

На правах рукописи



Кильмаметов Аскар Раитович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОЙ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Специальность

2.6.6 - Нанотехнологии и наноматериалы

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Черноголовка - 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Научном центре Российской академии наук в Черноголовке «НЦЧ РАН»

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Страумал Борис Борисович

Официальные оппоненты:

Назаров Айрат Ахметович – доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук «ИПСМ РАН», заместитель директора по научной работе

Найдёнкин Евгений Владимирович – доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук «ИФПМ СО РАН», заведующий лабораторией физического материаловедения

Беляков Андрей Николаевич – доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО Белгородский государственный национальный исследовательский университет «НИУ «БелГУ», ведущий научный сотрудник лаборатории механических свойств наноструктурных и жаропрочных материалов

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук «ИМЕТ РАН»

Защита состоится «16» февраля 2022 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.427.03 (Д 212.288.11) на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, д. 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» и на сайте: www.ugatu.su

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
канд.техн.наук, доцент



Бобрук Е. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение фазовых превращений в металлах и сплавах является отдельной значительной проблематикой для современного физического материаловедения, поскольку фазовый состав является определяющим фактором для формирования микроструктуры и совокупности физических и механических свойств. С развитием технологий, в частности, нанотехнологий, позволяющих создавать перспективные наноструктурные материалы, особое внимание исследователей приковано к созданию уникальных структур, в которых фазовый состав и особенности микроструктуры становятся ответственными за их функциональные свойства. Каким образом происходит формирование той или иной фазы в металлических сплавах, и что является движущей силой для необходимых структурных преобразований в них – вопросы, которые становятся приоритетными при создании конструкционных материалов нового поколения.

Пластическая деформация служит одним из факторов внешнего воздействия, приводящего к сдвиговому или бездиффузионному типу фазовых превращений. Однако, влияние пластической деформации, например, на мартенситные или аустенитные преобразования в сталях с формированием фаз разных типов симметрии, состава или морфологии не затрагивает изменения таких термодинамических параметров, как давление или температура. В этой связи, особый интерес возник к методам интенсивной пластической деформации (ИПД) – подхода, сочетающего в себе использование высоких пластических деформаций (с истинной степенью $\epsilon > 4-6$) при относительно низкой гомологической температуре в условиях значительных приложенных давлений. Развитие методов ИПД явилось логическим продолжением научных представлений В.А. Лихачёва, В.В. Рыбина о больших пластических деформациях и стало отдельным направлением в физическом материаловедении. Значимый прогресс в этой области был достигнут благодаря работам российских учёных Р.З. Валиева с сотрудниками, А.П. Жилыева, А.М. Глезера и др., а также зарубежных коллег Т. Лэнгдона (Великобритания), З. Хориты (Япония), М. Цехербауэра (Австрия) и других. В результате, в целом ряде различных металлов и сплавов удалось добиться эффективного изменения фундаментальных свойств материалов и демонстрации их прикладного значения.

Основная идея методов ИПД заключается в формировании ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, сопровождающемся достижением максимально возможного уровня плотности дефектов (вакансий, дислокаций, границ зёрен, тройных стыков и др.) в условиях аккумуляции сдвиговых деформаций. В данном контексте реализация ИПД кручением (ИПДК) является уникальной, благодаря возможности продолжительной сдвиговой деформации в условиях экстремально высокого (до 5-10 ГПа) приложенного давления, что приводит, как правило, к формированию наноструктурных состояний со специфической дефектной структурой и существенно изменяет комплекс физических свойств материалов, зачастую изменяя даже структурно-нечувствительные характеристики. Под наноструктурированием понимается формирование микроструктуры с наноразмерными элементами (менее 100 нм), как отдельные зёрна, кристаллиты, кластеры, которые могут отличаться по фазовому составу, а также обладать как дальним, так и ближним порядком. Изменения свойств связаны прежде всего с критическим увеличением объёмной доли внутренних границ раздела между наноразмерными элементами в результате значительного микроструктурного измельчения. Несложные оценки показывают, что доля атомов, принадлежащих границам раздела достигает приблизительно 50% при размере зёрен в несколько нанометров. Более того, сами границы зёрен становятся неравновесным дефектом кристаллического строения, в которых изменяются характеристики прочности межатомных связей, увеличиваются значения статических и динамических атомных смещений. Эти факторы приводят к усилению диффузионной активности атомов в границах и, как следствие, повышению

коэффициентов диффузии на несколько порядков величины. Таким образом, для детального изучения дефектной структуры наноструктурных металлов, ответственной за существенные изменения их комплекса функциональных свойств, необходимы новые количественные оценки межатомных взаимодействий, концентрации и плотности различного рода дефектов, используя прежде всего модельные материалы.

Варьирование таких параметров ИПДК, как давление и температура, может вызывать не только механическое измельчение зёрненной структуры и формирование определённого типа границ зёрен, но и существенное изменение фазового состава, что особенно важно для наноструктурных сплавов. Высокая плотность дефектов и их взаимодействие между собой в процессе ИПДК обуславливают перераспределение атомов легирующих элементов в сплавах. В результате, локальные изменения химического состава приводят к тому, что состав и структура фаз после ИПДК могут отличаться от таковых до и после деформирования. Так, например, могут происходить распад пересыщенного твёрдого раствора или насыщение матрицы легирующим элементом, т.е. образование твёрдого раствора. Возможны образование одной или нескольких аморфных фаз из кристаллических фаз или распад аморфной фазы с образованием нанокристаллов. Вследствие повышенной зернограницной диффузии может изменяться химический состав в границах зёрен с формированием в них различного рода сегрегаций. Кроме того, в ряде случаев при ИПДК происходят такие аллотропные фазовые превращения, как мартенситные (сдвиговые) превращения в сталях, а также формирование фаз высокого давления в некоторых чистых металлах и сплавах с ГПУ решёткой.

Для систематического изучения фазовых превращений необходимы комплексные экспериментальные исследования с использованием самых современных методик рентгеноструктурного анализа (РСА), высокоразрешающей просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ), трёхмерной атомной пространственной томографии (АПТ). Они позволяют комплексно проанализировать эволюцию микроструктуры на разных этапах фазовых превращений, а в отдельных случаях, например, при использовании высокоэнергетического синхротронного рентгеновского излучения, даже получать количественную информацию непосредственно в процессе ИПДК эксперимента, просвечивая материал насквозь.

Таким образом, детальное изучение фазовых превращений при наноструктурировании с использованием ИПДК и определение необходимых условий для их осуществления являются актуальной задачей для развития физического материаловедения. Особенно важным является установление роли фазовых трансформаций в формировании перспективных свойств наноструктурных металлов и сплавов, таких как способность к изменению магнитного состояния, радиационная стойкость, повышенная прочность, обусловленная зернограницным сегрегированием. На момент постановки задачи исследований для данной работы систематический анализ природы фазовых трансформаций не был представлен в литературе. В связи с вышеизложенным были сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Цель работы: на основе комплекса экспериментальных исследований (РСА, ПЭМ и АПТ) провести детальный анализ эволюции микроструктуры для изучения закономерностей и природы фазовых превращений в сплавах на основе титана и меди при ИПДК. Установить роль фазовых превращений при формировании перспективных функциональных свойств металлов и сплавов в наноструктурных состояниях.

Для достижения поставленной в работе цели решались следующие основные задачи:

1. Получить количественную информацию о дефектной структуре, а именно, изменении статических и динамических атомных смещений, прочности межатомных связей в меди, как модельном материале, в результате ИПДК. Проанализировать эти данные в связи с формированием неравновесных границ зёрен. Провести оценку неравновесной концентрации вакансий непосредственно в процессе ИПДК, используя «in

situ» экспериментальные измерения, и определить её взаимосвязь с диффузионно-контролируемыми фазовыми превращениями в сплавах на основе меди.

2. Выявить основные закономерности изменения фазового состава в медных сплавах на стационарной стадии деформации, а именно: распада пересыщенного твёрдого раствора, конкурирующего с ним растворения атомов легирующего элемента в твёрдом растворе, а также распределение атомов легирующего элемента в границах зёрен при ИПДК. Определить эквивалентность состояния твёрдого раствора и вторичных фазовых выделений на стационарной стадии деформации для данных условий ИПДК медных сплавов.

3. Установить взаимосвязь структурно-фазовых превращений в ряде сплавов на основе меди с деформационно-индуцированным массопереносом в условиях ИПДК. Выявить изменения фазового состава до и после ИПДК как следствие повышенной диффузионной активности исследованных материалов в наноструктурном состоянии. На основе этого провести оценки эффективной температуры и эквивалентного коэффициента диффузии при ИПДК.

4. Определить основные закономерности формирования фазы высокого давления, омега-фазы, в чистом титане и в титановых (альфа+бета) сплавах при ИПДК. Выявить кристаллографические соотношения при сдвиговых переходах между альфа-омега и бета-омега фазами, а также объёмную долю омега-фазы в зависимости от параметров ИПДК и концентрации легирующего элемента в исходных сплавах.

5. Установить взаимосвязь как диффузионно-контролируемых, так и бездиффузионных (мартенситных) фазовых превращений при ИПДК в случае формирования омега-фазы в титановых сплавах в зависимости от степени легирования, а также в CuAlNi сплавах с эффектом памяти формы.

6. Установить влияние фазовых превращений при ИПДК на формирование функциональных свойств, полученных наноматериалов - радиационной стойкости и сверхпрочного состояния.

В качестве объектов исследования были выбраны как чистые материалы для модельных исследований (медь, никель, титан), так и ряд сплавов на основе меди и титана. Для изучения преимущественно диффузионно-контролируемых превращений использовались медные сплавы (систем Cu-Co, Cu-Ag, Cu-Sn, Cu-In), в то время как для изучения сдвиговых деформационных превращений - титановые сплавы (систем Ti-Fe, Ti-Co).

В качестве основного метода обработки объектов исследования использовалась интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), позволяющая достичь экстремально высоких степеней деформации сдвигом в условиях высокого приложенного давления (в пределах 5-10 ГПа).

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что в работе впервые:

1. Определены количественные характеристики дефектной структуры в меди, формирующейся в результате ИПДК, а именно:

- увеличенные статические и динамические атомные смещения, коэффициент термического расширения, пониженные температура Дебая и прочность межатомных связей,

- величина неравновесной концентрации вакансий ($C_V \approx 7.5 \times 10^{-5}$), формирующихся непосредственно в процессе ИПДК меди.

Полученные характеристики использованы для объяснения повышенной диффузионной активности и анализа фазовых превращений в наноструктурных состояниях под воздействием ИПДК.

2. Установлены основные закономерности изменения фазового состава в медных сплавах на стационарной стадии деформации, а именно: распада пересыщенного твёрдого раствора, конкурирующего с ним растворения атомов легирующего элемента в твёрдом растворе, а также распределение атомов легирующего элемента в границах зёрен при

ИПДК. Определена эквивалентность состояния твёрдого раствора и вторичных фазовых выделений на стационарной стадии деформации для данных условий ИПДК медных сплавов.

3. Выявлены закономерности формирования фазы высокого давления, омега-фазы, в чистом титане и в титановых (альфа+бэта) сплавах при ИПДК. Определены кристаллографические соотношения при сдвиговых переходах между альфа-омега и бета-омега фазами, а также объёмную долю омега-фазы в зависимости от режимов ИПДК и исходного фазового состава.

4. Обнаружено, что в результате воздействия ИПДК проявляются комплексные диффузионно-контролируемые и бездиффузионные (сдвиговые) фазовые превращения, при которых обеднение матрицы твёрдого раствора легирующим элементом создаёт условия для последующего сдвиговой трансформации.

5. Установлена взаимосвязь между ИПДК-индуцированными фазовыми превращениями и формированием нанокристаллических состояний, проявляющих перспективные эксплуатационные свойства, а именно, повышенную радиационную стойкость, уникальную высокую прочность, а также контролируемое изменение тонкой магнитной структуры.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Установленные методами РСА количественные характеристики дефектной структуры, формирующейся в результате интенсивной пластической деформации, которые включают в себя:

а) численные расчёты характеристик атомного колебательного спектра (повышенных статических и динамических атомных смещений из узлов кристаллической решетки, коэффициента термического расширения, понижение температуры Дебая и прочности межатомных связей), обусловленных неравновесным состоянием границ зёрен;

б) определённая по результатам «in situ» экспериментов оценка неравновесной концентрации вакансий ($C_V \approx 7.5 \times 10^{-5}$), формирующихся непосредственно в процессе интенсивной деформации кручением в наноструктурной меди.

Использование данных критериев для объяснения повышенной диффузионной активности и анализа фазовых превращений в наноструктурных состояниях под воздействием ИПДК.

2. Закономерности диффузионно-контролируемых фазовых превращений, происходящих под воздействием ИПДК в наноструктурных сплавах на основе меди, обладающих положительной энтальпией смешения элементов. Выявление эквивалентного структурно-фазового состояния на стационарной стадии деформации как следствие повышенной диффузионной активности, индуцированной ИПДК.

3. Установление закономерностей формирования омега-фазы высокого давления при ИПДК в наноструктурных состояниях титана и (альфа + бэта) сплавах на основе титана. Экспериментальное определение кристаллографических $(0001)_\alpha \parallel (01\bar{1}1)_\omega$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 01\bar{1}1 \rangle_\omega$ соотношений между зёрнами альфа- и омега-фаз, необходимых для сдвигового альфа \rightarrow омега фазового перехода. Выявление параметров кристаллической решётки и величин атомной плотности элементарных ячеек для бэта- и омега-фаз при легировании титана бэта-стабилизаторами, необходимых для определения условий фазового бэта \rightarrow омега перехода под воздействием ИПДК.

4. Установление взаимосвязи ИПДК-индуцированных фазовых превращений и формирования нанокристаллических состояний сплавов, проявляющих перспективные эксплуатационные свойства, а именно, повышенную радиационную стойкость, уникальную высокую прочность, а также контролируемое изменение тонкой магнитной структуры.

Практическая значимость работы: Полученные результаты о закономерностях формирования высокопрочной омега-фазы высокого давления в наноструктурных

состояниях титана и (альфа+бэта) титановых сплавах в зависимости от их исходного фазового состава, степени легирования сплавов и параметров обработки в условиях высоких приложенных давлений могут быть использованы для улучшения комплекса механических свойств в титановых сплавах, обладающих УМЗ структурой. Обнаруженный впервые эффект сверхпрочности высокоэнтропийного сплава, обусловленный деформационно-индуцированным сегрегированием наночастиц керамики (оксида хрома) в нанокристаллической матрице, может быть использован в качестве нового подхода для дизайна перспективных нанокompозитов с улучшенным комплексом механических и функциональных свойств. Результаты исследований по формированию повышенной радиационной стойкости в нанокристаллических интерметаллидах, что позволяет рассматривать их потенциальное применение в энергетических отраслях промышленности. Полученные результаты об изменениях тонкой магнитной структуры вследствие контролируемого фазового превращения представляют практический интерес к УМЗ состояниям в спинтронике, использующей инженерное применение материалов, способных проявлять различные магнитные состояния. Развитие методов РСА в применении в УМЗ структурам, полученным ИПД, в особенности, результаты «*in situ*» экспериментов по изучению особенностей дефектной структуры, что может быть использовано для получения новых данных о структурных характеристиках УМЗ материалов.

Достоверность и апробация работы. Достоверность результатов работы и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов обусловлены применением и развитием используемых, взаимодополняемых, методов исследования материалов, а также анализ и сопоставление полученных данных с результатами, опубликованными в высокорейтинговых российских и зарубежных научных изданиях, использованием передового научного оборудования для исследования микроструктуры, применением современных теоретических и экспериментальных подходов при анализе и обобщении полученных данных.

Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих отечественных и международных конференциях: VII и VIII Международных семинарах «Структура, дефекты и свойства нанокристаллических, ультрадисперсных и мультислойных материалов», Екатеринбург, Россия, 1996 и 1998 годы; Международной конференции по количественному описанию микроструктуры материалов Q-MAT 97, Варшава, Польша, 1997 г.; Международной конференции серии NATO ASI "Наноструктурные материалы", Санкт-Петербург, Россия, 1997 г.; Международной конференции «Texture and properties of materials», Екатеринбург, Россия, 1997 г.; XIV Уральской школе металловедов-термистов «Фундаментальные проблемы физического металловедения перспективных материалов», Ижевск, Россия, 1998 г.; I Международном семинаре серии NATO ARW «Исследование и применение интенсивной пластической деформации», Москва, Россия, 1999 г.; Всероссийском семинаре «Бернштейновские чтения», Москва, Россия, 1999 г.; VII, VIII и X Международных рентгеновских конференциях «European powder diffraction conference» - EPDIC-7, Барселона, Испания, 2000 г., EPDIC-8, Уппсала, Швеция, 2002 г., EPDIC-10, Женева, Швейцария, 2006 г.; V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем», Екатеринбург, Россия, 2000 г.; III Международной конференции по дифракционным методам «Size-strain III», Тренто, Италия, 2001 г.; Международном семинаре «Hard synchrotron X-rays for texture and strain analysis», Гамбург, Германия, 2003 г.; Международной конференции «Nanomaterials and nanotechnologies-2003», Крит, Греция, 2003 г.; Европейских симпозиумах по материаловедению «European materials research society» - E-MRS, Варшава, Польша, 2003, 2005, 2012, 2016, гг.; Международных симпозиумах «Bulk nanostructured materials: from fundamentals to innovations» - BNM-2007 и BNM-2009, Уфа, 2007 г. и 2009 г.; Международной конференции «Nanomaterials by Severe Plastic Deformation» - nanoSPD-6, Метц, Франция, 2014 г.; Международных симпозиумах

«International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials» - ISMANAM, Париж, Франция, 2015 г. и Ченнай, Индия, 2019 г.; Международных конференциях Немецкого физического общества Deutsche Physikalische Gesellschaft - DPG, Берлин, 2012 и 2018 гг., Дрезден, Германия, 2017 г.; Международной конференции «Diffusion in Materials» - DIMAT-2017, Хайфа, Израиль, 2017 г.; Международной конференции по наноматериалам NANO-2018, Гонг Конг, Китай; Европейских симпозиумах «Euromat» - Салоники, Греция, 2017 г. и Стокгольм, Швеция, 2019 г.

Связь работы с научными программами и проектами. Диссертация выполнялась в рамках ряда научных проектов и программ, в частности, при поддержке Министерства Науки и Образования РФ (контракт №14.А12.31.0001) Федеральных Целевых Программ «Интеграция», «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Российского Научного Фонда (№18-45-06010). Автор признателен за поддержку совместных проектов с Германией DFG-РФФИ, грантам РФФИ (2014-2019 гг.).

Личный вклад автора. Автор непосредственно осуществлял постановку общей цели исследований, организации и выполнении экспериментальных работ, составляющих основу диссертации. Автор принимал личное участие в анализе экспериментальных и теоретических данных, обобщении, в большинстве случаев, совместно с научным консультантом Б.Б. Страумалом полученных результатов, написании и публикации научных статей по теме исследований. Автор разработал основную идею исследования, сформулировал цели и задачи, выдвинул научные положения, обосновал выводы данной работы. В рамках совместных работ расчёты по моделированию структурно-фазовых превращений в сплавах медь-серебро были выполнены коллегами из Франции (Saclay Nuclear Research Centre). Эксперименты по радиационному облучению проведены непосредственно с участием автора с помощью коллег из университета г. Франкфурта, Германия с использованием их научно-исследовательской базы. Измерения тонкой магнитной структуры проводились совместно с японскими коллегами на синхротроне «Spring8» (Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Kuoto). Совместные «*in situ*» рентгеновские измерения проводились с коллегами из Франции на синхротроне ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities, ID 11, Grenoble).

