

## Study of second phase precipitates in nanostructured commercially pure titanium

L. R. Rezyapova<sup>†,1</sup>, R. R. Valiev<sup>2</sup>, V. D. Sitdikov<sup>2</sup>, R. Z. Valiev<sup>2</sup>

<sup>†</sup>luiza.rezyapova.97@mail.ru

<sup>1</sup>Joint Research Center, “Nanotech”, Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450008, Russia

<sup>2</sup>Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450008, Russia

The results of studies on the process of precipitation of dispersed second phases in commercially pure titanium Grade 4 and the effect of secondary precipitates on its structure and mechanical properties in two states, coarse-grained and nanostructured ones, are presented. The nanostructured state was obtained by high-pressure torsion (HPT) under a pressure of 6 GPa up to  $N=10$  revolutions at room temperature. A particular consideration is given to the study of changes in the phase composition and microstructure of titanium subjected to deformation processing after annealing at an elevated temperature of 700°C for 30 minutes. In this work, by means of studies in a transmission electron microscope, it was shown that at a temperature of 700°C and higher, in the structure of the samples, nanoparticles of the second phases which differ in size and morphology are precipitated in both states. The nature of the observed particles was studied in SEM, by indexing the electron diffraction patterns taken from the particles, and by carrying out X-ray phase analysis by the “transmission” method. Particles of the second phases are modifications of the high-temperature  $\beta$ -phase of titanium. The HPT treatment of the alloy, according to the XRD data, leads to an increase in the volume fraction of precipitated particles after annealing and, as a result, to an increase in the microhardness of the states under study. The results of microhardness measurements at varying regimes of deformation and annealing are presented. Combination of HPT up to  $N=5$  revolutions and annealing at 700°C for 30 minutes followed by additional torsion straining also up to  $N=5$  revolutions provides the highest microhardness values in commercially pure titanium, which reaches 423 HV.

**Keywords:** commercially pure titanium, high-pressure torsion, age-hardening, nanostructure, nanoparticles.

УДК: 620.18

## Исследование выделений вторых фаз в наноструктурном технически чистом титане

Реязпова Л. Р.<sup>†,1</sup>, Валиев Р. Р.<sup>2</sup>, Ситдииков В. Д.<sup>2</sup>, Валиев Р. З.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр коллективного пользования «Нанотех» Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, 450008, Россия

<sup>2</sup>НИИ физики перспективных материалов Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, 450008, Россия

Приводятся результаты исследований процесса выделения дисперсных вторых фаз в технически чистом титане класса 4 — Grade 4 и влияние этих выделений на его структуру и механические свойства в двух состояниях: крупнозернистом и наноструктурном. Наноструктурное состояние было получено интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК) под давлением 6 ГПа на  $N=10$  оборотов при комнатной температуре. Особое внимание уделено изучению изменения фазового состава и микроструктуры титана, подвергнутого деформационной обработке, после отжига при повышенной температуре 700°C в течение 30 минут. В работе, с помощью исследований в просвечивающем электронном микроскопе, показано, что при температуре 700°C и выше, в структуре образцов происходит выделение наночастиц вторых фаз, которые различаются по размерам и морфологии в обоих состояниях. Природа наблюдаемых частиц была изучена в ПЭМе, с помощью индентирования электронограмм, снятых

с частиц, и проведением рентгенофазового анализа (РФА) в режиме «на просвет». Частицы вторых фаз являются модификациями высокотемпературной  $\beta$ -фазы титана. ИПДК-обработка сплава, по данным РФА, приводит к увеличению объемной доли выделившихся частиц после отжига и, как результат, к повышению микротвердости исследуемых состояний. Приведены результаты измерения микротвердости при изменении режима деформации и отжига. Сочетание ИПДК на  $N=5$  оборотов и отжига при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 минут, с последующей дополнительной деформацией кручением также на  $N=5$  оборотов, обеспечивает получение в технически чистом титане наиболее высоких значений микротвердости, которая достигает величины 423 HV.

**Ключевые слова:** технически чистый титан, интенсивная пластическая деформация кручением, старение, наноструктура, наночастицы.

