. Sun, J. Song, X. Zhang, and Ch. Xie, *Mater. Sci. Eng. A* **527** (2009) 45.
66. E.D. Tabachnikova, A.V. Podolskiy, S.N. Smirnov, et al., *Вісник ХНУ* **28** (2018) 63.
67. J. Jie, L. Baifeng, X. Dongping, Zh. Ying, Zh. Jun, Zh. Jianjun, *Metal Mater. Eng.* **44** (2015) 2943.
68. J.S.C. Jang and C.C. Koch, *Scripta Metall. Mater.* **24** (1990) 1599.
69. M. Hommel, O. Kraft, *Acta Mater.* **49** (2001) 3935.
70. C.S. Pande, K.P. Cooper, *Prog. Mater. Sci.* **54** (2009) 689.
71. J.W. Christian, S. Mahajan, *Prog. Mater. Sci.* **39** (1995) 1.
72. X. Sauvage, G. Wilde, S. Divinsky, Z. Horita, R.Z. Valiev, *Mat. Sci. Eng. A* **540** (2012) 1.
73. R.Z. Valiev, V.Y. Gertsman, O.A. Kaibyshev, *Phys. Status Solidi (a)* **97** (1986) 11.
74. Z. Li, L. Fu, B. Fu, A. Shan, *Mater. Sci. Eng.* **A558** (2012) 309.

75. D. Terada, M. Inoue, H. Kitahara, N. Tsuji, *Materials Transactions* **49** (2008) 41.
76. J.L. Milner, F. Abu-Farha, T. Kurfess, V.H. Hammond, *Mater. Sci. Eng. A* **619** (2014) 12.
77. Морохов И.Д., Трусов Л.Д., Лаповок И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах – Москва: Наука, 1984. – 472 с.
78. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **1** (1992) 1.
79. R.W. Siegel, *Phys & Chem. Solid.* **55** (1994) 1097.
80. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией – Москва: Логос. 2000. 272 с.
81. S. Lijima, *Nature* **354**(1991) 56.
82. J. Janguillaume, F. Chmelik, G. Kapelski, et al., *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 2953.
83. Y.H. Zhao, K. Zhang, K. Lu, *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 14322.
84. Н.К. Ценев, В.Н. Перевезенцев, М.Ю. Щербань, А.Н. Ценев, *ЖТФ* **80** (2010) 68.
85. A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, M.D. Baro, R.Z. Valiev and T.G. Langdon, *Metallurgical and Materials Transactions* **33** (2002) 1865.
86. X. Wu, F. Yuan, M. Yang, et al., *Sci. Rep.* **5** (2015) 11728.
87. C.E. Carlton and P.J. Ferreira, *Acta Mater.* **55** (2007) 3749.
88. K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, *Acta Mater.* **51** (2003) 5743.
89. H. Van Swygenhoven and J.R. Weertman, *Mater. Today* **9** (2006)
90. A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, *Scripta Metall.* **23** (1989) 1679.
91. J. Schiotz and K.W. Jacobsen, *Science* **301** (2003) 1357.
92. H.J. Choi, S.W. Lee, J.S. Park, D.H. Bae, *Scr. Mater.* **59** (2008) 1123.
93. H.J. Choi, S.W. Lee, J.S. Park, D.H. Bae, *Mater. Trans.* **50** (2009) 640.

