05

Эволюция структуры монокристалла *а*-титана при интенсивной пластической деформации кручением под давлением

© Ю.В. Хлебникова, Л.Ю. Егорова, В.П. Пилюгин, Т.Р. Суаридзе, А.М. Пацелов

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия e-mail: Yulia_kh@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 11 сентября 2014 г.)

Проведены электронно-микроскопическое и рентгеноструктурное исследования микроструктуры монокристалла иодидного титана, подвергнутого интенсивной пластической деформации в наковальнях Бриджмена под давлением 8 GPa при комнатной температуре и температуре жидкого азота. В процессе сжатия и деформации под давлением исходный монокристалл α -титана испытывает барический переход $\alpha \to \omega$. Обнаружено, что снижение температуры деформации до 80 К приводит к активизации двойникования. При комнатной температуре до степени e = 6 деформационное упрочнение превышает низкотемпературное. При больших степенях оно начинает снижаться по сравнению с низкотемпературным за счет развития процессов динамической и постдинамической рекристаллизации. Снижение температуры деформации до 80 К подавляет рекристаллизацию, и соответственно больший прирост микротвердости в интервале 6 < e < 10 наблюдается у титана, деформируемого в жидком азоте.

Введение

Известно [1–7], что титан может существовать в трех различных кристаллических модификациях: β , α и ω . Высокотемпературная *β*-фаза титана имеет объемноцентрированную кубическую решетку (ОЦК). При охлаждении титана ниже температуры 882.5°C (для очень чистого титана) происходит фазовое полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$, образующаяся низкотемпературная α-фаза имеет гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ) с соотношением параметров c/a = 1.585(по данным [1]), меньшим, чем для идеальной упаковки (c/a = 1.633). Барическая ω -фаза титана имеет гексагональную решетку (ГП) и образуется из а-фазы при давлениях более 2 GPa [3]. Соотношение параметров решетки *w*-фазы *c*/*a* изменяется по данным разных авторов от 0.61 до 0.62 в зависимости от величины приложенного давления [1-3,5].

В работах [5,6] исследовали структуру поликристаллов титана после интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под высоким давлением. В работах [8,9] изучали возможность повышения механических свойств чистого титана за счет создания в нем субмикрокристаллической и/или нанокристаллической структуры, используя интенсивную пластическую деформацию при комнатной температуре, а в работе [10] при повышенной температуре $(0.15-0.45)T_{melt}$. На сегодняшний день нет литературных данных, касающихся эволюции структуры титана в процессе ИПД сдвигом под высоким давлением при криогенных температурах. Интерес к исследованию структурных превращений в титане и его сплавах при низких температурах обусловлен востребованностью в высокопрочных титановых сплавах в авиа и космической отраслях.

На практике использование монокристаллов титана крайне ограничено, в основном в настоящее время используют титан с ультрамелкозернистой, а иногда и нанокристаллической структурой. Однако для проведения фундаментальных исследований весьма удобно применять именно монокристальное структурное состояние, позволяющее исключить фактор влияния исходных границ зерен на картину структурных изменений, протекающих при внешних воздействиях.

Цель работы заключается в изучении $\alpha \rightarrow \omega$ -перехода в процессе ИПД сдвигом под давлением 8 GPa и эволюции образовавшейся структуры при увеличении степени деформации. Особое внимание в работе уделено сравнительному анализу изменений структуры монокристаллического титана в процессе деформации при температурах 80 и 293 К. Картина структурных изменений сопоставлена с характером изменения микротвердости.

Получение монокристаллов

Монокристалл титана был выращен методом бестигельной электронно-лучевой зонной плавки при двух последовательных проходах. В качестве заготовки служил горячекованный пруток иодидного титана чистотой 99.9%. В процессе зонного переплава градиент в зоне кристаллизации составлял 500 К/ст. Известно, что в условиях зонного переплава происходит очистка металла от примесей. Оценку чистоты полученного монокристаллического слитка не проводили, но по литературным данным [11,12] количество примесей внедрения (O + N) в иодидном титане составляет ~ 0.01 wt.%. Монокристалл титана представлял собой цилиндрический слиток длиной около 100 mm переменного сечения диаметром от 8 до 11 mm по длине.



Рис. 1. Характерные элементы дислокационной структуры недеформированного монокристалла α-титана: *a* — двойник, *b* — полоса скольжения, *c* — дислокационные петли, *d* — дислокационные сетки.

Методы исследования структуры и свойств

Из средней части монокристалла на электроискровом станке были вырезаны образцы в поперечном сечении для электронно-микроскопического исследования исходной структуры и проведения деформации кручением под давлением. Образцы имели форму дисков диаметром 5 mm и толщиной 0.3 mm.