## 1. Введение

Нелегированный технически чистый титан широко применяется как материал для медицинского использования — в травматологии, ортопедии, стоматологии [1, 2]. Однако, для перспективных применений актуальной проблемой является повышение его механических свойств, прежде всего прочности. Как известно, значительному повышению прочностных характеристик в металлах и сплавах способствует формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [3, 4]. Наиболее популярным методом с точки зрения изучения фундаментальных основ наноструктурирования металлических материалов, включающих формирование ультрамелких зерен и образование наноразмерных выделений и сегрегаций, является ИПДК обработка [3–5]. Существует ряд работ, где показано, что в титане и его сплавах с УМЗ структурой существенно изменяются особенности выделения вторых фаз, которые влияют на морфологию и природу выделений и, как результат, на механические свойства [6–10]. Вместе с тем, актуальной проблемой остается выяснение закономерностей и механизмов образования наноразмерных выделений, а также их влияние на прочностные свойства технически чистого титана, важных для его эффективного применения в медицине.

В работах [10,11] при низкотемпературном отжиге авторы наблюдали одновременное увеличение пластичности субмикроструктурного титана VT1-0 при сохранении его высокой прочности. При этом, оптимальные механические свойства были получены в результате отжига при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 часа, при котором происходило выделение наноразмерных частиц. В статье [12] показано, что в титане класса 4 при  $600^\circ\text{C}$  и более высоких температурах происходит растворение частиц первичных фаз. Это способствовало превращению  $\alpha \rightarrow \beta$  при температурах ниже температуры  $\beta$ -фазового перехода ( $880^\circ\text{C}$ ) и к выделению наноразмерных  $\beta$ -частиц. Атомы Fe являются эффективными  $\beta$ -стабилизаторами, а количество Fe в титане класса 4 составляло 0.15 вес.%. Таким образом в технически чистом титане возможно упрочнение частицами  $\beta$ -фазы и этот эффект недостаточно исследован, особенно в УМЗ состоянии.

В этой связи, целью данной работы является оптимизация режимов ИПДК и отжига, при котором происходит выделение наночастиц, а также изучение их влияния на прочность УМЗ титана.

## 2. Материал и методики исследования

В качестве материала исследования использовался технический чистый титан класса 4 — Grade 4 в виде прутков, полученных из ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» г. Верхняя Салда. Прутки диаметром 12 мм были получены литьем с дальнейшей горячей прокаткой. Содержание примесей, вес.%: Fe — 0.37; N < 0.05; C — 0.005–0.008; H — 0.0001–0.0006; O — 0.32. Количество элементов в материале определили на оптико-эмиссионном спектрометре Bruker Q4 Tasman.

Цилиндрические образцы с диаметром 12 мм и высотой 3.5 мм деформировали на установке интенсивной пластической деформации кручением под гидростатическим давлением СКРУДЖ-200 [3]. Деформацию со скоростью 0.2 об/мин проводили при комнатной температуре под давлением 6 ГПа. Общее число оборотов составило 10. После деформации были получены образцы диаметром 20 мм и толщиной 1.2 мм.

Термическую обработку материала проводили в муфельной печи Nabertherm, с временем выдержки в печи 30 минут и охлаждением на воздухе.

Для измерения микротвердости был использован прибор «Duramin». Измерение проводили по методу Виккерса путем вдавливания стандартной алмазной пирамидки с квадратным основанием и углом при вершине  $136^\circ$  (ГОСТ 9450-76) при нагрузке 100 г длительностью 10 секунд.

Для получения изображений тонкой микроструктуры использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Для частиц, имеющих игольчатую или эллипсоидную форму считали ширину и длину каждой частицы. Коэффициент формы частиц  $K$  определяли как отношение ширины к длине для каждой частицы, количество частиц не менее 50 [13].

Рентгенофазовый анализ (РФА) провели с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении ( $\lambda = 0.1540562$  нм), сгенерированном при напряжении 40 кВ и 40 мА. Измерение дифрактограмм проводили на параллельном пучке в режиме «на просвет» в пределах угла рассеяния  $2\theta$  от 30 до  $120^\circ$ , с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и выдержкой на точке 2 с. Подробнее данная методика представлена в работе [14].