94. G. Jeong, J. Park, S. Nam, S.E. Shin, et al., Arch. Metall. Mater. **60** (2015) 1287.
95. U. Erb, Nanostructured Materials **6** (1995) 533.
96. P.G. Sanders, J.A. Eastman and J.R. Weertman, Acta Mater. **45** (1997) 4019.
97. G.W. Nieman, J.R. Weertman and R.W. Siegel, J. Mater. Res. **6** (1991) 1012.
98. Q. Wei, J. Mater. Scs. **42** (2007) 1709
99. Q. Wei, S. Cheng, K.T. Ramesh, E. Ma, Mater Sci Eng A **381** (2004) 71.
100. F.D. Torre, H. Van Swygenhoven, M. Victoria, Acta Mater **50** (2002) 3957.
101. K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton, P. Wang, Acta Mater **51** (2003) 387.
102. Q. Wei, Y.M. Wang, K.T. Ramesh, E. Ma, Vater Sci. Eng A **381** (2004) 71.
103. G.M. Cheng, W.W. Jian, W.Z. Xu, et al. Mater. Res. Lett. **1** (2013) 26.
104. C.J. Shena, Z.W. Zhua, D. Zhua, Mater. Sci. Eng. A **704** (2017) 328.
105. S.A. Saltykov. Stereometric metallography. - M: Metallurgy, 1976.
106. N.V. Ageev, E.B. Rubina, A.A. Babareco, V.A. Moskalenko, V.N. Kovaleva, R. I. Jaffee (Ed.), Titanium'80. Science and Technology. N.-Y., Ld. **2** (1980) 887.
107. F.D. Rosi, C.A. Dube, B.H. Alexander, J. of Metals **4** (1952) 145.
108. Weber R., Werkstoffe für Gleitlager, werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, VDI Verlag, Düsseldorf, 1960.
109. В.К. Григорович. Металлическая связь и структура металлов. М.: «Наука», 1988, 296 с.
110. A.T. Churchman, Nature London **171** (1953) 706.
111. E.A. Anderson, D.C. Jillson, R.S. Dunbar, Trans. AIME **197** (1953) 1191.
112. W. Tyson, J. Metals **20**, (1968) 59.
113. D. Rühlicke, Metall **23** (1969) 130.

114. R. von Mises, *Z. Angew. Math. Mech.* **8** (1928) 161.
115. Качанов, Л.М. Основы теории пластичности / Качанов, Л.М. - М., «Наука», 1969 г. – 420 с.
116. Келли, А., Гровс, Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах / Келли, А., Гровс, Г. - М.: «Мир», 1974. - 496 с..
117. A.T. Churchman, *Proc. Roy. Soc., A (London)* **226** (1954) 216.
118. T.S. Liu, M.A. Steinberg, *J. Metals* **4** (1952) 1043.
119. У. Цвикер. Титан и его сплавы. «Металлургия», Москва (1979).
120. F. Xu, X. Zhang, H. Ni, Y. Cheng, Y. Zhu, and Q. Liu, *Mat. Sci. Eng. A* **564** (2013) 22.
121. M.A. Meyers, O. Vohringer, V.A. Lubarda, *Acta Mater* **49** (2001) 4025.
122. H.H. Fu, D.J. Benson, M.A. Meyers, *Acta Mater* **49** (2001) 2567.
123. G.S. Dyakonov, S. Mironov, S.V. Zherebtsov, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **607** (2014) 145.
124. V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, R.V. Smolianets, *Low Temp. Phys.* **40** (2014) 837 - 845.
125. A.I. Gusev, A.A Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge: (2004) 351 p.
126. Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев, М.В. Решетняк, Структурный анализ в физическом материаловедении: учеб. пособие, Изд-во «Підручник НТУ ХП», Харьков (2014) 370 с.
127. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (2002) 360 с.
128. Б.И. Веркин, В.В. Пустовалов, Низкотемпературные исследования пластичности и прочности (приборы, техника, методы), Энергоиздат, Москва (1982) 198 с.
129. V.M. Segal, *Mater. Sci. Eng. A* **197** (1995) 157.
130. 11. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение структура и свойства. ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).