Пластическую деформацию осуществляли в наковальнях Бриджмена при давлении 8 GPa и температурах 293 и 80 К. Применяли наковальни с пуансонами диаметром площадок 5.0 mm из сплава BK-6 твердостью 92 HRC. Деформацию при температуре 80 К осуществляли в охлажденном жидким азотом блоке наковален; конструкция установки позволяла поддерживать температуру постоянной до окончания деформирования. Более подробно методика деформирования в наковальнях Бриджмена при низких температурах изложена в [13]. Угловая скорость вращением наковален при

деформировании составляла $\Omega = 0.3$, углы поворота φ варьировали от 5° до 10 оборотов. Степень истинной логарифмической деформации (*e*) рассчитывали на середине радиуса образца. При осадке степень деформации составляла *e* = 0.5, поворот 5° (*e* = 0.7), 15° (*e* = 1.4), 90° (*e* = 3.8), 180° (*e* = 4.3), 360° (*e* = 6.2), 3 оборота (*e* = 7.3), 5 оборотов (*e* = 8.1), 7 оборотов (*e* = 8.6), 10 оборотов (*e* = 10).

Фазовый состав монокристалла титана после ИПД исследовали методом рентгеновской дифрактометрии, используя аппарат ДРОН-3 УМ в излучении Cu- K_{α} с автоматической регистрацией данных.

Электронно-микроскопическое исследование исходных и деформированных образцов титана проводили на микроскопах JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 kV и Philips CM-30 при ускоряющем напряжении 300 kV в отделе электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" Института физики металлов УрО РАН. Фольги изготавливали по стандартным методикам.



Рис. 2. Фрагменты дифрактограммы монокристаллического титана после ИПД с поворотом на 5° и 360°.

Микротвердость на электрополированных поверхностях псевдомонокристальных образцов исходного α -титана и деформированных образцов ($\alpha + \omega$)-титана определяли как среднее арифметическое из 10–20 измерений с погрешностью, которую оценивали по величине среднеквадратичного отклонения при доверительной вероятности 0.68. Измерения проводили на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0.49 H и 0.98 H.

Исходная структура монокристалла *а*-титана

Все исследования в настоящей работе выполнены на исходно монокристаллических образцах титана. Структура α-монокристалла характеризуется высокой степенью дефектности: наличием полос скольжения, двойников, одиночных дислокаций, дислокационных сеток и дислокационных скоплений (рис. 1). Появление двойников (рис. 1, а) обусловлено неоднородными внутренними напряжениями, вызванными сложными температурными условиями выращивания монокристалла цилиндрической формы методом зонной плавки. Напряжения, связанные с особенностями выращивания монокристалла, суммируются с напряжениями, возникающими в титане в процессе полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$, и можно считать, что фазовый наклеп в титане, несмотря на малую величину его эффекта, дает структурные проявления, характерные для деформационного наклепа. Причины присутствия полос скольжения в структуре исходного псевдомонокристалла (рис. 1, b), по-видимому, те же, что и для появления двойников, — это

влияние слабых деформирующих напряжений от фазового наклепа и термических напряжений. Характер дислокационной структуры, сформировавшейся в процессе роста а-монокристалла титана, не зависит от его кристаллографической ориентации. Различные элементы дислокационной структуры (рис. 1, c, d) встречаются равновероятно в различных участках монокристалла. Что касается двойников, то они расположены только в периферийной зоне 1-1.5 mm стержневидного кристалла титана диаметром 8-11 mm, поскольку именно вблизи поверхности уровень термических напряжений максимален. В центральной зоне кристалла двойников нет. Поскольку образцы для проведения деформации в наковальнях Бриджмена диаметром 5 mm вырезали из центральной зоны стержневидного кристалла, то двойников в дисковидных подготовленных к деформированию образцах не было. Более детальный анализ структуры исходного монокристалла α-титана дан в работе [14].

Результаты рентгеноструктурного анализа

При съемке дифрактограмм, снятых с образцов титана после ИПД под давлением 8 GPa с поворотом на 5° (e = 0.7) и 360° (e = 6.2), обнаружено появление в деформированных образцах пиков, соответствующих линиям (1011), (1011), (1121), (2021) и (2120) ω -фазы титана. На рис. 2 приведен фрагмент дифрактограммы в интервале углов 2 Θ , где нет перекрытия пиков от α - и ω -фаз титана. В работе [6] увеличение степени деформации при ИПД поликристаллического титана приводи-



 $000\overline{1}_{\omega}$

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры титана, деформированного при 80 К осадкой под давлением 8 GPa: a — светлопольное изображение, b — темнопольное изображение в рефлексе ω -фазы g = 0001, c — схема распределения α - и ω -фаз в структуре, d — электронно-дифракционная картина, e — схема расшифровки.