Особую признательность автор выражает сотрудникам коллектива ИФПМ УГАТУ, в тесном сотрудничестве с которыми был создан фундаментальный задел для последующей постановки и реализации основных идей диссертации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 41 научная работа, входящих в перечень рецензируемых изданий для опубликования результатов диссертационных работ.

Структура и объём. Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка литературы, включающего 380 наименований, изложена на 293 страницах, иллюстрирована 71 рисунком и имеет в составе 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, в соответствии с которой сформулирована цель и поставлены задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость работы, а также выдвинуты положения, выносимые на защиту.

В первой главе установлены количественные характеристики дефектной структуры, а именно, увеличение статических и динамических атомных смещений, ослабление прочности межатомных связей в меди, как модельном материале, в результате ИПДК. Эти данные проанализированы в связи с формированием неравновесных границ зёрен, характеризующихся повышенной диффузионной активностью. Проведена оценка неравновесной избыточной концентрации вакансий непосредственно в процессе ИПДК с использованием «*in situ*» экспериментов по дифракции высокоэнергетического

синхротронного излучения и определена её взаимосвязь с диффузионно-контролируемыми фазовыми превращениями в сплавах на основе меди.

Известно, что основным фактором протекания фазовых превращений при ИПД является развитие дефектной структуры, для которой характерны неравновесные объёмы материала, высокая плотность дислокаций, избыточная концентрация вакансий, а также взаимодействие дефектов структуры между собой. Эти особенности эволюции микроструктуры приводят к межатомным взаимодействиям, которые могут отличаться от таковых в соответствующих крупнокристаллических состояниях. Более того, специфика того или иного сплава, связанная с различиями в типах связей или кристаллических решёток, степени упорядочения фаз, внутренних границ раздела и др., увеличивает количество возможных эффектов, влияющих на количественные оценки таких фундаментальных параметров, как статические и динамические смещения атомов из положения равновесия, температуры Дебая, прочности межатомных связей, концентраций избыточных вакансий, коэффициентов диффузии. Поэтому в данной главе в качестве модельных объектов исследования микроструктуры под воздействием ИПД рассматривались чистые металлы, а именно, медь, никель и палладий, относящиеся к ГЦК материалам с разными значениями ЭДУ. Сравнительный анализ параметров микроструктуры проводился для крупнокристаллических и наноструктурных состояний, сформированных ИПДК в качестве основного метода получения исследуемых образцов.

Как установлено, относительно высокие степени деформации при ИПД, соответствующие сдвиговой деформации γ порядка сотен единиц и более, приводят к формированию однородной микроструктуры. Несмотря на сложные механизмы деформации, действующие в процессе измельчения зерна, микроструктура любого металла, подвергнутого ИПДК, как правило, в конечном итоге достигает устойчивого состояния, при котором дальнейшая деформация в целом не изменяет общий тип микроструктуры, т.е. средний размер зерна остается неизменным при дальнейшей деформации.

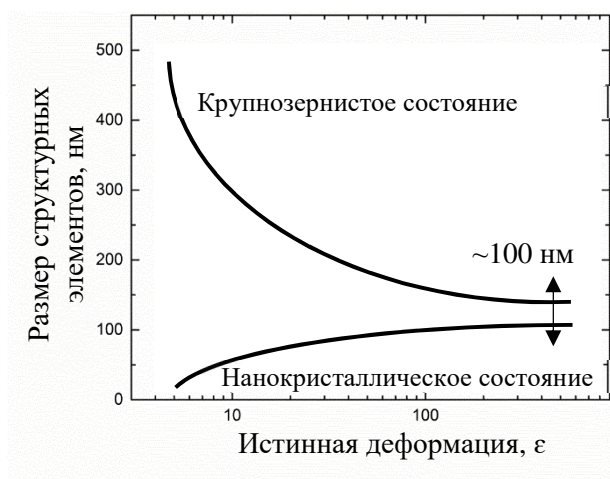


Рисунок 1 - Схематичное изображение изменения размеров структурных элементов в зависимости от истинной деформации при ИПДК

Предложенная в данном разделе оценка среднего размера зёрен, как одного из важнейших параметров эволюции микроструктуры, позволила охарактеризовать процесс измельчения на стационарной стадии деформации при ИПДК на примере модельных чистых металлов. Оказалось, что при выборе исходных состояний с различным размером зёрен, от нанокристаллического порядка десятков нанометров до крупнокристаллического порядка десятков микрометров, ИПДК однофазного материала в режиме стационарной деформации всегда приводит к ультрамелкозернистой или нанокристаллической микроструктуре (рисунок 1) независимо от среднего размера зерна в исходном состоянии.

Отличительной чертой специфической дефектной структуры, формирующейся при ИПДК, является высокая степень локализации дефектов кристаллической структуры

преимущественно в области границ зёрен, что приводит к их высокоэнергетическому состоянию. Высокая плотность дефектов, которыми в основном являются внесённые зернограничные дислокации с линейной плотностью до 10^9 м^{-1} , создают поля дальнедействующих упругих напряжений и приводят к повышенным атомным смещениям в приграничных областях. В этой связи логично ожидать, что такая специфическая дефектная структура существенно изменяет спектр атомных колебаний, влияя на прочность межатомных связей в получаемых наноструктурных состояниях.

Статистически усредненная количественная информация о дефектной структуре в наноструктурных состояниях, полученных методами ИПД, стала в основном доступна в результате использования методов РСА. Для аналитической интерпретации получаемых результатов была использована структурная модель, основанная на совокупности экспериментальных и теоретических данных. Согласно предположению о структурной модели наноматериалов, сформированных посредством ИПД, она представляет собой двухкомпонентную систему, которая состоит из традиционно совершенной кристаллической решётки, принадлежащей неискажённой части тела зёрен, т.е. так называемой зёрненной компоненты, и неравновесных границ зёрен с приграничными областями, обладающими значительными искажениями решётки, т.е. зернограничной компоненты данной системы.

Исходя из результатов измерений интегральных интенсивностей пиков на рентгенограммах, полученных в интервале температур от 85 до 295 К, были установлены значения параметра Дебая-Уоллера B и величин смещений атомов $\langle \mu^2 \rangle$ из равновесных положений, определены как динамические атомные смещения, которые предполагаются температурно-зависимыми, так и статические атомные смещения из узлов кристаллической решётки, не зависящие от температуры, а также рассчитана характеристическая температура Дебая Θ_D для наноструктурных состояний (НС) в меди. Сравнительный анализ показал, что при характерной линейной зависимости с понижением температуры изменение величин B для НС меди оказалось весьма значительным и в усреднении составило $0.62 \pm 0.06 \text{ \AA}^2$, тогда как в традиционном крупнокристаллическом (КК) состоянии параметр Дебая-Уоллера изменился лишь на $0.35 \pm 0.05 \text{ \AA}^2$. Значения полных атомных смещений также существенно увеличились (от $0,086 \pm 0,004$ до $0.122 \pm 0,003 \text{ \AA}$, соответственно, для КК и НС меди), при этом наибольшим оказался вклад от динамических атомных смещений (около $\approx 50\%$ по величине). Тем самым, выявлено, что для НС меди характерны величины динамических смещений, наблюдаемые при достаточно высоких температурах порядка $T \sim 3\Theta_D$, т. е. близких к предплавильным значениям, когда существенно повышается вклад ангармонических атомных колебаний. Эти данные являются следствием изменения характеристик атомного колебательного спектра в НС меди, равно как и уменьшение характеристической температуры Дебая до $(247 \pm 7) \text{ К}$ по сравнению с известной величиной для КК меди, составляющей $(304 \pm 6) \text{ К}$. Используя различные субструктурные вклады от искаженной зернограничной области и неискажённой области в теле зёрен (согласно структурной модели) в изменение температурно-зависимой компоненты B_T параметра Дебая-Уоллера, температура Дебая для зернограничной области $\Theta_{zг}$ была определена равной $(93 \pm 10) \text{ К}$, т.е. примерно в 2.5 раза меньше, чем для НС материала в целом.

Поскольку величину характеристической температуры Дебая можно использовать для оценки прочности межатомных связей в кристалле, был проведён их сравнительный анализ для дефектного и совершенного объёмов в НС меди в рамках вышеизложенной структурной модели. По определению температура Дебая выражается как $\Theta_D = h\omega_{max} / k$, соответствующая максимальной частоте упругих колебаний атомов. Тогда для максимального значения возвращающей силы упругости справедливо $f \sim m\omega_{max}^2$ или же $f \sim m\Theta_D^2$. Последнее произведение служит мерой прочности межатомных связей, выраженной через температуру Дебая, и позволяет провести численные оценки изменения межатомных сил связи в искажённом зернограничном объёме НС материала. Используя расчётные

значения температуры Дебая для НС меди, оценим «снизу» прочность межатомных связей для совершенного и дефектного объёмов, получим $(\Theta_D)_{сов} / (\Theta_D)_{деф} \sim 2$ или же $(m\Theta_D^2)_{сов} / (m\Theta_D^2)_{деф} \sim 4$. Проведённые расчёты означают, что в атомном объёме сильноискажённых зернограничных областей НС меди прочность межатомных связей как минимум в несколько раз отличается по величине от аналогичных значений для традиционной поликристаллической меди.

Таким образом, в настоящей работе выявлено, что в результате ИПДК в меди сформированы микроструктурные состояния, отличающиеся характеристиками атомного колебательного спектра. Вследствие этого в НС материале увеличиваются динамические смещения атомов и происходит ослабление межатомных связей в сравнении с аналогичными величинами в КК состоянии. Результаты исследования характеристик атомного колебательного спектра и, в частности, оценка прочности межатомных связей являются особенно важными при изучении повышенной диффузионной активности в объёмных наноструктурных материалах, полученных ИПД.

Систематические исследования эволюции многофазных систем при ИПД ставят новые вопросы о роли точечных дефектов, их взаимодействии с другими типами дефектов структуры при различных фазовых превращениях. Поэтому важной задачей является объяснение значительно усиленного массопереноса, стимулированного ИПДК. В ряде работ, в том числе в соавторстве с диссертантом, было показано, что эквивалентный коэффициент диффузии, который характеризует массоперенос в условиях ИПДК при комнатной температуре, может превышать коэффициент диффузии при данной температуре в равновесных условиях даже не в несколько раз, а на множество порядков. Известно, что подобные эффекты могут встречаться в радиационной физике, когда облучение металла высокоэнергетичными частицами (электронами, ионами и т.д.) приводит к каскаду атомных смещений из своих положений и вызывает резкий скачок концентрации точечных дефектов до значений, наблюдающихся при предплавильных температурах. В этой связи, возникает вопрос: могут ли при ИПДК создаваться избыточные вакансии в концентрациях, достаточных для ускорения объёмной диффузии, аналогичной тем, которые возникают при облучении материалов?

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по дифракции рентгеновских лучей «in situ» во время ИПДК крупнозернистой меди в монохроматизированном высокоэнергетическом синхротронном излучении, впервые проведённых на линии ID11 Европейской установки по синхротронному излучению (ESRF, г. Гренобль, Франция). Цель этих исследований состояла в мониторинге брэгговских профилей дифракционных пиков в реальном времени и анализе плотности дефектов решетки непосредственно во время и сразу после интенсивной деформации (рисунок 2). Значительное уширение дифракционных пиков при интенсивной деформации, сопровождаемое быстрым восстановлением при прекращении процесса деформирования, является впервые наблюдаемым результатами проведенных «in situ» экспериментов.

Кинетика релаксации напряжений, вызываемых деформацией, зависит от скорости релаксации дефектов, что является диффузионно-контролируемым процессом с участием вакансий. Для оценки релаксационной кинетики дефектов для средней плотности дислокаций $\bar{\rho}_\tau$, использовали модифицированную модель диффузионной ползучести, где решение для уравнения

$$\frac{d\bar{\rho}_\tau}{dt} = -\frac{B\delta D_b G V_a}{d^3 kT} \bar{\rho}_\tau, \quad (1)$$

есть экспоненциальная функция $\bar{\rho}_\tau = \bar{\rho}_\tau^{(0)} \exp(-t / t_\tau)$ с характерным временем релаксации:

$$t_{\tau} = \frac{d^3 kT}{B \delta D_b G V_a} \quad (2)$$

где $B = 1.4 \times 10^2$ – коэффициент, связанный с различным типом зернограницных дефектов, d – размер зёрен, k – постоянная Больцмана, T – температура, δ – диффузионная ширина границ зёрен, D_b – зернограницный коэффициент диффузии, G – модуль сдвига, V_a – атомный объём и $\delta D_b = \delta D_{b0} \exp(-Q_b/kT)$, где Q_b – энергия активации зернограницной диффузии.

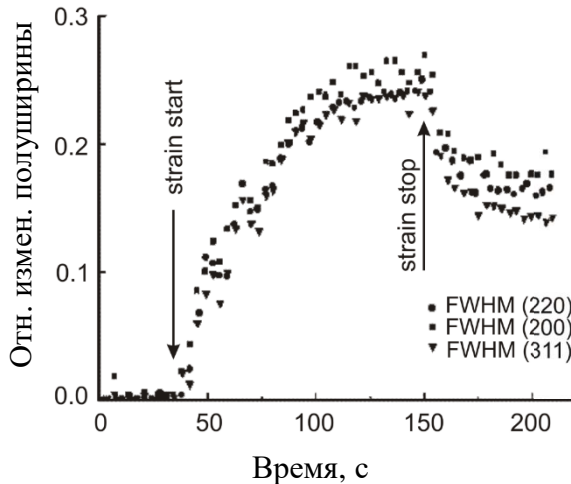


Рисунок 2 - Временная зависимость значений полуширины дифракционного пика на половине высоты (FWHM) для брэгговских пиков (200), (220) и (311) меди

Используя формулу (2) и экспериментальное значение $t_{\text{экср}} = 150$ с, взятое вместо времени релаксации t , была оценена энергия активации диффузии по границам зёрен Q_b^* для данных исследований. Принимая во внимание полученный коэффициент зернограницной диффузии $D_b^* \approx 1.6 \times 10^{-18}$ м²/с для диффузионной ширины границ $\delta \approx 5 \times 10^{-10}$ м, была рассчитана концентрация вакансий C_V при комнатной температуре, оказавшаяся равной $C_V \approx 7.5 \times 10^{-5}$. Эта величина очень высока и близка к типичному значению концентрации вакансий при тепловом равновесии вблизи точки плавления. Однако данный результат находится в хорошем согласии с опубликованными данными для наноструктурных материалов, подвергнутых ИПД. Эти оценки были сделаны посредством анализа кинетики механического легирования методом трехмерной атомной томографии и рентгеноструктурного анализа диффузного рассеяния.

Концентрация вакансий в условиях теплового равновесия определяется как

$$C_V = \exp(-S_f/kT) \exp(-E_f/kT), \quad (3)$$

где S_f – энтропия образования вакансий, E_f – энергия образования вакансий, T – температура, k – постоянная Больцмана. Численный расчет для меди ($S_f = 1,5 k$ и $H_f = 1,2$ эВ) дает при комнатной температуре $C_V \approx 3 \times 10^{-20}$. Если энергия образования вакансии снижается на 20%, эта концентрация и, следовательно, коэффициент диффузии увеличиваются на четыре порядка. Эта оценка намного ниже экспериментальной величины $\sim 10^{-5}$, полученной также другими авторами, и свидетельствует о том, что дополнительный вклад в концентрацию вакансий непосредственно обеспечивается пластической деформацией. Экспериментальные данные Киритани и др. показывают, что при скорости деформации около 1 с^{-1} в течение примерно 1 с концентрация вакансий в меди при комнатной температуре повышается до 10^{-5} , что приводит к образованию вакансионных кластеров. Поскольку вакансии могут аннигилировать на кристаллических дефектах, скорость производства вакансий должна составлять не менее 10^{-5} с^{-1} . Во время процесса ИПДК аналогичная скорость является достижимой, так что новые вакансии непрерывно создаются и аннигилируют на кристаллических дефектах (дислокациях, границах зерен и межузельных атомах). Поэтому представляется логичным предположить, что концентрация мобильных вакансий может увеличиваться примерно на 15 порядков во

время процесса ИПДК. Таким образом, данные оценки позволяют рассматривать фактор высокой избыточной концентрации вакансий в качестве превалирующего при изучении фазовых превращений в процессе ИПД.

Во второй главе представлены результаты экспериментального изучения и моделирования конкурирующих процессов распада пересыщенного твёрдого раствора и образования частиц выделения вторичной фазы, рассмотрены распад твёрдых растворов и сегрегирование под воздействием ИПДК, а также даны численные оценки изменений эквивалентных коэффициентов диффузии в ряде медных сплавов в связи с ускорением массопереноса в условиях интенсивной деформации.

Как известно, достижение высоких степеней деформации при ИПДК металлов может происходить при достаточно низких гомологических температурах. Установлено, что в отсутствие разрушения при ИПДК возникает динамическое равновесие между деформационно-стимулированным производством кристаллических дефектов и их аннигиляцией. Подобное состояние характеризует стадию стационарной устойчивой деформации, которая для чистых металлов, в частности, проявляется в эквивалентности среднего размера зерна и установившемся уровне плотности дислокаций при эквивалентных параметрах эксперимента. Однако, что же происходит на стационарной стадии деформации в двухфазных сплавах, если атомы легирующего элемента способны полностью растворяться в матрице атомов основного элемента или же выделяться в виде частиц вторичной фазы? И далее, зависит ли состав фаз в установившемся стационарном состоянии во время ИПДК от исходного структурного состояния фаз перед ИПДК?

Сплавы на основе меди, CuCo и CuAg, различных составов были приготовлены на основе высокочистых компонентов (5N Cu, Co и Ag). Исходные состояния для данного сплава формировались таким образом, чтобы твердый раствор на основе меди практически полностью распался, с одной стороны, и чтобы растворение легирующего элемента в Cu-матрице было близко к максимально возможному. В частности, образцы сплава Cu-4.9% Co были отожжены при 570 °C в течение 840 часов и при 1060 °C в течение 10 часов, затем закалены в воде. Co полностью растворяется в Cu-матрице после отжига при 1060 °C, размер зерна составлял около 50 мкм. Во время отжига при 570 °C твердый раствор на основе меди практически полностью распался; менее 0.5% Co оставалось растворенным в меди, размер зерен составлял около 20 мкм, крупные выделения Co на границах Cu/Cu

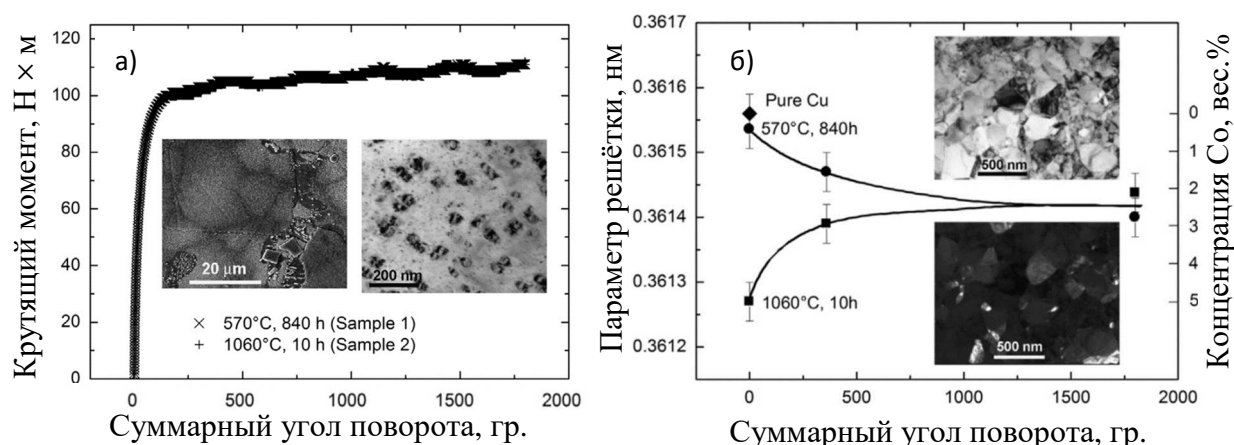


Рисунок 3 - Зависимости от угла поворота наковален (в градусах) при ИПДК: а) крутящего момента, б) параметра решётки Cu-матрицы

зерен имели размер около 5 мкм, а размер мелких выделений Co в зернах Cu составлял около 50 нм (вставки на рисунке 3, а). После ИПДК обоих состояний размер зерна Cu-матрицы уменьшился до ~ 200 нм, а размер Co выделений составил 10-20 нм (рисунок 3, б).