131. A.R. Smirnov, V.A. Moskalenko, Proceedings of the XIIth Conf. on Applied Crystallography, Cieszyn (Poland), 23–27 Aug. 1988, Z. Bojarski, T. Bold, and H. Krzton (eds.), Silesian Univer., Katowice (1988), Vol. 1, p. 219.
132. A.R. Smirnov, V.A. Moskalenko, *Acta Metall. Mater.* **42** (1994) 2603.
133. V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, *Mater. Sci. Eng. A* **246** (1998) 282.
134. Е.В. Нестерова, В.В. Рыбин, *ФММ* **59** (1985) 395.
135. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. — 412 с
136. T. Ungar, G. Gubicza, G. Ribarik, A. Borbely, *J. Appl. Cryst.* **34** (2001) 298.
137. V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, Yu.M. Plotnikova, I.S. Braude, and R.V. Smolianets, *Mater. Sci. Eng. A* **700** (2017) 707.
138. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, В.Н. Ковалева, В.Д. Нацик, *ФНТ* **28** (2002) 1310.
139. А.В. Русакова, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *ФНТ* **41** (2015) 835.
140. Sun J.L., Trimby P.W., Yan F.K., Liao X.Z., Tao N.R., Wang J.T. *Scripta Mater.* **69** (2013) 428.
141. Ruestes C.J. , Bertolino G., Ruda M., Farkas D., Bringa E.M. *Scripta Mater.* **71** (2014) 9.
142. Y.T. Zhu, X.Z. and Liao, X.L. Wu, *Prog. Mater. Sci.* **57** (2012) 1.
143. А.Р. Смирнов, В.А. Москаленко, *ФММ* **66** (1988) 799.
144. C.E. Kril, R. Birringer, *Philos. Mag. A* **77** (1998) 621.
145. C.E. Kril, R. Haberkorn, R. Birringer. In: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, 2 Spectroscopy and Theory* by Academic Press, 2000.
146. P. Luo, Q. Hu, X. Wu, *Metall. Mater. Trans. A* **47** (2016) 1922–1928.
147. Y.K. Li, F. Liu, G.P. Zheng, D. Pan, Y.H. Zhao, Y.M. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* **573** (2013) 141.

148. J.L. Sun, P.W. Trimby, X. Si, X.Z. Liao, N.R. Tao, and J.T. Wang, *Scripta Mater.* **68**, 475 (2013).
149. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, Р.В. Смолянец, *ФНТ* **40** (2014) 1071 [*Low Temp. Phys.* **40** (2014) 837].
150. Y.N. Wang and J.C. Huang, *Mater. Chem. Phys.* **81** (2003) 11.
151. Y.B. Chun, S.H. Yu, S.L. Semiatin, and S.K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A* **398** (2005) 209.
152. К.Н. Kim, Y.B. Chun, and S.K. Hwang. *Prog. in Natural Science: Materials Intern.* **21** (2011) 277.
153. Y. Zhang, C.J. Ma, and C. Lu, [*J.*] *Light Alloy Fabrication Technology*, **31** (2004) 35.
154. 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) 6-41–6-43.
155. M.H. Yoo, *Metall. Trans. A* **12** (1981) 409.
156. К. Н. Kim, Y. B. Chun, S. K. Hwang. *Prog. in Natural Science: Materials Intern.* **21** (2011) 277.
157. G.G. Yarıci, I. Karaman, H.J. Maier, *Mater. Sci. Eng. A* **434** (2006) 294.
158. В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова, В.Д. Нацик, Й. Мишкуф, К. Чах, В.В. Столяров, Р.З. Валиев, *ФНТ* **28** (2002) 1211.
159. V.A. Moskalenko, V.I. Startsev, V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **20** (1980) 503.
160. В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, В.Н. Ковалева, В.В. Пустовалов, С.Э. Шумилин, *ФНТ* **22** (1996) 1459.
161. V.A. Moskalenko, V.D. Natsik, V.N. Kovaleva, *Mater. Sci. Eng. A* **309 – 310** (2001) 173.
162. С.А. Головин, А. Пушкар, Микропластичность и усталость металлов. Металлургия, Москва (1980).