## 3. Результаты экспериментов

Как показали ПЭМ-исследования, в горячекатаном исходном состоянии в структуре титана наблюдаются

в основном только зерна  $\alpha$ -фазы со средним размером 10 мкм и незначительное количество наноразмерных выделений, которые по данным РФА (см. ниже) являются частицами с ОЦК решеткой  $\beta$  фазы (Табл. S1, дополнительный материал).

После ИПДК, на ПЭМ изображениях наблюдали формирование однородной УМЗ-структуры с высокой плотностью дислокаций и средним размером зерен около 100 нм. После ИПДК частицы вторых фаз практически не были обнаружены.

Исследования влияния отжигов на изменение его микротвердости проводили в исходном горячекатаном и УМЗ титане при температуре от 450 до 850°C. Результаты измерения микротвердости титана в обоих состояниях, подвергнутых отжигам представлены на Рис. 1.

В процессе увеличения температуры отжига выше 350°C происходит заметное снижение микротвердости образца УМЗ титана, связанное с ростом зерен в структуре. Уменьшение микротвердости продолжается до отжига при 600°C, при котором наблюдается минимальное значение 260 HV. Однако, при температуре выше 600°C, значения микротвердости вновь начинают несколько возрастать (Рис. 1). До температуры 700°C

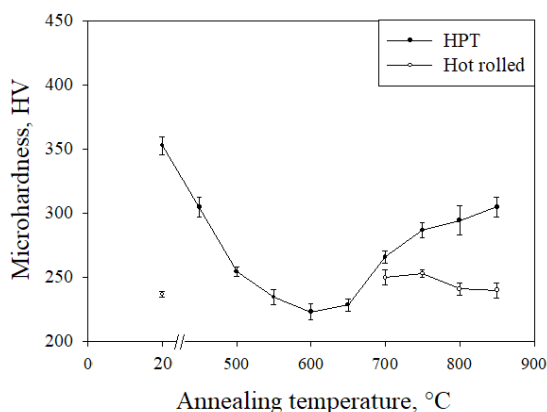


Рис. 1. Зависимость микротвердости ИПДК (HPT) и горячекатаного (Hot rolled) титана Grade 4 от температуры отжига. Время отжига — 30 минут.

Fig. 1. Dependence of the microhardness of HPT and hot rolled titanium Grade 4 on the annealing temperature. Annealing time — 30 minutes.

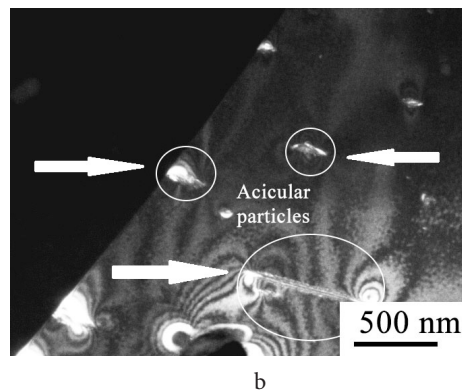
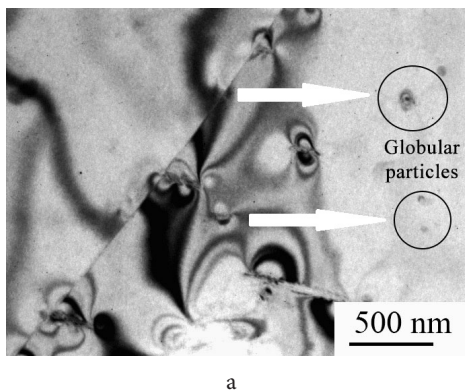


Рис. 2. ПЭМ-изображения КЗ титана после отжига 700°C, светлое поле (а), темное поле (b).

Fig. 2. TEM images of CG titanium after annealing at 700°C, bright field (a), dark field (b).