Эксперименты показали, что ИПДК твердого раствора на основе Cu с 4.9% Co приводит к его частичному разложению и выпадению Co, тогда как ИПДК почти чистой Cu, содержащей частицы вторичной фазы с Co приводит к их измельчению и частичному растворению в матрице. В результате, конечное состояние сплава Cu-4.9% Co после ИПДК не зависит от исходной микроструктуры/состава. Матрица с высоким содержанием Cu содержала около 2.5% Co. Это эквивалентно концентрации Co в CuCo твердом растворе после отжига при температуре около 900 °C (рисунок 4).

Анализ рентгенограмм позволяет прецизионно измерять параметры кристаллической решетки в сплавах как важнейшей характеристики для исследований твердых растворов. Многочисленные экспериментальные данные, полученные как для системы Cu-Co, так и Cu-Ag, позволили с достаточно высокой точностью рассчитать растворимость кобальта или серебра в растворе с высоким содержанием меди. Сравнительный анализ микроструктуры и величин параметра решётки твёрдого раствора на основах меди показал, что установившееся при воздействии ИПДК наноструктурное состояние действительно эквивалентно по отношению к размеру зерен, размеру частиц выделений и концентрации Co или Cu в твердом растворе для данного сплава.

При постановке моделирования эквивалентного фазового равновесия в сплаве CuAg полагалось, что физические процессы, вызывающие микроструктурные изменения, осуществляются в двух хорошо разделенных пространственных масштабах: мезоскопическом масштабе, определяемом средним размером зерна и средним расстоянием между выделениями, в тесной связи с активными дислокационными системами скольжения, и наноскопическим масштабом, в котором диффузия контролирует зарождение и размер осадков, состав матрицы и скорость сходимости к стационарному состоянию. В результате моделирования было показано, что диффузионный массоперенос, как и было показано экспериментально, является механизмом, контролирующим рост или растворение вторичных выделений во время ИПДК, приводя сплав к однородному стационарному составу матрицы. Поскольку кинетика диффузии при комнатной температуре несовместима с наблюдаемыми скоростями изменения состава и размера выделений при ИПДК, результаты диссертанта по оценке избыточной концентрации вакансий хорошо согласуются с рабочей гипотезой о создании высокой концентрации атермальных вакансий в процессе интенсивной деформации.

Таким образом, в результате ИПДК достигается динамическое равновесие фаз на стационарной стадии деформации. Определенная стационарная концентрация C_{SS} второго компонента была установлена в твердом растворе при конкурирующих процессах (1) распада (истощения) твердого раствора с образованием частиц выделений вторичной фазы и (2) растворения выделений с обогащением твердого раствора. Если концентрация C_S в твердом растворе перед ИПДК ниже, чем C_{SS} , т.е. ($C_S < C_{SS}$), то ИПДК приводит к частичному растворению выделений, и C_S увеличивается до C_{SS} . Если $C_S > C_{SS}$, то твердый раствор частично разлагается, а C_S уменьшается до C_{SS} . Однако, возникает вопрос - что произойдет при аналогичном воздействии ИПДК, если общая концентрация второго

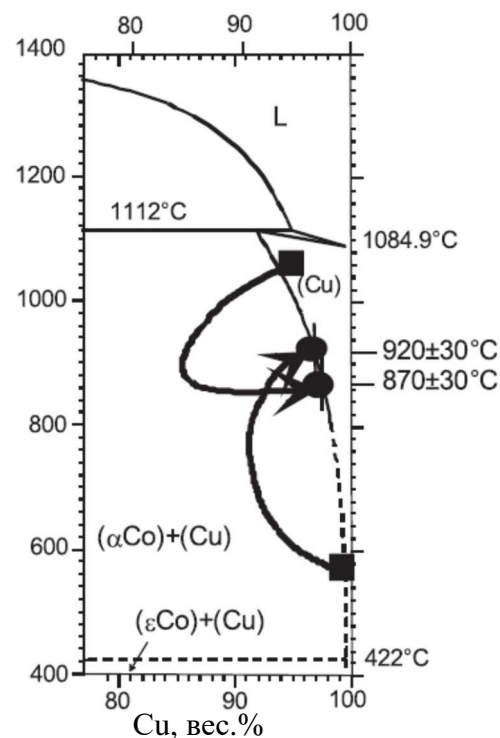


Рисунок 4 - Cu-обогащённая часть фазовой диаграммы Co-Cu. Показан состав матрицы с высоким содержанием меди в обоих сплавах до (квадраты) и после (кружки) ИПДК

компонента C_{Tot} в сплаве будет меньше той, что достигалась при равновесии фаз, т.е. если $C_{Tot} < C_{SS}$?

ИПДК всегда приводит к сильному измельчению зерна, и, как было показано выше, в случае сплавов на основе меди размер зерна обычно уменьшается примерно до

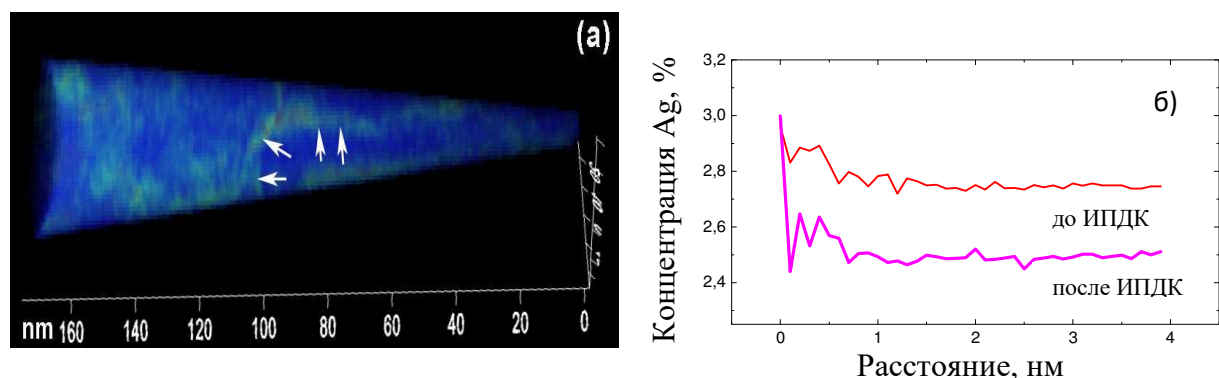


Рисунок 5 - Реконструкция, проведённая методом атомной пространственной томографии (АПТ), для образца Cu - 2.4% Ag после ИПДК: (а) сечение с распределением атомов Ag, интервал концентраций составляет от 0 до 3 атомов / нм^3 Ag, масштаб в нм, (б) функция радиального распределения образцов до и после ИПДК

100-150 нм и менее. Границы зерен, образованные во время ИПДК, могут «поглощать» атомы второго компонента как из твердого раствора, так и из выделений, создавая сегрегацию второго компонента. Если сегрегирование в границах достаточно интенсивное, то это означает, что легирующие атомы покидают твердый раствор, т.е. исходная концентрация C_S (в твердом растворе) будет уменьшаться во время ИПДК. Экспериментальные исследования подобного эффекта обеднения раствора были проведены в сплавах систем Cu – Ag, Cu – Co и Cu – In. Метод АПТ показывает, что в сплавах Cu – 2.4% Ag действительно существует сегрегирование как для образцов до, так и после ИПДК. Тем не менее, уникальные возможности метода АПТ позволяют определить разницу в проявлении эффекта (рисунок 5).

Функция радиального распределения атомов Ag вокруг случайно выбранного атома того же сорта представляет собой статистически обработанную информацию, собранную для данного сечения образца. Сегрегация Ag проявляется в увеличенной нормированной концентрации Ag, близкой к центрам атомов Ag. Разница между образцами, которые были или не были подвергнуты ИПДК, заметна для малых расстояний по оси абсцисс, близких к нулю, т. е. наиболее приближенных к центральному атому. Кроме того, радиальное распределение атомов Ag показало, что средний уровень концентрации атомов Ag в объеме материала, который преимущественно относится к телу зёрен, понижен в случае ИПДК и составляет ~ 2.5 ат.% против ~ 2.75 ат.% в исходном состоянии (рисунок 5,б). Оценки ширины сегрегационного слоя составляют около 1 нм. Использование метода АПТ позволяет утверждать, что наблюдаемые различия в эффекте сегрегирования по границам зёрен могут быть достоверно установлены, и эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами РСА.

Довольно часто стационарное состояние фаз после ИПДК является таким же, как и в данном сплаве после длительного отжига при определенной (повышенной) температуре. Эта температура может называться эффективной температурой T_{eff} . Как известно, подобный подход для объяснения фазового состава был изначально предложен для материалов, которые подвергались радиационному излучению, а затем данная концепция оказалась применимой для объёмных наноструктурных материалов, сформированных с использованием ИПД. Если внешнее воздействие (облучение или интенсивная деформация) приводит к мобильности атомов, которая превышает ту, что вызывается обычной термодиффузией, то фазовое состояние в материале должно соответствовать

таковому состоянию, которое можно достичь при определённой повышенной температуре, т.е. условной эффективной температуре T_{eff} . Если фазовые состояния в сплаве до и после ИПДК воздействия различны, то величину T_{eff} можно оценить с помощью фазовой диаграммы. Результаты таких превращений не могут быть объяснены объемной и/или зернограничной диффузией при температуре интенсивной деформации, поскольку она близка к температуре окружающей среды или же немногим превышает её. Тем не менее, во время массопереноса, вызванного ИПДК, внешнее воздействие заставляет атомы преодолевать определенный энергетический барьер.

Как показано выше, с помощью РСА была прецизионно рассчитана растворимость кобальта или серебра в твёрдых растворах на основе меди после воздействия ИПДК. При эквивалентных экспериментальных параметрах интенсивной деформации были определены значения условной эффективной температуры T_{eff} для Cu – Ag и Cu – Co сплавов, составившие (680 - 700) и (870 – 900) °С, соответственно. Физически признак того, что T_{eff} всегда выше, чем $T_{ИПДК}$, отражает тот факт, что стационарная концентрация вакансий во время процесса ИПДК увеличивается по сравнению с равновесной концентрацией при $T_{ИПДК}$ и может быть близка к концентрации в T_{eff} . Кроме того, в модели для описания конкуренции между растворением и осаждением во время ИПДК в сплавах CuAg определены следующие шкалы времени и подвижности атомов до формирования стационарного состояния: $\tau = 20$ с и $D = R_D^2 / \tau \approx 2.9 \times 10^{-16}$ м² с⁻¹, что, таким образом, обеспечивает основу для сравнения с экспериментом. В модели предполагается, что (Cu)-матрица, окружающая частицу выделения, является однородной и изотропной. В этом случае D будет соответствовать коэффициенту объемной диффузии. Экстраполяция опубликованных результатов диффузионных измерений на температуру текущей ИПДК-обработки, $T_{ИПДК} = 300$ К дает $D \approx 10^{-35}$ м² с⁻¹ для самодиффузии в Cu и $D \approx 10^{-38}$ м² с⁻¹ для диффузии меченых атомов Ag в Cu. Как известно, коэффициент диффузии при комнатной температуре радиотрейсера Ag* в нанокристаллической меди может быть достаточно высоким, составляя $D_{Ag^*} \approx 3 \times 10^{-19}$ м² с⁻¹ (при T = 303 К), что только на три порядка ниже значения, полученного в нашей модели. Недавно прецизионные диффузионные исследования группой проф. С. Дивинского (г.Мюнстер, Германия) выявили, что медь и медные сплавы после ИПД содержат пути медленной и быстрой диффузии. Экстраполяция к комнатной температуре дает для этих путей соответственно значения 10^{-18} м² с⁻¹ и 10^{-15} м² с⁻¹, что хорошо согласуется со значением, полученным в представленной здесь модели. С другой стороны, расчёты по усиленному массопереносу должны учитывать высокие значения концентраций неравновесных вакансий, возникающих непосредственно в процессе ИПДК. Этот фактор может быть рассмотрен для необходимых оценок коэффициентов диффузии с учётом концепции эффективной температуры T_{eff} , т.е. является ли повышение концентрации вакансий при данной температуре T_{eff} достаточным, чтобы объяснить массоперенос, происходящий при температурах $T_{ИПДК} \approx 300$ К. Действительно, можно оценить значение коэффициента диффузии, которое было эквивалентно массопереносу во время ИПДК сплавов Cu-Co при комнатной температуре. Это значение составляло $D \approx 10^{-16}$ м² с⁻¹. Для сплавов Cu-Co, подвергавшихся ИПДК, была определена эффективная температура $T_{eff} \approx 900$ °С. Опубликованные данные по объемным коэффициентам диффузии для температуры 900 °С составляют $D = 5 \times 10^{-14}$ м² с⁻¹ для диффузии Co в Cu и $D = 10^{-13}$ м² с⁻¹ для самодиффузии в Cu. В случае диффузии Ag в Cu при ИПДК коэффициент объемной диффузии при $T_{eff} \approx 680-700$ °С составляет $D \approx 10^{-15}$ м² с⁻¹. Следовательно, эквивалентный коэффициент диффузии для массопереноса, инициированного ИПДК, а также и для модельного значения, полученного в этой работе (раздел 2.2), сравним с обычным коэффициентом диффузии при повышенной температуре, близкой к T_{eff} . Подобная согласованность полученных результатов дополнительно подтверждает физическую точку зрения о тесной взаимосвязи между эквивалентной концентрации дефектов, возникающих в стационарном состоянии во время ИПДК при низкой гомологической температуре $T_{ИПДК}$, и равновесными дефектами, существующими

в том же материале при повышенной температуре T_{eff} . Таким образом, можно утверждать о состоятельности концепции эффективной температуры, применение которой объясняет структурно-фазовое состояние исследованных медных сплавов после воздействия ИПДК.

В третьей главе отражены основные закономерности бездиффузионных фазовых превращений под воздействием ИПДК, приводящих к формированию ω -фазы высокого давления в титане и ($\alpha+\beta$)-сплавах на основе титана. После воздействия давлением ω -фаза способна, по меньшей мере, частично сохраняться в условиях окружающей среды, что ставит вопрос о том, каким образом внешние воздействия (интенсивная деформация, высокое давление) приводят к фазовым превращениям и сосуществованию различных фаз (альфа, бэта или омеги).

В технически чистом титане формирование ω -фазы зависит как от приложенного давления, так и от деформации сдвига. В настоящих экспериментах ω -фаза была впервые обнаружена с помощью рентгеновской дифракции после увеличения приложенного давления до 4 ГПа и деформации сдвига $\gamma = 785$ (для числа оборотов $n = 5$); доля этой фазы составляла примерно 25–30%. В то же время дальнейшее повышение давления до 6 ГПа приводит к увеличению доли ω -фазы до 50–55% после деформации сдвига $\gamma = 78.5$ ($n = 0.5$). Максимальная объемная доля ω -фазы (85–90%) была достигнута после деформации под давлением $P = 6$ ГПа и деформации сдвига $\gamma = 1570$ ($n = 10$). Исследования морфологии ИПДК-индуцированной ω -фазы методами ПЭМ показали, что общие проявления микроструктуры Ti после ИПДК под давлением 3 ГПа и 5 ГПа выглядят очень похожими. Для обоих условий микроструктура состоит из ультратонких зерен с размерами от 50 до 150 нм, также можно наблюдать небольшую долю более крупных зерен. Термическая стабильность ИПДК-индуцированной ω -фазы была исследована с использованием ДСК анализа. Сильная экзотермическая реакция, соответствующая $\omega \rightarrow \alpha$ переходу наблюдалась при 155 °С в образце, деформированном под давлением $P = 5$ ГПа.

Известно, что мартенситная $\alpha \rightarrow \omega$ трансформация происходит посредством механизма зародышеобразования и роста, когда наведённое напряжение контролирует общую скорость трансформации. Сравнительный анализ кинетики образования ω -фазы при воздействии ИПДК и изохронного давления в диапазоне давлений от 4 до 10 ГПа показал, что степень ускорения для фазового превращения действительно значительна: действительно, наблюдается $\approx 25\%$ ω -фазы в образцах, деформированных при $\gamma = 785$ ($n = 5$, что соответствует 5 мин) под давлением 4 ГПа, тогда как без сдвиговых деформаций для получения первых зародышей ω -фазы требуется около $\sim 10^5$ секунд или 27 ч. Очевидно, что причина такого ускоренного образования ω -фазы связана со значительным изменением движущей силы, создаваемой внешним напряжением сдвига. Данные эксперименты продемонстрировали не только улучшенную кинетику образования ω -фазы, но и значительное увеличение ее стабильности при нагревании. Обратный переход ИПДК-индуцированной ω -фазы происходит при температуре 155 °С, а индуцированная лишь давлением ω -фаза снова превращается в α -фазу при температуре около 110 °С.

После ИПДК в технически чистом Ti формируется чётко выраженная текстура деформации, для которой характерно преимущественное расположение базисных плоскостей ГПУ решётки α -фазы параллельно плоскости образца, что совпадает с плоскостью сдвига при ИПДК. При этом отношение интегральных интенсивностей $I(0002)_\alpha / I(10\bar{1}1)_\alpha$ для α -фазы составляет более 40%, в то время, когда для бестекстурного состояния это соотношение составляет $\sim 25\%$. Согласно теоретическим исследованиям, фазовая $\alpha \rightarrow \omega$ трансформация происходит в результате смещения группы атомов α -фазы в плоскостях $(0001)_\alpha$. Эти данные были ранее получены на основе расчётов возможных сдвиговых $\alpha \rightarrow \omega$ переходов и минимизации энергетического барьера для их осуществления. Из соотношения $I(0002)_\alpha / I(10\bar{1}1)_\alpha$ для α -фазы следует, что при ИПДК именно в плоскостях $(0002)_\alpha$ действуют максимальные сдвиговые напряжения, которые облегчают преобразование и приводят к соответствующей текстуре деформации.