163. Ю.М. Плотникова, И.С. Брауде, В.А. Москаленко, *ФНТ* **42** (2016) 1503.
164. I.A. Birger. *Ostatochnyye napryazheniya* [Residual stresses]. – М.: Mashgiz, 1963. – 232p. (In Russian)
165. M. Wroński, K. Wierzbanowski, M. Wrybel, S. Wroński, B. Bacroix, *Met. Mater. Int.* **21** (2015) 805-814.
166. I.C. Noyan, J.B. Cohen, *Mater. Sci. Eng.* **75** (1985) 179-193.
167. E.R. De los Rios, A. Walley, M.T. Milan, G. Hammersley, *Int. J. Fatigue.* **17** (1995) 493–499.
168. T. Wu, C.S. Hartley, X.M. Wang, C.T. Tsai, *J. Mater. Process. Technol.* **45** (1994) 111-116.
169. V.A. Moskalenko, V.I. Betekhtin, B.K. Kardashev, A.G. Kadomtsev, A.R. Smirnov, R.V. Smolyanets, V.V. Narykova, *Physics Solid State* **56** (2014) 1590-1596.
170. L.I. Gladkikh, S.V. Malykhin, A.T. Pugachev *Difraktsionnyye metody analiza vnutrennikh napryazheniy. Teoriya i eksperiment: Ucheb. Posobiye* [Diffraction methods for analysis of internal stresses. Theory and experiment: Handbook]. - Khar'kov: NTU «KHPI», 2006. – 304p. (In Russian).
171. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, *Acta Mater.* **47** (1999) 579.
172. T. Sakai, S. Hamada, Y. Saito, *Scr. Mater.* **44**, (2001) 2569.
173. Yu. Estrin, A. Vinogradov, *Acta Mater.* **61** (2013) 782.
174. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov, *Mater. Sci. Eng. A* **519** (2009) 14.
175. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* **45** (2000) 103.
176. Y. Ito, Z. Horita, *Mater. Sci. Eng. A* **503** (2009) 32.
177. X. Zhou, X. Y. Li, K. Lu, *Science* **360** (2018) 526.
178. Ю.М. Плотникова, И.С. Брауде, В.А. Москаленко, *ФНТ* **42** (2016) 1503 [*Low Temp. Phys.* **42** (2016) 1175].

179. И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *ФНТ* **37** (2011) 1307 [*Low Temp. Phys.* **37** (2011) 1042].
180. Ю.М. Погрибная, В.А. Москаленко, И.С. Брауде, *ФНТ* **44** (2018) 580 [*Low Temp. Phys.* **44** (2018) 444].
181. Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко, *ФНТ* **43** (2017) 1400 [*Low Temp. Phys.* **43** (2017) 837].
182. N. Takata, K. Yamada, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima, N. Tsuji: *Mater. Sci. Forum* **503–504** (2006) 919.
183. F. J. Humphreys, M. Hatherly // *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. //Oxford, 1996. – 497 p.
184. A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, *Acta Mater.* **50** (2002) 3927.
185. Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко, *ФНТ* **45** (2019) 947.
186. Y.V. Milman, В.А. Galanov, S.I. Chugunova, *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 2523.

ДОДАТОК А.
Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Рентгеновские параметры микроструктуры нанокристаллического титана, полученного криодеформацией/ **Ю.М. Плотникова**, И.С. Брауде, В.А. Москаленко. ФНТ. 2016. Т. 42. №12. С. 1503–1511.

2. Fundamentals of titanium nanocrystalline structure creation by cryomechanical grain fragmentation/ V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, **Yu.M. Plotnikova**, I.S. Braude, R.V. Smolianets. Materials Science and Engineering A. 2017. Vol. 700. P. 707–713.

3. Анизотропия предела текучести и структурных параметров нанокристаллического титана, полученного криодеформацией/ В.А. Москаленко, **Ю.М. Погрибная**, Р.В. Смолянец, И.С. Брауде. ФНТ. 2017. Т. 43. №12. С. 1789 – 1795.

4. The lattice parameters and residual stresses in bulk nanocrystalline and ultrafine-grained titanium/ Yu.M. **Plotnikova**, R.V. Smolianets, I.S. Braude, V.A. Moskalenko. East European Journal of Physics. 2017. Vol. 4. No.1. P. 56–61.