повышение микротвердости происходит довольно резко, несмотря на то, что в микроструктуре при данном интервале температур происходит интенсивный рост зерен и средний размер зерен после отжига 700°C составил около 5 мкм. При дальнейшем повышении температуры до 850°C значение микротвердости всё ещё несколько возрастает, достигая 300 HV.

В случае горячекатаного крупнозернистого (КЗ) материала также наблюдали некоторое повышение микротвердости после отжига при 700°C. Таким образом, в обоих состояниях происходит рост микротвердости после отжигов при температуре выше 700°C. Данный факт свидетельствует об активизации упрочняющих процессов при этих режимах отжига. Причем после обработки ИПДК увеличение микротвердости в титане заметно выше (см. Рис. 1).

По данным ПЭМ после отжига при температуре 700°C исходного титана наблюдается рекристаллизованная структура со средним размером около 5 мкм. При этом, в ряде областей были обнаружены нанодисперсные выделения в форме пластин, которые расположены по телу зерен и на границах (Рис. 2). Также присутствуют сферические частицы, расположенные преимущественно на границах зерен (Рис. 2b).

Размеры сферических частиц находятся в интервале 30–80 нм. Ширина вытянутых включений находится в диапазоне 20–50 нм, а длина 150–500 нм, средний размерный коэффициент (отношение ширины к длине) составляет 0.15. Объемная доля сферических частиц по данным ПЭМ равна 2.1%, а пластинчатых составила 2.9%.

На отожжённом при 700°C титане после ИПДК видны отчетливо укрупненные зерна, которые приобрели размеры около 5–6 мкм. В структуре также происходит выделение частиц различной морфологии — сферические и эллипсоидные (Рис. 3). Сферические частицы расположены как в теле зерна, так и по его границам. При этом, такие группы частиц расположены неравномерно по всей поверхности образца, а преимущественно формируются в областях, где сохраняется малый размер зерен.

Сферические частицы имеют средний размер около 70 нм. Длина эллипсоидных частиц варьируется от 100 до 350 нм, а ширина от 40 до 150 нм, с размерным коэффициентом 0.6. Размер наблюдаемых выделений в титане после ИПДК становится меньше, но возрастает

их объемная доля, по сравнению с крупнозернистым титаном при одинаковой температуре отжига. В частности, по результатам ПЭМ исследования микроструктуры, объемная доля сферических частиц составила 1.7%, а эллипсоидных — 5.2%.

Для расшифровки фазового состава выделений, был проведен микродифракционный анализ ряда более крупных частиц УМЗ титана после отжига (Рис. 4). По данным анализа, частицы имеют ОЦК-решетку, близкую по параметрам к решетке β-фазы титана, с некоторыми отклонениями (см. Табл. S1, дополнительный материал).

На Рис. 5 представлены дифрактограммы титана в исходном и УМЗ состояниях, а также в состояниях после отжига при температуре 700°C (режим на просвет). На дифрактограммах видны основные рефлексы α фазы титана (100) (002) (101) (102) (110) и т.д. (Рис. 5). Обнаруженные дифракционные максимумы α фазы титана отличаются не только по положению, но и по интенсивности и уширению отдельно взятых рефлексов (Рис. 5) (Табл. S1, Рис. S1, дополнительный материал). Основные параметры дифрактограмм, такие как центр тяжести, относительная интенсивность и уширение выбранных (100), (110), (104) рефлексов, соответствующих исследованным состояниям представлены в Табл. S1 (дополнительный материал). В случае горячекатаного сплава уширения дифракционных максимумов, по сравнению с УМЗ состоянием, имеют относительно малые значения. Однако последующий отжиг горячекатаного сплава при температуре 700°C приводит не только к смещению рефлексов, но и к существенным уменьшениям в величине уширений дифракционных максимумов. В то же время отжиг КЗ и УМЗ титана приводит к подавлению интенсивности, например, рефлекса (100) и росту интенсивности пика (110). Данные отличия в интенсивности максимумов, прежде всего, связаны с формированием в образцах различной кристаллографической текстуры, в результате разворота зерен при отжиге.

Анализ дифрактограмм УМЗ состояния показал, что ИПДК приводит к значительному увеличению величины уширения дифракционных максимумов (Табл. S1, дополнительный материал). Обнаруженные уширения дифракционных максимумов связаны с наличием в материале внесенных дислокаций высокой плотности и малым размером областей когерентного рассеяния. При этом отжиг УМЗ титана при температуре 700°C приводит к резкому уменьшению величины уширений рефлексов, которые по значению становятся сопоставимы с таковыми, характерными для КЗ состояния.

Из анализа дифрактограмм были определены параметры *a* и *c* решетки α-титана для исследованных состояний. Оценка параметров решетки показала, что в исходном КЗ титане она равна *a*=0.295315 нм, *c*=0.469308 нм (Табл. S1, дополнительный материал), а в результате отжига при температуре 700°C параметр решетки уменьшается и стремится к значениям, характерным для чистого титана. При реализации ИПДК, параметр решетки *a* значительно растет и составляет 0.295939 нм, а *c* равен 0.468998 нм. Последнее согласует-

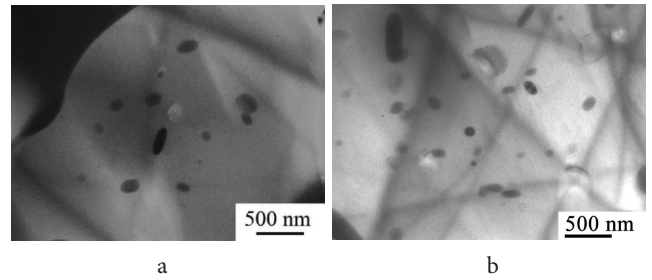


Рис. 3. ПЭМ-изображения НРТ титана после отжига 700°C.  
Fig. 3. TEM images of HPT titanium after annealing at 700°C.

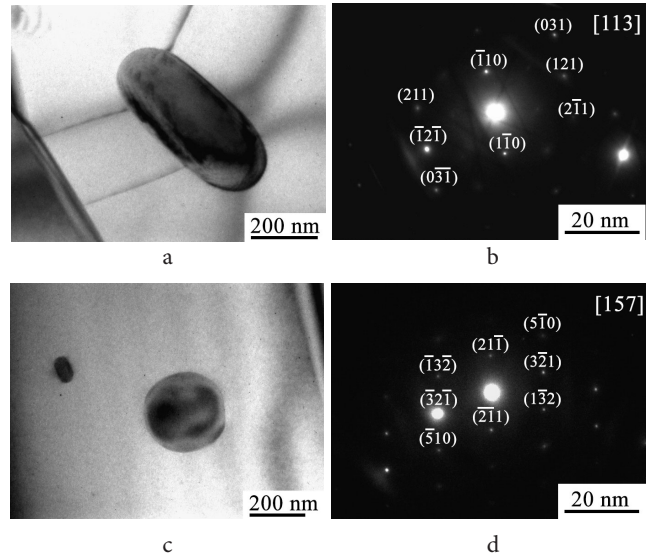


Рис. 4. Светлопольные изображения найденных частиц (а, с) в титане Grade 4 после ИПДК + 700°C и их электронограммы (b, d).  
Fig. 4. Bright-field images of particles found (a, c) in titanium Grade 4 after HPT + 700°C and their SAED (b, d).

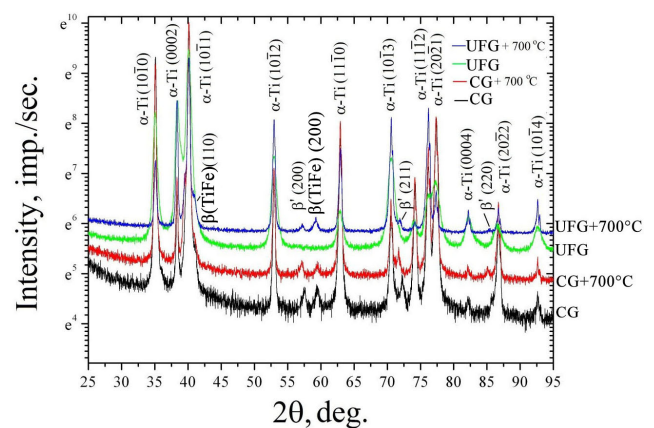


Рис. 5. (Color online) Общий вид дифрактограмм титана класса 4, свидетельствующие о наличии выделений с ОЦК решеткой. Съемка проведена по схеме гониометра «parallel beam» в режиме на просвет.

Fig. 5. (Color online) General view of diffraction patterns of titanium alloy, indicating the presence of precipitates with a bcc lattice. The survey was carried out according to the scheme of a “parallel beam” goniometer in transmission mode (CG — coarse-grained; UFG — ultra-fine grain).

ся с данными увеличения объема решетки, которая объясняется высокой плотностью внесенных дефектов и большими искажениями кристаллической решетки в результате ИПДК [15]. При этом полученная величина намного больше значений параметра решетки чистого титана. Отжиг УМЗ образцов при температуре 700°C приводит к резкому уменьшению периода решетки и достижению стандартных значений, близких к табличным данным.

Обнаруженное уменьшение периода решетки в сторону чистого титана для образцов после дополнительных отжигов сопровождается образованием вторичных фаз.

Для этой цели анализировали дифрактограммы измеренные в режиме «на просвет» в тонких фольгах на параллельном пучке, поскольку в этом случае гораздо лучше выявляются пики от вторичных фаз, чем при проведении съемок на отражение в расходящемся пучке [14].

Проведенный анализ дифрактограмм показал, что помимо рефлексов  $\alpha$  фазы титана на дифрактограмме также присутствует набор дифракционных максимумов с малой интенсивностью (Рис. 5, S1). С целью установления типа обнаруженных вторичных фаз, провели индентирование дифрактограмм, заключающееся в теоретическом расчете типа и параметра решетки по известным наборам линий. В результате этого анализа обнаружили вторичные фазы двух типов, которые относятся к объемно-центрированной кубической ( $Im\bar{3}m$ ) структуре с индексами Миллера (110), (200), (211), (220) и (310) (Рис. 5, S1). При этом, первый набор дифракционных максимумов относится к фазе, обозначенной как  $\beta'$  с параметром решетки  $a=b=c=3.1990 \text{ \AA}$  ( $Im\bar{3}m$ ), а второй с параметром решетки  $a=b=c=3.1015 \text{ \AA}$  ( $Im\bar{3}m$ ), также указывает на модификацию  $\beta$ -фазы типа  $\beta(\text{Ti-Fe})$ . Полученные значения периода решеток выделений намного ниже, таковой характерной для стандартной  $\beta$  фазы титана 0.3245 нм [16]. Данный факт указывает на уменьшение периода решетки  $\beta$  фазы титана при легировании атомами Fe, что уже наблюдали в литературе [15].

Обнаруженные на дифрактограммах выделения и их рассчитанные объемные доли при съемке на просвет обобщены в Табл. S1 (дополнительный материал). Анализ таблицы показывает, что в случае исходного горячекатаного титана в микроструктуре присутствует небольшое количество выделений  $\beta'$  и  $\beta(\text{Ti-Fe})$  типов. Отжиг горячекатаных образцов приводит к увеличению объемной доли выделений обоих типов (Табл. S1, дополнительный материал). Полученные количественные данные о содержании выделений также согласуются с результатами ПЭМ. В случае ИПДК, происходит частичное растворение нанодисперсных частиц. При этом в структуре остаются преимущественно выделения  $\beta(\text{Ti-Fe})$  типа. В то же время дополнительный отжиг при температуре 700°C приводит к существенному росту объемной доли выделений с увеличением их количества. При этом суммарная объемная доля выделений выше, чем после отжига горячекатаного состояния. Данный факт свидетельствует о том, что процесс образования вторичных фаз в УМЗ титане протекает быстрее и полнее.

На Рис. 6 приведены данные о микротвердости титана в исходном КЗ состоянии, после ИПДК и дополнительных отжигов при 700°C. Кроме того, здесь же представлены микротвердость образца после ИПДК и отжига при 700°C, подвергнутого дополнительной ИПДК (5 оборотов при комнатной температуре).

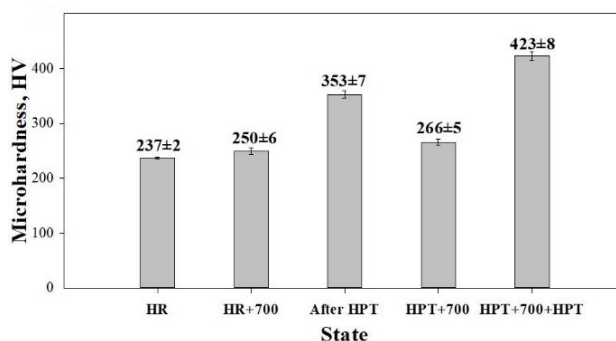


Рис. 6. Гистограмма микротвердости титана Grade 4 в различных структурных состояниях.

Fig. 6. Histogram of microhardness of titanium Grade 4 in various structural states.

#### 4. Обсуждение результатов

Проведенные комплексные исследования технически чистого титана класса 4 — Grade 4, используя ПЭМ и РФА, позволили выявить в нем развитие образования наноразмерных выделений вторых фаз при температурах выше 600–650°C. Данные процессы обусловлены преимущественно наличием атомов Fe в титане, которые находятся в твердом растворе и способствуют формированию вторых фаз. Создание УМЗ-структуры в титане, используя ИПДК, значительно ускоряет кинетику фазового превращения при дальнейших отжигах материала. Существенное влияние УМЗ структуры на процессы выделения вторых фаз хорошо известны, например, в алюминиевых сплавах [14,17], но для титана в данной работе продемонстрированы впервые. Предполагается, что ускорение образования дисперсных частиц в УМЗ сплавах связано с повышением скорости диффузии и массопереносом легирующих элементов [17].

Хотя выяснение природы и закономерностей выделений вторых фаз в титане с ультрамелкими зернами требует дальнейших исследований, весьма важным результатом настоящей работы является наблюдение влияния образования наноразмерных частиц на прочность титана. Это видно из Рис. 2, где показано, что после отжигов в интервале температур 700–800°C титана после ИПДК обработки, где произошло образование выделений, его микротвердость остается аномально высокой, несмотря на рост зерен.

Кроме того, дальнейшее измельчение зеренной структуры за счет дополнительной ИПДК обработки обеспечило рекордную прочность титана (см. Рис. 6). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что формирование УМЗ структуры и нанодисперсных выделений в титане открывает возможность достижения наиболее высокого уровня механических свойств в этом технически важном материале.

## 5. Выводы

1. Показано, что в технически чистом титане Grade 4, при температурах отжига выше 600–650°C, происходит выделение нанодисперсных частиц модифицированной  $\beta$ -фазы из твёрдого раствора.

2. Отжиги при 700°C вызвали выделение в титане наночастиц различной морфологии в исходном КЗ материале и титане, подвергнутом ИПДК обработке. По данным РФС, объемная доля нановыделений увеличилась до 4%, после отжига в деформированном состоянии, что очевидно является следствием ускоренной диффузии в УМЗ титане при его нагреве.

3. Формирование нанодисперсных частиц при отжиге титана с УМЗ-структурой оказывает заметное влияние на повышение его прочностных характеристик.

### *Дополнительный материал / Supplementary material.*

*Электронная версия статьи содержит дополнительный материал, доступный безвозмездно на сайте журнала (lettersonmaterials.com). / The online version of this paper contains supplementary material available free of charge at the journal's Web site (lettersonmaterials.com).*

*Благодарности / Acknowledgements. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00614). Авторы благодарят научного сотрудника НИИ ФПМ УГАТУ А.В. Ганеева за помощь в проведении экспериментальной части работы. Исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Нанотех» УГАТУ. / This work was supported by the Russian Fond Fundamental Investigation [grant number № 20-03-00614]. The authors thank the Researcher A. V. Ganeev for the help in carrying out the experimental part of the work. The research part of the work was carried out using the equipment of Joint Research Center, "Nanotech", Ufa State Aviation Technical University.*