Формированию ω -Ti способствует его специфическая электронная структура, а именно занятая узкая d -полоса и широкие sp -полосы. Под действием давления sp -полосы растут быстрее по энергии, что приводит к переносу электронов в d -зону. Этот процесс известен как s - d переход и управляет структурными свойствами переходных металлов. Легирование титана изменяет температуру фазового превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$, а также может изменять давление $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \omega$ превращений. В целом, легирующие элементы модифицируют энергию Гиббса фаз (и, следовательно, их стабильность) и энергетический барьер фазового превращения. Поскольку β -стабилизаторы (например, Nb, Cr, Zr, Fe, Ni, Cu, Co) являются в основном переходными элементами, обогащенными d -электронами, этот тип легирования увеличивает концентрацию d -электронов и, следовательно, может обеспечить дополнительную движущую силу для преобразования $\alpha \rightarrow \omega$. Другими словами, легирование стабилизаторами β -фазы можно рассматривать как эквивалент давления для фазового превращения $\alpha \rightarrow \omega$.

Образцы сплавов Ti-2%Co, Ti-2%Cr и Ti-2%Cu, обладавших изначально характерным ($\alpha + \beta$) фазовым составом, подвергли ИПДК воздействию при эквивалентных условиях ($P = 6$ ГПа, $n = 5$, угловая скорость 1 об/мин) при комнатной температуре. Несмотря на одинаковую весовую долю легирования β -стабилизаторами, объёмная доля ω -фазы оказалась разной после ИПДК. Этот факт свидетельствует о зависимости $\alpha \rightarrow \omega$ перехода от выбора конкретного легирующего элемента. В частности, обнаружено, что при использовании Cu, которая является одним из самых слабых β -стабилизаторов, объёмная доля ω -фазы так же оказывается относительно невысокой по сравнению с более сильными стабилизирующими элементами.

Далее, системы Ti-Co и Ti-Fe были использованы, чтобы убедиться в эффекте приложенного давления на формирование ω -фазы при воздействии ИПДК. Рентгенограммы сплава Ti-2%Co в исходном состоянии и через 5 минут воздействия давления 7 ГПа представлены на рисунке 6, а.

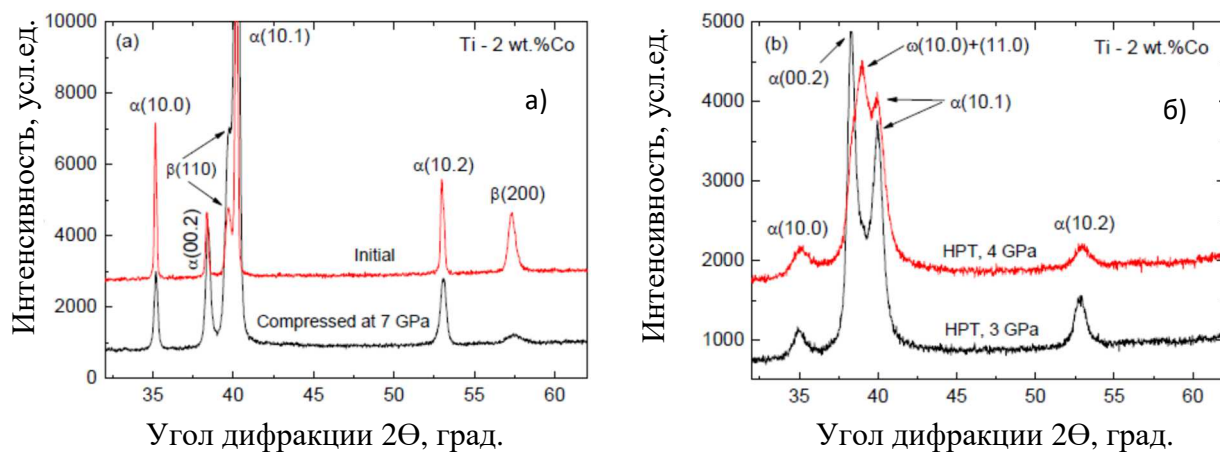


Рисунок 6 - Рентгенограммы сплава Ti-2%Co: (а) исходный образец (вверху) и образец после осадки в наковальнях на 7 ГПа (внизу); (б) образец, подвергнутый ИПДК при 3 ГПа (внизу) и 4 ГПа (вверху)

После приложения давления выявляется перераспределение интегральных интенсивностей между рентгеновскими пиками (110) и (200) β -фазы в пользу первого, указывающего на формирование текстуры $\langle 110 \rangle$. Следует отметить, что в соответствии с теоретическими предсказаниями компонент текстуры $\langle 110 \rangle$ играет важную роль для фазового превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \omega$ посредством атомной перестановки в плоскостях (0001) α , что ожидается для путей преобразования, подчиняющихся одному из соотношений ориентаций (0001) $\alpha \parallel (110) \beta \parallel (01\bar{1}1) \omega$ или (0001) $\alpha \parallel (011) \beta \parallel (11\bar{2}0) \omega$. После ИПДК при 3 ГПа дифракционная линия (200) β -фазы полностью исчезла, и вместо этого наблюдается сильная дифракционная линия (0002)- α , соответствующая α -фазе (рисунок 6, б). Когда

давление при ИПДК увеличивается до 4 ГПа, значительное уменьшение интенсивности пика (0002)- α сопровождалось появлением типичных рентгеновских пиков (10 $\bar{1}0$) и (11 $\bar{2}0$) ω -фазы (рисунок 6, б). В результате, в сплаве Ti-2%Co (i) высокое одноосное давление приводит к заметному повышению остроты <110> текстуры β -фазы и (ii) одновременное применение высокого давления и сдвига ускоряет появление ω -фазы, обусловленной сильной сдвиговой компонентой. Весьма вероятно полагать, что присутствие β -фазы, стабилизированной при комнатной температуре, может усиливать превращение $\alpha \rightarrow \omega$ по сравнению с чистым Ti. Однако, в явном виде существование промежуточной β -фазы при $\alpha \rightarrow \omega$ переходе обнаружено не было.

Таким образом, в настоящем исследовании установлено, что при легировании титана различными элементами выбор конкретного β -стабилизатора влияет на объёмную долю материала, претерпевающего $\alpha \rightarrow \omega$ превращение. В явном виде существование промежуточной β -фазы при $\alpha \rightarrow \omega$ переходе обнаружено не было. Как и в случае чистого титана, в процессе ИПДК прослеживается развитие сильной базисной текстуры типа <0001> при степенях деформации, предшествующих зарождению ω -фазы. Комбинация одновременного воздействия сдвиговой деформации и высокого приложенного давления приводит к существенному, до 3 ГПа, понижению давления, необходимого для фазового $\alpha \rightarrow \omega$ превращения в сплавах на основе титана.

Ниже рассмотрены результаты исследования особенностей формирования ω -фазы, а именно $\alpha \rightarrow \omega$ и $\beta \rightarrow \omega$ превращений при воздействии ИПДК на ($\alpha + \beta$) сплавы системы Ti – Fe, а именно изучались чистый титан, а также сплавы с 0.5, 1, 2.2, 4, 7 и 10 вес.% Fe, которые отжигались при температурах T = 950 °C (104 ч), 800 °C (270 ч), 680 °C (550 ч), 620 °C (270 ч), 600 °C (1160 ч). После этих отжигов образцы содержали различное количество α - и β -фаз, в свою очередь β -фаза содержала различную концентрацию железа. На рисунке 7 приведены рентгенограммы для сплава Ti-4% Fe, отожженного при (а) T = 950 °C и (б) T = 800 °C перед ИПДК, после ИПДК для 0.1 оборота и после ИПДК для 5 оборотов. Сплав Ti-4%Fe, отожженный при T = 950 °C и закаленный (рисунок 7, а), содержал только β -фазу с незначительным количеством α' -мартенсита. Содержание Fe в β -

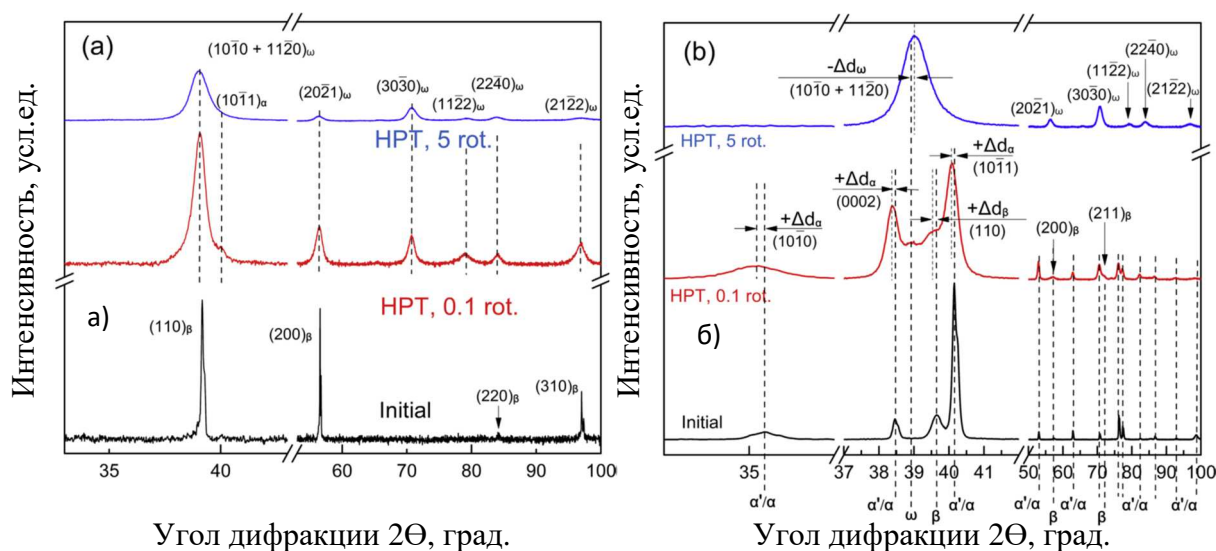


Рисунок 7 - Рентгенограммы сплавов Ti - 4%Fe, отожженного при (а) T = 950 °C и (б) T = 800 °C перед ИПДК (нижние кривые), после ИПДК при 7 ГПа, 1 об/мин, 0.1 оборота (средние кривые) и после 5 оборотов (верхние кривые)

фазе в этом случае равно общей концентрации железа во всем образце, а именно номинальным 4% Fe. Образец Ti-4% Fe, отожженный при T = 800 °C и закаленный (рисунок 7, б), содержал α -фазу с почти нулевым содержанием Fe и β -фазой с высокой концентрацией железа. Соотношение объемов α - и β -фаз (около 1:4) соответствует фазовой диаграмме при 800 °C. Добавление железа уменьшает постоянную решетки β -фазы,

поэтому рентгеновские β -пики на рисунке 6, б сдвинуты вправо по сравнению с β -пиками на рисунке 7, а.

Как видно из рисунка 7, а, уже после 0.1 оборота, т. е. при значительно меньшей деформации, чем требуется для стационарной стадии, β -фаза полностью исчезает, и вместо неё появляется ω -фаза. В результате появляется широкий ($10\bar{1}1 + 11\bar{2}0$) дублет ω -фазы; он содержит только небольшое «плечо», относящееся к оставшейся части α -фазы. В отличие от образца, отожжённого при $T = 950^\circ\text{C}$, в сплаве, отожжённом при $T = 800^\circ\text{C}$, после ИПДК на 0.1 оборота наблюдаются α - и β -фазы (рисунок 7, б) и лишь в небольшом количестве ω -фаза (см. слабый пик около $2\theta \approx 39^\circ$ между пиками α - и β -фаз). В то же время, рентгенограммы для обоих состояний, отожжённых как при $T = 950^\circ\text{C}$ (рисунок 7, а), так и при $T = 800^\circ\text{C}$ (рисунок 7, б) после ИПДК на 5 оборотов выглядят практически идентично. Они содержат около 90-95% ω -фазы с очень небольшим количеством α - и/или β -фазы.

На рисунке 8 приведена объемная доля ω -фазы в сплавах Ti-Fe, отожженных при различных температурах после последующей обработки ИПДК при 5 оборотах. Объемные доли ω -фазы определяли по рентгеновским данным на основе анализа интегральных интенсивностей пиков. Количество ω -фазы в чистом титане (преобразованного из α -фазы), составляет около 45%. Процентное содержание ω -фазы увеличивается с увеличением содержания железа и достигает максимума около 95% при 4% Fe (оставшиеся ~ 5% являются β -фазой). Дальнейшее увеличение содержания железа уменьшает объемную долю ω -фазы до примерно 10% в сплаве Ti-10% Fe. Следует отметить, что в исследованных сплавах Ti-Fe, содержащих менее 4 вес.% Fe, ω -фаза присутствует вместе с α -фазой. Напротив, выше 4% Fe-фазы сосуществует с β -фазой и незначительным количеством α -фазы.

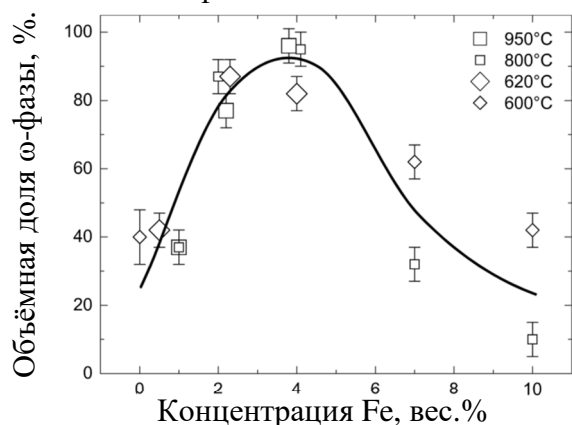


Рисунок 8 - Объемная доля ИПДК-индуцированной ω -фазы в сплавах TiFe с различным содержанием железа

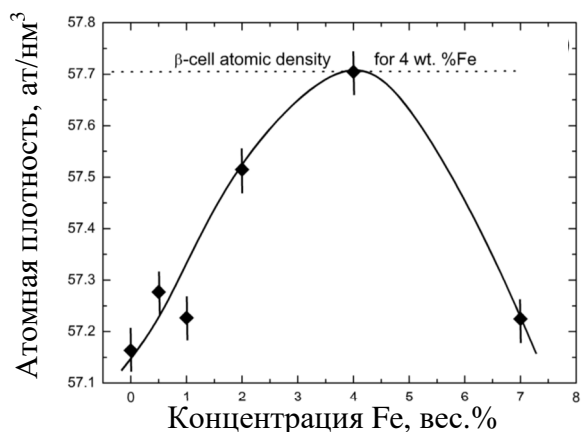


Рисунок 9 - Зависимость атомной плотности элементарной ячейки ω -фазы от степени легирования в сплавах TiFe

Оценка параметров решетки для ω -фазы позволяет оценить вклад содержания Fe в изменения атомного объема на элементарную ячейку этой фазы. Параметры решетки ω -фазы были использованы для расчета ее атомной плотности в зависимости от содержания железа в сплавах TiFe после воздействия ИПДК. На рисунке 9 приведен график, на котором значения атомные плотности представлены в виде числа атомов (в примитивной ячейке), приходящихся на единицу объема в нм³. Можно видеть, что атомная плотность ω -фазы, образовавшейся при идентичных условиях ИПДК после 5 оборотов, достигает максимума при ~ 4% Fe и хорошо коррелирует с атомной плотностью для β -фазы, оцененной по литературным данным для того же содержания Fe, что показано пунктирной линией на рисунке 9. Эта корреляция, в то же время, находится в хорошем согласии с оптимальными условиями образования ИПДК-индуцированной ω -фазы (рисунок 8).

Прецизионный анализ структурно-фазового состояния сплава Ti-4%Fe, отожжённого при $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. состоящего изначально из β -фазы, и подвергнутого ИПДК в течение 0.1 оборота позволил выявить интересные особенности механизма фазового $\beta \rightarrow \omega$ превращения с помощью автоматического измерения ориентации кристаллов в ПЭМ. Так, на изображении в светлом поле (рисунок 10, слева) три удлинённых зерна представляют собой минимальное количество α -фазы в матрице β -фазы. Одна из этих частиц показана на карте фаз, рассчитанной по данным измерения

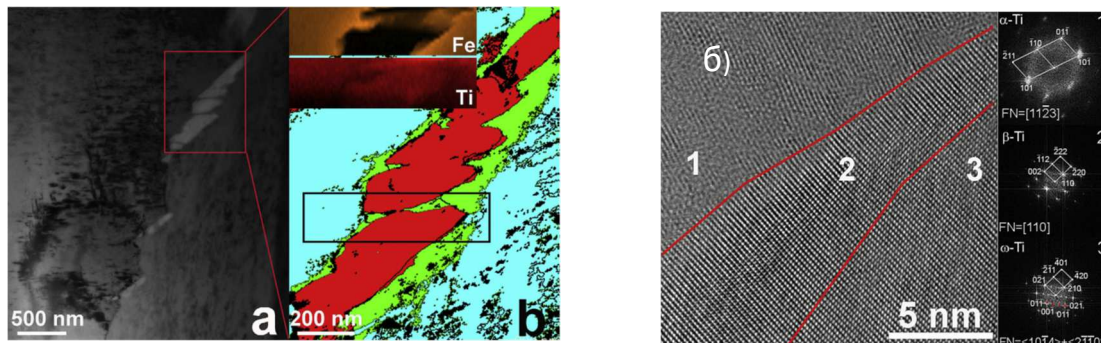


Рисунок 10 - Микроструктура сплава Ti-4% Fe, отожженного при $T=950^{\circ}\text{C}$, после ИПДК при 0.1 оборота: (а) светлопольное изображение и фазовая карта выделенной части. Цвета показывают разные фазы: α -фаза красная, β -фаза зеленая, ω -фаза голубая; (б) высокое разрешение ПЭМ для удлинённого α -зерна, окруженного слоем β -фазы, встроенных в ω -матрицу

ориентации кристаллитов от разных фаз (рисунок 10, справа). Удлиненная частица четко определена как α -фаза. Она окружена тонким слоем наподобие «конверта» из β -фазы, которая не испытала фазовое превращение в ω -фазу. Матрица вокруг «огигающей» β -фазы состоит из ω -фазы, которая сформировалась уже при относительно невысокой степени деформации. Карты элементов (рисунок 10, б, вставки) и поточечный анализ показывают, что α -фаза (красная) почти не содержит Fe (0.07 ± 0.04 вес.%), β -фаза (зеленая) содержит около 9.6 ± 0.3 вес.% Fe и ω -фаза (синяя) содержит около 4.5 ± 0.2 % Fe.

С помощью Фурье-преобразований для областей, показанных на рисунке 10, б, было установлено, что никаких особых кристаллографических соотношений, соответствующих известным ориентациям между α - и ω -фазами обнаружено не было ($(0001)_{\alpha} \parallel (01\bar{1})_{\omega}; \langle 1\bar{1}20 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 1\bar{1}01 \rangle_{\omega}$ и $(0001)_{\alpha} \parallel (11\bar{2}0)_{\omega}; \langle 1\bar{1}20 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 0001 \rangle_{\omega}$). Тем не менее, мартенситные соотношения соблюдались между фазами β и ω : ($\{111\}_{\beta} \parallel (0001)_{\omega}; \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega}$), что подтверждает структурно-фазовое $\beta \rightarrow \omega$ фазовое превращение.

На рисунке 11 показано структурно-фазовое состояние для сплава Ti-2% Fe, отожженного при $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, состоящего изначально из смеси α - и β -фаз, после ИПДК в течение 0.1 оборота. Морфология зёрненной структуры не является однородной, что может объясняться относительно невысокой степенью ИПДК, однако, в то же время, достаточной для определения зёрен различных фаз при значительном измельчении.