5. Анизотропия микроструктуры нанокристаллического титана, полученного криомеханической фрагментацией зерна. **Ю.М. Погрибная**, В.А. Москаленко, И.С. Брауде. ФНТ. 2018. Т. 44. №5. С. 580–588.

6. Термическая стабильность нанокристаллического и ультрамелкозернистого титана, полученного криомеханической фрагментацией зерна/ **Ю.М. Погрибная**, Р.В. Смолянец, В.А. Москаленко, И.С. Брауде. ФНТ. 2020. Т. 46. №9. С. 1122–1130.

7. Дослідження наноструктурного стану титану, отриманого вальцюванням при криогенних та кімнатних температурах/ **Ю.М. Плотнікова**, В.А. Москаленко, І.С. Брауде // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 03-06 грудня 2013: тези доп. – Україна, Харків, – С. 145.

8. X-Ray determination of structural parameters of titanium rolled at cryogenic and room temperature / **Yu.M. Plotnikova** // V International Conference for Young

Scientists «Low Temperature Physics – 2014», 2–6 June 2014: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014 – P. 134.

9. Влияние различных степеней криодеформации на формирование наноструктурного состояния в титане / **Ю.М. Плотникова**, И.С. Брауде, А.Р. Смирнов, В.А. Москаленко // 55-а Міжнародна наукова конференція «Актуальные проблемы прочности», 14–18 серпня 2014: тези доп. – Україна, Харків, – С. 118.

10. Analysis of structural parameters in CP-titanium under cryorolling / **Yu.M. Plotnikova** // VI International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2015», June 2–5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 89.

11. Рентгенографическое исследование структурных параметров титана, подвергнутого криопрокатке / **Ю.М. Плотникова**, И.С. Брауде, В.А. Москаленко // XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 01–04 грудня 2015: тези доп. – Україна, Харків, – С. 49.

12. X-ray determination of structural parameters in CP-titanium under cryorolling / **Yu.M. Plotnikova** // VII International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2016», June 6–10 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 166.

13. Fundamentals of titanium nanocrystalline structure creation by cryomechanical grain fragmentation / V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, **Yu.M. Plotnikova**, I.S. Braude, R.V. Smolianets // Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем, 25-27 травня, – Україна, Київ, 2016. – С.47.

14. Мікроструктурні параметри нанокристалічного титану, отриманого за допомогою криомеханічної фрагментації зерна. Рентгенівські дані. / **Ю.М. Плотнікова**, І.С. Брауде, В.А. Москаленко // Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем, 25-27 травня, – Україна, Київ, 2016. – С.44.

15. Mechanism of nanocrystalline titanium state formation by cryomechanical grain fragmentation / V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov, **Yu.M. Pohribnaya**,

I.S. Braude, R.V. Smolianets // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 05–08 грудня 2017: тези доп. – Україна, Харків, – С. 129.

16. Analysis of residual stresses in bulk nanocrystalline and ultrafine-grained titanium / **Yu.M. Pohribnaya** // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics – 2017», May 29 – June 2 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 171.

17. Анізотропія межі плинності та структурних параметрів нанокристалічного титану, отриманого кріовальцюванням / **Ю.М. Погрібна**, В.А. Москаленко, Р.В. Смолянець, І.С. Брауде // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 05–08 грудня 2017: тези доп. – Україна, Харків, – С. 131.

18. Thermal stability of deformation microstructure of ultrafine-grained and nanocrystalline titanium / **Yu.M. Pohribnaya**, R.V. Smolianets, V.A. Moskalenko, I.S. Braude // International Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2018), 27–30 August 2018: book of abstr. – Ukraine, Bukovel, – P. 441.

19. Thermal stability of microstructure of nanocrystalline and ultrafine-grained titanium / **Yu.M. Pohribnaya**, R.V. Smolianets, V.A. Moskalenko, I.S. Braude // IX International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics – 2018», June 04 –08 2018: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2018. – P. 168.