ло к увеличению количества ω -фазы. При проведении сравнительного анализа снятых нами рентгенограмм сделать однозначный вывод об изменении количества образующейся ω -фазы с увеличением степени деформации сложно, поскольку с увеличением деформации происходит диспергирование структуры, приводящее к появлению новых пиков и одновременному снижению интенсивности или "размытию" имеющихся пиков. Можно сделать однозначный вывод только о наличии ω -фазы в деформированной структуре. Образование ω -фазы наблюдается после ИПД как при комнатной, так и при криогенной температурах.

Структура монокристаллического титана после ИПД

Структура монокристалла титана, деформированного при 80 К осадкой под давлением 8 GPa (e = 0.5), представлена на рис. 3. В процессе деформации в жидком азоте, по-видимому, сначала идет активное двойникование α -титана, подобно тому как это наблюдали в работе [15] при деформации титана прокаткой в жидком азоте. Затем в сформировавшихся двойниках протекает $\alpha \rightarrow \omega$ -превращение с сохранением некоторого количества α -фазы. На темнопольном изображении в рефлексе

a b

Рис. 4. Участок структуры титана после ИПД с поворотом на 90° (e = 3.8) при 293 К (a) и электронно-дифракционная картина с данного фрагмента (b).



Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры титана после ИПД с поворотом на 180° (e = 4.3) при 80 К: a — светлопольное изображение, b — темнопольное изображение в рефлексе ω -фазы $g = 01\overline{1}1$, c — электронно-дифракционная картина, d — схема расшифровки.



Рис. 6. Участок структуры титана после ИПД с поворотом на 3 оборота (e = 7.3) при 293 K, содержащий рекристаллизованное зерно α -фазы: a — светлопольное изображение, b — темнопольное изображение в рефлексе α -фазы $Z_g = 01\overline{10}$, c — электронно-дифракционная картина, рефлекс $g = 01\overline{10}$ указан стрелкой.

 ω -фазы (рис. 3, b) видно, как в нижней и верхней частях двойника образовалась ω -фаза, а в центральной части сохранилась α -фаза. Образовавшаяся ω -фаза имеет отличающуюся от α -фазы полосчатую субструктуру. Области ω -фазы имеют различную кристаллографическую ориентировку в разных участках структуры. Более наглядно распределение α - и ω -фаз в структуре деформированного монокристалла титана представлено на схеме рис. 3, c. Разный оттенок участков α -фазы на схеме рис. 3, c соответствует различной кристаллографической ориентировке. Точное количественное соотношение α - и ω -фаз в структуре не определяли, но по анализу достаточно большого количества электронных микрофотографий можно говорить о примерно равном количестве фаз.

Структуру титана, деформированного сжатием в наковальнях Бриджмена под давлением 8 GPa (e = 0.5) при комнатной температуре, можно в первом приближении назвать однородной. При проведении электронномикроскопического анализа установлено, что в процессе осадки при комнатной температуре исходный монокристалл α -титана испытывает $\alpha \rightarrow \omega$ -переход, что согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии. Часть α -фазы сохраняется и на ее фоне видны от-

5 Журнал технической физики, 2015, том 85, вып. 7

дельные участки *w*-фазы, на электронно-дифракционных картинах присутствуют рефлексы и ω- и α-фаз. Размер образовавшихся областей (зерен) *ω*-фазы составляет 0.3-0.8 µm. Эти результаты согласуются с данными работы [6], в которой наблюдали образование ω-фазы при деформации поликристаллического титана сдвигом под давлением 6 GPa в виде отдельных зерен или субзерен, объединенных в большие группы, а при деформации с давлением 2 GPa методом динамического канальноуглового прессования *w*-фаза возникала в виде наноразмерных частиц. В нашем случае области (зерна) ω-фазы в 2-3 раза крупнее, чем в работе [6], вероятно за счет того, что деформации подвергали монокристалл титана, а не поликристалл. Характер сформировавшейся структуры в процессе деформации осадкой при комнатной температуре существенно отличается от наблюдаемой после осадки в жидком азоте. Двойникование в процессе деформации при комнатной температуре не развивается, структурной направленности не наблюдается. При увеличении степени деформации до e = 3.8 (осадка и поворот на 90°) характер структуры не изменяется, наблюдается незначительное уменьшение среднего размера структурных элементов (рис. 4). Размер образовав-



Рис. 7. Структура титана после ИПД кручением на 10 оборотов (*e* = 10) при 293 К: *a* — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение в рефлексе ω -фазы, *c* — электронно-дифракционная картина, рефлексе *g* = 11 $\overline{2}$ 1 указан стрелкой.