Новая ω -фаза появляется в области, богатой железом, где β -фаза находилась в образце перед ИПДК (см. вставку для области 1). Омега-фаза также наблюдается в широкой области, где α -фаза была расположена перед ИПДК (см. вставку для области 2). Из рисунка 11 следует, что разные ω -области, обнаруженные в этом образце, имеют две разные концентрации железа. Необходимо подчеркнуть, что данное наблюдение является очень важным для анализа формирования ω -фазы для $(\alpha + \beta)$ типа титанового сплава. Вероятнее всего, ω -фаза, преобразованная из β -фазы, содержит больше железа. Соответственно, ω -фаза, преобразованная из α -фазы, содержит меньше железа. До ИПДК α -фаза почти не содержала железа, тогда как ω -фаза, превращенная из α -фазы, содержит около 1-2% Fe. В то же время β -фаза перед ИПДК содержала около 7-8% Fe, а

соответствующая ω -фаза, преобразованная из β -фазы, содержала около 5-6% Fe. В установившемся режиме после 5 оборотов наковальни концентрация железа во всех образцах одинакова и равна номинальной в 2 вес.% Fe.

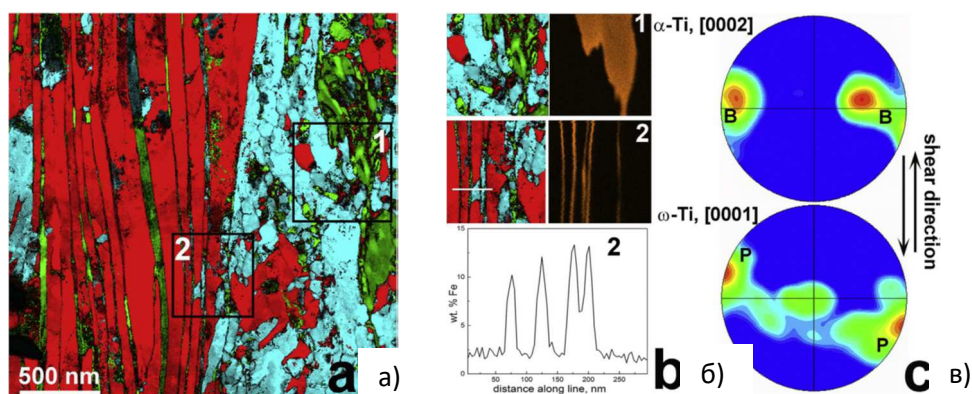


Рисунок 11 - Микроструктура сплава Ti-2% Fe, отожженного при $T=800^{\circ}\text{C}$, после ИПДК при 0.1 оборота: (а) карта фаз; (б) карта элементного анализа по Fe для двух прямоугольных областей в (а), ниже показан профиль концентрации Fe вдоль белой линии; (в) полюсные фигуры для α -Ti (вверху) и ω -Ti (внизу). Буквами В и Р обозначены полюсы для базисных $(0001)\alpha$ и пирамидальных $(10\bar{1}0)\omega$ систем скольжения,

В результате Фурье-преобразования для большей части зерен α - и ω -фаз с обозначенной границей между ними оказалось, что их взаимное расположение кристаллических решеток между этими зёрнами соответствует известному ориентационному соотношению $(0001)\alpha \parallel (01\bar{1}1)\omega$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 01\bar{1}1 \rangle_{\omega}$, тем самым отражая факт ИПДК-индуцированного $\beta \rightarrow \omega$ превращения.

Установленные кристаллографические ориентации между соседствующими зёрнами различных фаз подтвердили теоретические расчёты о наиболее энергетически благоприятных путях фазовых $\beta \rightarrow \omega$ и $\alpha \rightarrow \omega$ переходов. Вместе с тем, довольно однородное распределение атомов железа в ω -фазе после ИПДК в течение 5 оборотов, т.е. на стационарной стадии деформации, показало, что помимо бездиффузионных (сдвиговых) механизмов фазовых превращений при формировании ω -фазы имеет место диффузионно-контролируемый массоперенос.

В четвёртой главе представлены результаты изучения комплекса фазовых превращений, одновременно включающих в себя как диффузионно-контролируемые, так и бездиффузионные превращения при воздействии ИПДК. Как показано выше, 4%Fe оказались оптимальной концентрацией для наилучшего соответствия между кристаллическими решётками β - и ω -фаз, поэтому в этом образце $\beta \rightarrow \omega$ переход во время ИПДК наблюдается полностью во всём образце при очень высокой кинетике процесса превращения (см. среднюю кривую на рисунке 7, а). Это связано с тем, что для фазового $\beta \rightarrow \omega$ перехода не требуется массоперенос, и он может протекать по мартенситному или бездиффузионному механизму посредством сдвига группы атомов в определённом направлении под действием сдвиговой деформации.

На рисунке 10 показано α -зерно, окруженное слоем β -фазы, которая, в свою очередь, встроена в ω -матрицу. Очевидно, что во время ИПДК β -фаза сначала превращается в ω -фазу. Фронт этого $\beta \rightarrow \omega$ превращения движется в направлении оставшихся частиц α -фазы, однако, тонкая оболочка β -фазы по-прежнему покрывает частицу. Во время этого процесса содержание железа во вновь образованной ω -фазе становится ниже, чем в начальной β -фазе. Содержание железа во вновь образованной ω -фазе изменяется в сторону «оптимальной» составляющей 4% Fe. Это означает, что в этом случае $\beta \rightarrow \omega$ превращение во время ИПДК требует массопереноса и не может быть чисто мартенситным. По-видимому, вся β -фаза, содержащая около 4% Fe, легко превращается в ω -фазу. Однако

«оболочка» β -фазы, окружающая частицу α -фазы, содержит больше железа (около 6% Fe). β -фаза с 6% Fe имеет худшее совпадение решетки с ω -фазой по сравнению с β -фазой, содержащей 4% Fe. Этот факт объясняет, почему «оболочка» β -фазы вокруг частицы α -фазы остается не трансформированной.

В то же время, образцы Ti-4%Fe, отожженные при 800 °C и 620 °C, а именно в двухфазной ($\alpha + \beta$) области фазовой диаграммы Ti-Fe, содержали смесь α - и β -фаз (рисунок 5, б). В полном соответствии с фазовой диаграммой α -фаза в таких образцах практически не содержит железа. Поэтому все атомы железа растворяются в β -фазе. В результате, она содержит намного больше железа, чем средняя концентрация в сплаве 4% Fe. Таким образом, если образец содержит смесь α - и β -фаз, то для фазового $\beta \rightarrow \omega$ перехода необходим массоперенос легирующего элемента. Как следствие, ω -фаза появляется только после значительной степени деформации при ИПДК (рисунок 5, б, средняя кривая), а $\beta \rightarrow \omega$ переход занимает больше времени.

Важно отметить, что образцы с номинальными 4% Fe, отожженные перед ИПДК при 950, 800 и 620 °C, содержали смесь α - и β -фаз с различным содержанием железа. На ранней стадии деформации при ИПДК ω -фаза, трансформированная из β -фазы, содержит больше железа, чем ω -фаза, трансформированная из α -фазы. Однако оказалось, что после пяти оборотов ИПДК, т.е. на стационарной стадии деформации, формируются 90-95% объемной доли ω -фазы, которая является однородной по составу и содержит повсеместно 4% Fe, независимо от исходного состояния. Подобное поведение наблюдалось и для сплавов с 2% Fe и 1% Fe (рисунок 8).

Очевидно, что при фазовых превращениях во время ИПДК происходит определенный массоперенос. В данной работе выше уже оценивалась его скорость с использованием различий в распределении легирующего элемента между матрицей и частицами выделений до и после ИПДК. После ИПДК размер зерна в исследованных сплавах Ti - Fe составляет около 50-100 нм. Атомы железа и титана равномерно распределены в образцах после ИПДК в стационарном состоянии (5 об/мин, время $t = 5$ мин). Таким образом, можно использовать размер зерна $L = 50$ нм в качестве оценки «снизу» для расстояния массопереноса, контролируемого ИПДК. Коэффициент обычной объемной диффузии D для диффузии в течение времени t и расстояния L можно грубо оценить как $D = L^2 / t$. Значения $L \sim 50$ нм и $t \sim 300$ с дают $D \sim 10^{-17}$ м²/с. Другими словами, массоперенос, управляемый ИПДК, в нашем случае эквивалентен объемной диффузии решетки с $D \sim 10^{-17}$ м² / с. Это эквивалентно объемной самодиффузии в титане при 1000 К и объемной диффузии железа в титане при 600 К. Экстраполяция до температуры обработки $T_{ИПДК} = 300$ К дает значения объемной самодиффузии в Ti $D \sim 10^{-35}$ м² / с, а для объемной диффузии Fe в Ti $D \sim 10^{-28}$ м² / с. Очевидно, что кинетика массопереноса, управляемого ИПДК, весьма значительная. Соответствующие коэффициенты диффузии $D_{ИПДК}$ на много порядков выше, чем значения D для обычной объемной диффузии при температуре воздействия $T_{ИПДК} = 300$ К. Таким образом, при 4% Fe фазовое $\beta \rightarrow \omega$ превращение не требует массопереноса и поэтому является мартенситным. При других концентрациях железа происходит значительный диффузионный массоперенос, инициируемый ИПДК. Соответствующие коэффициенты диффузии $D_{ИПДК}$ на много порядков выше, чем значения D для обычной объемной диффузии при температуре обработки ИПДК (≈ 300 К).

Как известно, при низких концентрациях β -стабилизирующих элементов в титановых сплавах из β -фазы с ОЦК решёткой при высокой скорости охлаждения формируется α' -мартенсит ($P63/mmc$) с ГПУ решёткой. В данной работе изучалось влияние ИПДК на превращения α' -мартенсита в сплавах Ti-Fe с низким содержанием железа, а именно, с 0.5, 1, 2.2 и 4 вес.% Fe. Нижняя рентгенограмма на рисунке 12 представляет собой закаленное состояние крупнозернистого сплава Ti - 1% Fe. Множество узких пиков указывает в основном на α' -мартенсит с ГПУ решеткой и небольшим количеством ОЦК фазы β -Ti.

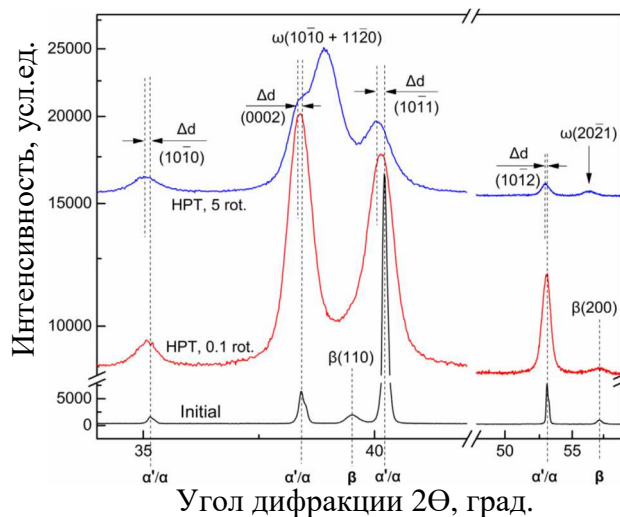


Рисунок 12 - Рентгенограммы Ti-1% Fe после ИПДК для $n=0.1$ оборота (средняя кривая) и $n=5$ оборотам (верхняя кривая)

Можно предположить, что оставшаяся α -фаза не образовалась в исследуемых сплавах после закалки, а появилась после воздействия ИПДК. В результате сдвиговых деформаций под действием высокого давления произошли фазовые превращения, при которых ($\alpha' + \beta$)

Применение ИПДК при 5 оборотах (верхняя кривая на Рис. 4.3) привело к массивному формированию ω -фазы и одновременному исчезновению β -фазы. Рентгеновские пики, соответствующие исходной α / α' смеси фаз, смещаются в процессе ИПДК к меньшим углам дифракции. Таким образом, на рисунке 12 показаны четко выраженные изменения межплоскостных расстояний Δd для ГПУ-решетки. Эти изменения соответствовали увеличению параметров решетки и уменьшению содержания Fe в α' -фазе. После ИПДК в течение 5 оборотов большинство α -Ti превращалось в ω -Ti во всех исследованных сплавах. Осталось лишь незначительное количество α -Ti, тогда как фаза β -Ti полностью исчезла.

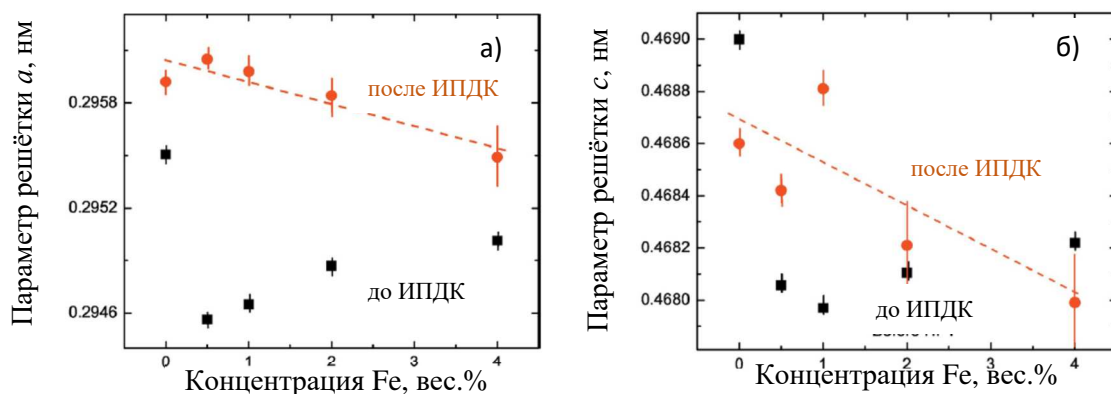


Рисунок 13 - Зависимости параметров решетки (а) a и (б) c в α/α' - фазе до и после ИПДК (7 ГПа, 5 оборотов) от концентрации железа в сплавах TiFe

фазовая смесь трансформировалась в ($\alpha + \omega$) состояние. Результаты ИПДК-индуцированных превращений в сплавах TiFe указывают на заметное увеличение параметров ГПУ-решетки без образования ω -фазы после деформации в течение 0.1 оборота (рисунок 12, средняя кривая). Поэтому данные результаты указывают на следующую последовательность фазовых превращений: $\alpha' \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \omega$ в сплавах Ti - Fe при ИПДК.

Растворимость Fe в β -Ti высока, но в α -Ti она не превышает 0.05 %. Добавление Fe уменьшает параметр решетки β -Ti. Параметры решетки a и c для α' -мартенсита в закаленных сплавах Ti - 0.5-4 % Fe также уменьшились (рисунок 13). Их величины имеют минимальные значения в диапазоне 0.5-1 вес.% Fe, что указывает на максимальный вклад α' -мартенсита в наблюдаемое сжатие решетки. Во время ИПДК мартенсит α' -Ti превращается в смесь ω - и α -фаз. При малых содержаниях железа в сплаве TiFe параметры a и c (рисунок 13) после ИПДК возрастали до уровня чистого α -Ti, подвергнутого ИПДК. Для 2% и 4% Fe в Ti ИПДК вызывало, главным образом, уменьшение параметров решетки с увеличением содержания Fe. Таким образом, ИПДК снижает содержание железа в мартенсите α' -Ti, «очищает» его и инициирует превращение $\alpha' \rightarrow \alpha$.

Два сплава с эффектом памяти формы системы Cu-Al-Ni (Cu – 13.1 вес.% Al – 3.8 вес.% Ni, называемые далее сплавом А, и Cu – 14.4 вес.% Al – 4.3 вес.% Ni, сплав В) с несколько различающимися составами и, следовательно, разными температурами превращения были выбраны для изучения комплексных фазовых превращений. До ИПДК (рисунок 14, а) сплав А содержал две мартенситные фазы: главным образом моноклинную фазу β'_3 ($C2/m$) с параметрами решетки $a=1.38043$ нм, $b=0.52871$ нм, $c=0.43920$ нм и небольшое количество ромбического γ'_3 ($Pmmm$) мартенсита с параметрами решетки $a=0.55034$ нм, $b=0.42317$ нм, $c=0.43562$ нм. Сплав В находился в аустенитном состоянии и содержал только фазу β_3 (кубическая сверхструктура типа $L21$) с параметром решетки $a = 0.584001$ нм.

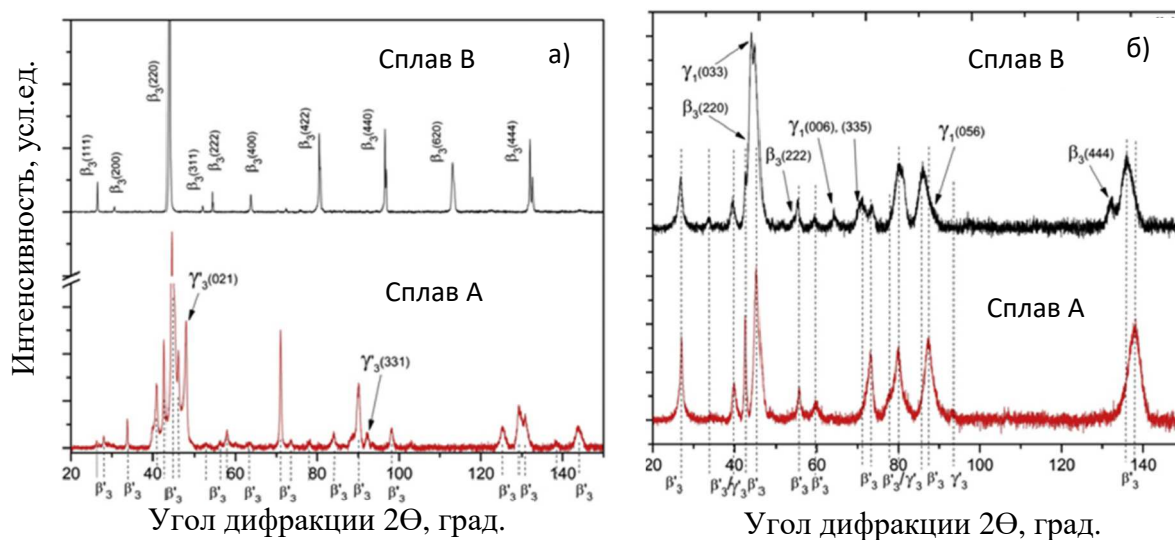


Рисунок 14 - Рентгенограммы сплавов Cu-13.1 вес.% Al-3.8 вес.% Ni (А) и Cu-14.4 вес.% Al-4.3 вес.% Ni (В) до (а) и после (б) ИПДК.

Рентгенограммы для обоих сплавов после ИПДК (рисунок 14, б) содержат в основном пики, соответствующие моноклинному β'_3 ($C2/m$) мартенситу, который можно индексировать с параметрами решетки $a = 1.37653$ нм, $b = 0.53883$ нм, $c = 0.43847$ нм в сплаве А и с параметрами решетки $a = 1.33867$ нм, $b = 0.52857$ нм, $c = 0.43950$ нм в сплаве В, соответственно. При воздействии ИПДК на сплав А наблюдался в основном мартенсит β'_3 , но по сравнению с образцом до ИПДК был получен мартенсит β'_3 с более значительным количеством дефектов и структуры, которые хорошо аттестовываются ромбическим мартенситом γ'_3 . Очевидно, что в сплаве В, подвергнутом ИПДК, обнаруживается значительное изменение структуры. Помимо фазы мартенсита β'_3 можно наблюдать явное появление фазы γ_1 ($P-43m$) с параметром решетки $a = 0.87269$ нм и наличием определенного количества исходного аустенита β_3 . Исследования методами ПЭМ обнаружили, что исходная высокоупорядоченная кубическая фаза β_3 разлагается в дуплексную микроструктуру, состоящую из выделений стабильной фазы γ_1 , равномерно распределенных в матрице (рисунок 15). Размер частиц γ_1 составляет примерно 50-100 нм, а размер зерен в матрице можно оценить примерно в 200-300 нм. Согласно стандартному энергодисперсионному анализу содержание Al в частицах γ_1 было в среднем примерно на 23% выше, чем в матрице (14.4 вес.%), как это было определено из 8 независимых измерений (4-х в частицах и 4-х в матрице). Содержание Ni осталось одинаковым как в частицах выделений, так и в матрице. Это означает, что после выделения частиц, которое происходило во время ИПДК, матрица имеет более низкое содержание Al, чем до ИПДК.