## Литература/References

1. A.I. Igolkin. Titan v medicine. 1, 86 (1993). (in Russian) [А.И. Иголкин. Титан в медицине. 1, 86 (1993).]
2. F.H. Froes, M. Qian. Titanium in Medical and Dental Applications. UK, Woodhead Publishing, Duxford, UK (2018) 630 p. [Crossref](#)
3. R.Z. Valiev, I. V. Aleksandrov. Ob'yemnyye nanostrukturnyye materialy. Moscow, Akademkniga (2007) 398 p. (in Russian) [Р.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные материалы. Москва, Академкнига (2007) 398 с.]
4. R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications. NJ, USA, TMS-Wiley, Hoboken (2014) 440 p. [Crossref](#)
5. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Progr. Mater. Sci. 53, 893 (2008). [Crossref](#)
6. I.P. Semenova, A.I. Korshunov, G.X. Salimgareeva, V.V. Latysh, Ye. B. Yakushina, R. Z. Valiev. The Physics of Metals and Metallography. 106 (2), 216 (2008). [Crossref](#)
7. Y.T. Zhu, Y.R. Kolobov, G.P. Grabovetskaya, V.V. Stolyarov, N.V. Girsova, R.Z. Valiev. Journal of Materials Research. 18 (04), 1011 (2003). [Crossref](#)
8. R.Z. Valiev, E.V. Parfenov, G.I. Raab, I.P. Semenova. Materials transactions. 60 (7), 1356 (2019). [Crossref](#)
9. G.P. Grabovetskaya, Yu.R. Kolobov, K.V. Ivanov, O.V. Zabudchenko. Fiz. mezomekh. 7 (2), 22 (2004). (in Russian) [Г.П. Грабовецкая, Ю.Р. Колобов, К.В. Иванов, О.В. Забудченко. Физ. мезомех. 7 (2), 22 (2004).]
10. M.S. Kazachenok, A.V. Panin, Yu.F. Ivanov, Yu.I. Pochivalov, R.Z. Valiev. Fiz. mezomekh. 8 (4), 37 (2005). (in Russian) [М.С. Казаченок, А.В. Панин, Ю.Ф. Иванов, Ю.И. Почивалов, Р.З. Валиев. Физ. мезомех. 8 (4), 37 (2005).]
11. S.P. Malysheva. The Physics of Metals and Metallography. 95 (4), 98 (2003). (in Russian) [С.П. Малышева. Физика металлов и металловедение. 95 (4), 98 (2003).]
12. G.S. Dyakonov, S. Mironov, N. A. Enikeev, I. P. Semenova, R.Z. Valiev, S.L. Semiatin. Materials Science and Engineering: A. 742, 89 (2019). [Crossref](#)
13. L.Ya. Gradus. Rukovodstvo po dispersionnomu analizu metodom mikroskopii. Moscow, Khimiya (1979) 232 p. (in Russian) [Л.Я. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. Москва, Химия (1979) 232 с.]
14. V.D. Sitdikov, M. Yu. Murashkin, R.Z. Valiev. Journal of Alloys and Compounds. 735, 1792 (2018). [Crossref](#)
15. M.J. Kriegel, M. Rudolph, A. Kilmametov, B.B. Straumal, J. Ivanisenko, O. Fabrichnaya, D. Rafaja. Metals. 10 (3), 402 (2020). [Crossref](#)
16. W. Zhou, R. Sahara, K. Tsuchiya. Journal of Alloys and Compounds. 727, 579 (2017). [Crossref](#)
17. I. Sabirov, N. A. Enikeev, M. Yu. Murashkin, R.Z. Valiev. Bulk Nanostructured Materials with Multifunctional Properties. Springer (2015) 161 p. [Crossref](#)
18. E.S. Howard, R.K. Fuyat, G.M. Ugrinic. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standards Circular 539. 3 (1954).