шихся областей (зерен) ω -фазы составляет 0.2–0.6 μ m, что сопоставимо с размером областей α -фазы.

Электронно-микроскопическое изображение структуры титана после ИПД со сдвигом на 180° (e = 4.3) при комнатной температуре демонстрирует дальнейшее уменьшение среднего размера структурных элементов до $0.15-0.45 \,\mu$ m.

После ИПД с поворотом на 180° (\leq 4.3) при 80 К в отдельных участках структуры, по-видимому в областях существования бывших двойников, сохраняется направленность, при этом основная часть структуры становится практически однородной и имеет субмикрокристаллические размеры (рис. 5).

При увеличении степени деформации e > 6 в образцах, деформируемых при 80 K, идет процесс дальнейшего измельчения структуры, на фоне которой следы от бывших двойников уже не различимы.

В процессе деформации со степенями e > 6 при 293 К наблюдали появление новых рекристаллизованных зерен α -фазы, свободных от дислокаций (рис. 6). На светлопольных изображениях структуры границы рекристаллизованных зерен плохо различимы, можно отметить лишь более светлые участки с пониженной плотностью дефектов (рис. 6, *a*). При темнопольном анализе хорошо видны отдельные довольно крупные рекристаллизованные зерна размером около $0.2\,\mu$ т, имеющие ровные тонкие границы, и мелкие зародыши рекристаллизации, размер которых составляет сотые доли μ т. По-видимому, зародыши рекристаллизации появляются на границе α/ω и растут в α -фазу. Однако однозначно заключить, являются ли новые α -зерна результатом обратного $\omega \rightarrow \alpha$ -перехода или происходит рекристаллизация деформированной α -фазы, пока сложно.

В образцах после самой большой степени деформации e = 10, реализованной в настоящей работе, ω -фаза, образовавшаяся в процессе осадки под давлением, сохраняется. Структура образцов, деформированных в разных температурных условиях, отличается степенью дисперсности (рис. 7, 8). Кроме того, в образцах, деформированных при комнатной температуре, присутствуют рекристаллизованные зерна α-фазы. Средний размер структурных элементов после ИПД на 10 оборотов (e = 10) при 293 К составляет в среднем 0.05 μ m, наиболее крупные фрагменты достигают размера около 0.1 µm. В процессе деформации с той же степенью при 80 К структура измельчается более интенсивно, чем при 293 К, и в среднем размер фрагментов составляет 0.02-0.03 µm. Электронно-дифракционные картины становятся практически кольцевыми (рис. 7, с и 8, с).



Рис. 8. Структура титана после ИПД кручением на 10 оборотов (*e* = 10) 80 К: *a* — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение в рефлексе ω -фазы *g* = 11 $\overline{2}$ 1, *c* — электронно-дифракционная картина (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темнопольное изображение).

Микротвердость титана, деформированного при температурах 80 и 293 К

На монокристальных образцах титана после различных режимов обработки были проведены измерения микротвердости (рис. 9). Значение микротвердости исходного α-монокристалла титана составляет 1910 МРа. Измерения микротвердости деформированных образцов показали, что при осадке под давлением 8 GPa более интенсивно упрочняется титан, деформируемый при 80 К. Значения микротвердости образцов после деформации e = 0.5 при комнатной температуре и в жидком азоте составляют 2250 и 2500 МРа соответственно. По-видимому, двойникование в процессе сжатия в наковальнях Бриджмена при температуре 80К приводит к дополнительному упрочнению наряду с образованием *α*-фазы. При дальнейшей деформации кручением в интервале углов $0-360^{\circ}$ ($e \le 6$) значения микротвердости образцов, деформированных при комнатной температуре, выше. Далее при увеличении степени деформации 6 < $e \le 10$ больший прирост микротвердости наблюдается у образцов титана, деформированного при криогенной температуре. При увеличении степени деформации e > 6 в образцах, деформируемых при 293 К, начинается рекристаллизация с образованием новых зерен α -фазы, что приводит к снижению уровня дефектности структуры



Рис. 9. Зависимость микротвердости H_{μ} титана от степени истинной деформации (e) при температурах 80 и 273 К.

и некоторому разупрочнению. Значения микротвердости образцов после ИПД при 293 К со степенями e = 7.3 и e = 8.6 составляют 3700 и 3450 МРа соответственно. В процессе деформации со степенями $6 < e \le 10$ при 80 К наблюдали более интенсивное, чем при 273 К, диспергирование структуры как α -, так и ω -фаз, развития рекристаллизационных процессов не происходило. Микротвердость титана, деформируемого при 80 К, увеличивается во всех степенях деформации и при e = 10 достигает величины 5240 МРа.

Отметим, что измерение микротвердости проводили на одних и тех же образцах при двух разных нагрузках 0.49 H и 0.98 H с целью минимизации инструментальной ошибки. Значения микротвердости, полученные при разных нагрузках, практически совпадали. В целом характер изменения микротвердости коррелирует с электронно-микроскопическими наблюдениями эволюции структуры титана при увеличении степени деформации.

Заключение

Итак, проведенное рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование структуры монокристалла иодидного титана, подвергнутого ИПД в наковальнях Бриджмена под давлением 8 GPa при комнатной температуре (293 K) и в жидком азоте (80 K), показало, что в процессе деформации сжатием исходный монокристалл α -титана испытывает $\alpha \rightarrow \omega$ -переход. При ИПД кручением под давлением снижение температуры деформации до 80 K приводит к активизации двойникования.

Увеличение степени деформации до e = 6 приводит к более интенсивному упрочнению титана, деформируемого при 293 К. Дальнейшее увеличение степени деформации e > 6 при 293 К сопровождается разупрочнением, обусловленным образованием новых рекристаллизованных зерен α -фазы. Снижение температуры деформации до 80 К подавляет рекристаллизацию, и микротвердость титана в интервале $6 < e \le 10$ растет. Результаты измерения микротвердости находятся в качественном согласии с электронно-микроскопическими наблюдениями эволюции структуры титана в процессе ИПД кручением под давлением в разных температурных условиях.

Сравнительный анализ эволюции структуры α -титана при ИПД кручением более чем на 360° ($e \ge 6$) в жидком азоте и при комнатной температуре показал, что процесс измельчения структуры идет интенсивнее при более низкой температуре деформации. Размер структурных элементов после деформации $e \ge 8$ при криогенной температуре в 5–6 раз меньше, чем при комнатной температуре.

Работа выполнена по программе РАН (тема "Структура", № гос. регистр. 01201064335), при частичной финансовой поддержке проектов президиума РАН № 12-П-2-1053 и УрО РАН № 12-П-2-1016.

Список литературы

- [1] Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979. 510 с.
- [2] Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. М.: Металлургия, 1968. 180 с.
- [3] Jamieson J.C. // Science. 1963. Vol. 140. P. 72-73.
- [4] Колачев Б.А. Физическое металловедение титана. М.: Металлургия, 1976. 183 с.
- [5] Жиляев А.П., Попов В.А., Шарафутдинов А.Р., Даниленко В.Н. // Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 203–207.
- [6] Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Пацелов А.М., Гундырев В.М., Хейфец А.Э., Пилюгин В.П. // ФММ. 2010. Т. 109. № 1. С. 33–42.
- [7] Альшевский Ю.Л., Кульницкий Б.А., Коняев Ю.С., Усиков М.П. // ФММ. 1984. Т. 58. Вып. 4. С. 795–803.
- [8] Sergueeva A.V., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. // Scripta Mater. 2001. Vol. 45. N 7. P. 747–752.
- [9] Popov A.A., Pyshmintsev I.Yu., Demakov S.L., Illarionov A.G., Lowe T.C., Sergeyeva A.V., Valiev R.Z. // Scripta Mater. 1997. Vol. 37. N 7. P. 1089–1094.
- [10] Малышева С.П., Салищев Г.А., Галеев Р.М., Даниленко В.Н., Мышляев М.М., Попов А.А. // ФММ. 2003. Т. 95. № 4. С. 98–105.
- [11] Курмаева Л.Д., Сазонова В.А., Тагирова Д.М. // ФММ. 2001. Т. 92. № 6. С. 57–62.
- [12] *Курмаева Л.Д., Сазонова В.А., Тагирова Д.М.* и др. // ФММ. 1993. Т. 75. Вып. 6. С. 102–108.
- [13] Пилюгин В.П., Гижевский Б.А., Пацелов А.М., Чернышев Е.Г., Лисин В.Л. Камера пластической деформации при низких температурах // Патент РФ № 61882 U1. БИ. 2007. № 7.
- [14] Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Сазонова В.А., Егорова Л.Ю., Калетина Ю.В. // ФММ. 2013. № 9.
- [15] Long F.W., Jiang Q.W., Xiao L., Li X.W. // Materials Transactions. 2011. Vol. 52. N 8. P. 1617–1622.