Обеднение матрицы сплава В при воздействии ИПДК и формирование стабильных частиц фазы γ_1 можно связать с определенной однофазной или двухфазной областью на соответствующей равновесной фазовой диаграмме, а точнее на бинарном сечении тройной фазовой диаграммы Cu-Ni-Al. Аналогично другим сплавам на основе меди в данном

случае можно также предположить, что если фазы, появляющиеся в образцах до и после ИПДК, отличаются от ожидаемых, то ИПДК индуцирует образование фаз таким образом, как если бы сплав был отожжен при определенной температуре, что способствует повышенному массопереносу.

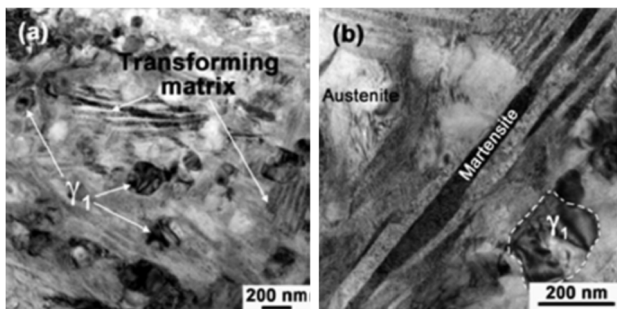


Рисунок 15 – Дуплексная микроструктура в ПЭМ Cu-14.4 вес.% Al-4.3 вес.% Ni (Б) после ИПДК

По снимкам ПЭМ весовая доля фазы γ_1 не может быть количественно оценена совершенно достоверно, но, по приблизительным оценкам, она может быть близка к $\sim 40\%$. Следовательно, исходя из фазового состава обоих сплавов А и В, можно сделать вывод, что они претерпели диффузионное фазовое превращение при эффективной температуре $T_{eff} \approx 620 \pm 20$ °С.

Количественные оценки диффузионной активности во время ИПДК сплавов Cu-Al-Ni показали следующее. В

обоих сплавах среднее расстояние между частицами выделений, образующихся во время ИПДК из частично трансформированной матрицы, составляет около 100 нм. Исходя из оценочного соотношения $L \approx (D_{ИПДК} \times t)^{0.5}$ (здесь $t = 300$ с, являющееся продолжительностью воздействия ИПДК), получим $D_{ИПДК} \approx 10^{-17}$ м²/с. Разумно полагать маловероятным, что объемная самодиффузия ответственна за распад во время воздействия ИПДК. Действительно, диапазон коэффициентов объемной диффузии в сплавах CuAl и CuNi при комнатной температуре можно оценить по коэффициентам диффузии примесей Al в Cu, D^{Al}_{Cu} и Ni в Cu, D^{Ni}_{Cu} . Экстраполяция литературных данных до комнатной температуры (25 °С) дает $D^{Al}_{Cu} = 5 \times 10^{-37}$ м²/с и $D^{Ni}_{Cu} = 4.8 \times 10^{-44}$ м²/с. Данные по диффузии также существуют для бинарной интерметаллической β -фазы Cu-Al, которая наиболее близка к рассматриваемым сплавам. Экстраполируя их до комнатной температуры, получим также: $D^{Al}_{\beta} = 3.8 \times 10^{-34}$ м²/с, $D^{Cu}_{\beta} = 3.8 \times 10^{-36}$ м²/с и $D = 7.3 \times 10^{-36}$ м²/с. Эти значения больше, чем значения, которые мы оценили для твердого раствора, и ближе к расчетному значению $D_{ИПДК}$. Оценки величин коэффициентов диффузии могут быть значительно увеличены за счет неравновесных избыточных вакансий, образующихся во время ИПДК. Предполагая, что наибольшая концентрация вакансий, которая может содержаться в твердом теле, соответствует равновесной концентрации вакансий при температуре плавления, и принимая литературные значения энтальпии образования вакансий 1.28 эВ для Cu, можно оценить максимальную диффузионную активность при комнатной температуре как $D^{Ni}_{Cu} = 3 \times 10^{-27}$ м²/с. Это значение все еще на 10 порядков ниже нашей оценки $D_{ИПДК} \approx 10^{-17}$ м²/с. Экстраполяция коэффициентов диффузии вдоль «сверхбыстрых» границ зёрен, измеренных недавно в чистом Ni и сплаве CuZr, подвергнутых ИПД, позволяет получить значения зернограничной диффузии при комнатной температуре в диапазоне 3×10^{-20} м²/с, что значительно ближе к нашей оценке $D_{ИПДК} \approx 10^{-17}$ м²/с с оставшейся разницей в три порядка, которая, возможно, может быть связана с неопределенностью в определении D , различиями между процессами деформирования, а также с тем фактом, что существенная часть неравновесных дефектов имела время для их аннигиляции непосредственно до диффузионных измерений. Тем не менее, простые оценки, представленные выше, по-видимому, подтверждают гипотезу о том, что зернограничная, а не объемная самодиффузия, контролирует процесс распада в сплавах А и В в системе Cu-Al-Ni.

Таким образом, впервые в сплавах с эффектом памяти формы на основе меди, а именно системы Cu-Al-Ni, обнаружена последовательность фазовых превращений, при которой в результате диффузионного массопереноса создаются условия для последующего аустенитно-мартенситного (бездиффузионного) перехода. При этом

непосредственно после ИПДК-индуцированного уменьшения концентрации Al в матрице происходит формирование наноструктурного мартенсита.

В пятой главе настоящей работы представлены результаты исследования фазовых трансформаций для повышения радиационной устойчивости в нанокристаллических интерметаллидах TiNi и FeAl, а также при создании уникального высокопрочного состояния в нанокристаллическом высокоэнтропийном сплаве CoCrFeMnNi, полученном механическим сплавлением смеси порошков непосредственно в процессе ИПДК.

Нанокристаллические металлы и сплавы, благодаря потенциалу зернограничного дизайна микроструктуры, являются привлекательными материалами для современных конструкционных изделий с повышенной радиационной устойчивостью. В данном разделе представлено исследование интерметаллидов TiNi и FeAl. Эти интерметаллиды, помимо своей практической значимости, представляют интерес ввиду их дальнего упорядочения как в поликристаллическом, так и в нанокристаллическом состоянии. Поэтому с методической точки зрения они являются полезными для ожидаемых изменений дальнего порядка при изучении повреждений приповерхностных слоёв материала после облучения. Такие изменения можно отслеживать методами рентгеновской дифракции и спектроскопии Мессбауэра.

Интерметаллид TiNi. В настоящем исследовании использовался сплав нитинола (TiNi) с составом 50.6 ат.% Ni и 49.4 ат.% Ti, стабильно сохраняющий B2-фазу (*Pt3m*) при комнатной температуре. Два набора исходных образцов со средним размером зерна ~80 мкм и (23 ± 9) нм, были подвергнуты ионному облучению ионами Ag⁺ 1.5 МэВ с суммарными дозами повреждения до 5.6 смещений на атом (*сна*). Для формирования нанокристаллической (НК) структуры сплав TiNi подвергался семи оборотам ИПДК при приложенном давлении 6 ГПа при комнатной температуре с последующим отжигом при

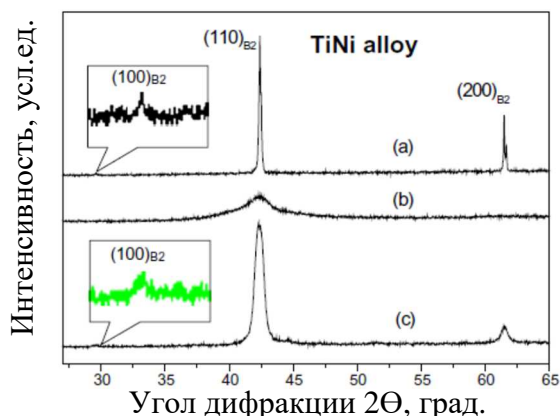


Рисунок 16 – Рентгенограммы TiNi: (а) исходного сплава, (б) после ИПДК, (в) ИПДК+отжиг (400 °С, 1 час)

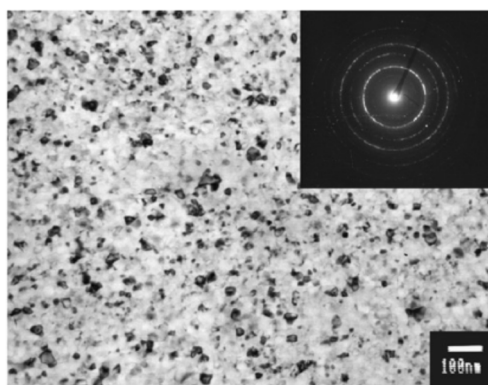


Рисунок 17 – Изображение ПЭМ НК сплава TiNi после ИПДК и отжига при 400 °С в течение 1 часа

400 °С в течение 1 часа (рисунок 16). Увеличенные вставки для пика $(100)_{B2}$ указывают на наличие дальнего упорядочения для обеих кристаллических структур B2-типа. Степень дальнего порядка оценивалась по интенсивностям сверхрешеточных (I_{100}) и фундаментальных (I_{200}) отражений как функция $(I_{100} / I_{200})^{(1/2)}$.

На рисунке 18 показаны рентгеновские дифрактограммы крупнозернистого и НК TiNi до и после облучения ионами Ag⁺. Для обоих состояний верхняя дифрактограмма является репрезентативной для необлученного состояния и служит эталоном. На рисунке 18 для крупнозернистого TiNi можно наблюдать два основных эффекта дозы облучения: (i) обширное увеличение фона с увеличением интенсивности в зависимости от усиления дозы (от 0.4 до 2.5 *сна*), что указывает на частичную аморфизацию; и (ii) пики (100) сверхрешетки и (200) исчезают уже при наименьшей дозе 0.4 *сна*. Исходя из интегральной

интенсивности аморфного пика, степень кристалличности в крупнозернистых образцах была оценена как $71 \pm 3\%$ и $42 \pm 5\%$ для 0.4 и 2.5 *сна* соответственно.

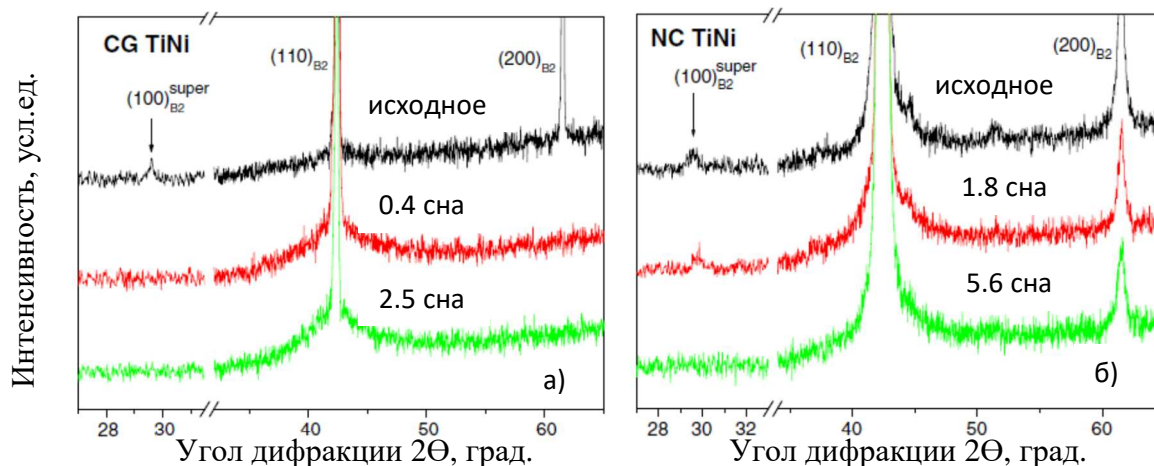


Рисунок 18 - Рентгенограммы (а) крупнозернистого и (б) НК TiNi до и после ионного облучения различными дозами смещения на атом (*сна*)

Необходимо отметить, что эти оценки оценивают верхний предел степени кристалличности из-за проникновения рентгеновского излучения в необлученные слои. Следовательно, непосредственно в облученном объеме уровень аморфизации, вызванной облучением, может быть немного выше в крупнозернистом сплаве TiNi. Напротив, НК TiNi демонстрирует улучшенную радиационную стойкость, поскольку аморфный фон не наблюдается, как в случае обычного материала, даже при дозе 5.6 *сна* (удвоенная доза, приводящая к значительной аморфизации в материале с крупными зернами). Кроме того, не наблюдается выраженного изменения относительных интенсивностей пиков при сравнении исходных и облученных образцов с 1.8 *сна* НК TiNi. Таким образом, существование (100) пика сверхрешетки относительно низкой относительной интенсивности хорошо видно даже при дозе 1.8 *сна*. Очевидно, что НК TiNi сохраняет (i) дальний порядок и (ii) кристаллическую структуру, даже в разупорядоченном состоянии, вплоть до гораздо более высоких доз, чем у крупнозернистого аналога. Разумно сделать вывод, что общая доза облучения, необходимого для разрушения дальнего порядка в сплаве НК TiNi, выше, по меньшей мере, на один порядок по сравнению с поликристаллическим TiNi, который частично аморфизуется уже при дозе 0.4 *сна*.

Интерметаллид FeAl. В сравнении со сплавом TiNi соединение FeAl демонстрирует более сильные отражения сверхрешетки в рентгеновской дифракции и, таким образом, облегчает изучение эффектов облучения. Кроме того, в случае Fe-содержащих систем локальные конфигурации атомного окружения могут быть изучены с использованием мессбауэровской спектроскопии для определения радиационных эффектов после разупорядочения или аморфизации.

Оба набора образцов сплава FeAl для ионного облучения были приготовлены с использованием ИПДК и последующих отжига при различных температурах, чтобы сформировать НК и ультрамелкозернистые (УМЗ) состояния, средний размер зерна в которых составлял 35 и 160 нм, соответственно. На рисунке 19 показаны рентгенограммы, полученные в геометрии скользящего пучка, как от УМЗ, так и от НК FeAl до и после облучения ионами 1.5 МэВ до общей дозы повреждения 1.5 *сна*.

В УМЗ FeAl влияние ионного облучения привело к существенному разупорядочиванию, которое можно оценить по соотношению интенсивностей пиков (100) и (200), принадлежащих одному и тому же кристаллографическому направлению. Кроме того, ниже приведены свидетельства разупорядочивания, полученные из мессбауэровской спектроскопии. Величина интегральной интенсивности (100) пика сверхрешетки

уменьшается более чем в 20 раз, а пик (111) полностью исчезает. Напротив, НК FeAl демонстрирует улучшенную радиационную стойкость, что хорошо видно по незначительным изменениям интенсивностей (100) пика от сверхрешетки и (200) пика после той же дозы облучения (рисунок 19, б). Рентгеновские пики облученного НК FeAl несколько уширены, что обусловлено повышенной плотностью дефектов, внесённых в результате ионного облучения. Настоящие результаты с использованием методов рентгеновской дифракции для объемных НК и УМЗ FeAl хорошо согласуются с эффектами, наблюдаемыми в объемном сплаве НК TiNi. Показано, что НК TiNi и FeAl

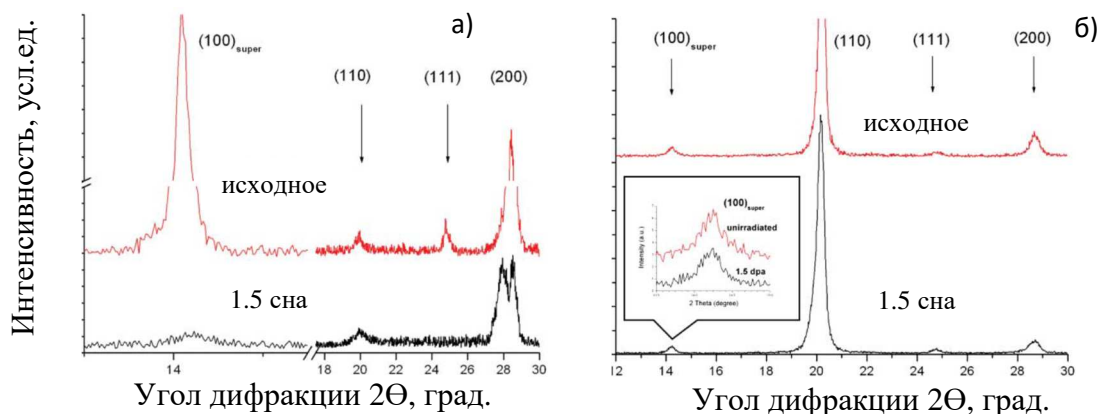


Рисунок 19 - Рентгенограммы (а) УМЗ и (б) НК FeAl до и после ионного облучения дозами 1.5 смещения на атом (сна)

сохраняют дальний порядок и кристаллическую структуру, даже в разупорядоченном состоянии, вплоть до гораздо более высоких доз повреждения, по сравнению с крупнозернистыми аналогами.

Поскольку эффекты облучения изменяют достаточно тонкий приповерхностный слой, конверсионная электронная мессбауэровская спектроскопия использовалась для получения более подробной информации об атомной структуре. Измерение локального атомного окружения вокруг пробного атома Fe дает информацию о степени беспорядка, плотности дефектов и т.д. Выбранные мессбауэровские спектры НК и УМЗ FeAl до и после ионного облучения представлены на рисунке 20. Широкий парамагнитный одиночный пик содержит две различные компоненты, как видно из аппроксимации экспериментальной кривой: (1) одиночный профиль, представляющий идеально упорядоченную структуру В2-типа и (2) дублет, соответствующий вакансионным дефектам в атомном окружении пробного атома Fe.

Очевидно, что вызванное облучением увеличение концентрации точечных дефектов резко изменило окружение атомов Fe и привело к необратимой трансформации дальнего порядка и разупорядочиванию в УМЗ FeAl. При одинаковых условиях облучения эффекты, приводящие к структурным изменениям в УМЗ образце, не проявляются в НК образце. Следовательно, можно утверждать, что НК состояние демонстрирует существенно улучшенную радиационную стойкость. При текущей дозе облучения 1.5 сна НК FeAl остается полностью упорядоченным. Результаты мессбауэровской спектроскопии хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции. Учитывая все данные, полученные с помощью двух интегральных статистически достоверных методов, разумно сделать вывод, что радиационное повреждение, необходимое для инициирования дальнего разупорядочения в объемных НК TiNi и FeAl сплавах, существенно выше, чем для более крупнозернистых аналогов. Таким образом, исследование радиационных эффектов, наблюдаемых для облученных образцов TiNi и FeAl со средними размерами зерен 23 и 35 нм, явно продемонстрировало важность чрезвычайно малых размеров зерен, именно

нанокристаллического масштаба, для получения устойчивости к радиационному облучению.

Помимо изменений сил межатомного взаимодействия, в наноструктурном состоянии может меняться электронная структура материалов, что приводит, в частности, к изменениям магнитного состояния. Ниже представлены изменения магнитного поведения в результате фазового превращения A2 → B2 при увеличении степени дальнего порядка в НК FeAl. Особенности тонкой структуры, а именно вклад ближайшего атомного окружения и вакансий в поляризацию спина электронов, измерялись с помощью уникальных методик по регистрации магнитного комптоновского рассеяния с использованием высокоэнергетичного синхротронного излучения на синхротроне SPring-8 (префектура Хиого, Япония).

Поскольку соединения FeAl являются 3d-переходными сплавами, их магнитное

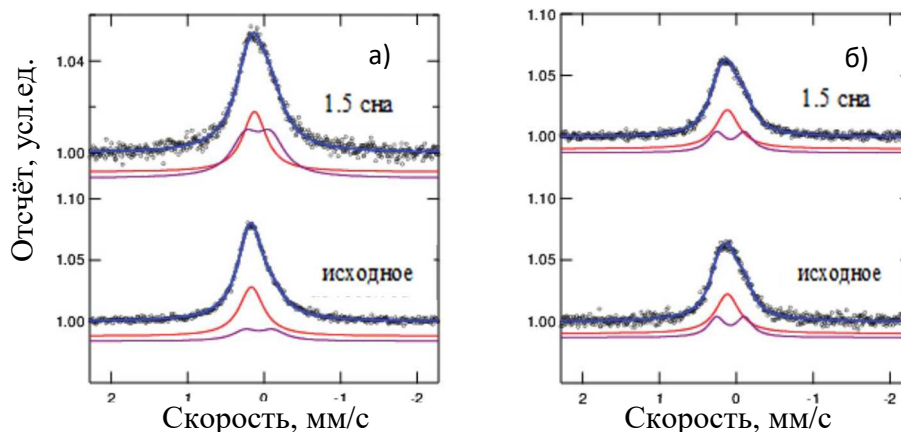


Рисунок 20 - Мессбауэровские спектры (а) УМЗ и (б) НК состояний FeAl до (нижние) и после (верхние) ионного облучения

поведение в основном зависит от эффектов взаимодействия и корреляции между электронными *d*-зонами Fe и *s*- и *p*-зонами Al. Чтобы лучше понять такие системы, необходимо изучить электронную поляризацию сплавов в зависимости от температуры и состава. Исследования спин-поляризованных электронных импульсных плотностей включают измерение так называемого магнитного комптоновского профиля (МКП). МКП может быть получен путем измерения двух комптоновских сечений рассеяния: одно в направлении намагниченности образца, параллельного вектору рассеяния, а другое в антипараллельном направлении намагниченности. Падающие рентгеновские лучи с энергией 175 кэВ были эллиптически поляризованы и перпендикулярны поверхности образца. Энергетические спектры комптоновского рентгеновского излучения были измерены при 10 и 300 К, как в магнитном поле +2,5 Тл (параллельно вектору рассеяния), так и -2,5 Тл (антипараллельно вектору рассеяния). Вклады спектров были разделены путем взятия разности между энергетическими спектрами при +2,5 Тл и -2,5 Тл. Измерение было повторено с использованием последовательности магнитных полей АВВАВАВ, где А означает + 2.5 Тл и В означает -2,5 Тл, с накоплением данных продолжительностью 60 секунд на каждое измерение. Энергетические спектры рентгеновских лучей магнитного комптоновского рассеяния были преобразованы в МКП с использованием стандартного метода обработки данных.

Ожидаемое уменьшение намагниченности образцов при 300 К вызвано более высокой температурой по закону Кюри-Вейсса для парамагнитных B2-упорядоченных состояний сплавов FeAl. В то же время и, что более интересно, заметная разница имеет место между формами МКП, полученными для 10К (рисунок 21). Изменения, выявленные для поведения кривой МКП, особенно провал в области низкой плотности импульса $0 < p_z < 1$, обусловлены особенностями электронной структуры.

Разумно предположить, что в нанокристаллических образцах границы зерен вносят существенный вклад в этот эффект за счет увеличения объемной доли дефектов ближнего порядка. Большое разупорядочивание в образце НК-FeAl по сравнению с образцом УМЗ-FeAl, который находится ближе к фазе В2, образование кластеров Fe в образце НК-FeAl может быть причиной более высокого среднего магнитного момента на атом. Тем не менее, это не может быть причиной наблюдаемого провала для области

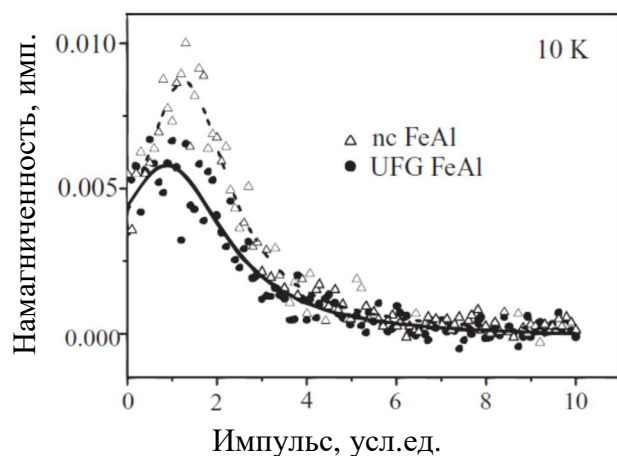


Рисунок 21 – Магнитный комптоновский профиль обоих (нанокристаллического и ультрамелкозернистого) образцов FeAl, полученных при 10 К

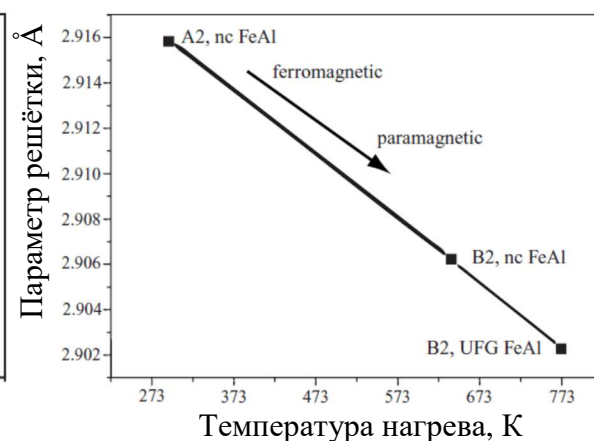


Рисунок 22 – Значения параметра решетки сплава FeAl в зависимости от температуры термообработки после ИПДК. $T = 293$ К соответствует исходному деформированному состоянию.

малых p_z на профилях МКП (рисунок 21). На основе анализа литературных данных рабочая гипотеза для объяснения этого эффекта заключается во вкладе сильной отрицательной поляризации обобщённых электронов, усиливающейся за счёт повышенной концентрации вакансий. Последняя вызывает поляризацию Al s - и p -электронов и является причиной данной особенности в спектрах МКП в системе FeAl. Вероятно, теоретические расчеты по этой системе уточнят эту гипотезу в будущем. Однако, комбинируя метод ИПДК и последующую термическую обработку, влияя тем самым на размер зерна наноструктуры, можно изменять степень спиновой поляризации электронной зонной структуры контролируемым образом.

Как установлено, непосредственно использование метода ИПД для формирования НК и УМЗ состояний в сплаве FeAl имеет ключевое значение, поскольку дефекты решетки (границы зёрен, вакансии) существенно влияют на структуру и магнитные свойства. Последовательный нагрев после ИПДК приводит к перестройке дефектной структуры, сопровождаемой дальним упорядочением или, другими словами, образованием сверхструктуры В2-типа, которая проявляет парамагнитное поведение. На рисунке 22 показаны изменения параметров решетки, сопровождающие преобразование из ферромагнитного в парамагнитное основное состояние, что также было подтверждено спектроскопией Мессбауэра. Непрерывное дальнейшее упорядочение совпадает с аннигиляцией плотности дефектов и ростом зерен в УМЗ-FeAl сплаве.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что температурно-зависимое магнитное комптоновское рассеяние очень чувствительно к основному магнитному состоянию НК и УМЗ сплавов FeAl. Термоиндуцированная перестройка дефектов решетки, изменения размера зерна (от 35 до 160 нм) и последовательное увеличение степени дальнего порядка в состояниях, сформированных ИПДК, непосредственно влияют на изменения общего магнитного момента и силы отрицательной спиновой поляризации. Тем самым в данной работе продемонстрировано, что применение

магнитного комптоновского рассеяния является мощным самосогласованным подходом для изучения роли локальных искажений, кластеризации Fe-Fe и поляризации электронов при магнитных переходах в наноструктурных интерметаллидных сплавах. Детальное понимание изменений в распределении электронного спина улучшит применение наноструктурных сплавов для целей спинтроники, т.е. в изучении магнитных эффектов, в которых данное состояние спина электрона играет определяющую роль.

За последнее десятилетие огромный интерес в материаловедении привлекли высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) из-за их многообещающих свойств. Согласно общепринятому определению, ВЭС является твердый раствор, содержащий пять или более основных элементов в равном или почти равном молярном соотношении, т.е. все атомные концентрации находятся между 5% и 35%. Образование наноструктур в ВЭС различными способами изготовления приводит к значительным изменениям их физико-механических свойств. В настоящей работе ИПДК как технологический приём впервые применяется для получения объемных наноструктурированных ВЭС из исходной смеси многокомпонентного порошка. Для этой цели для механического сплавления, индуцированного ИПДК, был выбран сплав Кантора, а именно сплав CoCrFeMnNi, поскольку подробные исследования этой модельной системы обеспечивают существенную базу данных для сравнения с настоящими результатами.

Элементные порошки (чистотой 99.2–99.8 вес.%, 10 мкм) Co, Cr, Fe, Mn и Ni от смешивали в эквимольных пропорциях в атмосфере аргона. Приблизительно 150 мг многокомпонентной смеси порошков использовали для каждого эксперимента по ИПДК под давлением 5 ГПа с угловой скоростью 5 об/мин. и до 100 оборотов наковальни. Во время экспериментов невращаемая наковальня охлаждалась водой для подавления нагрева образцов. Контроль температуры с точностью до 0.1°C непосредственно в зоне деформации осуществлялся с помощью пирометра с лазерным наведением. Незначительный нагрев зоны деформации происходил после одного оборота, впоследствии температура не превышала 160°C даже после ИПДК до 100 оборотов.

Рентгенограммы многокомпонентной порошковой смеси до и после воздействия ИПДК с различным числом оборотов, а именно для $n = 1, 10$ и 100 , показаны на рисунке 23. На нижней рентгенограмме достаточно узкие пики соответствуют всем пяти элементам, присутствующим в исходной порошковой смеси. После ИПДК на 1 оборот дифракционные пики выглядят уже значительно уширенными. Последующее увеличение накопленной деформации до 10 оборотов приводит к образованию двух чётко выраженных фаз на основе твердых ГЦК и ОЦК растворов с характерными наборами пиков. Перераспределение интенсивностей пиков происходило в пользу выраженного повышения интенсивности пиков (111) и (110) для ГЦК и ОЦК фаз, соответственно. Этот факт указывает на проявление дислокационной активности, обусловленной деформацией, и, как следствие, развитие текстуры деформации сдвига. После ИПДК на 100 оборотов (рисунок 23) остается только однофазная ГЦК структура со смещением дифракционных пиков в сторону более низких углов дифракции, что указывает на увеличение межплоскостных расстояний Δd для ГЦК решетки и, следовательно, увеличение параметра решетки по сравнению с более низкой степенью деформации при воздействии ИПДК. Значение параметра решетки ГЦК-фазы составило 0.3591 нм, что хорошо согласуется с литературными данными для литого сплава CoCrFeMnNi.

Исследования сплава CoCrFeMnNi методами ПЭМ после воздействия ИПДК при 100 оборотах не показали никаких признаков пористости. Зерна вытянуты вдоль направления сдвига со средним размером зерна 50 нм. Индексация отражений, наблюдаемых после Фурье-преобразования, показала, что большинство отражений относится к ГЦК фазе. Кроме того, были обнаружены частицы ромбоэдрической фазы Cr₂O₃ с размерами в диапазоне 7–10 нм и объемной долей ~5% образца. Состав сплава, определенный по интегральным энергодисперсионным рентгеновским спектрам, составляет 20% Co, 19%

Cr, 22% Fe, 19% Mn и 20% Ni (все в ат.%). Этот состав хорошо совпадает с исходным составом для порошковой смеси.

На рисунке 24 показана реконструкция методом АПТ для распределения атомов основных элементов, а также ионов CrO и O в острие исследованной образца-иглы. Из распределения CrO и O при реконструкции можно сделать вывод о формировании многочисленных оксидов Cr размером в несколько нанометров. По всей видимости,

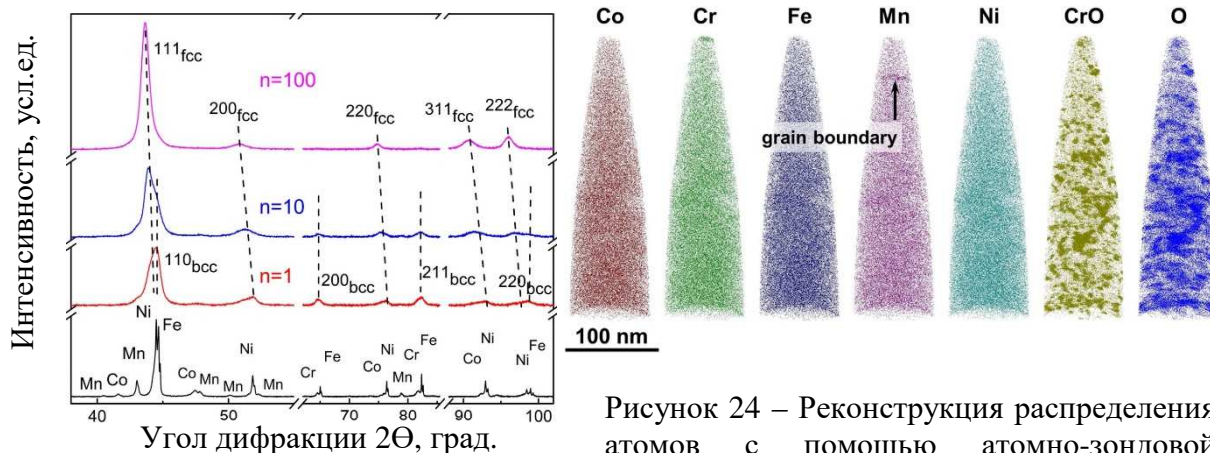


Рисунок 23 – Рентгенограммы многокомпонентного порошка в виде исходной смеси (нижняя кривая) и сплавов CoCrFeNiMn после ИПДК после 1, 10 и 100 оборотов (от нижней к верхней кривой). Наклонные пунктирные линии показывают изменения положения пиков для ГЦК фазы твердого раствора

Рисунок 24 – Реконструкция распределения атомов с помощью атомно-зондовой пространственной томографии в сплаве CoCrFeMnNi после ИПДК в течение 100 оборотов. Показан только 1% всех обнаруженных ионов Co, Cr, Fe, Mn и Ni. Справа показаны все обнаруженные ионы CrO и O, что приводит к четкому представлению наноразмерных оксидов хрома. Реконструкция Mn обнаруживает обогащенную Mn границу зерна.

кислород был захвачен из окружающей атмосферы во время воздействия ИПДК. Общий состав сплава с учетом основных элементов составляет 19.7% Co, 20.0% Cr, 21.9% Fe, 16.1% Mn и 20.8% Ni (все в ат.%). Эти данные показывают хорошее соответствие между энергодисперсионным рентгеновским анализом и АПТ, а также согласуются с исходным составом порошка перед воздействием ИПДК. Установлено, что средний размер обогащённых хромом оксидов составляет 6 нм, что коррелирует с размером частиц, полученным из анализа ПЭМ.

Изменение твердости при воздействии ИПДК (рисунок 25, а) с увеличением степени деформации показало, градиент твердости по радиусу наблюдается для всех образцов. После одного оборота ИПДК значения твердости показывают их существенный разброс, особенно в центре образца, вызванный недостаточной однородностью распределения элементов, разнородностью смеси фаз или меньшей плотностью материала. Однако уровень твердости, измеренный вне центра, принципиально не увеличивался при деформациях выше 10 оборотов. После 10 оборотов максимальная твердость на краю образца составляет 7300 МПа по сравнению с 6100 МПа для образца после 1 оборота. На рисунке 25, б показана твердость как функция деформации сдвига. Вставка соответствует более низким сдвиговым деформациям и ясно указывает на несовпадение отдельных кривых, относящихся к 1 и 10 оборотам. Этот факт может отражать не только изменения фазового состава, но и различия в плотности образца. Относительная плотность образцов оказалась равной 88, 91 и 97% от теоретической плотности сплава Кантора для числа оборотов ИПДК, соответственно равных 1, 10 и 100. Более низкая плотность материала приводит к более низким значениям твердости при том же состоянии материала. Эволюция фазового состава также влияет на уровень твердости с увеличением степени деформации.

Таким образом, впервые сплавы CoCrFeMnNi были сформированы непосредственно механическим сплавлением в процессе ИПДК из многокомпонентной смеси порошков чистых элементов. В процессе ИПДК микроструктура эволюционировала в твердый раствор на основе (ГЦК + ОЦК) смеси фаз и, в конечном итоге, к однофазной ГЦК структуре с размерами зерна в 50 нм, а также с наноразмерными выделениями оксида

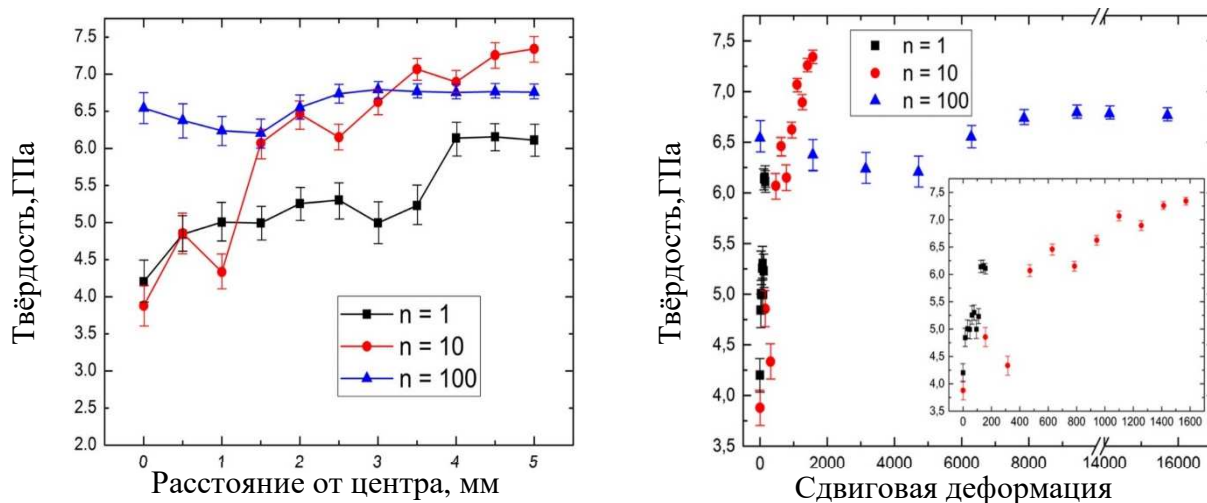


Рисунок 25 – Зависимость твердости по Виккерсу от (а) расстояния от центра образца и (б) степени сдвиговой деформации для дисков CoCrFeNiMn после ИПДК

хрома. Комбинация механизмов упрочнения благодаря сложной стехиометрии сплава, зернам нанометрового размера и дополнительному выделению оксидных наночастиц привела к исключительным значениям твердости около 6700 МПа, ранее в подобных сплавах не наблюдавшейся. Установлено, что применение условий ИПДК приводит к ускоренной атомной диффузии, что позволяет экономить время и энергию (более низкая температура синтеза) и получать различные типы микроструктур ВЭС для дальнейших исследований их стабильности и механических свойств.

Формирование уникального высокопрочного состояния в сплаве CoCrFeMnNi демонстрирует новые возможности метода ИПДК для механического сплавления высокоэнтропийных соединений при относительно низких гомологических температурах. Перспективы развития данного подхода позволяют существенно расширить выбор материала, т.е. комбинации используемых элементов, и приступить к систематическому формированию потенциально необходимых физических и/или химических свойств различных высокоэнтропийных сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Установлены количественные характеристики дефектной структуры, формирующейся на стационарной стадии устойчивой деформации при ИПДК в меди, как модельном материале, а именно, увеличенные статические и динамические атомные смещения, коэффициент термического расширения, пониженные температура Дебая и прочность межатомных связей. Впервые в «in situ» экспериментах с использованием синхротронного излучения проведена оценка неравновесной концентрации вакансий ($C_V \approx 7.5 \times 10^{-5}$), формирующихся непосредственно в процессе ИПДК. Выявлено, что данные характеристики соответствуют равновесному состоянию материала при температурах, близким к преплавильным величинам, и могут быть использованы для объяснения повышенной диффузионной активности и анализа фазовых превращений в наноструктурных состояниях под воздействием ИПДК.

2. Выявлены основные закономерности изменения фазового состава в медных сплавах на стационарной стадии деформации, а именно: распада пересыщенного твёрдого раствора, конкурирующего с ним растворения атомов легирующего элемента в твёрдом растворе, а также распределение атомов легирующего элемента в границах зёрен при ИПДК. Определена эквивалентность состояния твёрдого раствора и вторичных фазовых выделений на стационарной стадии деформации для данных условий ИПДК медных сплавов.
3. Предложено объяснение ускоренного массопереноса при фазовых превращениях, изученных при ИПДК при температуре окружающей среды ($T_{ИПДК} \approx 300$ К), на основе концепции эффективной температуры T_{eff} . Определены значения эффективной температуры T_{eff} для ряда наноструктурных сплавов на основе меди, а именно CuCo, CuAg, CuNi, CuAlNi, CuCr, CuHf, в которых фазовые превращения, вызванные ИПДК, соответствуют гомогенизационным отжигам и последующей закалке с соответствующей температуры, равной T_{eff} . Полагается, что неравновесная концентрация дефектов при ИПДК эквивалентна равновесной концентрации дефектов при определенной (повышенной) эффективной температуре T_{eff} .
4. Проведены оценки объёмных коэффициентов диффузии, эквивалентных ускоренному массопереносу под воздействием ИПДК при $T_{ИПДК} \approx 300$ К. Обнаружено, что их превышение над результатами экстраполяции опубликованных диффузионных измерений на данную температуру, составляет до 10-19 порядков величины для различных сплавов. Выявлена хорошая согласованность расчётных коэффициентов диффузии для эффективной температуры T_{eff} с полученными экспериментальными данными по ускоренной диффузии при ИПДК. Показано, что данная корреляция обусловлена неравновесной концентрацией вакансий, формирующихся в процессе ИПДК, близкой по величине к концентрациям вакансий при предплавильных температурах.
5. Обнаружено, что в титане и в сплавах на основе титана формируется ω -фаза высокого давления при воздействии ИПДК. Величина давления, необходимая для зарождения ω -фазы (2-3 ГПа), значительно ниже типичных величин давления для $\alpha \rightarrow \omega$ перехода (от 7 ГПа и выше). Показано, что кинетика $\alpha \rightarrow \omega$ превращения существенно ускоряется, когда высокое давление и сдвиговая деформация применяются одновременно, чем когда преобразование вызвано исключительно давлением. Фазовому $\alpha \rightarrow \omega$ переходу способствует «базисный» $(0001)_\alpha$ тип кристаллографической текстуры, развивающийся при сдвиговой деформации.
6. Установлены закономерности формирования ω -фазы высокого давления при ИПДК в наноструктурных состояниях $(\alpha + \beta)$ сплавах на основе титана. Определено, что объёмная доля материала, претерпевающего $(\alpha + \beta) \rightarrow \omega$ превращение в титановых сплавах, зависит от выбора конкретного элемента в качестве β -стабилизатора, а также от степени легирования. Экспериментально определены кристаллографические $(0001)_\alpha \parallel (01\bar{1}1)_\omega$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 01\bar{1}1 \rangle_\omega$ соотношения между зёрнами α - и ω -фаз, необходимые для сдвигового $\alpha \rightarrow \omega$ фазового перехода. Выявлены параметры кристаллической решётки и величин атомной плотности элементарных ячеек для β - и ω -фаз при легировании титана β -стабилизаторами, необходимых для определения оптимальных условий фазового $\beta \rightarrow \omega$ перехода под воздействием ИПДК.
7. Установлено, что формирование омега-фазы высокого давления в титановых сплавах в результате сдвиговой деформации, при $(\alpha + \beta) \rightarrow \omega$ переходе, сопровождается ускоренной кинетикой диффузионного массопереноса атомов легирующего элемента. Показано, что в мартенсит-содержащих сплавах сдвиговая $\alpha/\alpha' \rightarrow \omega$ трансформация сопровождается обеднением α/α' матрицы с ГПУ структурой от легирующего элемента, что приводит к комплексу фазовых превращений в последовательности $\alpha' \rightarrow \alpha \rightarrow \omega$. Выявлено, что эквивалентный коэффициент диффузии, соответствующий массопереносу при ИПДК, может превышать диффузионную активность при комнатной температуре, т.е.

температуру эксперимента, на более, чем 10 порядков. В результате происходит ИПДК-индуцированное насыщение ω -фазы легирующим элементом, вплоть до его номинального содержания в сплаве для максимально высоких фракций ω -фазы.

8. Впервые в сплавах с эффектом памяти формы на основе меди, а именно системы Cu-Al-Ni, обнаружена последовательность фазовых превращений, при которой в результате диффузионного массопереноса создаются условия для последующего аустенитно-мартенситного (бездиффузионного) перехода. При этом непосредственно после ИПДК-индуцированного уменьшения концентрации Al в матрице происходит формирование наноструктурного мартенсита. Продемонстрирована уникальность ИПДК как подхода для формирования наноструктурных состояний в сплавах системы Cu-Al-Ni, что открывает перспективу их дальнейшего изучения для формирования улучшенных эксплуатационных характеристик.

9. Впервые установлено, что использование метода ИПДК позволяет сформировать в интерметаллидах TiNi и FeAl беспористые нанокристаллические состояния со средним размером зерна в диапазоне 23-35 нм, которые проявляют повышенную радиационную устойчивость при ионном облучении. Обнаружено, что степень радиационного повреждения, необходимая для потери дальнего порядка и последующих фазовых превращений, в объёмных нанокристаллических TiNi и FeAl сплавах существенно выше, чем для более крупнозернистых аналогов.

10. Впервые выявлены изменения основного магнитного состояния интерметаллида FeAl при фазовом переходе от нанокристаллической (A2-тип, размер зерна 35 нм) к ультрамелкозернистой (B2-тип, размер зерна 160 нм) структурам на основе уникальных экспериментов по регистрации магнитного комптоновского рассеяния высокоэнергетичного синхротронного излучения. Установлено, что, изменяя дефектную структуру, а именно концентрацию вакансий, степень дальнего порядка и размер зерна конкретного наноструктурного состояния, можно контролируемым образом изменять степень спиновой поляризации электронной зонной структуры.

11. Впервые высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi был сформирован механическим сплавлением непосредственно в процессе ИПДК из многокомпонентной смеси порошков чистых элементов, взятых в эквимолярных пропорциях. Установлено, что применение условий ИПДК приводит к ускоренной атомной диффузии, в результате чего формируется однородный ГЦК твёрдый раствор с размером зерна в 50 нм, содержащий примерно 5% массовой доли оксида хрома размером в 7-10 нм. Как результат, комбинация механизмов упрочнения привела к исключительным значениям твердости в диапазоне 6700-7000 МПа, ранее в подобных сплавах не наблюдавшейся.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ:

1. Красильников Н.А., Рааб Г.И., Кильмаметов А.Р., Александров И.В., Валиев Р.З. Получение и исследование высокопрочной и термостабильной наноструктурной меди // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 86, № 5. – С. 106-114.

2. Александров И.В., Мазитов Р.М., Кильмаметов А.Р., Джанг К., Лу К., Валиев Р.З. Рентгеноструктурный анализ термического поведения наноструктурной меди, полученной интенсивной пластической деформацией // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 90, № 2. – С. 77-82.

3. Александров И.В. Кильмаметов А.Р., Валиев Р.З. Рентгеноструктурные исследования ультрамелкозернистых металлов, полученных интенсивной пластической деформацией // Металлы. – 2004. – Т. 1. – С. 63-72.

4. Кильмаметов А.Р., Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К., Нурисламова Г.В. Структурные особенности нанокристаллического никеля, подвергнутого кручению под высоким давлением // Физика Металлов и Металловедение. – 2006. – Т. 101, № 1. – С. 83-90.

5. Alexandrov I.V., Zhang K., Kilmametov A.R., Lu K., Valiev R.Z. The X-ray characterization of the ultrafine-grained Cu processed by different methods of severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. – 1997. – T. 234. – C. 331-334.
6. Zhang K., Alexandrov I.V., Kilmametov A.R., Valiev R.Z., Lu K. The crystallite-size dependence of structural parameters in pure ultrafine-grained copper // *Journal of Physics D-Applied Physics*. – 1997. – T. 30, № 21. – C. 3008-3015.
7. Kilmametov A.R., Zhang K., Alexandrov I.V., Mazitov R.M., Lu K. X-ray analysis of the defect structure in Cu subjected to severe plastic deformation // *Mater. Sci. Forum.* – 2001. – T. 378-381, № Epcid 7: European Powder Diffraction, Pts 1 and 2. – C. 457-462.
8. Alexandrov I.V., Dubravina A.A., Kilmametov A.R., Kazykhanov V.U., Valiev R.Z. Textures in nanostructured metals processed by severe plastic deformation // *Metals and Materials International*. – 2003. – T. 9, № 2. – C. 151-156.
9. Kilmametov A.R., Alexandrov I.V., Dubravina A.A. Texture analysis of nanostructured metals produced by severe plastic deformation // *Mater. Sci. Forum.* – 2004. – T. 443-444. – C. 243-246.
10. Kilmametov A.R., Valiev R.Z., Alexandrov I.V. X-ray analysis of high pressure torsion induced nanostructures in Ti and Ni // *High Pressure Technology of Nanomaterials*. – 2006. – T. 114. – C. 329-335.
11. Liao X.Z., Kilmametov A.R., Valiev R.Z., Gao H.S., Li X. D., Mukherjee A.K., Bingert J.F., Zhu Y.T. High-pressure torsion-induced grain growth in electrodeposited nanocrystalline Ni // *Applied Physics Letters*. – 2006. – T. 88, № 2.
12. Kilmametov A.R., Khristoforov A., Wilde G., Valiev R.Z. X-ray studies of nanostructured metals processed by severe plastic deformation // *Zeitschrift Fur Kristallographie*. – 2007. – C. 339-344.
13. Ivanisenko Y., Kilmametov A., Rosner H., Valiev R.Z. Evidence of alpha \rightarrow omega phase transition in titanium after high pressure torsion // *International Journal of Materials Research*. – 2008. – T. 99, № 1. – C. 36-41.
14. Kilmametov A.R., Gunderov D.V., Valiev R.Z., Balogh A.G., Hahn H. Enhanced ion irradiation resistance of bulk nanocrystalline TiNi alloy // *Scripta Materialia*. – 2008. – T. 59, № 10. – C. 1027-1030.
15. Kilmametov A.R., Vaughan G., Yavari A.R., LeMoulec A., Botta W.J., Valiev R.Z. Microstructure evolution in copper under severe plastic deformation detected by in situ X-ray diffraction using monochromatic synchrotron light // *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. – 2009. – T. 503, № 1-2. – C. 10-13.
16. Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Kilmametov A., Straumal B., Chinh N.Q., Langdon T.G. Unusual super-ductility at room temperature in an ultrafine-grained aluminum alloy // *Journal of Materials Science*. – 2010. – T. 45, № 17. – C. 4718-4724.
17. Kilmametov A., Balogh A., Ghafari M., Gammer C., Mangler C., Rentenberger C., Valiev R., Hahn H. Radiation effects in bulk nanocrystalline FeAl alloy // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2012. – T. 167, № 8. – C. 631-639.
18. Ivanisenko Y., Tabachnikova E.D., Psaruk I., Smirnov S.N., Kilmametov A., Kobler A., Kubel C., Kurmanaeva L., Csach K., Mishkuf Y., Scherer T., Semerenko Y.A., Hahn H. Variation of the deformation mechanisms in a nanocrystalline Pd-10 at.% Au alloy at room and cryogenic temperatures // *International Journal of Plasticity*. – 2014. – T. 60. – C. 40-57.
19. Stoesser A., Ghafari M., Kilmametov A., Gleiter H., Sakurai Y., Itou M., Kohara S., Hahn H., Kamali S. Influence of interface on structure and magnetic properties of Fe50B50 nanoglass // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – T. 116, № 13.
20. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Kurmanaeva L., Baretzky B., Kucheev Y.O., Zieba P., Korneva A., Molodov D.A. Phase transitions during high pressure torsion of Cu-Co alloys // *Materials Letters*. – 2014. – T. 118. – C. 111-114.

21. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Kucheev Y.O., Kolesnikova K.I., Korneva A., Zieba P., Baretzky B. Transformation of Hume-Rothery phases under the action of high pressure torsion // *Jetp Letters*. – 2014. – T. 100, № 6. – C. 376-379.
22. Kamali S., Kilmametov A., Ghafari M., Itou M., Hahn H., Sakurai Y. Controlling spin polarized band-structure by variation of vacancy intensity in nanostructures // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 2015. – T. 27, № 7.
23. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Kriegel M. J., Fabrichnaya O.B., Baretzky B., Hahn H. Phase Transformations in Ti-Fe Alloys Induced by High-Pressure Torsion // *Advanced Engineering Materials*. – 2015. – T. 17, № 12. – C. 1835-1841.
24. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Mazilkin A.A., Kogtenkova O.A., Kurmanaeva L., Korneva A., Zieba P., Baretzky B. Phase transitions induced by severe plastic deformation: steady-state and equifinality // *International Journal of Materials Research*. – 2015. – T. 106, № 7. – C. 657-664.
25. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Mazilkin A.A., Kurmanaeva L., Ivanisenko Y., Korneva A., Zieba P., Baretzky B. Transformations of Cu(in) supersaturated solid solutions under high-pressure torsion // *Materials Letters*. – 2015. – T. 138. – C. 255-258.
26. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Chulist R., Straumal P., Zieba P. Phase transformations in a Cu-Cr alloy induced by high pressure torsion // *Materials Characterization*. – 2016. – T. 114. – C. 151-156.
27. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Litynska-Dobrzynska L., Cios G., Bala P., Zieba P. Effect of high pressure torsion on microstructure of Cu-Sn alloys with different content of Hume Rothery phase // *Materials Characterization*. – 2016. – T. 118. – C. 411-416.
28. Kilmametov A., Ivanisenko Y., Straumal B., Mazilkin A. A., Gornakova A. S., Kriegel V., Fabrichnaya O. B., Rafaja D., Hahn H. Transformations of alpha ' martensite in Ti-Fe alloys under high pressure torsion // *Scripta Materialia*. – 2017. – T. 136. – C. 46-49.
29. Nandam S.H., Ivanisenko Y., Schwaiger R., Sniadecki Z., Mu X.K., Wang D., Chellali R., Boll T., Kilmametov A., Bergfeldt T., Gleiter H., Hahn H. Cu-Zr nanoglasses: Atomic structure, thermal stability and indentation properties // *Acta Materialia*. – 2017. – T. 136. – C. 181-189.
30. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Korneva A., Mazilkin A.A., Straumal P.B., Zieba P., Baretzky B. Phase transitions in Cu-based alloys under high pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 707. – C. 20-26.
31. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Lopez G. A., Lopez-Ferreno I., No M.L., San Juan J., Hahn H., Baretzky B. High-pressure torsion driven phase transformations in Cu-Al-Ni shape memory alloys // *Acta Materialia*. – 2017. – T. 125. – C. 274-285.
32. Straumal B.B., Pontikis V., Kilmametov A.R., Mazilkin A.A., Dobatkin S.V., Baretzky B. Competition between precipitation and dissolution in Cu-Ag alloys under high pressure torsion // *Acta Materialia*. – 2017. – T. 122. – C. 60-71.
33. Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Gornakova A.S., Fabrichnaya O.B., Kriegel M.J., Rafaja D., Hahn H. The alpha -> omega and beta -> omega phase transformations in Ti-Fe alloys under high-pressure torsion // *Acta Materialia*. – 2018. – T. 144. – C. 337-351.
34. Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Straumal B.B., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Hahn H. The alpha -> omega Transformation in Titanium-Cobalt Alloys under High-Pressure Torsion // *Metals*. – 2018. – T. 8, № 1.
35. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Mazilkin A.A., Valiev R.Z., Afonikova N.S., Gornakova A.S., Hahn H. Diffusive and displacive phase transitions in Ti-Fe and Ti-Co alloys under high pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – T. 735. – C. 2281-2286.
36. Kilmametov A., Kulagin R., Mazilkin A., Seils S., Boll T., Heilmaier M., Hahn H. High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy // *Scripta Materialia*. – 2019. – T. 158. – C. 29-33.

37. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Chulist R., Cios G., Baretzky B., Zieba P. Dissolution of Ag Precipitates in the Cu-8wt.%Ag Alloy Deformed by High Pressure Torsion // *Materials*. – 2019. – Т. 12, № 3.

38. Mazilkin A.A., Straumal B.B., Kilmametov A.R., Boll T., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Korneva A., Zięba P. Competition for impurity atoms between defects and solid solution during high pressure torsion // *Scripta Materialia*. – 2019. – Т. 173. – С. 46-50.

39. Wang C.M., Mu X.K., Chellali M.R., Kilmametov A., Ivanisenko Y., Gleiter H., Hahn H. Tuning the Curie temperature of Fe₉₀Sc₁₀ nanoglasses by varying the volume fraction and the composition of the interfaces // *Scripta Materialia*. – 2019. – Т. 159. – С. 109-112.

40. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Lityńska-Dobrzyńska L., Chulist R., Korneva A., Zięba P. High pressure torsion of Cu–Ag and Cu–Sn alloys: Limits for solubility and dissolution // *Acta Materialia*. – 2020. – Т. 195. – С. 184-198.

41. Edalati K., Li H.-W., Kilmametov A., Floriano R., Borchers C. High-Pressure Torsion for Synthesis of High-Entropy Alloys // *Metals*. – 2021. – Т. 11, № 8. – С. 1263.

Диссертант



А. Р. Кильмаметов

Кильмаметов Аскар Раитович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОЙ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Специальность: 2.6.6 - Нанотехнологии и наноматериалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук