

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Научный центр Российской академии наук в Черноголовке»

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

диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук

Страумал Борис Борисович

Черноголовка - 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В МЕТАЛЛАХ ПРИ ИПД	17
1.1 ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ, ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ	19
1.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИФИНАЛЬНОГО РАЗМЕРА ЗЕРНА В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ НА СТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ИПДК	27
1.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИПДК МЕТАЛЛОВ, ИХ АНАЛИЗ С УЧЁТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ДЕФЕКТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ	38
1.3.1 МЕТОДИКА РАСЧЁТА СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОВ УИЛЬЯМСОНА-ХОЛЛА И УОРРЕНА-АВЕРБАХА	39
1.3.2 АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ УМЗ МЕДИ ПРИ ИПДК	41
1.3.3 АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ИПДК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСХОДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ	45
1.3.4 АНАЛИЗ АТОМНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВО ВЗАИМОСВЯЗИ СО СПЕЦИФИКОЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ	50
1.3.4.1 МЕТОДИКА РАСЧЁТА ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРА АТОМНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ	51
1.3.4.2 ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК АТОМНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА	55
1.4 ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИПДК	63
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	70
ГЛАВА 2 ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА СТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ ДЕФОРМАЦИИ	72
2.1 ФОРМИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ НА СТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МЕДИ	74

2.1.1. КОНКУРЕНЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЁРДОГО РАСТВОРА И ВЫДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ФАЗЫ ИЗ ТВЁРДОГО РАСТВОРА (Cu-Co, Cu-Ag)	75
2.1.2. РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЁРДОГО РАСТВОРА (Cu-Ni)	91
2.1.3. ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ С ПЕРЕСЫЩЕННЫМ ТВЁРДЫМ РАСТВОРОМ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ (Cu-In)	97
2.1.4. СЕГРЕГИРОВАНИЕ ПО ГРАНИЦАМ ЗЁРЕН (Cu-Ag, Cu-Co)	103
2.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКВИФИНАЛЬНОГО ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ НА ПРИМЕРЕ СПЛАВА Cu-Ag	110
2.2.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ	110
2.2.2. РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ ПРИ ИПДК	114
2.2.3. ЧАСТИЧНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЙ ВТОРОЙ ФАЗЫ ПРИ ИПДК	118
2.3 ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ИПДК	120
2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО ПОВЫШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ	120
2.3.2. ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ИПДК	123
2.3.3. ОЦЕНКИ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ КОЭФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАННЫХ СПЛАВОВ	128
Выводы по главе 2	130
Глава 3 БЕЗДИФфуЗИОННЫЕ ПОЛИМОРФНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТИТАНЕ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ	132
3.1. ИЗУЧЕНИЕ АЛЬФА → ОМЕГА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ЧИСТОМ ТИТАНЕ В УСЛОВИЯХ ИПДК	133
3.2. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНА НА ФОРМИРОВАНИЕ ОМЕГА-ФАЗЫ	145

3.3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОМЕГА-ФАЗЫ В (АЛЬФА+БЭТА) ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ	155
3.3.1. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА НА ОБЪЁМНУЮ ДОЛЮ ОМЕГА-ФАЗЫ В СПЛАВАХ Тi-Fe	156
3.3.2. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО БЭТА → ОМЕГА ПЕРЕХОДА	163
3.3.3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО АЛЬФА → ОМЕГА ПЕРЕХОДА	169
Выводы по главе 3	174
ГЛАВА 4 КОМПЛЕКСНЫЕ ИПДК-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ДИФфуЗИОННЫЕ И МАРТЕНСИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ	176
4.1. ДИФфуЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ОМЕГА-ФАЗЫ В СПЛАВАХ Тi-Fe	177
4.2. ИПДК-ИНДУЦИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛЬФА-МАРТЕНСИТА В СПЛАВАХ Тi-Fe	183
4.3. КОМПЛЕКСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Cu-Al-Ni С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ	190
4.3.1. ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИПДК	191
4.3.2. АНАЛИЗ ВКЛАДА ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	203
4.3.3. АНАЛИЗ ВКЛАДА БЕЗДИФфуЗИОННЫХ СДВИГОВЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	206
Выводы по главе 4	211
ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ИПДК-ИНДУЦИРОВАННЫХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА СВОЙСТВА	213
5.1. ПРОЯВЛЕНИЕ ПОВЫШЕННОЙ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ TiNi и FeAl	215

5.2. ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ FeAl ПРИ ФАЗОВОМ A2 → B2 ПРЕВРАЩЕНИИ	233
5.3. ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОМ СПЛАВЕ CoCrFeMnNi	243
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	254
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	260

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** 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 [1-3]. 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.

Как известно, пластическая деформация зачастую служит одним из факторов внешнего воздействия, приводящего к фазовым превращениям, которые относят к сдвиговому или бездиффузионному типам превращений. К таковым относят перестройки в кристаллической решётке, вызванные смещениями группы атомов на расстояния меньше межатомных под влиянием внешнего поля деформации. Примеры фазовых превращений, стимулированных пластической деформацией, достаточно широко представлены в литературе и представляют собой, например, мартенситные или аустенитные преобразования в сталях с формированием фаз разных типов симметрии, состава или морфологии [4]. Вместе с тем, необходимо отметить, что само по себе влияние пластической деформации 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  $\varepsilon > 4-6$ ) при относительно низкой гомологической температуре в условиях значительных приложенных давлений [5-7]. 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, благодаря работам Т. Лэнгдона и Р.З. Валиева. В результате, в целом ряде различных металлов и

сплавов, а также интерметаллидах, удалось добиться эффективного изменения фундаментальных свойств материалов и их прикладного значения.

Основными характеристиками ИПД материалов являются ультрамелкозернистая (УМЗ) структура с размером зёрен менее одного микрона, высокая плотность различного рода дефектов (вакансий, дислокаций, тройных стыков и др.), а также преимущественно высокоугловые границы зёрен [6, 7]. Последние в свою очередь характеризуются высокой степенью неравновесности, что приводит к значительным упругим искажениям кристаллической решётки, направленных непосредственно от границ в тело зёрен. Для формирования таких типов структур были реализованы и усовершенствованы особые схемы механического деформирования, среди которых наиболее успешными явились равноканально-угловое (РКУ) прессование и интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) под давлением в несколько ГПа (обычно 5-10 ГПа). Основная идея методов ИПД заключается в достижении максимально высокого уровня плотности дефектов в условиях аккумулялирования сдвиговых деформационных напряжений.

В данном контексте реализация продолжительной сдвиговой деформации в условиях значительного приложенного давления делает метод ИПДК действительно уникальным, поскольку экстремальное воздействие на материал становится возможным без его разрушения, что открывает абсолютно новые ориентиры для достижения определённых перспективных свойств в металлах и сплавах. Особенно привлекательным оказалось создание объёмных наноструктурных поликристаллических материалов [7]. К настоящему времени под наноструктурированием принято понимать эффективное изменение свойств твёрдых тел посредством создания в материале наноразмерных структурных элементов. В общем случае наноматериалы содержат в себе такие наноразмерные элементы, как отдельные зёрна, кристаллиты, гранулы, кластеры, которые могут отличаться по фазовому составу, а также обладать как дальним, так и ближним порядком в пределах данного элемента. При этом атомное упорядочение может и не соответствовать тому порядку, которым обладает кристаллическая решётка соответствующего крупнозернистого поликристалла. В частности, в металлах и сплавах нанокристаллическими являются поликристаллы, обладающие размером зёрен порядка десятков нанометров, т.е. менее 100 нанометров.

Наноструктурирование существенно изменяет комплекс физических свойств металлов и сплавов, поскольку в них могут изменяться, как правило, структурно-нечувствительные характеристики, такие, как намагниченность насыщения, упругие модули, температуры Кюри и Дебая [2, 6]. Данные изменения связаны прежде всего с критическим увеличением объёмной доли внутренних границ раздела между наноразмерными элементами в результате значительного микроструктурного измельчения. Действительно, несложные оценки показывают, что доля атомов, принадлежащих этим границам 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, дефектная структура наноструктурных материалов становится ответственной за существенные изменения их комплекса функциональных свойств. Так, например, посредством ИПДК оказалось возможным наноструктурирование в ряде сплавов и интерметаллидов, которые являются хрупкими и разрушаются при деформации в обычных условиях. К ним можно, в частности, отнести интерметаллидные сплавы TiNi и FeAl, которые в нанокристаллическом состоянии проявляют радиационную устойчивость при ионном облучении [8, 9], а также наноструктурные сплавы системы Cu-Al-Ni с эффектом памяти формы в сочетании с улучшенным комплексом механических свойств [10].

При использовании ИПДК как метода формирования микроструктуры с необычными свойствами необходимо учитывать режимы получения данных состояний, когда изменяются такие важные термодинамические параметры, как давление и температура. Варьирование последних может вызывать не только механическое измельчение зёрновой 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 структурно-фазовое



состояние сплавов после интенсивной деформации может быть отличным от того, что было до деформации. Например, может произойти разложение перенасыщенных твердых растворов или, наоборот, образование твердых растворов при насыщении матрицы легирующим компонентом [11, 12]. Возможны образование одной или нескольких аморфных фаз из кристаллических фаз или распад аморфной фазы с образованием нанокристаллов [13, 14]. Вследствие повышенной зернограницной диффузии может изменяться химический состав в границах зёрен с формированием в них различного рода сегрегаций [15]. Кроме того, в ряде случаев при ИПДК происходят аллотропные фазовые превращения. К ним, например, следует отнести мартенситные (сдвиговые) превращения в сталях [16], а также формирование фаз высокого давления в некоторых чистых металлах и сплавах с гексагональной плотноупакованной решёткой [17, 18]. Более того, в процессе наноструктурирования при ИПДК возможно комплексное проявление как диффузионно-контролируемых, так и сдвиговых фазовых превращений в одном и том же сплаве [10]. Следовательно, установление взаимосвязи между этими видами трансформации структуры является отдельной задачей.

Для систематического изучения фазовых превращений необходимы комплексные экспериментальные исследования с использованием самых современных методик рентгеноструктурного анализа (РСА), высокоразрешающей просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, трёхмерной атомной пространственной томографии (АПТ). Они позволяют комплексно проанализировать эволюцию микроструктуры на разных этапах фазовых превращений, а в отдельных случаях, как например, при использовании высокоэнергетического синхротронного рентгеновского излучения [19], 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 также является установление роли фазовых трансформаций в формировании перспективных свойств наноструктурных металлов и сплавов, таких как способность к изменению магнитного состояния, радиационная устойчивость при ионном облучении,

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.

**Цели и задачи работы.** Целью работы является провести на основе комплекса экспериментальных исследований (РСА, ПЭМ и АПТ) 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+бэта) 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 Cu-Al-Ni 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 (Cu-Co, Cu-Ag, Cu-Sn, Cu-In), в то время как для изучения сдвиговых деформационных превращений - титановые сплавы (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** представленных 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, 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 на стационарной стадии 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+бета) 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 современных экспериментальных и теоретических методов исследования материалов, использованием передового научного оборудования, а также анализом и сопоставлением полученных результатов с данными, опубликованными в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах.

Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: «Физикохимия ультрадисперсных систем» (Екатеринбург, Россия, 2000 г.); «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.; «Size-strain III» конференции по рентгеновской дифракции (Тренто, Италия, 2001 г.); «Hard synchrotron X-rays for texture and strain analysis» - семинаре по рентгеноструктурному анализу (Гамбург, Германия, 2003 г.); «Nanomaterials and nanotechnologies-2003» - симпозиуме по наноматериалам (Крит, Греция, 2003 г.); «European materials research society» - E-MRS - европейских симпозиумах по материаловедению (Варшава, Польша, 2003, 2005, 2012, 2016, гг.); «Bulk nanostructured materials: from fundamentals to innovations» симпозиумах - BNM-2007, BNM-2009 (Уфа, 2007 г. и 2009 г.); «Nanomaterials by Severe Plastic Deformation» - nanoSPD-6 (Метц, Франция, 2014 г.); «International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials» - ISMANAM - симпозиумах (Париж, Франция, 2015 г. и Ченнай, Индия, 2019 г.); симпозиумах Deutsche Physikalische Gesellschaft – DPG - Немецкого физического общества (Берлин, 2012 и 2018 гг., Дрезден, Германия, 2017 г.); «Diffusion in Materials» - DIMAT-2017 – конференции по диффузии (Хайфа, Израиль, 2017 г.); NANO-2018 - симпозиум по наноматериалам (Гонг Конг, Китай, 2018 г.); «Euromat» - европейских симпозиумах по материаловедению (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.A12.31.0001) 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, а также грантов 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 полученных результатов, написании и подготовке к

публикации научных статей по теме исследований. Автор разработал и сформулировал основную идею исследования, 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).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 41 научных статей в журналах, 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.



## ГЛАВА 1. ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

К настоящему времени разработаны различные подходы и методы формирования ультрамелкозернистых (УМЗ) структур, в том числе, и наноструктурных материалов с перспективными функциональными свойствами [2]. Наиболее успешными для создания объёмных наноструктурных металлов и сплавов являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), которые позволяют формировать массивные образцы или заготовки путём измельчения их микроструктуры, сохраняя при этом её полную плотность без разрушения и повреждений [5-7]. Однако, помимо размера зерна УМЗ структуры обладают рядом таких важных характеристик, как плотность и распределение различных дефектов кристаллического строения, внутренние границы раздела разных типов и спектр их относительных разориентировок, кристаллографическая текстура и др. Особенно важной характеристикой УМЗ металлов и сплавов является их фазовый состав, который в совокупности с основными параметрами микроструктуры является определяющим для комплекса физических или механических свойств.

Среди различных методов с использованием больших степеней деформаций наибольшую значимость в формировании структурно-чувствительных свойств приобретает интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) под давлением в несколько ГПа (обычно до 10 ГПа) [5,6]. Основным преимуществом ИПДК является возможность достигать высоких степеней деформации (с истинной степенью  $\epsilon > 4-6$ ) в условиях всестороннего сжатия в течение продолжительного времени. Достаточно низкая гомологическая температура подобного воздействия на материал позволяет эффективно сочетать значительное измельчение микроструктуры, вплоть до наноструктурирования, с экстремально высокой плотностью дефектов. При этом существенно значимыми становятся такие степени деформации, когда в процессе ИПДК реализуется так называемое стационарное состояние, при котором структура и свойства исследуемого материала с дальнейшим повышением степени деформации не изменяются [20-23]. Такое устойчивое стационарное состояние системы означает, что скорость зарождения дефектов при данном внешнем воздействии становится равной скорости аннигиляции этих дефектов. Что важно,

для обычных видов термомеханической обработки (когда разрушение геометрически возможно) подобное динамическое равновесие может появиться только при повышенных температурах. Необходимо отметить, что динамическое равновесие во время ИПДК происходит при некоей температуре (которая, как правило, является температурой окружающей среды или чуть выше), когда решёточная диффузия заморожена и обычная диффузионная релаксация невозможна. Тем не менее, ИПДК обычно приводит к достаточно быстрым фазовым превращениям, которые легко понять если предполагать ускоренный массоперенос, соответствующий значительно повышенной температуре [11, 14, 24-26].

Осуществление ИПДК в ряде металлических материалов позволяет создавать уникальные микроструктуры со значительными изменениями характеристик, которые недостижимы при применении других методов ИПД [27-29]. Так, после ИПДК изменяются температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения и упругие модули, другие фундаментальные параметры [30]. Ключевой характеристикой микроструктуры, кроме сверхмалого размера зерна, является специфическая дефектная структура, формируемая при ИПДК. К ней, прежде всего, относят разветвлённую сеть границ зёрен, находящихся в неравновесном состоянии, которое характеризуется большеугловыми разориентировками, высокой плотностью зернограницных дислокаций, дисклинаций, тройных стыков. Как следствие, данные факторы приводят к дальнедействующим полям высоких упругих напряжений кристаллической решётки вблизи границ зёрен. Значительные искажения кристаллической решётки в приграничных областях непосредственно подтверждаются экспериментальными данными, полученными методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), который даёт статистически-усреднённую информацию о структуре, показано, что неравновесное состояние границ зёрен вызывает изменение межатомных взаимодействий, которое характеризуется повышенными статическими и динамическими атомными смещениями из положения равновесия, ослаблением прочности межатомных связей. Как следствие, прямые диффузионные эксперименты на наноструктурных металлах, полученных ИПДК, обнаруживают, что скорость массопереноса в исследуемых металлах непосредственно зависит от особенностей дефектной структуры.

В изучении фазовых превращений при интенсивной деформации важное значение приобретают точечные дефекты кристаллического строения. Недавно в ряде работ были проведены оценки избыточной концентрации вакансий после ИПДК. С помощью различных методов исследования показано, что концентрации вакансий могут достигать величин  $C_v \sim 10^{-4}-10^{-5}$ , которые соответствуют равновесным концентрациям вакансий, возникающих при нагреве данных металлов до предплавления температур [19, 27, 31]. Столь значительное увеличение концентрации вакансий, возможно, является определяющим фактором в процессе атомного массопереноса в сплавах, подвергнутым ИПДК, и согласуется с предположением об ускоренной диффузии и фазовых превращениях в стационарном состоянии, аналогичном по своей динамике к состоянию материала с повышенной температурой.

Специфика дефектной структуры УМЗ материалов, формирующейся при ИПДК, во многом определяет их комплекс физических и механических свойств, поэтому получение количественных оценок параметров микроструктуры с помощью статистически достоверных методов является весьма актуальной задачей. Однако при всём многообразии металлов и сплавов, потенциально используемых для ИПДК, необходимо делать определённые приближения, в частности, выбор модельных материалов в пользу надёжности определения количественных характеристик. В данной главе в качестве модельных материалов были использованы чистые металлы медь, никель, палладий, для которых были определены основные характеристики УМЗ структуры, их отличия от обычного поликристаллического состояния, а также вклад неравновесной дефектной структуры в явления массопереноса и фазовых превращений при ИПДК.

## 1.1 ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ, ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

К настоящему времени проделан большой объём работы по развитию деформационных методов с использованием ИПД и исследованию фундаментальных и прикладных свойств для различных металлов и сплавов [6, 7]. Установлено, что для большинства металлических

сплавов эволюция микроструктуры под воздействием ИПД сопряжена с происходящими в них фазовыми превращениями. Другими словами, структурно-фазовое состояние сплавов после интенсивной деформации может быть отличным от того, что было до деформации. Например, может произойти разложение перенасыщенных твердых растворов [12, 24, 25, 32], или, наоборот, образование твердых растворов при насыщении матрицы легирующим компонентом [12, 25, 28, 32, 33], аморфизация одной или нескольких исходно кристаллических фаз [13, 14, 34, 35], разложение аморфной фазы с образованием нанокристаллов [36, 37], а также аллотропные фазовые преобразования [38-41].

Основным фактором протекания фазовых превращений при ИПД является развитие дефектной структуры, для которой характерны наравновесные 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 сплавах. 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 посредством ИПД как основного метода получения исследуемых образцов.

Принципиальная схема использования высокого давления для изучения фазовых превращений в была впервые описана Бриджменом в 1935 году [42]. Установка была затем усовершенствована для того, чтобы в условиях высоких приложенных давлений осуществлять сдвиговую деформацию кручением [5, 6, 43, 44]. Пионерские работы на различных металлах и сплавах включали в себя как исследования фазовых переходов, так и

эволюцию микроструктуры, изменения температуры рекристаллизации, другие сопутствующие эффекты при использовании больших степеней пластической деформации. В последние десятилетия в физическом материаловедении бурное развитие получили исследования наноструктурных металлов и сплавов, поэтому возможности экстремального воздействия на структуры посредством ИПДК оказались особенно востребованными для исследования в них особенностей фазовых превращений. Существенно важным для применения ИПДК стало доказательство того, что в металлических материалах формируются наноструктурные состояния, обладающие неравновесными границами зёрна, а их спектр разориентировок является преимущественно большеугловым [5, 45]. Это позволило рассмотреть новый перспективный метод ИПДК для получения объемных наноструктурированных материалов.

ИПДК непосредственно осуществляется в условиях одновременного сжатия образца между вертикально расположенными наковальнями и вращением нижней из этих наковален. Эта система схематически изображена на рисунке 1.1. В результате приложенного давления в несколько ГПа, силы поверхностного трения вызывают деформацию сдвигом. Внутренний объем материала образца деформируется в условиях квазигидростатического сжатия посредством отсечения внешних слоев образца, что позволяет избежать разрушения деформированного образца, несмотря на предельно высокую деформацию. Накопление степени деформации образца увеличивается с числом оборотов при кручении наковальни. В месте смыкания обе наковальни имеют цилиндрические, несколько конусные, выточенные полости. Диаметр внутренних цилиндрических полостей совпадает с диаметром образца. Совокупная глубина полостей несколько меньше, чем начальная высота образца для ИПДК. Таким образом, во время нагрузки небольшое количество материала вытекает между двумя наковальнями. Трение в этом тонком кольце ограничивает свободное вытекание материала из сжатых наковален при ИПДК. Этот фактор обратного давления вызывает достаточно определенное гидростатическое давление в образце в зоне смыкания наковален. Материал в этой области трения между наковальнями предотвращает их соприкосновение и, как следствие, разрушение самих наковален во время последующей деформации кручением. Обе полости инструмента подвергаются пескоструйной обработке для очистки поверхностей и обеспечения достаточного трения через создаваемую микрошероховатость, которая

---

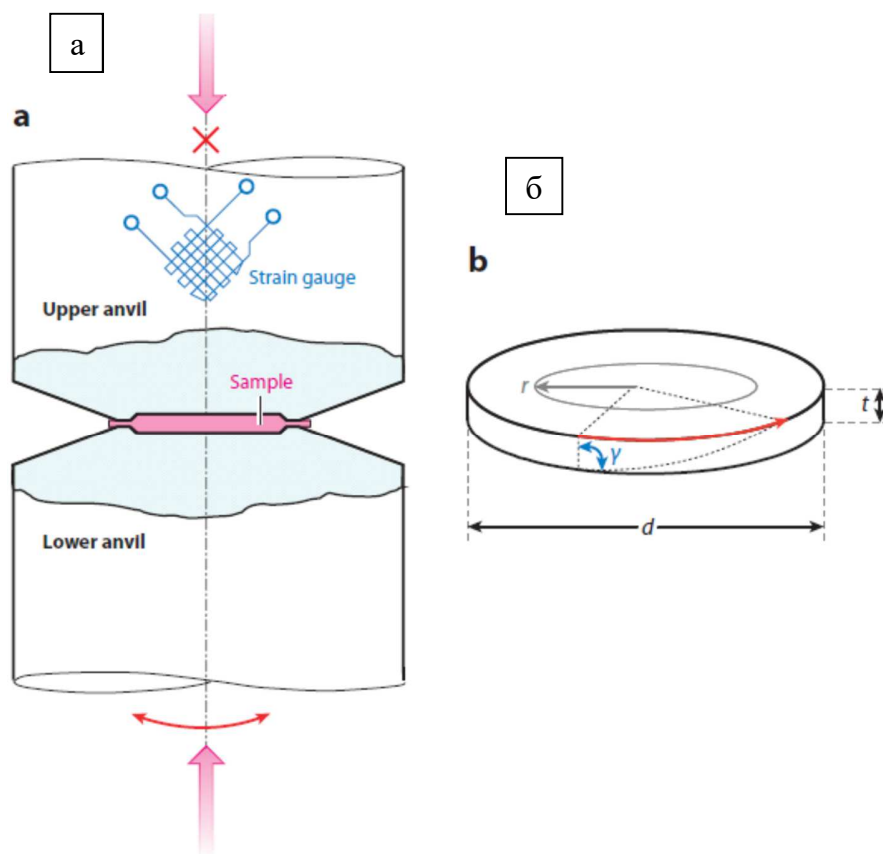


Рисунок 1.1 - Схематическое изображение (а) интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) образца, (б) вида и размеров образца при деформации кручением [22]

необходима для непрерывной деформации кручением. Для предотвращения скольжения между образцом и наковальной требуется минимальное давление. В общем случае, минимальное давление в три раза превышает напряжение предела текучести недеформированного материала. Деформацию сдвига,  $\gamma$ , можно рассчитать в соответствии с уравнением:

$$\gamma = (2\pi n) \times (r/t), \quad (1)$$

где  $r$  - расстояние от центра образца,  $n$  - количество оборотов и  $t$  – толщина образца (рисунок 1.1, б). Чтобы сравнивать между собой степени деформации для разных схем нагружения образцов, используется преобразование сдвиговой деформации  $\gamma$  в эквивалентную деформацию  $\varepsilon_{\text{экв}}$  [46, 47]:

$$\varepsilon_{\text{экв}} = \gamma / \sqrt{3} = (2\pi n) \times (r/t\sqrt{3}) \quad (2)$$

Необходимо отметить, что интерпретация численных значений величин сдвиговой деформации встречает определённые трудности при анализе экспериментальных данных. Очевидно, что исходя из приведённых уравнений, деформация в образце линейно изменяется от нулевого значения в центре до максимальной величины на краю деформированного диска. Однако, такое развитие событий зачастую не наблюдается в экспериментах. Как правило, исходная толщина образца в процессе ИПДК может значительно измениться при его сжатии, следовательно, применение в формуле величины исходной толщины может существенно уменьшать расчётную величину деформации в сравнении с её реальным значением. Поэтому необходимо отметить, что аналитически рассчитываемые величины деформации приблизительно равны истинным степеням деформации. Как показал анализ экспериментальных данных, при сравнении состояний материала между собой в идентичных условиях ИПДК необходимо рассматривать число оборотов или угол поворота наковален. В зависимости от угла поворота может быть измерен общий крутящий момент как мера приложенного механического усилия при повороте наковален. Это позволяет оценить эволюцию напряжения течения [48] и, в то же время, непосредственно контролировать процесс деформирования таким образом, чтобы проскальзывание между наковальной и образцом не происходило.

Размеры деформированных дисков после ИПДК, как правило, варьируются от 8 до 20 мм по диаметру и от 0.2 до нескольких мм по толщине. Значительное измельчение структуры

обеспечивается уже после половины оборота наковальни, однако для формирования однородного наноструктурного состояния необходима деформация в несколько оборотов [6, 48].

Как известно, измельчение зерен при относительно малых деформациях в основном вызвано дислокационной активностью в материалах со средней и высокой энергией дефекта упаковки (ЭДУ), к которым, в частности относятся Cu, Ni и Pd. Поэтому на ранних стадиях процесса ИПД эволюция микроструктуры характеризуется увеличением плотности дислокаций и формированием субструктурных элементов, таких как дислокационные ячейки и субзеренные блоки по мере генерации и накопления дислокаций. Типичные изображения микроструктуры технической чистой меди (99.98%), подвергнутой ИПДК, были получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 1.2 представлены состояния после (а) 1/2, (б) 1 и (в) 5 полных оборотов ИПДК. Картина микродифракции на рисунке 1.2, а показывает вытянутые и кластеризованные дифракционные рефлексы, характерные для субзеренной микроструктуры со средним размером этих субзерен в 565 нм. Наличие контуров изгиба на этой микрофотографии предполагает наличие высокого уровня внутренних напряжений в образце [5]. Как показано на рисунке 1.2, б, после 1 полного оборота наблюдается более равномерное распределение зерен с немного меньшим средним размером 470 нм и более высокой плотностью дислокаций. Наконец, в образце Cu, подвергнутом 5 оборотам, рисунок 1.2, в, микроструктура становится видимой менее чётко с характерными признаками высокой плотности дислокаций. Из рисунка 1.2, в видно, что границы зерен имеют размытый вид, что указывает на их неравновесный характер [49]. В настоящее время установлено, что такие границы зерен являются типичными для УМЗ структур, образованных в результате сильной пластической деформации. Они содержат высокую плотность захваченных или внешних решеточных дислокаций, а также упруго искаженный слой вдоль границы зерна, который приводит к общему диффузионному контрасту в наблюдениях ПЭМ [49, 50].

Происходящая при ИПДК эволюция микроструктуры от ячеистой субзеренной структуры с малоугловыми границами зёрен, характерных для малых степеней деформации, до высокоугловых разориентаций границ при высоких деформациях надежно прослеживается с помощью ПЭМ [21, 45, 49-56]. На рисунке 1.3, а представлена типичная



УМЗ структура Cu при большом увеличении [52]. Дислокации хорошо видны внутри зерна. Кроме того, границы зерен волнистые, изогнутые или рифленые, а некоторые участки границ наклонены к нормали поверхности. Решетчатое изображение граничной области,

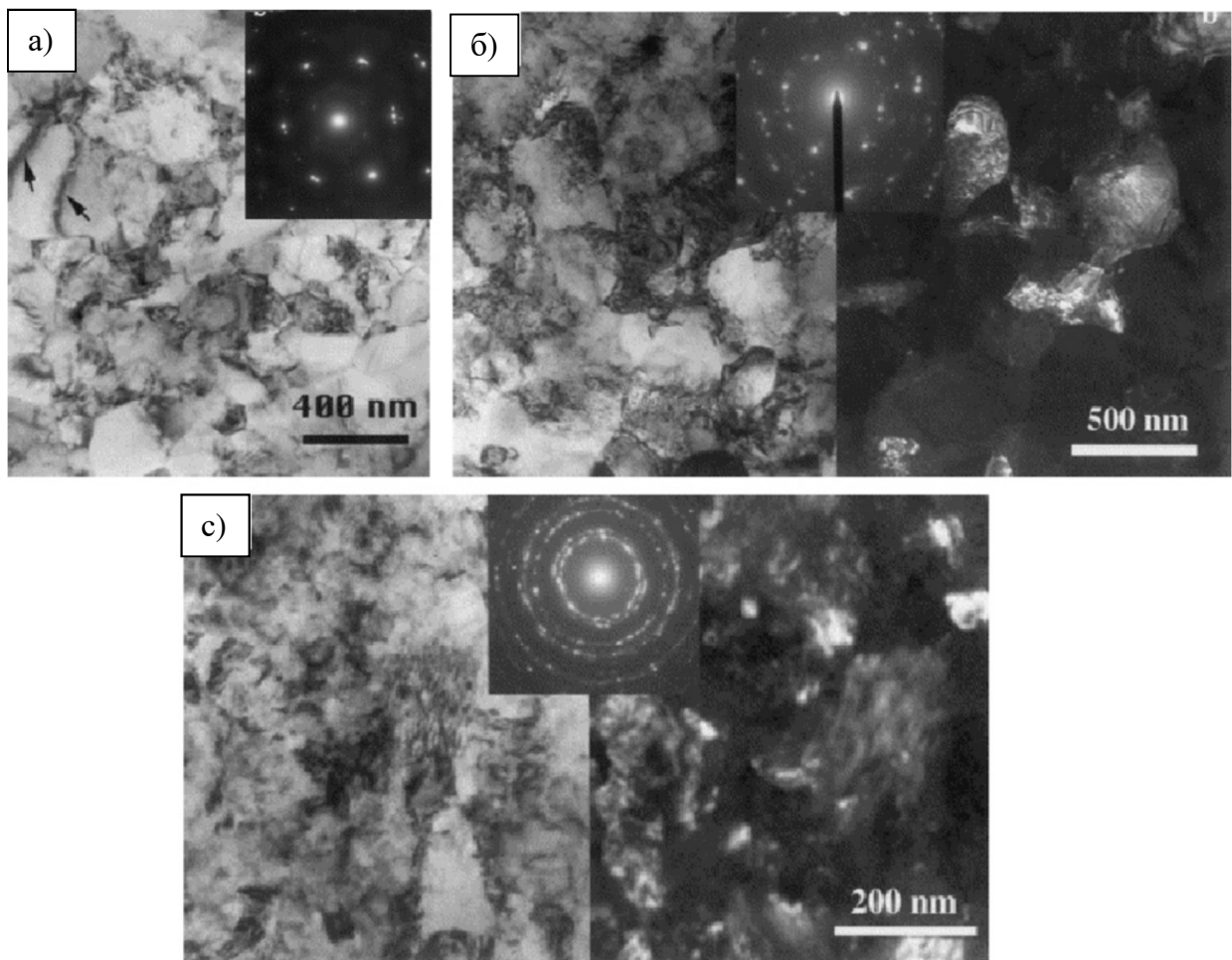


Рисунок 1.2 - Наблюдаемые в ПЭМ типичные микроструктуры меди, подвергнутой ИПДК при (а) 1/2, (б) 1 и (в) 5 оборотах [57]

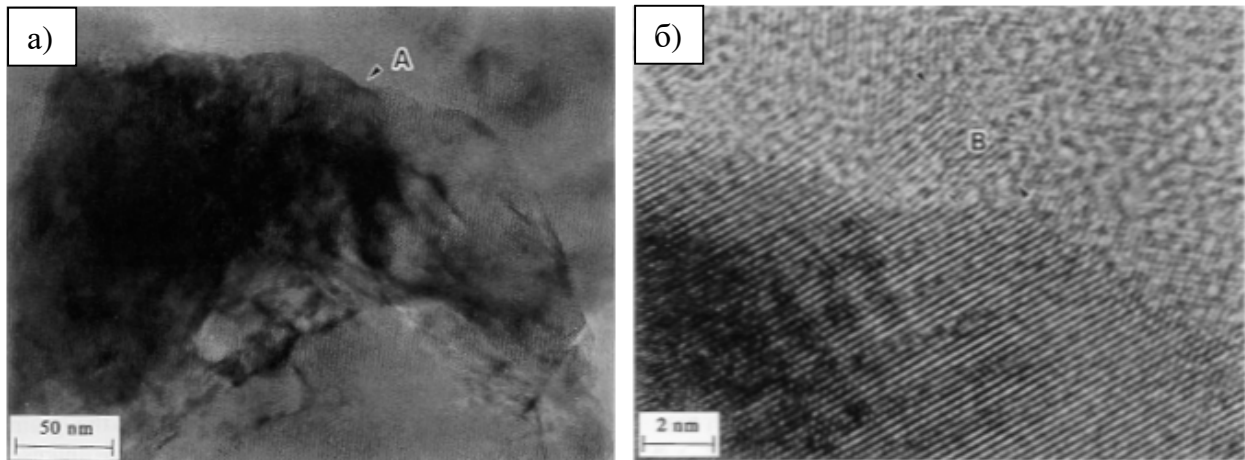


Рисунок 1.3 - Электронная микрофотография типичного зерна в меди (а), в котором область «А» показана в увеличенном виде (б) справа

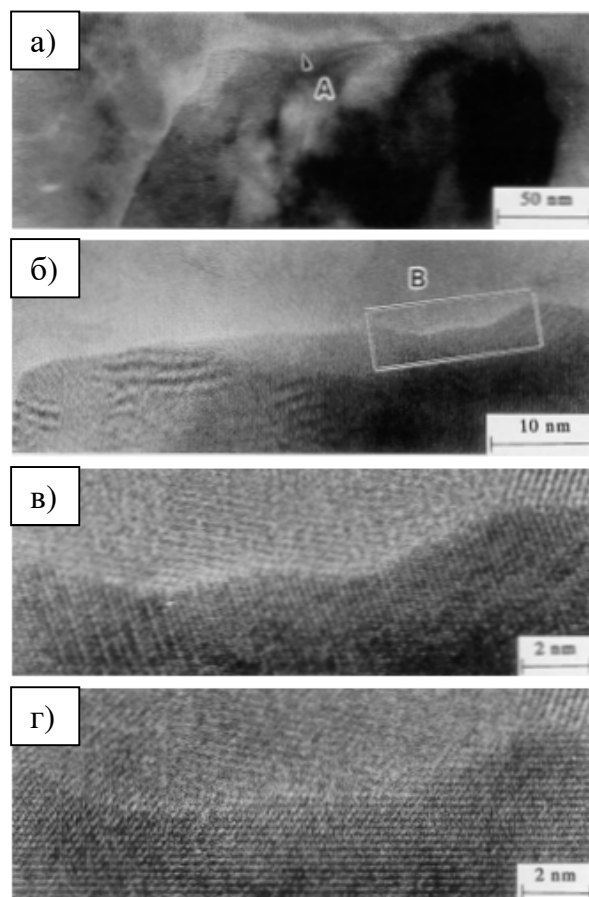


Рисунок 1.4 - (а) Электронная микрофотография границ зерен в Си. (б) Увеличение области А, показанной в (а); (в) и (г) увеличение области В, показанной в (б) [52]

обозначенной буквой А, показано на рисунке 1.3, б. Таким образом, граница имеет необычную природу, поскольку состоит из граней и ступеней без какой-либо определенной периодичности. Область, обозначенная буквой В, имеет ширину  $\sim 4$  нм, где одномерные следы плоскости решетки из нижнего зерна изогнуты на  $\sim 9^\circ$ ; эта область, по всей видимости, отделена от зерна, изображённого ниже. Некоторые плоскости решетки оканчиваются в Т-образных местах, что свидетельствует о наличии дислокаций.

На рисунке 1.4, а показано другое зерно в УМЗ Си, для которого изображение с большим увеличением области, отмеченной «А», приведено на рисунке 1.4, б. Граница зерна, видимая на рисунке 1.4, б не является прямой и имеет неправильную конфигурацию. Изображения решётки из области, отмеченной «В», показаны на рисунках 1.4, в и 1.4, г, где одномерные следы плоскостей решётки в нижней части зерна видны почти перпендикулярно или параллельно границе зерна соответственно. Эти плоскости решетки являются прямыми и непрерывно продолжающимися до самой границы. Граница зерна очень узкая и, как видно из правой части рисунка 4, в и 4, г, её ширина составляет менее  $\sim 0,5$  нм, что эквивалентно двум расстояниям между атомами. Эти изображения подтверждают, что на границе зерна нет области, имеющей «газоподобную» аморфную структуру. Приведённые наблюдения высокоразрешающей ПЭМ показывают, что границы зерен в УМЗ Си не являются прямыми, а скорее имеют зигзагообразную конфигурацию, показывая, что они находятся в высокоэнергетических и неравновесных состояниях. Однако границы имеют большие углы разориентации и, как правило, они имеют узкую ширину. Есть также области вблизи границ зерен, где имеются большие искажения решетки. Эти структурные особенности аналогичны тем, которые наблюдались и в других УМЗ металлах и сплавах после ИПД [6, 30, 57]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что они являются репрезентативными отличительными признаками дефектной структуры различных материалов, подвергнутых ИПДК.

## 1.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИФИНАЛЬНОГО РАЗМЕРА ЗЕРНА В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ НА СТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ИПДК

Как установлено, относительно высокие степени деформации при ИПД, соответствующие нескольким полным оборотам и более, приводят к формированию

однородной микроструктуры. Несмотря на сложные механизмы деформации, действующие в процессе измельчения зерна, микроструктура любого металла, подвергнутого ИПДК, 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. Действительно, логично предположить, что средний размер зерна, измеренный в образцах после ИПДК через пять или более оборотов, вероятно соответствует минимально возможному размеру зерна,  $d_{min}$ . Недавно была предложена дислокационная модель, предсказывающая ожидаемый минимум размер зерна [58]. Согласно этим исследованиям, величина ЭДУ значительно влияет на измеренное значение  $d_{min}$ , так что уменьшение ЭДУ приводит к соответствующему уменьшению размера зерна в тенденции от меди до бронзы и латуни после обработки ИПДК в одинаковых условиях эксперимента. Эта тенденция является разумной, если определяется минимальный размер зерна через развитие динамического баланса между генерацией и аннигиляцией дислокаций. Таким образом, в материалах с более низкими ЭДУ становится все труднее диссоциировать дислокации для рекомбинации и поперечного скольжения, это препятствует процессу релаксации и приводит к меньшему значению  $d_{min}$ . Однако в дополнение к теоретическим исследованиям, экспериментально показано, что также необходимо учитывать и другие физические характеристики материалов, такие как энергия активации самодиффузии, прочность межатомных связей, удельная теплоёмкость [59]. Экспериментальные условия проведения ИПДК являются факторами внешнего воздействия при нахождении  $d_{min}$ , а именно такие, как геометрические параметры оснастки, приложенное давление, скорость деформирования, а также гомологическая температура ИПДК, которая непосредственно зависит от температуры плавления данного металла [6, 57]. Очевидно, что при определении величины  $d_{min}$  указанные экспериментальные условия должны быть одни и те же.

Приведённые выше подходы для оценки минимального среднего размера зерна под воздействием ИПДК справедливы лишь в том случае, если в качестве исходного использован крупнозернистый поликристаллический материал или монокристалл, пригодный для больших пластических деформаций, т.е. размер зёрен изменяется от большего к меньшему. Вместе с тем, возникает вопрос, возможна ли ситуация, когда посредством ИПДК

инициируется рост зёрен в аналогичном металле, но находящемся в другом исходном состоянии, в частности, обладающем меньшим размером зерна относительно размера, достижимого при измельчении микроструктуры. Если да, то каким должен быть верхний предел для роста зёрен при ИПДК?

Целью данного исследования явилось изучение вышеобозначенной проблемы, связанной с ростом зерен нанокристаллических материалов, вызванных ИПДК. Для этого были выбраны чистые металлы, Ni и Pd, поскольку они широко использовались в качестве модельного материала для изучения деформационных механизмов и механических свойств наноматериалов [60-63]. Нанокристаллический Ni был изготовлен компанией Goodfellow методом электрического осаждения, далее будем называть его ЭО Ni. Диски диаметром 5 мм были подвергнуты ИПДК в течение 5 оборотов под давлением 7 ГПа при комнатной температуре. Угловая скорость деформации составляла 1 оборот в минуту. Учитывая высокую скорость теплопередачи между образцом и наковальнями, предполагалось, что повышение температуры в образце во время ИПДК является незначительным. Для удобства состояние ЭО Ni после дальнейшей обработки ИПДК обозначено как (ЭО + ИПДК) Ni.

В исходном состоянии ЭО Ni имеет столбчатую структуру с преимущественно равноосными зёрнами при рассмотрении перпендикулярно поверхности образца (рисунок 1.5). Микроструктура характеризуется часто встречающимися двойниками, а плотность дислокаций внутри зёрен, измеренная высокоразрешающей ПЭМ, составила  $1,2 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$ . ИПДК привела к значительному росту зёрен (рисунке 1.6). На рисунке 1.6, б показано крупное зерно, включающее в себя несколько субзёрен. Рисунок 1.6, в представляет собой изображение высокоразрешающей ПЭМ, которое показывает субзерно со множеством дислокационных ячеек. Белыми звездочками отмечена граница субзерна. Белые пунктирные линии, проведенные вдоль стенок дислокаций, очерчивают границы дислокационных ячеек, определённых с помощью обратного Фурье-преобразования изображений. Плотность дислокаций в теле зёрен, измеренная посредством высокоразрешающей ПЭМ, составила  $2 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$ , что выше, чем в ЭО Ni. Более высокая плотность, по-видимому, была обусловлена влиянием ИПДК, при этом интенсивная деформация значительно снизила плотность двойников в (ЭД + ИПДК) Ni.

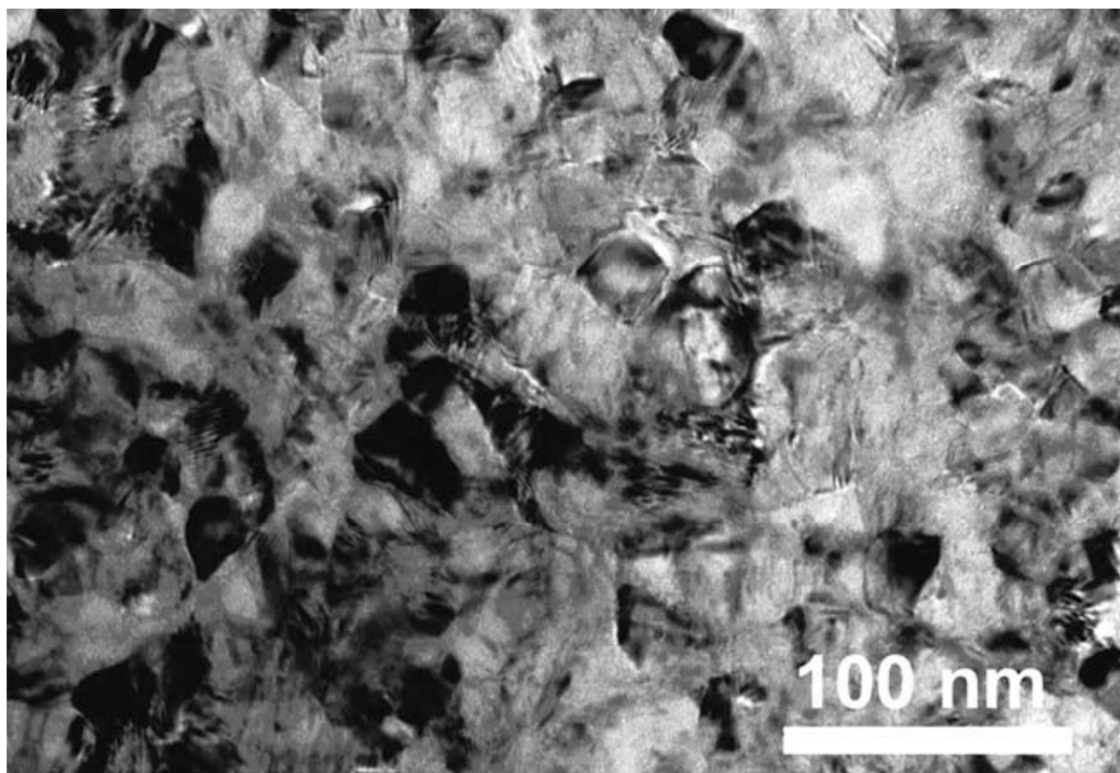


Рисунок 1.5 - Микроструктура нанокристаллического Ni, полученного методом электроосаждения

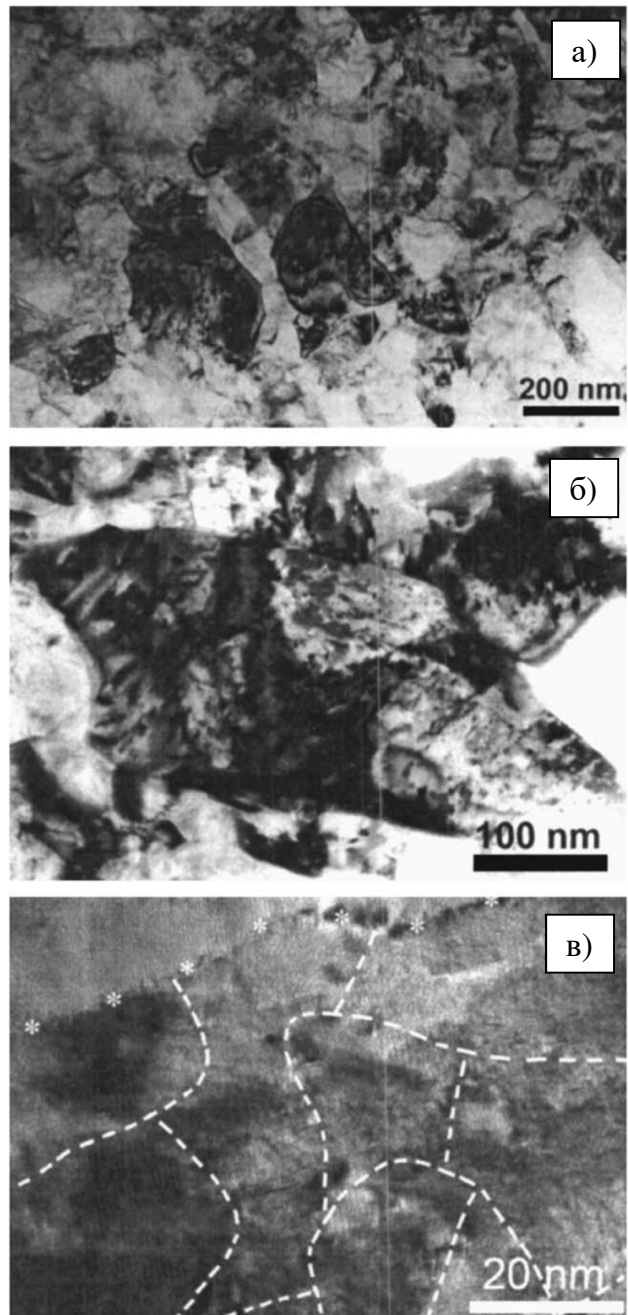
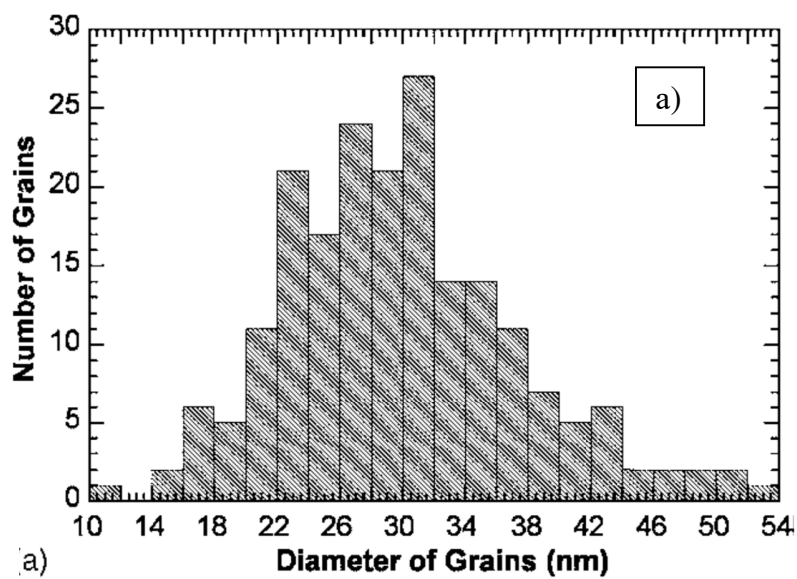
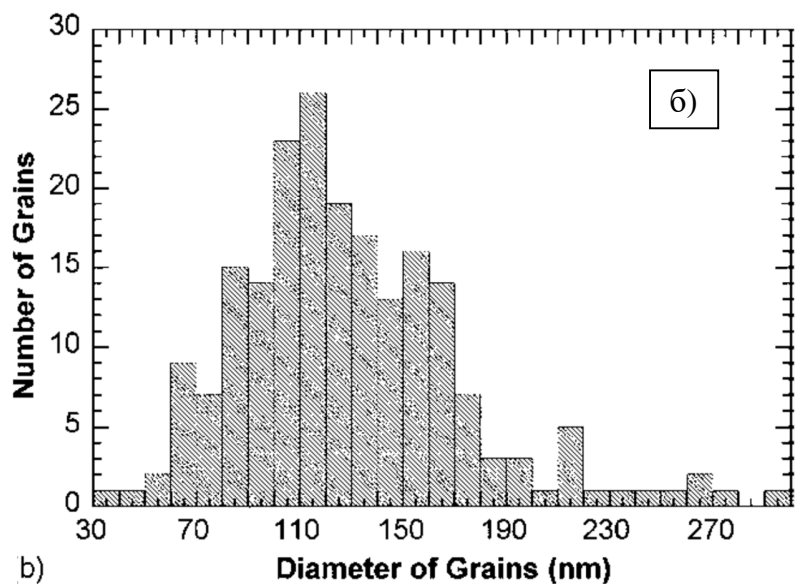


Рисунок 1.6 - Микроструктура образца Ni после электроосаждения + ИПДК. (а) ПЭМ изображение наноструктурного состояния. (б) Крупное зерно, содержащее множество субзерен. (в) ПЭМ изображение с высоким разрешением, показывающее дислокационные ячейки в субзерне. Звездочками отмечена граница субзерна. Пунктирные линии отмечают границы ячеек, которые определялись дислокационными стенками в обратном Фурье-преобразовании изображения



a)



b)

Рисунок 1.7 - Гистограмма распределения зерен по размеру. (а) нанокристаллический электроосажденный Ni и (б) образец (электроосаждение + ИПДК) Ni



На рисунке 1.7, *а* и 1.7, *б* показаны распределения зерен по размерам для ЭО Ni и (ЭО + ИПДК) Ni соответственно. Размеры зерна были определены в светлопольном изображении ПЭМ. Как видно, формы гистограмм распределения довольно похожи, но размеры зерна намного больше для образца (ЭО + ИПДК) Ni. Средний размер зерна в нанокристаллическом ЭО Ni оценивается из рисунка 1.7, *а* как  $30 \pm 7.5$  нм. Дальнейшее воздействие ИПДК привело к увеличению среднего размера зерна до  $129 \pm 43$  нм (рисунок 1.7, *б*). Измерения твердости при наноиндентировании выявили, что рост зерна привел к снижению твердости от 7.2 ГПа в ЭО Ni до 6.1 ГПа после дальнейшей ИПДК.

Рост зерна является термодинамически выгодным процессом [64]. Однако тот факт, что нанокристаллический ЭО Ni является стабильным при комнатной температуре, указывает на то, что система имеет локальный минимум энергии [65]. На стабильность наноструктур могут также влиять примеси в образце ЭО Ni. Известно, что ЭО Ni может содержать примеси, связанные с процессом электроосаждения [66], и эти примеси могли бы значительно стабилизировать структуру зерна в нанокристаллическом состоянии.

ИПДК проводилась под давлением 7 ГПа, и это создавало чрезвычайно высокие сдвиговые напряжения в материале. Рост зерна во время ИПДК и наноиндентирования вместе с отсутствием роста зерна во время испытаний на растяжение [60, 67] позволяют предположить, что сдвиговое напряжение должно быть выше критического значения, чтобы вызвать рост зерна в нанокристаллических материалах, и испытания на растяжение обычно не могут генерировать напряжения, достаточно высокие, чтобы вызвать рост зерна. Джин и др. [64] наблюдали зернограничную миграцию при *in situ* наблюдении во время наноиндентирования. Согласно аналитической модели Бобылева и др. [68], малоугловые границы зерен могут выходить из своего равновесного положения при высоком напряжении сдвига, а затем диссоциировать, когда напряжение достигает критического значения, что приводит к коалесценции зерен. Высокое внешнее напряжение сдвига может помочь преодолеть энергетические барьеры, связанные с зернограничной миграцией и коалесценцией зерен.

Рисунок 1.7, *б* показывает, что зерна выросли до  $129 \pm 43$  нм во время ИПДК (здесь 43 нм - стандартное отклонение). Это значение находится вблизи нижнего предела диапазона размеров зерен 106–170 нм, характерного для традиционной ИПДК крупнозернистого Ni

согласно работам [56, 69, 70]. Данный результат свидетельствует о том, что существует верхний предел размера для роста зерна, вызванного интенсивной деформацией, и этот верхний предел близок к нижнему пределу размера зерна для ИПДК обычного поликристаллического Ni. В общем случае, окончательный размер зерна определяется экспериментальными условиями ИПДК и свойствами материала [58]. Другими словами, динамический баланс процесса роста зерна и процесса измельчения зерна определяет конечный размер зерна. Следует заметить, что более высокое содержание примесей в исходном ЭО Ni должно приводить к более мелким конечным размерам зерна [71]. Возможно, данное обстоятельство может объяснять, почему размер зерна образца (ЭО + ИПДК) Ni находится ближе к нижнему пределу указанного диапазона размеров зерна.

Подобный тренд при изменении среднего размера зёрен после ИПДК был также обнаружен при исследовании нанокристаллического Pd, полученного методом газовой конденсации (ГК) в среде инертного газа. Образцы нанокристаллического Pd были приготовлены в Институте нанотехнологий, г. Карлсруэ, Германия. Детальное описание экспериментальной процедуры получения Pd методом конденсации в среде инертного газа приведено в работе [72]. В качестве поликристаллического материала для исследований был использован Pd чистотой 99,96% от компании ChemPur. Его средний размер зёрен составлял 30 мкм. Диски диаметром 10 мм были подвергнуты ИПДК до  $n=5$  оборотам под давлением 6 ГПа при комнатной температуре. Полученные результаты проанализированы в сравнении с данными по ИПДК ГК Pd, при которой использовалась циклическая схема деформации – с оборотами наковален на углы  $\pi/2$  и  $\pi$  в разных направлениях сдвига [62].

На рисунке 1.8.1 показаны микроструктуры нанокристаллического ГК Pd в исходном состоянии, (а) и (б), а также после циклического воздействия ИПДК, (в) и (г) со степенью сдвиговой деформации  $\gamma = 15$ , что соответствует примерно 0.1-0.2 оборота наковален при кручении. Видно, в исходном состоянии ГК Pd обладает однородной структурой с равноосными зёрнами, для которых характерно достаточно узкое распределение по размеру, а средний размер зёрен составляет  $\sim 14$  нм (рисунок 1.8.2, а) [62]. Уже после ИПДК на десятые доли оборота наблюдается значительный рост зёрен (рисунок 1.8.1, в, г) и повышенная плотность дислокаций в относительно крупных зёрнах, размером более 50 нм. Согласно гистограмме распределения зёрен по размеру после ИПДК со степенью сдвиговой

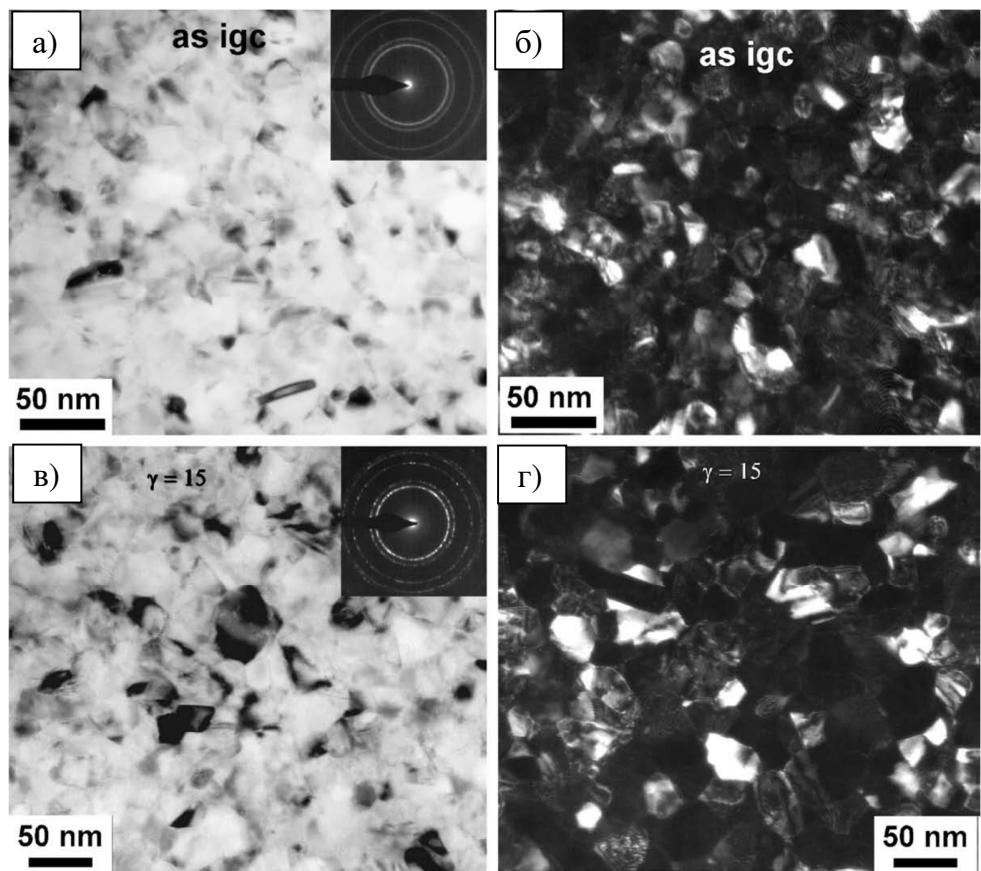


Рисунок 1.8.1 - Микроструктура нанокристаллического Pd: исходное состояние в (а) светло- и (б) темнопольном изображениях, и после ИПДК со степенью  $\gamma = 15$  в (в) светло- и (г) темнопольном изображениях

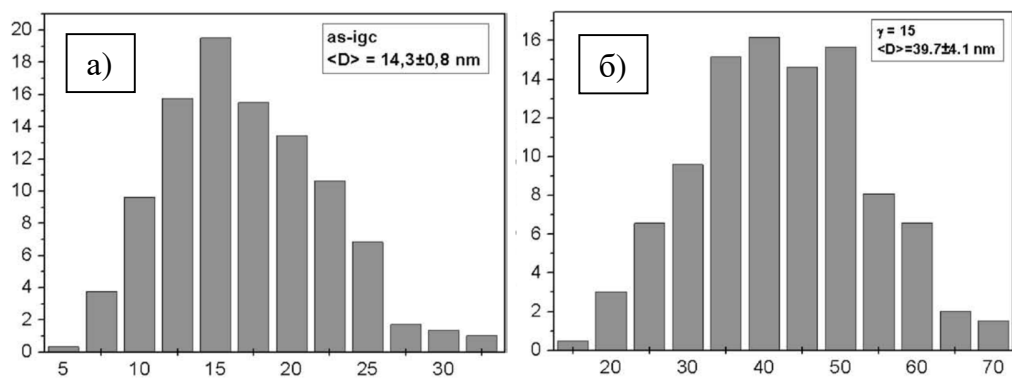


Рисунок 1.8.2 - Гистограммы распределения зерен по размеру: (а) нанокристаллического Pd в исходном состоянии и (б) после ИПДК со степенью  $\gamma = 15$

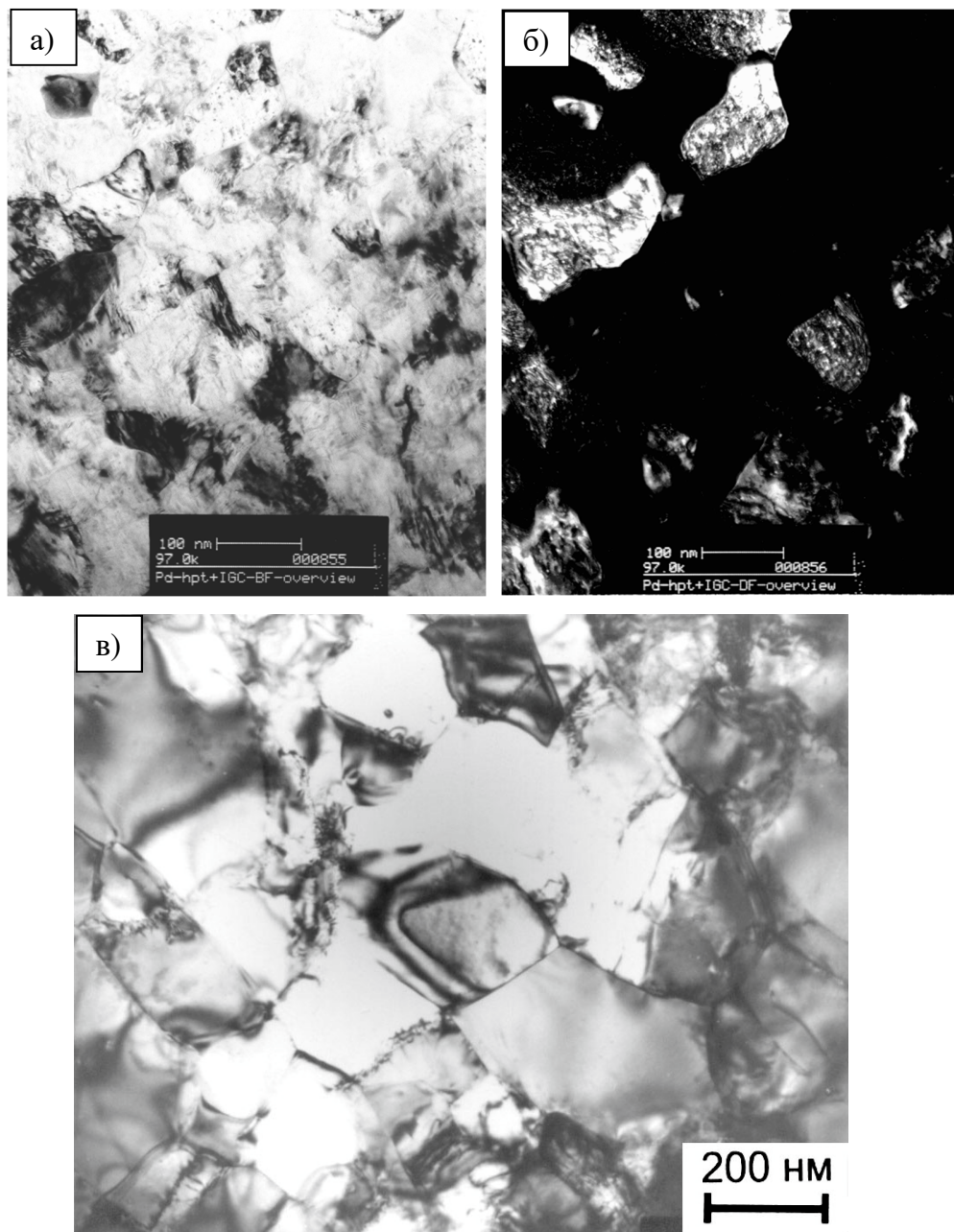


Рисунок 1.9 - Микроструктуры Pd после ИПДК со степенями  $\gamma > 450$ : (а) и (б) для исходного нанокристаллического состояния, (в) для исходного поликристаллического состояния

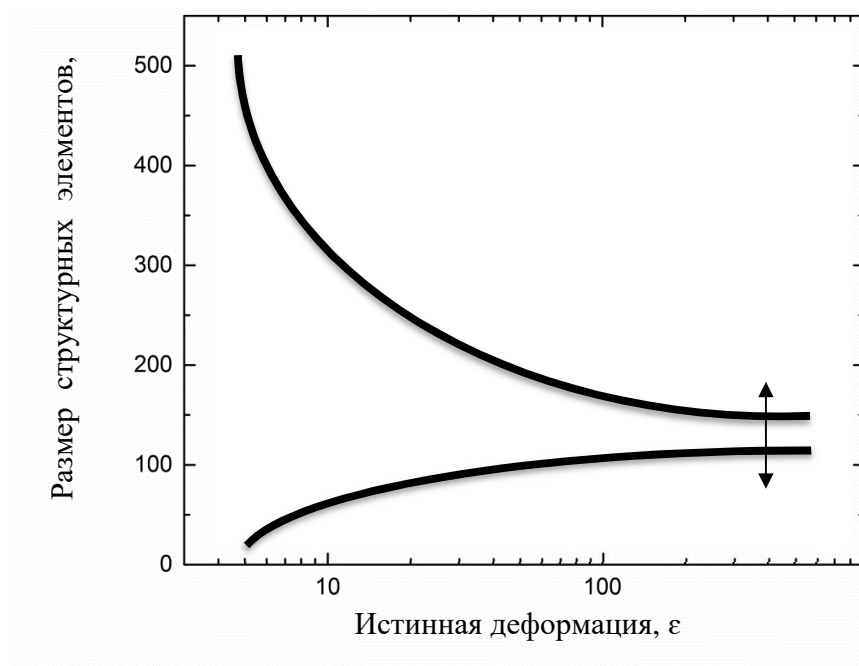


Рисунок 1.10 - Схематичное изображение изменения размеров структурных элементов в зависимости от истинной деформации при ИПДК

деформации  $\gamma = 15$  средний размер составил  $\sim 40$  нм, что почти в 3 раза выше исходного (рисунок 1.8.2, б).

Дальнейшее увеличение степени сдвиговой деформации до числа оборотов  $n = 5$ , т.е. при  $\gamma > 450$ , привело к ещё большему росту зёрен (рисунок 1.9, а, б). При этом разброс по размеру зёрен оказался очень широким, а их средний размер зёрен составил  $\sim 110$  нм. В то же время, исследования ПЭМ в случае ИПДК крупнозернистого Pd показали, что в них наблюдается сильно измельченная структура со средним размером фрагментов около 150 нм (рисунок 1.9, в). Следует отметить, что общими признаками микроструктур Pd после ИПДК для различных исходных состояний являются не только близкие размеры зёрен, но и высокая плотность решёточных дислокаций на отдельных участках структуры, сильная искаженность и размытость границ раздела фрагментов, что в целом свидетельствует о высокой дислокационной активности и высоком уровне внутренних упругих напряжений. Следует отметить, что при циклической деформации с использованием ИПДК [62] измельчение структуры произошло до среднего размера зерна в 240 нм после сдвиговой деформации со степенью  $\gamma = 124$ .

Таким образом, 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. Показано, что во время ИПДК однофазного материала в режиме стационарной деформации всегда возникает подобная ультрамелкозернистая или нанокристаллическая микроструктура независимо от исходного состояния, т.е. независимо от того, была ли исходная структура более крупной или более мелкой. На рисунке 1.10 схематично изображен процесс изменения размеров структурных элементов в зависимости от степени деформации.

### 1.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИПДК МЕТАЛЛОВ, ИХ АНАЛИЗ С УЧЁТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ДЕФЕКТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

Рентгеноструктурный анализ профилей дифракционных пиков основывается на кинематической теории дифракции и представляет собой мощный инструмент для

микроструктурных исследований [73, 74]. Его значение возрастает при изучении наноструктурных ИПД материалов благодаря их специфическим микроструктурам с малым средним размером зерен-кристаллитов (который находится в диапазоне применения рентгеноструктурных методов для его определения) и очень высокой плотностью микроискажений (которая также может быть определена при помощи рентгеноструктурных методов) [19, 38, 75-87]. Еще одним преимуществом рентгеноструктурного анализа является статистическая природа получаемой информации. Установлено, что ИПД приводит к существенному изменению относительной интегральной интенсивности, значительному уширению рентгеновских пиков, а также к изменению формы их профилей. При этом «хвосты» последних становятся более пологими и протяженными. Подобная форма профиля лучше всего аппроксимируется такими комбинациями функций Гаусса и Лоренца, в которых преобладает функция Лоренца [75-77]. Данный факт с учетом результатов высокоразрешающей ПЭМ [5, 49, 51-53, 56] свидетельствует о возможном перераспределении дефектов кристаллического строения от однородного хаотического распределения в теле зерен к специфическому зернограничному, свойственному наноструктурным материалам, полученным ИПД.

В последнее время, благодаря исследованиям Т. Унгара и др. [82, 85, 86] было установлено, что для получения корректной информации о размере кристаллитов, их распределении по размерам, плотности дислокаций и т.д. необходимо учитывать дифракционный контраст, возникающий на дислокациях в результате рассеивания рентгеновских лучей. В результате, применяемые рентгеноструктурные методы были усовершенствованы для подробного анализа микроструктуры материалов, подвергнутых сильным деформациям. Это дало возможность проследить эволюцию плотности, распределения и даже преобладающего типа дислокаций (краевых или винтовых) от сильных деформаций (стадия III и IV) до интенсивной пластической деформации.

### 1.3.1 МЕТОДИКА РАСЧЁТА СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОВ УИЛЬЯМСОНА-ХОЛЛА И УОРРЕНА-АВЕРБАХА

Расчет структурных параметров проводился по модифицированным методам Уильямсона-Холла и Уоррена-Авербаха [82, 85, 86]. Эти методы анализа уширений

дифракционных профилей, основаны на зависимостях интегральной ширины или коэффициентов Фурье разложения дифракционного профиля от вектора рассеивания или квадрата вектора рассеивания, соответственно, с учетом контрастного фактора дислокаций ( $\bar{C}$ ). Последний зависит от относительной ориентации между линией дислокации, вектором Бюргерса  $b$  и вектором рассеяния. Для кубических кристаллов, определяется по следующей зависимости [86, 88]:

$$\bar{C} = \bar{C}_{h00}(1 - qH^2), \quad (1.1)$$

где  $\bar{C}$  – средний дислокационный контрастный фактор рефлексов типа  $h00$  и  $H^2 = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)$ . Значения параметров  $\bar{C}$  для никеля представлены в [86]. Параметр  $q$  зависит от упругих констант данной кристаллической решетки и определяет преимущественный тип дислокаций в образце. Теоретические значения параметра  $q$  для никеля рассчитаны в [86] и варьируются от 1.38, при наличии в кристаллитах только краевых дислокаций, до 2.23, при наличии только винтовых дислокаций. Экспериментальное значение  $q$  определялось по методу, описанному в [85, 86].

Модифицированное уравнение Уоррена-Авербаха задается в следующем виде:

$$\ln A(L) \cong \ln A^S(L) - \rho BL^2 \ln(R_e/L)(K^2\bar{C}) + O(K^2\bar{C}^2), \quad (1.2)$$

где  $A(L)$  – действительные коэффициенты Фурье,  $A^S$  – размерные коэффициенты Фурье,  $R_e$  – эффективный внешний радиус дислокаций, а  $O$  – члены ряда более высокого порядка,  $B = \pi b^2 / 2$ . Параметр  $L$  определяется следующим образом:

$$L = n\lambda / 2(\sin \theta_2 - \sin \theta_1), \quad (1.3)$$

где  $n$  – порядок Фурье коэффициента,  $\lambda$  – длина рентгеновской волны,  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – начальный и конечный брегговские углы одного дифракционного профиля. Из уравнения (2) определяются плотность дислокаций  $\rho$ , внешний радиус упругого поля дислокаций  $R_e$  и параметр их распределения  $M = R_e\sqrt{\rho}$ . Значение параметра  $M$  определяет силу дипольного взаимодействия дислокаций. Если величина  $M$  мала ( $< 1$ ), то экранировка упругих полей дислокаций велика, и соответственно наоборот, если  $M > 1$ , то дислокации слабо экранируют друг друга своими упругими полями [86].

Взаимосвязь интегральной ширины дифракционного пика и вектора рассеивания описывается модифицированным уравнением Уильямсона-Холла:



$$\Delta K \cong 1/d + (\pi M^2 b^2 / 2)^{1/2} \rho^{1/2} (K \bar{C}^{1/2}) + O(K^2 \bar{C}), \quad (1.4)$$

где  $\Delta K = \beta \cos(\theta) / \lambda$ ,  $K = 2 \sin(\theta) / \lambda$ ,  $\beta$  – уширение физического профиля,  $\theta$  – центр тяжести дифракционного профиля.

Эти два уравнения, (2) и (4), в которых учитывается дислокационная анизотропия при дифракции, лежат в основе нового подхода к рентгеноструктурному анализу профилей пиков [86, 88]. Подбор контрастного фактора  $\bar{C}$  в уравнениях (2) и (4) методом наименьших квадратов позволяет определить размерные параметры микроструктуры  $d$  и  $L_0$ , необходимые для расчета среднеарифметического размера кристаллитов ( $X_{ariph}$ ) и построения их логнормального распределения  $f(x)$ , которое характеризуется двумя параметрами: шириной  $\sigma$  и положением центра тяжести  $m$  (подробнее см. [86]).

### 1.3.2. АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ УМЗ МЕДИ ПРИ ИПДК

Рассмотрим результаты использования традиционных и модернизированных подходов для изучения эволюции микроструктуры в Cu, подвергнутой ИПДК. Подобные исследования с использованием рентгеноструктурного анализа весьма актуальны, поскольку способствуют пониманию механизмов формирования большеугловых границ зерен под действием больших пластических деформаций при низких гомологических температурах. С другой стороны, знание особенностей формирования наноструктуры может быть весьма полезно для оптимизации условий деформирования методом ИПД с целью получения наилучших свойств в металлах и сплавах.

Проведенные исследования эволюции микроструктуры крупнозернистой отожженной Cu в ходе ИПДК показали, что при применении как классического, так и модифицированного метода Уоррена-Авербаха изменение размера кристаллитов и плотности дислокаций в зависимости от степени деформации характеризуется одинаковой тенденцией (рисунок 1.11). Видно, что размер кристаллитов  $L_0$  уменьшается до минимальных значений при истинных степенях деформации  $e \approx 0 \div 5$ , затем несколько возрастает в интервале  $e \approx 5 \div 30$  и вновь снижается при дальнейшем повышении степени деформации (рисунок 1.11, а). При этом величины размера кристаллитов, полученные при

введении в расчеты понятия контрастного фактора дислокаций, оказались несколько меньше, чем значения, полученные с помощью классического подхода.

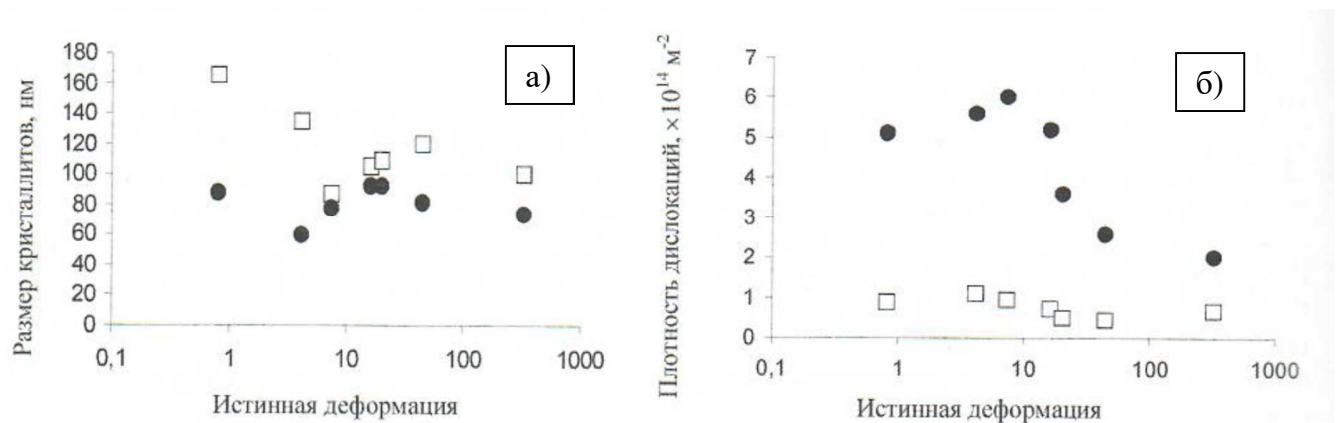


Рисунок 1.11 - Эволюция значений размера кристаллитов (а) и плотности дислокаций (б) как функции деформации при КГД. Эти значения были получены при помощи классического (пустые маркеры) и модифицированного (закрашенные маркеры) метода Уоррена-Авербаха

Изменение величины плотности дислокаций с ростом степени деформации также не является монотонным (рисунок 1.11, б). Плотность дислокаций возрастает при  $e \approx 0 \div 5$ , резко уменьшается в интервале  $e \approx 5 \div 40$  и остается неизменной при больших значениях  $e$ . Важно отметить, что интервалы степеней деформации, в которых происходит монотонное изменение величин плотности дислокаций и размера кристаллитов совпадают.

В таблице 1.1 приведены значения параметра  $q$ , характеризующего тип превалирующих в структуре дислокаций, в зависимости от степени деформации при ИПД кручением. Известно, что для Cu теоретически рассчитанный из упругих констант параметр  $q$  равен 1.63 и 2.37 для случая присутствия только краевых или только винтовых дислокаций соответственно [89]. Параметр  $q$ , принадлежащий диапазону 1.63–2.37, характерен для дислокаций смешанного типа. Из Табл. 1.1 видно, что характер дислокаций немонотонно

изменяется с ростом степени деформации, при этом для  $e \approx 20$  величина параметра  $q$  выходит за рамки, рассчитанного для него диапазона.

Таблица 1.1 - Изменение величины параметра  $q$  в УМЗ Си в зависимости от степени деформации при ИПДК

Степень деформации	0.8	4.2	7.4	16.2	20	44.4	325.5
Параметр $q$	1.69	2.29	2.21	1.87	2.47	3.41	2.86

Сопоставление полученных методом РСА данных с результатами ПЭМ исследований [53, 54] позволило выделить три стадии процесса формирования наноструктурного состояния в Си.

Первая стадия ( $e \approx 0 \div 5$ ) характеризуется существенным ростом плотности дислокаций вплоть до  $10^{14} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$  и формированием ячеистой микроструктуры внутри исходных зерен. При этом размер кристаллитов значительно уменьшается, благодаря образованию большого числа новых дислокационных границ. Из рисунка 1.11, б видно, что рассчитанные с помощью классического и модифицированного методов Уоррена-Авербаха величины плотности дислокаций существенно отличаются. При этом более близкими к значениям плотности дислокаций, рассчитанным по электронно-микроскопическим фотографиям ячеистой структуры, являются данные, оцененные с помощью модифицированного метода.

Вторая стадия деформации ( $e \approx 5 \div 20$ ) характеризуется формированием фрагментированной зёрненной структуры из ячеистой. Средний размер структурных элементов по данным ПЭМ, начиная с этой стадии, становится неизменным, однако, по данным РСА размер кристаллитов несколько возрастает (рисунок 1.11, а). Плотность дислокаций в теле ячеек снижается, а границы становятся более тонкими. Согласно результатам РСА плотность дислокаций на данной стадии уменьшается более чем в два раза (рисунок 1.11, б). Все это указывает на протекание в материале процессов динамического возврата. Можно предположить, что в результате перераспределения и аннигиляции дислокаций противоположного знака происходит перестройка ячеистых границ в

малоугловые субзеренные границы, представляющие собой стенки дислокаций преимущественно одного знака. При этом, учитывая тот факт, что рассчитанный с помощью модифицированного метода Уоррена-Авербаха параметр  $q$  равен 1.87 (таблица 1.1), можно сделать вывод, что подобные границы состоят преимущественно из краевых дислокаций. Накопление в границах избыточных дислокаций преимущественно одного знака приводит к росту угла разориентировки между соседними фрагментами. С позиций предположения о протекании динамического возврата в ходе ИПД рост размера кристаллитов на данной стадии может быть объяснен трансформацией широких границ ячеек, создающих значительные искажения кристаллической решетки в приграничных областях, в субзеренные границы с локализованными полями напряжений.

Формирование равноосной зеренной структуры с большеугловыми границами характерно для третьей стадии эволюции микроструктуры при ИПД кручением ( $e \approx 20$ ) [51-53]. Согласно результатам РСА на этой стадии имеет место некоторое уменьшение размера кристаллитов (рисунок 1.11, *а*) вплоть до примерно 100 нм при одновременном росте упругих микроискажений в кристаллической решетке вплоть до примерно 0.08%. Поскольку плотность дислокаций по данным рентгеновских исследований снижена (рисунок 1.11, *б*), а результаты ПЭМ свидетельствуют об очень низком уровне плотности дислокаций в теле зерен, можно предположить, что подавляющее число дислокаций сосредоточено в границах зерен. Эти дислокации, будучи преимущественно одного знака, являются причиной большеугловых разориентировок среди зерен. Внесённые зернограничные дислокации являются источниками дальнедействующих полей упругих напряжений, что согласуется с результатами многочисленных исследований [6, 49, 51, 52].

Как уже было отмечено ранее, величина  $q$ , вычисленная из экспериментальных данных для интервала степеней деформации  $e \approx 20$ , существенно превышает теоретически рассчитанные значения для краевых и винтовых дислокаций. Скорее всего это обусловлено тем, что на данной стадии дислокации сосредоточены преимущественно в границах зерен и представляют собой специфические ансамбли ВЗГД очень высокой плотности и с очень малыми векторами Бюргерса. С другой стороны, нужно отметить, что для расчетов по модифицированному методу Уоррена - Авербаха была использована величина усредненного дислокационного контрастного фактора, то есть оцененная для случая отсутствия развитой

кристаллографической текстуры в материале или же отсутствия преимущественных систем скольжения. В то же время текстурный анализ продемонстрировал формирование характерной кристаллографической текстуры в Cu в результате ИПДК [80, 87]. Влияние текстурного фактора на точность полученных результатов усиливается также за счет того, что в качестве анализируемых методом Уоррена-Авербаха парных пиков использовались наиболее сильные текстурные пики. Таким образом, полученные данные требуют коррекции с учетом влияния кристаллографической текстуры путем определения и использования величин контрастных факторов для отдельных текстурных компонент.

### 1.3.3. АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОСТРУКТУРНОГО НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ИПДК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ИСХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

В данном разделе представлены результаты изучения микроструктурных особенностей нанокристаллического Ni, получаемого электроосаждением и дополнительно подвергнутого ИПДК, а также получаемого комбинированием многократной прокатки и ИПДК. Проводилось сравнение микроструктуры, формируемой при ИПДК с исходной измельченной структурой и формируемой при ИПДК с исходным крупнозернистым состоянием, а также изучение влияния скорости деформации и температуры ИПДК на микроструктуру.

Нанокристаллическое состояние в никеле достигалось двумя методами: электроосаждением (ЭО) и многократной прокаткой (F&R). Способ многократной прокатки, как метод получения наноструктурного состояния используется относительно недавно. Для его осуществления заготовка технически чистого никеля (99,95%), прямоугольного сечения подвергается традиционной прокатке при комнатной температуре в плоских валках. Затем заготовка разрезается на две равные части, которые складываются в стопку. Далее цикл повторяется, см. подробнее в работе [90]. Образцы НК никеля, получаемого многократной прокаткой, представляют собой многослойную ленту толщиной в несколько десятых миллиметра. Альтернативным исходным состоянием являлся нанокристаллический Ni, изготовленный компанией Goodfellow методом электрического осаждения, далее будем называть его ЭО Ni. Интенсивная пластическая деформация проводилась для образцов в форме диска диаметром 10 мм на установке типа наковален Бриджмена при различных

температурах (20 и 100 °С) скоростях деформации (1 об/мин и 0.1 об/мин). Для всех образцов число оборотов равнялось 5, приложенное давление – 6 ГПа.

Параметры дефектной структуры (размер кристаллитов  $L_0$ , плотность  $\rho$  и параметр распределения  $M$  дислокаций), формируемой в ходе ИПДК, определяются с помощью Фурье разложения профиля дифракционного пика [85, 86, 88]. На рисунке 1.12 представлена зависимость коэффициентов разложения профиля дифракционного пика (111) в ряд Фурье от длины колонок, т.е. от расстояния вдоль направления, перпендикулярного семейству плоскостей (111). В случае ИПДК никеля с исходной крупнозернистой структурой профили дифракционных пиков имеют «хвосты» короче, чем у профилей для НК состояния, и, соответственно, коэффициенты Фурье разложения будут спадать быстрее. Таким образом, нахождение параметров дефектной микроструктуры сводится к анализу формы профилей дифракционных пиков.

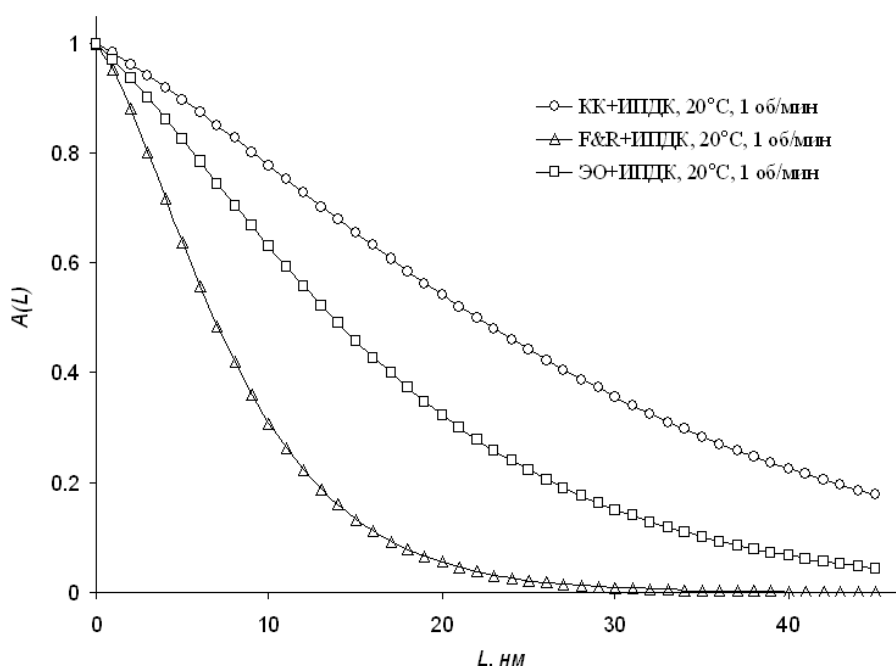


Рисунок 1.12 - Зависимость коэффициентов Фурье разложения профиля дифракционного пика (111) от длин колонок  $L$

Параметры  $L_0$ ,  $\rho$  и  $M$  определялись по графикам полулогарифмической зависимости коэффициентов Фурье разложения от квадрата вектора рассеивания с учетом контрастного

фактора дислокаций. Параметр  $d$ , соответствующий усредненному по объему размеру кристаллитов (область когерентного рассеивания), определялся из модифицированной зависимости Уильямсона-Холла. На рисунке 1.13 представлены графики зависимости интегральной ширины  $\Delta K$  от  $KC^{-1/2}$  для никеля, подвергнутого ИПДК при 20°C с различным исходным структурным состоянием. Точка пересечения параболической зависимости с осью абсцисс определяет величину, равную  $1/d$ . Определяемые вышеуказанными методами параметры микроструктуры ИПД никеля сведены в таблицах 1.2 и 1.3.

Минимальные размерные параметры кристаллитов формируются после комбинированной деформации F&R+ ИПДК при комнатной температуре и составляют 9 – 10 нм, при этом достигается критическая плотность дислокаций  $\rho=53.8 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Как показано в работе [91] структурные состояния, получаемые ИПД характеризуются крайне большими значениям плотности дислокаций, например для никеля, подвергнутого шаровому размолу в течении 96 часов, плотность дислокаций составила  $2.4 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$  [92].

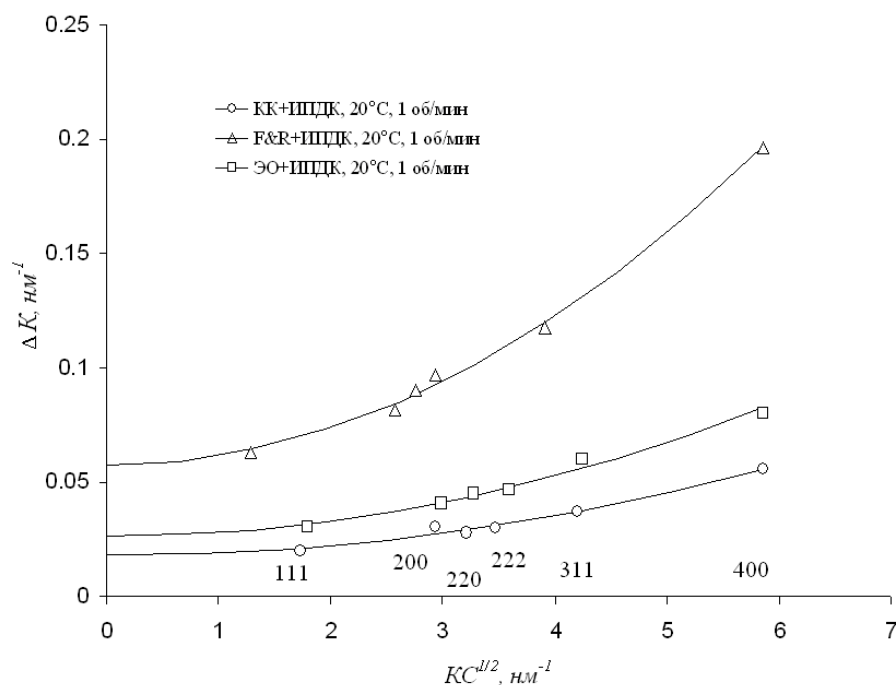


Рисунок 1.13 - График зависимости интегральных ширин дифракционных пиков никеля от вектора рассеивания с учетом контрастного фактора

Таблица 1.2 - Параметры микроструктуры и микротвердость ЭО и КК никеля, подвергнутого ИПДК при различных условиях

	$d$ , нм	$L_0$ , нм	$X_{ariph}$ , нм	$q$	$\rho, \times 10^{15}$ м <sup>-2</sup>	$M$	$m$ , нм	$\sigma$
ЭО (НК)	19	18	16	1.8	14.9	1.85	15	0.22
ЭО+ИПДК, 20°C, 1 об/мин	38	36	32	1.5	6.5	1.83	31	0.22
ЭО +ИПДК, 20°C, 0.1 об/мин	36	30	26	1.7	1.1	1.51	25	0.27
ЭО +ИПДК, 100°C, 0.1 об/мин	44	41	36	1.3	7.8	2	35	0.24
ИПДК (КЗ), 20°C, 1об/мин	55.5	47.4	34.3	1.6	4.8	0.3	31.7	0.4

Таблица 1.3 - Параметры микроструктуры никеля, подвергнутого ИПДК после F&R при различных условиях

	$d$ , нм	$L_0$ , нм	$X_{ariph}$ , нм	$q$	$\rho, \times 10^{15}$ м <sup>-2</sup>	$M$	$m$ , нм	$\sigma$
F&R (КК)	23.3	22.2	18.4	2.08	6.35	3.88	17.9	0.23
F&R+ ИПДК, 20°C, 0.1 об/мин	17.3	14.5	10	2.23	53.8	2.25	9.3	0.42
F&R + ИПДК, 100°C, 1 об/мин	18.5	17.7	16.7	1.98	20.0	2.77	16	0.17
F&R + ИПДК, 100°C, 0.1 об/мин	20.7	19.4	17	1.7	16.6	3.25	17	0.25
ИПДК (КЗ), 20°C, 1об/мин	55.5	47.4	34.3	1.6	4.8	0.3	31.7	0.4

Однако, при ИПДК никеля, полученного ЭО, наблюдается обратный эффект. Во-первых, при различных условиях деформации происходит рост кристаллитов, но полученные значения не превышают размер кристаллитов, формируемый при «традиционном» ИПДК, т. е. с исходной крупнозернистой структурой. Во-вторых, существенно уменьшается плотность дислокаций, образуемых после электролитического осаждения никеля.



Наилучший подбор контрастного фактора методом наименьшего отклонения для интегральной ширины линии на графике модифицированного метода Уильямсона-Холла и для Фурье-коэффициентов для графика модифицированного метода Уоррена-Авербаха позволил рассчитать параметр  $q$ , определяющий преимущественный тип дислокаций. Обобщая данные в таблицах 2 и 3 можно выделить, что в электроосажденном никеле после ИПДК формируется смешанный тип дислокаций, значение параметра  $q$  колеблется от 1.3 до 1.8. Наряду с этим в сильно деформированном никеле (F&R+ИПДК) преобладающими являются винтовые дислокации. Хорошо известно, что в процессе измельчения ГЦК металлов при низких температурах винтовые дислокации аннигилируют более эффективно, чем краевые [85]. В нашем случае наноструктурного исходного состояния это, по-видимому, означает, что изменение условий ИПДК приводит к динамическому возврату неравновесных границ зёрен, когда дислокационная активность затруднена.

Как известно, при ИПДК решеточные дефекты и неравновесные границы зёрен взаимодействуют, образуя дальнедействующие поля упругих напряжений. С другой стороны неравновесные границы сами являются источниками дальнедействующих полей напряжений. Они наряду с дислокационными ансамблями могут учувствовать в эффекте экранировки упругих полей. С этой точки зрения важным структурным параметром является параметр  $M$ , который характеризует взаимное экранирование полей упругих напряжений или запасенную энергию дислокационными скоплениями с плотностью  $\rho$  [85, 86]. Если распределение дислокаций в материале носит хаотический характер, то значение параметра  $M$  велико [85]. Если же преобладает дипольный характер распределения дислокаций, т.е. дислокации располагаются таким образом, что создаваемые ими поля упругих искажений кристаллической решетки экранируют друг друга, при этом величина данного параметра уменьшается. Для никеля, подвергнутого ИПДК с исходной крупнозернистой структурой параметр  $M = 0.3$ . Это значение коррелирует с данными полученными в работе [93], что соответствует формированию субзеренной структуры. Повышенное значение  $M$  для НК никеле после F&R и ИПДК (таблица 1.3) может быть вызвано высокой накопленной деформацией, которая приводит к образованию сильно искаженных неравновесных границ зёрен с высокой плотностью дислокаций. Недавно, при анализе результатов рентгеновской дифракции с высоким разрешением, в деформированной меди было обнаружено, что

параметр  $M$  приобретает большие значения в приграничной области, чем внутри зерна [94]. Таким образом, совокупность высокой объемной доли неравновесных границ, экстремально высокое значение плотности дислокаций и нехарактерное, для ИПДК значение параметра  $M$  свидетельствуют о сильных полях внутренних напряжений в НК никеле. В свою очередь сочетание экстремально высоких значений плотности дислокаций и слабой экранировки полей упругих напряжений дислокаций может трактоваться как результат активности в нанокристаллическом никеле специфических механизмов деформаций, таких как вращение зерен и зернограничное проскальзывание. Данное предположение хорошо согласуется с результатами исследования кристаллографической текстуры, формирующейся при ИПДК нанокристаллического никеля [21, 56].

#### 1.3.4 АТОМНЫЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР И ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ЧЕРТЫ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ

Рассмотренные выше данные, полученные с помощью высокоразрешающей ПЭМ и модифицированными методами рентгеноструктурного анализа, свидетельствуют о формировании специфической дефектной структуры при ИПДК. Её отличительной чертой 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 внесенные зернограничные дислокации с линейной плотностью до  $10^9 \text{ м}^{-1}$ , создают поля дальнедействующих упругих напряжений и приводят к повышенным атомным смещениям в приграничных областях [52, 95, 96]. В этой связи логично ожидать, что такая специфическая дефектная структура существенно изменяет спектр атомных колебаний и влияет на термическое поведение получаемых наноструктурных состояний.

Статистически усредненная количественная информация о дефектной структуре в наноструктурных состояниях, полученных методами ИПД, стала в основном доступна в результате использования рентгеноструктурного анализа [96]. Для аналитической интерпретации получаемых результатов была предложена структурная модель, основанная на совокупности экспериментальных и теоретических данных [6, 45]. 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.

Рассмотрим ниже исследования термического поведения крупнокристаллической и наноструктурной Cu, полученной ИПД, а также анализ результатов, основанный на представлениях о двухкомпонентной структуре ИПД материалов.

#### 1.3.4.1 МЕТОДИКА РАСЧЁТА ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРА АТОМНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

Как известно, интенсивность дифракции рентгеновских лучей ослабевает в меру тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке. Это учитывается с помощью экспоненциального множителя  $\exp(-2M)$  или фактора Дебая-Уоллера [74]. в котором значение  $M$  прямо пропорционально квадрату полного среднеквадратичного смещения атомов из положения равновесия и через него же, в свою очередь, зависит от температуры  $T$ . Величина  $M$  определяется как

$$M = (8\pi^2/3) \langle \mu_0^2 \rangle (\sin \theta / \lambda)^2 . \quad (1.5)$$

Для кубических кристаллов величина среднеквадратичного смещения  $\langle \mu^2 \rangle$  в направлении вектора рассеяния  $\tau$  выражается через величину полного среднеквадратичного смещения атомов  $\langle \mu_0^2 \rangle$  как

$$\langle \mu^2 \rangle = \langle \mu_0^2 \rangle / 3 \quad (1.6)$$

Тогда величина

$$B = M / (\sin \theta / \lambda)^2 = 8\pi^2 \langle \mu^2 \rangle \quad (1.7)$$

определяется как параметр Дебая-Уоллера.

При помощи рентгеновской дифракции параметр Дебая-Уоллера  $B$  и величину смещений атомов  $\langle \mu^2 \rangle$  из равновесных положений определяют, исходя из результатов измерений интегральных интенсивностей пиков на рентгенограммах, полученных при различных температурах. Если принять для рентгеновского пика с индексами  $(hkl)$  обозначения  $I_{0 \ hkl}$  и  $I_{hkl}$  для теоретического и измеренного значений интегральной

интенсивности, соответственно, то исходя из определения параметра Дебая-Уоллера для исследуемого образца справедливо уравнение

$$\ln [I_{h_1k_1l_1} / I_{0h_1k_1l_1}] = -2 B (\sin \theta_{h_1k_1l_1} / \lambda)^2 + Const \quad (1.8)$$

для рентгеновского пика ( $h_1k_1l_1$ ), а также уравнение

$$\ln [I_{h_2k_2l_2} / I_{0h_2k_2l_2}] = -2 B (\sin \theta_{h_2k_2l_2} / \lambda)^2 + Const \quad (1.9)$$

для рентгеновского пика ( $h_2k_2l_2$ ).

Из уравнений (1.8) и (1.9) можно получить основное уравнение для метода определения параметра Дебая-Уоллера  $B$  в данном исследовании:

$$\ln [(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})(I_{0h_1k_1l_1}/I_{0h_2k_2l_2})] = 2B(\sin^2 \theta_{h_2k_2l_2} - \sin^2 \theta_{h_1k_1l_1})/\lambda^2, \quad (1.10)$$

где  $\lambda$  - длина волны;  $\theta_{h_1k_1l_1}$  и  $\theta_{h_2k_2l_2}$  - углы дифракции для соответствующих рентгеновских пиков.

В настоящем исследовании были использованы пары рентгеновских пиков ( $111$ )-( $222$ ) и ( $200$ )-( $400$ ). Интегральные интенсивности рентгеновских пиков ( $hkl$ ) измерялись при температурах 85, 180, 240 и 295 К. Полученное выше уравнение (1.10) [36] использовалось для определения температурной зависимости параметра Дебая-Уоллера в исходной крупнокристаллической меди и в УМЗ состояниях.

Следуя уравнению (1.10), можно получить для двух различных температур уравнение

$$\ln [I_{85K}(hkl)/I_{295K}(hkl)] = 2[B(295 K) - B(85 K)] \times (\sin \theta_{hkl}/\lambda)^2. \quad (1.11)$$

Тогда по наклону прямой, которая аппроксимирует результаты измерений, можно рассчитать значение температурного изменения параметра Дебая-Уоллера  $\Delta B$ .

Для определения температуры Дебая, которая предполагается неизменной в данном температурном интервале, использовалось следующее уравнение [74]

$$mk\Theta \times \Delta B / 6h^2 = \phi(\Theta/T_2) / (\Theta/T_2) - \phi(\Theta/T_1) / (\Theta/T_1), \quad (1.12)$$

где  $m$  - масса атома,  $k$  - постоянная Больцмана и  $h$  - постоянная Планка.  $T_1$  и  $T_2$  - температуры измерений (равны 85 К и 295 К);  $\phi(\Theta/T)$  - функция Дебая. Исходя из того, что обе части уравнения (1.12) функционально зависимы от температуры Дебая  $\Theta$ , для каждой из них возможно построить графики функций в зависимости от  $\Theta$  и, тем самым, графически определить непосредственно величину температуры Дебая  $\Theta$  по точке пересечения этих функций (рисунок 1.14).

Как известно, в параметр Дебая-Уоллера  $B$  вносят вклад как динамические атомные смещения, которые предполагаются температурно-зависимыми, так и статические атомные смещения из узлов кристаллической решётки, не зависящими от температуры:

$$B = B_T + B_S \quad (1.13)$$

Определение величины температуры Дебая позволило получить температурно-зависимую компоненту  $B_T$  [74]

$$B_T(T) = 6h^2/2mk\Theta[\phi(\Theta/T)/(\Theta/T) + 1/4] \quad (1.14)$$

и соответственно температурно-независимую компоненту  $B_S$  согласно уравнению (1.13).

Значения параметра кристаллической решётки определялись по положению центров тяжести рентгеновских пиков. В качестве эталонного материала использовался стандартный порошок кремния. Параметры калибровочной функции для выявления систематической ошибки, учитывающей геометрию съёмки, рассчитывались методом наименьших квадратов. Калибровочная функция задавалась уравнением

$$\Delta\theta = \alpha + \beta \times \cos\theta + \gamma \times \sin 2\theta \quad (1.15)$$

где параметр  $\alpha$  отвечает за смещение по оси  $2\theta$ , параметра  $\beta$  соответствует эксцентricности оси гониометра по отношению к оси образца, а значение параметра  $\gamma$  учитывает абсорбцию образцом рентгеновского излучения.

Усредненные значения коэффициента термического расширения  $\alpha_T$  определялись уравнением

$$\alpha_T = \frac{1}{a_{cp}} \cdot \frac{a_2 - a_1}{T_2 - T_1}, \quad (1.16)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  - параметры решетки, вычисленные при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $a_{cp} = (a_1 + a_2) / 2$ . При этом значение  $\alpha_T$  предполагается постоянным в данном температурном интервале измерений.

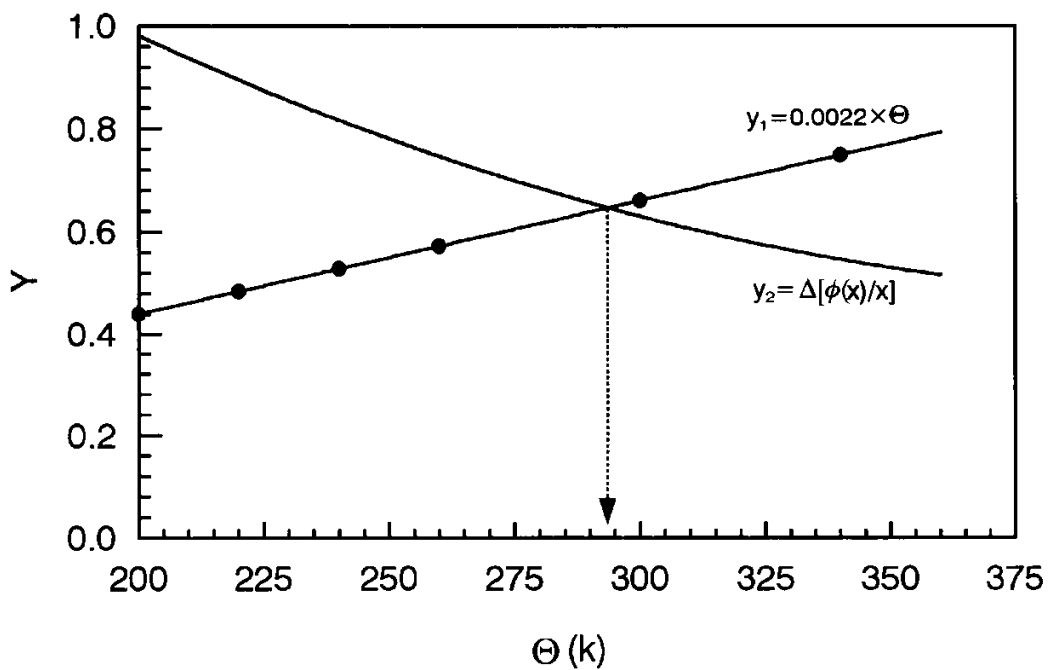


Рисунок 1.14 - Процедура графического определения температуры Дебая  $\Theta$  с использованием уравнения (1.12). В нём  $y = \Delta[\phi(x)/x]$  соответствует разности  $\phi(x_2)/x_2 - \phi(x_1)/x_1$  для температур  $T_1 = 85$  К и  $T_2 = 295$  К, где  $x = \Theta/T$ . Другая функция  $y$  соответствует  $mk\Theta \times \Delta B / 6h^2$ . Пересечение графиков двух указанных функций определяет температуру Дебая

#### 1.3.4.2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК АТОМНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

В качестве исследуемого материала использовалась медь чистотой 99,98 %. Образец, полученный ИПДК при комнатной температуре под давлением в 5 ГПа с числом оборотов, равным 5, (состояние I), имел форму диска диаметром 12 мм и толщиной 0,2 мм. Кроме того, сравнительный анализ УМЗ состояний с исходным крупнокристаллическим (КК) состоянием меди с размером зёрен порядка десятков мкм также проводился с использованием образца, полученного другим методом ИПД, а именно равноканальным угловым прессованием [6] с числом проходов, равным 12, (состояние II). Полученные ранее результаты ПЭМ показали, что данные состояния I и II, сформированные посредством ИПД, характеризуются средними размерами зерен 170 и 210 нм соответственно.

Рентгеновские дифрактометры Rigaku D/Max 2400 и ДРОН-4-07, оснащённые стандартным низкотемпературным оборудованием, использовались для исследований в интервале температур от 85 до 295 К. Жидкий азот применялся в качестве хладагента для контроля температуры образца с погрешностью не более  $\pm 1$  К. Важным условием исследований в данном диапазоне температур явилось постоянство значений температуры Дебая и коэффициента термического расширения. Значительный вклад нелинейности в температурной зависимости данных величин происходит лишь при более низких температурах  $T \sim 1/5 \Theta$  ( $\sim 63$  К) [97].

Экспериментальная съёмка проводилась на медном излучении ( $\text{Cu-K}\alpha$ , длины волн  $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.540562 \text{ \AA}$  и  $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.544398 \text{ \AA}$ ) с использованием  $\langle 0002 \rangle$  графитового монохроматора на дифрагированном пучке, интервалом детектирования интенсивности в 0.02 градуса и временем счёта равным 10 секундам на каждую точку позиционирования.

Средний размер зерен-кристаллитов, ассоциируемых при рентгеновских измерениях с областями когерентного рассеяния, а также упругие микроискажения кристаллической решетки определялись с помощью линейной версии метода Уоррена-Авербаха [74]. При этом, с целью исключения влияния кристаллографической текстуры, анализировались пары рентгеновских пиков (111), (222) и (200), (400).

Усредненные термические коэффициенты расширения определялись из измерений параметров решетки в зависимости от температуры. Для анализа использовались семь

рентгеновских пиков: (111), (200), (220), (311), (222), (400) и (331). Абсолютная погрешность определения параметров решетки не превосходила  $\pm 0.0002 \text{ \AA}$  для КК Cu и  $\pm 0.0006 \text{ \AA}$  для Cu в УМЗ состояниях.

На рисунке 1.15 показаны результаты расчётов параметра решетки в температурном интервале измерений от 85 К до 295 К. Полученные данные свидетельствуют о практически линейной температурной зависимости параметра решетки для всех исследованных образцов. Сравнительный анализ с литературными данными для КК меди [98] показывает, что в УМЗ состояниях разница более существенна в области низких температур, что указывает на значимое возрастание коэффициента теплового расширения (таблица 1.4) вследствие увеличения амплитуды тепловых колебаний атомов в УМЗ состояниях меди после воздействия ИПД.

Значения параметра Дебая-Уоллера  $B$  и квадрата атомных смещений  $\langle \mu_0^2 \rangle$  для образцов УМЗ и КК Cu [98, 99], усреднённые по кристаллографическим направлениям  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 200 \rangle$ , представлены на рисунке 1.16 в зависимости от температуры измерений. При характерной линейной зависимости с понижением температуры изменение величин  $B$  в УМЗ состояниях оказалось весьма значительным и составило для состояний I и II, соответственно,  $0.65 \pm 0.06 \text{ \AA}^2$  и  $0.59 \pm 0.05 \text{ \AA}^2$ , тогда как в КК Cu параметр Дебая-Уоллера изменился лишь на  $0.35 \pm 0.05 \text{ \AA}^2$ . Величины квадрата атомных смещений  $\langle \mu_0^2 \rangle$  также линейно уменьшаются с понижением температуры для обоих УМЗ состояний меди.

Увеличение среднеквадратических атомных смещений в УМЗ Cu указывает на увеличение как статических смещений атомов из узлов идеальной кристаллической решетки, так и динамических смещений (по амплитуде колебаний) в сравнении с КК Cu. Эти данные являются следствием изменения характеристик атомного колебательного спектра в УМЗ Cu, равно как и уменьшение характеристической температуры Дебая в УМЗ состояниях I и II на ~23 % и ~19 % (таблица 1.4), соответственно, по сравнению с известной величиной для КК Cu [99]. Таким образом, обнаруженные в данном исследовании существенные изменения тепловых колебаний являются следствием значительных структурных изменений, которые происходят при переходе от КК к УМЗ состояниям, сформированным ИПД.



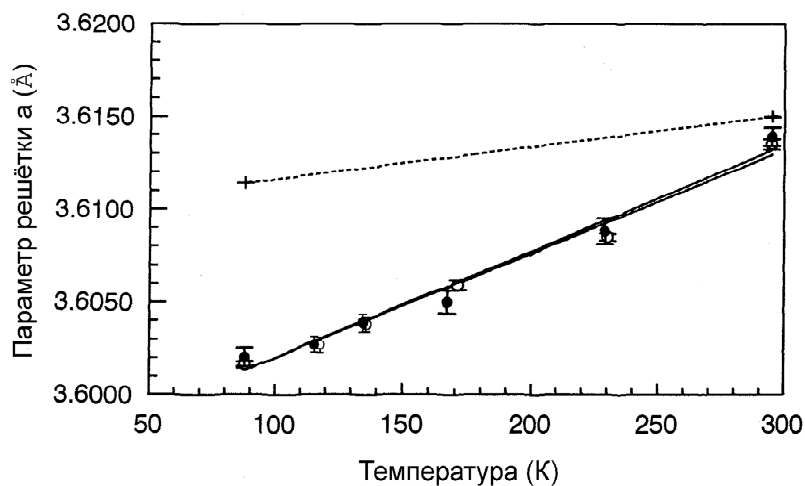


Рисунок 1.15 - Температурная зависимость усредненных значений параметра решетки УМЗ Cu в состояниях I и II (o и ●) и КК Cu (пунктирная линия)

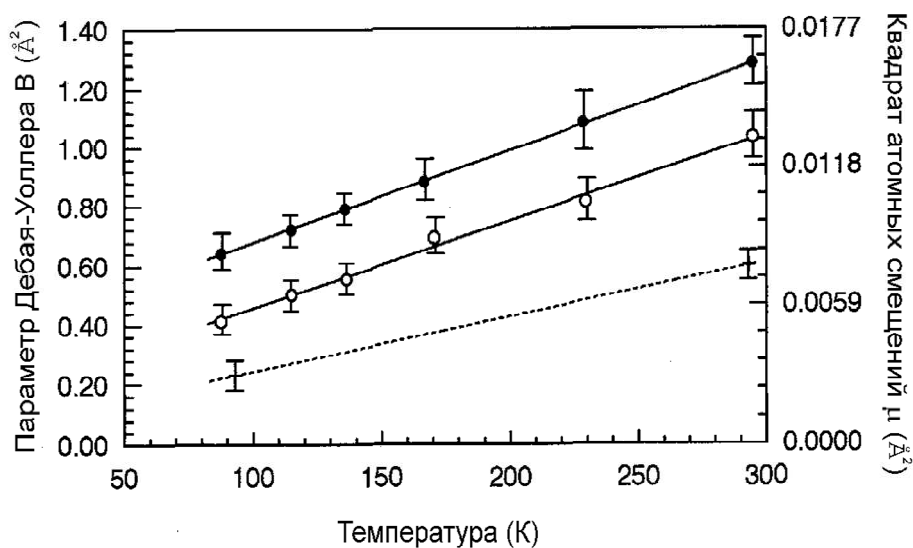


Рисунок 1.16 - Усредненные значения параметра Дебая-Уоллера B и квадрата атомных смещений  $\langle \mu^2 \rangle$  в зависимости от температуры для УМЗ Cu в состояниях I и II (o и ●) и КК Cu (пунктирная линия)

Как известно, в УМЗ материалах, полученных интенсивной деформацией, границы зёрен характеризуются неравновесным состоянием с высокой плотностью внесённых зернограничных дислокаций, которые создают дальнодействующие поля внутренних упругих напряжений и, как следствие, увеличивают смещения атомов из равновесных положений в границах зёрен и приграничных областях. Учитывая данный факт, возможно полагать, уменьшение температуры Дебая обусловлено в большей мере структурными изменениями в зернограничной области, тогда как в неискажённой части в теле зёрен характеристическая температура Дебая остается такой же, как и в традиционном поликристаллическом состоянии меди.

Таблица 1.4 - Данные РСА о структуре и термических характеристиках наноструктурной и крупнокристаллической Cu

Образец	КК Cu [98, 99]	НС Cu (I)	НС Cu (II)
Параметр Дебая-Уоллера В (295 К), $\text{Å}^2$	$0,59 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0,05$
Динамическая компонента параметра Дебая-Уоллера (295 К) $B_T$ , $\text{Å}^2$	$0,44 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,04$	$0,98 \pm 0,04$
Статическая компонента параметра Дебая-Уоллера $B_s$ , $\text{Å}^2$	$0,15 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,05$
Полные атомные смещения, $\text{Å}$	$0,086 \pm 0,004$	$0,116 \pm 0,003$	$0,127 \pm 0,003$
Полные атомные смещения в (%) от кратчайшего межатомного расстояния вдоль $a_0/2 \langle 110 \rangle$	$3,4 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$
Динамические атомные смещения (295 К) $\langle \mu_T^2 \rangle^{1/2}$ , $\text{Å}$	$0,075 \pm 0,003$	$0,104 \pm 0,002$	$0,111 \pm 0,002$
Статические атомные смещения $\langle \mu_s^2 \rangle^{1/2}$ , $\text{Å}$	$0,011 \pm 0,004$	$0,012 \pm 0,003$	$0,016 \pm 0,003$

Температура Дебая, $\Theta_D$ , К	$304 \pm 2$	$247 \pm 6$	$234 \pm 6$
Параметр решетки $a$ , Å	$3,6148 \pm 0,000$ 3	$3,6133 \pm 0,0006$	$3,6138 \pm 0,000$ 5
Коэффициент теплового линейного расширения $\alpha_T$ , $10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$1,7 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,3$

Используя аддитивное приближение [65], а именно различные субструктурные вклады в изменение температурно-зависимой компоненты  $B_T$  параметра Дебая-Уоллера, предположим следующее:

$$B_T = \rho B_{зг} + (1 - \rho) B_{масс}, \quad (1.17)$$

где  $B_{зг}$  и  $B_{масс}$  – компоненты параметра Дебая-Уоллера, отвечающие за искаженную зернограничную область и неискаженную область в теле зёрен, соответственно,  $\rho$  – относительная усредненная объемная доля искаженной зернограничной области.

Полагая, исходя из данных высокоразрешающей ПЭМ, что ширина искаженной зернограничной фазы в УМЗ Cu оценивается примерно в  $10 \pm 2$  нм [52], то её доля  $\rho = 0.12$  по отношению к фазе тела зёрен для состояния I и  $\rho = 0.10$  для состояния II. Как было указано выше, размеры зёрен составляли 170 и 210 нм, соответственно, для состояний I и II. Согласно литературным данным для идеальной кристаллической решётки меди значение  $B_{масс}$  составляет  $0.44 \pm 0.05 \text{ \AA}^2$  при  $T = 295 \text{ K}$  [98]. Отсюда, значение  $B_{зг}$  равно  $3.94 \pm 0.03 \text{ \AA}^2$  в УМЗ состоянии I и  $5.84 \pm 0.04 \text{ \AA}^2$  в УМЗ состоянии II.

Используя соотношение [65]

$$B_{зг} / B_{масс} = \Theta_{масс}^2 / \Theta_{зг}^2, \quad (1.18)$$

определим температуру Дебая для зернограничной области  $\Theta_{зг}$ , равной  $102 \pm 9 \text{ K}$  в УМЗ состоянии I и  $83 \pm 8 \text{ K}$  в УМЗ состоянии II.

Поскольку характеристическая температура Дебая является показателем сил межатомного взаимодействия, то её значительное понижение свидетельствует о понижении межатомных сил связи в границах зёрен и искажённых приграничных областях кристаллической решётки в УМЗ состояниях меди. Как следствие, расчёт величин температурно-зависимых динамических атомных смещений показал их увеличение до 0.15

$\pm 0.02 \text{ \AA}$  в состоянии I и  $0.16 \pm 0.02 \text{ \AA}$  в состоянии II. Это составляет примерно  $6.5 \pm 0.2\%$  от кратчайшего межатомного расстояния  $a_0/2\langle 110 \rangle$  в меди при комнатной температуре.

Сопоставление величин динамических смещений атомов в УМЗ Cu с аналогичными значениями в обычной поликристаллической меди оказалось возможным провести, используя силовые константы ангармонизма для КК Cu [100]. В результате анализа оказалось, что для УМЗ Cu 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. Необходимо отметить, что обусловленное ангармонизмом изменение температуры Дебая для меди не превышает 5% в интервале температур от  $1/5\Theta_D$  до  $\Theta_D$  [101]. В то же время, при повышении температуры до  $3\Theta_D$  для большинства металлов характерно понижение температуры Дебая приблизительно до 20% [102]. Как уже отмечалось выше, нелинейных температурных зависимостей при определении параметров решётки и параметра Дебая-Уоллера в данной работе обнаружено не было.

Сравнительный анализ полученных результатов согласуется с ранее проведёнными ультразвуковыми исследованиями УМЗ Cu (чистотой 99.997 %) [103] по определению адиабатических модулей Юнга  $E$  и сдвига  $G$  эхо-импульсным методом на частоте 5 МГц. Авторами [103] было показано, что после ИПД в УМЗ меди модуль Юнга снижается на 13%, а модуль сдвига на 12%, что коррелирует со сдвигом в длинноволновую область максимальной дебаевской частоты колебаний атомов при уменьшении величины температуры Дебая.

Исходя из адиабатических упругих модулей [103], был проведён расчёт «ультразвуковой» температуры Дебая в УМЗ меди после ИПД. Согласно дебаевской модели изотропного континуума для этого использовалось уравнение [104]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left( \frac{9N}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{Q^{1/2}}{M^{1/3} \rho^{1/6} f^{1/3}(\sigma)}, \quad (1.19)$$

где функция

$$f(\rho) = \left[ \frac{1 + \sigma}{3(1 - \sigma)} \right]^{3/2} + 2 \left[ \frac{2(1 + \sigma)}{3(1 - 2\sigma)} \right]^{3/2}, \quad (1.20)$$

где  $Q$  - модуль всестороннего сжатия,  $\sigma$  - модуль Пуассона,  $\rho$  — плотность,  $N$  - число Авогадро,  $h$  - постоянная Планка,  $k$  - постоянная Больцмана. Как известно из соотношений для упругих модулей [99]:

$$Q = \frac{E}{3(1 - 2\sigma)}, \quad (1.21)$$

$$G = \frac{3Q(1 - 2\sigma)}{2(1 + \sigma)} = \frac{E}{2(1 + \sigma)}. \quad (1.22)$$

Подставляя измеренные значения модуля Юнга и модуля сдвига из работы [103] в приведённые выше уравнения, непосредственно определялась характеристическая температура Дебая для сравнительного анализа с величиной, полученной в данном исследовании. Обнаружилось, что «ультразвуковое» значение для УМЗ меди составило  $287 \pm 3$  К, что по абсолютной величине на  $17 \pm 3$  К или на ~6 % меньше, чем в недеформированной КК меди. Таким образом, два различных метода показали, что структурные различия, связанные прежде всего с состоянием границ зёрен и приграничных областей, приводят к значимому уменьшению температуры Дебая (на ~19-23 % методом РСА). Разница в численных значениях данных изменений, по-видимому, отвечает различному характеру распространения ультразвука и рентгеновского излучения в материале. Тем не менее, совершенно очевидна общая качественная тенденция по изменению атомного колебательного спектра в УМЗ Cu вследствие влияния ИПД.

В данном разделе представлены экспериментальные результаты, которые позволяют не только качественно, но и количественно дополнить структурную модель объёмных наноструктурных металлов и сплавов, формируемых методами ИПД [6, 7, 30]. Как известно, в её основу заложено наличие в материале двух структурных компонент (или фаз) — одна из них представляет собой массив из зёрен-кристаллитов размером порядка 100 нм, которые относительно свободны от дефектов, а другая сформирована границами зёрен с прилегающими приграничными областями, в которых предельно высока концентрация привнесённых дефектов и преобладают сильные поля дальнедействующих внутренних напряжений, т. е. данный объём материала характеризуется явно выраженной неравновесностью. Принимая во внимание последнее, в настоящем исследовании предполагалось, что значительные изменения в измеряемых и расчётных величинах

динамических и статических атомных смещений, характеристической температуры Дебая в наноструктурной меди вызваны в большей мере дефектной областью, т. е. тем самым искажённым объёмом материала с повышенной энергией атомов. Таким образом, количественные оценки показали, что зернограничная область в УМЗ состояниях характеризуется такими динамическими атомными смещениями, которые по величине являются сопоставимым с аналогичными смещениями в крупнозернистой поликристаллической меди при температурах  $T \geq 3\Theta_D$ , т.е. близких к температуре плавления.

Разумно предположить, что изменения параметров атомного колебательного спектра играют важную роль в повышении диффузионных характеристик в УМЗ и наноструктурных материалах. Как известно, формирование УМЗ состояния в металлах и сплавах методами ИПД приводит к существенному увеличению коэффициента диффузии [11, 12, 24-26, 28, 105, 106] в сравнении с традиционными поликристаллическими состояниями. Разница в измерениях достигает многих порядков, при этом параметры зернограничной диффузии становятся сопоставимыми с диффузией по свободной поверхности.

Исходя из того, что величину характеристической температуры Дебая можно использовать для оценки прочности межатомных связей в кристалле [74], проведём сравнительный анализ для дефектного и совершенного объёмов в УМЗ меди в рамках вышеизложенной структурной модели. Полагая, что сила упругости  $f$ , действующая на атомы при тепловых колебаниях и возвращающая их в своё равновесное положение, прямо пропорционально зависит от величины  $m\omega^2$ , если  $m$  – масса атома,  $\omega$  – частота упругих колебаний атомов. По определению температура Дебая выражается как

$$\Theta_D = h\omega_{max} / k, \quad (1.23)$$

соответствуя максимальной частоте упругих колебаний. Тогда для максимального значения возвращающей силы справедливо  $f \sim m\omega_{max}^2$  или же  $f \sim m\Theta_D^2$ . Последнее произведение и служит мерой прочности межатомных связей, выраженной через температуру Дебая. Следовательно, в случае УМЗ состояний можно сделать численные оценки для межатомных связей в различных субструктурных компонентах, рассматриваемых как совершенный (неискажённый) и дефектный (искажённый) объёмы согласно структурной модели. Для этого воспользуемся расчётными значениями «зернограничной» температуры Дебая  $\Theta_{зг}$  ( $102 \pm 9$  К в УМЗ состоянии I и  $83 \pm 8$  К в УМЗ

состоянии II) и оценим «снизу» прочность межатомных связей для совершенного и дефектного объёмов, получим  $(\Theta_{д})_{сов} / (\Theta_{д})_{деф} \sim 2$  или же  $(m\Theta_{д}^2)_{сов} / (m\Theta_{д}^2)_{деф} \sim 4$ . Проведённые расчёты означают, что в атомном объёме сильноискажённых зернограничных областей УМЗ состояний 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 ИПД в меди сформированы микроструктурные состояния, отличающиеся характеристиками атомного колебательного спектра. В частности, изменения коэффициента термического расширения, параметра Дебая-Уоллера и температуры Дебая вызваны не только измельчением микроструктуры, но и формированием неравновесных объёмов материала в границах зёрен и приграничных областях, являющихся источником полей значительных упругих напряжений, приводящих к искажениям кристаллической решётки. Вследствие этого в УМЗ состояниях увеличиваются динамические смещения атомов и происходит ослабление межатомных связей в сравнении с аналогичными величинами в традиционной поликристаллической меди с крупнозернистой структурой. 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.

#### 1.4 ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИПДК

К настоящему моменту достаточно надёжно определены характерные черты эволюции микроструктуры под воздействием ИПД. В большей мере это относится к чистым и однофазным металлам и сплавам, для которых изучены закономерности измельчения в зависимости от типа кристаллической решётки и величины ЭДУ, увеличения плотности дислокаций и развития деформационного двойникования, а также изменения механизмов деформации при эволюции дефектной структуры. В то же время, 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. Одной из важных задач является объяснение значительно усиленного массопереноса, стимулированного ИПДК. Действительно, в ряде работ, в том числе в соавторстве с диссертантом [11, 12, 24-26, 28, 105, 106], 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. С одной стороны, можно рассматривать такую разницу с точки зрения повышения температуры в образце, подвергающемся интенсивной деформации. Однако, многочисленные эксперименты показали, что, благодаря мощному теплоотводу массивными наковальнями, температура образца может повышаться лишь на  $\approx 50$  К, чего явно не достаточно для столь значительного изменения диффузионных характеристик. В то же время, 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 [107]. В этой связи, возникает вопрос: могут ли при ИПДК создаваться избыточные вакансии в концентрациях, достаточных для ускорения объемной диффузии, аналогичной тем, которые возникают при облучении материалов?

Для ответа на этот вопрос рассмотрим результаты так называемого «in situ» эксперимента, позволяющего получать количественную информацию об изменениях в микроструктуре непосредственно во время интенсивной деформации. Такие эксперименты по дифракции рентгеновских лучей «in situ» во время ИПДК крупнозернистой меди в монохроматизированном высокоэнергетическом синхротронном излучении были впервые проведены на линии ID11 Европейской установки по синхротронному излучению (ESRF - European Synchrotron Radiation Facility) [108]. Цель этих исследований состояла в мониторинге брэгговских профилей дифракционных пиков и параметра решетки в реальном времени и анализе плотности дефектов решетки непосредственно во время и сразу после интенсивной деформации.



В качестве исходного материала была использована крупнозернистая Cu (чистотой 99.97%) в виде порошка с размером зёрен  $75 \pm 25$  мкм. Материал был помещен между верхней вольфрамовой наковальней, которая полностью останавливает пучок, и нижней стальной оболочкой (рисунок 1.17). Порошок был сконсолидирован в компактной форме в виде диска толщиной 0.2–0.3 мм и диаметром 3 мм под давлением 500 МПа и подвергнут ИПДК с угловой скоростью вращения 3 оборота в минуту. Монохроматический пучок с длиной волны  $\lambda = 0,0137$  нм и  $(100 \times 200)$  мкм<sup>2</sup> в поперечном сечении проходил через деформируемый дискообразный образец на детектор Каппа (линейного типа) с высоким разрешением. Полный дифракционный спектр записывался каждые 3 секунды, включая время, необходимое для обработки сигнала и записи типичной дифракционной картины (рисунок 1.18). Полная ширина на половине максимума (FWHM) различных пиков Брэгга, а также их угловые положения были записаны в зависимости от времени, то есть до, во время и после ИПДК, в то время как приложенное давление поддерживалось постоянным при паузах во время деформирования кручением. Оборудование, используемое на линии луча ID11 [108], и запись измерений были подобны тем, что были описаны в работе [109] для мониторинга “in situ” деформации. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовили методом двуструйной электрополировки на приборе TenuPol-5 (Struers A / S, Дания). Исследования ТЕА проводились на JEOL-2000EX, работающем при 120 кВ.

На рисунке 1.19 показано зависящее от времени ( $t$ ) относительное изменение (FWHM( $t$ ) - FWHF(0)) / FWHM(0) для (200), (220) и (311) брэгговских пиков. Значение FWHM быстро увеличивается с началом кручения и достигает насыщения примерно через 2 минуты, что приблизительно соответствует шести оборотам. Когда кручение останавливается при  $t \approx 150$  с, FWHM уменьшается на 40% в течение 50 с из-за релаксации. Эта релаксация при температуре окружающей среды ( $\approx 298$ К) более выражена для пиков с большими углами в возрастающем порядке (200), (220) и (311), что соответствует внутренней (неоднородной) релаксации напряжений. На рисунке 1.19 показаны изображения микродифракции при ПЭМ от выбранных областей ( $2$  мкм<sup>2</sup>), полученных после 15, 60 и 150 с деформации. Изображение

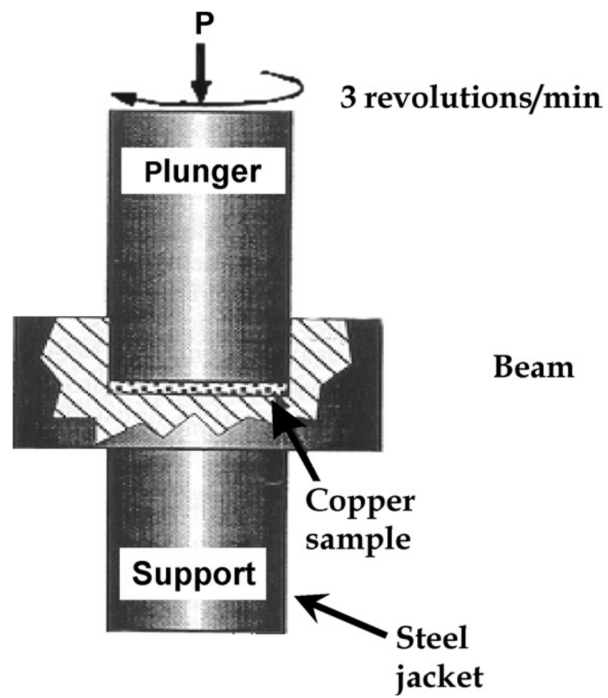


Рисунок 1.17 - Схематическое изображение устройства для «in situ» деформации кручением на линии синхротронного пучка, отмеченного красным цветом

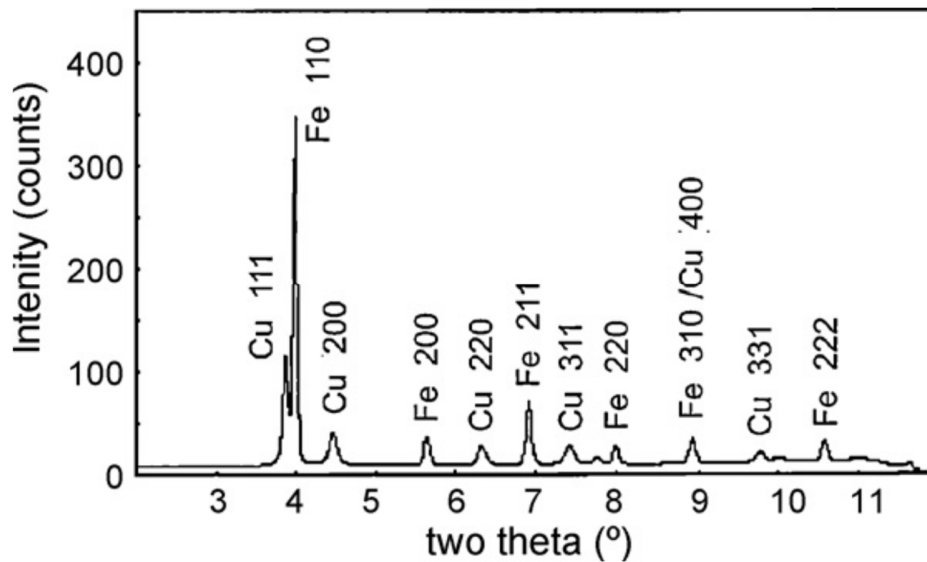


Рисунок 1.18 - Типичная дифракционная картина, регистрируемая при передаче данных каждые 3 секунды

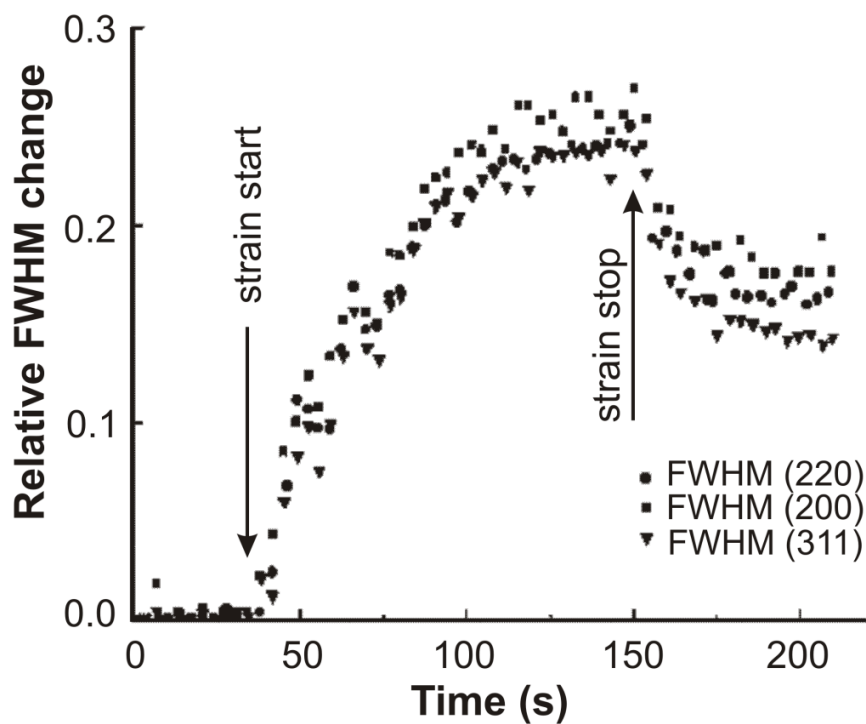


Рисунок 1.19 - Временная зависимость значений FWHM для (200), (220) и (311) брэгговских пиков Cu. Обозначения квадратные для (200) пика, круглые для (220) пика, треугольные для (311) пика

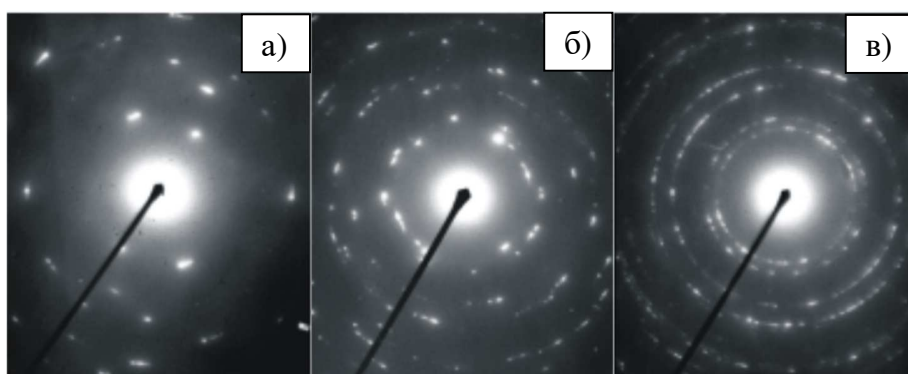


Рисунок 1.20 - Электронограммы выделенной области площадью 2 мкм<sup>2</sup> после (а) 15 с, (б) 60 с и (в) 150 с деформации кручением

через 15 с явно характеризует крупнозернистое состояние, по некоторым зернам после 60 с можно судить о существенном повышении напряжений. Через 150 с изображение микродифракции состоит из круглых колец, указывающих на УМЗ структуру, типичную для меди, подвергнутой ИПДК [50, 52].

Значительное уширение дифракционных пиков и увеличение параметра решетки при сильной деформации, сопровождаемое быстрым восстановлением при прекращении процесса деформирования, являются новыми результатами проведенных «in situ» экспериментов (рисунки 1.19 и 1.21). В УМЗ металлах, подвергнутых ИПД, происходит значительное расширение пика в основном из-за микронапряжений, связанных с чрезвычайно высокой плотностью дислокаций в зернах и межзеренных границах [38, 77, 85], тогда как увеличение параметра решетки может быть связано с дальнедействующими напряжениями или точечными дефектами, вызванными деформацией ([110], междоузельными внедрениями). С другой стороны, кинетика релаксации напряжений зависит от скорости релаксации дефектов, что является диффузионно-контролируемым процессом с участием вакансий. В УМЗ металлах кинетика аннигиляции дислокаций определяется их поглощением на границах зёрен [95, 111]. Для оценки релаксационной кинетики дефектов для средней плотности дислокаций  $\bar{\rho}_\tau$  использовали модифицированную модель диффузионной ползучести [95, 112], где решение для уравнения

$$\frac{d\bar{\rho}_\tau}{dt} = -\frac{B\delta D_b G V_a}{d^3 k T} \bar{\rho}_\tau, \quad (1.24)$$

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

$$t_\tau = \frac{d^3 k T}{B\delta D_b G V_a}. \quad (1.25)$$

где  $B = 1.4 \times 10^2$  – коэффициент, связанный с различным типом зернограницных дефектов [113],  $d$  – размер зёрен,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\delta$  – диффузионная ширина границ зёрен,  $D_b$  – зернограницный коэффициент диффузии,  $G$  – модуль сдвига,  $V_a$  – атомный объём и

$$\delta D_b = \delta D_{b0} \exp(-Q_b / kT), \quad (1.26)$$

где  $Q_b$  – энергия активации зернограничной диффузии.

Используя формулу (1.25) и экспериментальное значение  $t_{эксн} = 150$  с, взятое вместо времени релаксации  $t$ , мы можем оценить энергию активации диффузии по границам зёрен  $Q_b^*$  для данных исследований. Это значение оказывается  $Q_b^* = 77,3$  кДж / моль (0,8 эВ), что почти на 30% меньше обычного значения энергии активации  $Q_b = 107,2$  кДж / моль (1,1 эВ) для зернограничной диффузии [113]. Подстановка  $Q_b^*$  в формулу (1.26) дает коэффициент зернограничной диффузии  $D_b^* \approx 1.6 \times 10^{-18}$  м<sup>2</sup>/с, для диффузионной ширины границ  $\delta \approx 5 \times 10^{-10}$  м. Оценим концентрацию вакансий  $C_V$  при комнатной температуре, принимая во внимание полученный коэффициент зернограничной диффузии, который может быть записан как [114]

$$D_b^* = A \nu a^2 C_V \exp(-E_m / kT), \quad (1.27)$$

где  $A$  - геометрический фактор, который зависит от кристаллической структуры ( $A \approx 1$  для гранцентрированных кубических металлов),  $\nu$  - частота колебаний атомов (равна дебаевской частоте  $\nu_D \approx 3 \times 10^{13}$  с<sup>-1</sup>),  $a$  - это параметр решетки, а  $E_m$  - энергия миграции вакансии. Используя значение  $E_m \approx 0.5$  эВ для Си при деформации сжатием [115], была получена концентрация вакансий  $C_V \approx 7.5 \times 10^{-5}$ . Эта величина очень высока и близка к типичному значению концентрации вакансий при тепловом равновесии вблизи точки плавления [113]. Однако данный результат находится в хорошем согласии с недавно опубликованными данными для УМЗ материалов, подвергнутых ИПД. Эти оценки были сделаны посредством анализа кинетики механического легирования методом трехмерной атомной томографии [27] и рентгеноструктурного анализа диффузного рассеяния [31].

Концентрация вакансий в условиях теплового равновесия определяется, согласно работе Кан и др. [114]:

$$C_V = \exp(-S_f / kT) \exp(-E_f / kT), \quad (1.28)$$

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 [114]) 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 [116, 117], и свидетельствует о том, что дополнительный вклад в концентрацию вакансий непосредственно обеспечивается пластической деформацией. Экспериментальные данные Киритани и др. [116] показывают, что при скорости деформации около  $1 \text{ с}^{-1}$  в течение примерно 1 с концентрация вакансий в меди при комнатной температуре повышается до  $10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , что приводит к образованию вакансионных кластеров. Поскольку вакансии могут аннигилировать на кристаллических дефектах, скорость производства вакансий должна составлять не менее  $10^{-5}$ . 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) [118]. Поэтому представляется логичным предположить, что концентрация мобильных вакансий увеличивается 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.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

На основании экспериментальных исследований микроструктуры в Cu, Ni и Pd, сформированных ИПДК, можно сделать следующие выводы:

1. В чистых металлах на стационарной стадии устойчивой деформации формируется эквифинальное состояние микроструктуры, для которого характерны определённое значение среднего размера зерна и уровня дислокационной плотности дефектов при эквивалентных экспериментальных условиях независимо от среднего размера зёрен в исходном состоянии.
2. Характеристики атомного колебательного спектра, а именно: величины параметра Дебая-Уоллера, статических и динамических атомных смещений из узлов кристаллической решетки в УМЗ Cu значительно больше, чем в соответствующем КК состоянии. Это объясняет существенные различия в значениях коэффициента термического расширения, температуры Дебая и прочности межатомных связей указанных состояний. Численные расчёты показали, что в зернограничной области температурно-зависимые смещения атомов из положения равновесия становятся

сопоставимы по величине со смещениями в КК Cu при температурах, близких к температуре плавления.

3. Оценка концентрации вакансий  $C_V \approx 7.5 \times 10^{-5}$ , определённая по результатам «in situ» эксперимента в процессе интенсивной деформации Cu, выявила, что эта величина близка к типичному значению концентрации вакансий при тепловом равновесии вблизи точки плавления.
4. Неравновесная избыточная концентрация вакансий и температурно-зависимые смещения атомов в зернограничной области, характерные для предплавильных температур свидетельствуют о формировании дефектной структуры, ответственной за повышенные диффузионные характеристики наноструктурных состояний металлов, подвергнутых ИПДК.

## ГЛАВА 2. ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ДЕФОРМАЦИОННОЙ СТАДИИ ДЕФОРМАЦИИ

Представленные в предыдущей главе результаты по изучению особенностей атомного колебательного спектра и высокой плотности дефектов кристаллического строения, создаваемых в процессе ИПДК, подтверждают универсальный характер дефектной структуры как важнейшего фактора, ответственного за повышение диффузионных характеристик получаемых наноструктурных состояний металлов. Выявленные понижение прочности межатомных взаимодействий, характерное преимущественно для зернограничных областей материала, а также экстремально высокие концентрации вакансий могут рассматриваться в качестве основных причин для ряда диффузионно-контролируемых фазовых превращений, происходящих под воздействием ИПДК. Очевидно, что в отличие от чистых металлов, многокомпонентные сплавы являются более сложными системами, проявляющими разнообразие свойств, зависящее от их фазового состава. В частности, при исследовании чистых металлов на стационарной стадии деформации было показано, что величина среднего размера зерна стремится к определённому, достаточно узкому, интервалу значений при фиксированных экспериментальных условиях, т.е. при данном внешнем воздействии [21, 22]. Одной из собственных характеристик материала, от которых зависит средний размер зерна чистых металлов после ИПДК, является, к примеру, значение энергии дефекта упаковки (ЭДУ) [119, 120]. Однако, при рассмотрении двухкомпонентных систем, а именно сплавов Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn на основе меди или же сплавов Pd-Ag, Pd-Cu, Ni-Cu, результаты исследования взаимосвязи среднего размера зерна и ЭДУ становятся противоречивыми [121, 122]. С одной стороны, показано, что размер зерна на стационарной стадии деформации коррелирует с твердорастворным упрочнением, но не с энергией дефекта упаковки [121]. Более того, наблюдается пониженная чувствительность к скорости деформации с уменьшением размером зерна, что связано с микроструктурной стабильностью. В то же время, утверждается, что можно оценивать минимально возможный размер зерна в процессе измельчения при ИПД, исходя из значений ЭДУ [122]. Необходимо отметить, что при этом закономерности изменений фазового состава авторами не рассматривались.



Как известно, при формировании твёрдого раствора легированием чистого материала атомами другого элемента могут изменяться как физико-химические, так и механические характеристики металлических соединений [114], включая величину ЭДУ, обсуждавшуюся выше. Таким образом, наряду со структурными особенностями на первый план в исследовании металлов и сплавов, получаемых ИПД, выходят исследования формирования фазового состава. Создание новых наноструктурных состояний в сплавах методами ИПД, при которых экстремально высокие значения плотности дефектов, активно взаимодействующих между собой, приводят к усиленному массопереносу, создаёт предпосылки для систематического изучения фазовых превращений.

Диффузионные фазовые превращения связаны с перераспределением легирующих элементов и, следовательно, с массопереносом. ИПДК-индуцированные диффузионные фазовые превращения включают растворение частиц вторичных фаз в матрице [12, 25, 26, 33, 106, 123-128], распад твёрдых растворов [12, 25, 32, 106, 129], аморфизацию кристаллических фаз [13, 14, 35], нанокристаллизацию аморфной матрицы [36, 37, 130], растворение нескольких фаз в несмешивающихся системах с образованием совершенно новых структур [27-29, 131].

Сплавы на основе меди широко представлены в научной литературе по материаловедению при изучении УМЗ и наноструктурных состояний [7, 57, 59, 132], благодаря их важному промышленному значению. Тем самым создана существенная база данных для сравнительного анализа эволюции микроструктур и исследования закономерностей фазовых превращений в процессе ИПД. Для выбора модельных двухкомпонентных систем особенно актуальны сплавы, в которых вторые элементы имеют положительную энтальпию смешения с медью, поскольку в этом случае, как правило, исключаются образования интерметаллидных соединений с высокой твёрдостью [114]. В частности, в настоящей 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.

## 2.1 ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ НА СТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ ДЕФОРМАЦИИ

Как известно, идея создания объёмных наноструктурных материалов, обладающих беспористой зёрненной структурой с преимущественно большеугловыми границами зёрен, заключается в осуществлении предельно больших степеней деформации в условиях высокого приложенного давления [5, 45]. Достижение таких степеней деформации при ИПДК металлов без их разрушения заключается в использовании замкнутого объёма, в пределах которого непосредственно осуществляется деформирование сдвигом при повышенном или высоком давлении. Таким образом интенсивная деформация может происходить в течение длительного времени 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. Как известно, в равновесном состоянии фазы в материале полностью определяются соответствующей точкой на диаграмме состояния равновесия и не зависят от исходного состояния перед отжигом. Возникает резонный вопрос: 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? Очевидно, что при этом предполагаются эквивалентные экспериментальные условия обработки сплавов, т.е. параметры ИПДК.

Для ответов на поставленные вопросы рассмотрим ниже результаты экспериментальных исследований фазовых превращений в сплавах на основе меди, а именно Cu-Co, Cu-Ag, Cu-In, подвергавшихся ИПДК, а также теоретические предпосылки на примере моделирования параметров структуры в сплаве Cu-Ag, который является хорошо

изученной системой с необходимыми структурными, термодинамическими и кинетическими константами.

### 2.1.1 КОНКУРЕНЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЁРДОГО РАСТВОРА И ВЫДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ФАЗЫ ИЗ ТВЁРДОГО РАСТВОРА

Сплавы на основе меди, Cu-Co и Cu-Ag, различных составов были приготовлены на основе высокочистых компонентов (5N Cu, Co и Ag). Цилиндрические слитки получались путем индукционной плавки в вакууме. Расплав заливали в охлаждаемый водой цилиндрический медный тигель диаметром 10 мм. Диски диаметром 10 мм и толщиной 0.6 мм вырезали из литых слитков, затем шлифовали и травили в 10% водном растворе HNO<sub>3</sub>. Для формирования необходимого фазового состава образцы в условиях вакуума запаивали в герметичные кварцевые ампулы и отжигали при определённых для данного сплава температурах (с точностью измерения  $\pm 1$  °C) в течение длительного времени (порядка сотен часов), а затем закаливали в воду при комнатной температуре. Отожженные образцы подвергали ИПДК при комнатной температуре под давлением 5-6 ГПа до 5 оборотов наковальни со скоростью 1 об/мин. Образцы для микроструктурных исследований были вырезаны на расстоянии 3 мм от центра образца. ПЭМ исследования проводились с использованием микроскопа TECNAI FEI, G2FEG при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились на сканирующем микроскопе Philips XL30, оснащённом энергодисперсионным рентгеновским спектрометром LINK ISIS, производства Oxford Instruments. Данные для рентгеноструктурного анализа были получены на дифрактометре PanAnalytical X-Pert (Philips) с использованием Cu K $\alpha$ -излучения. Параметры профилей дифракционных пиков рентгеновских лучей, такие как интенсивность пика, полная ширина на половине максимумов и интегральная ширина, аппроксимировались функцией Псевдо-Фойгта. Порошковый стандарт LaB<sub>6</sub>, предоставленный Национальным институтом стандартов и технологий был использован для коррекции инструментального уширения. Средний диаметр частиц выделений и кристаллитов (то есть размер областей когерентного рассеяния) и микродеформации оценивались по уширению дифракционных пиков, включая отражения до пика (420), с помощью модифицированного метода Уильямсона-Холла [133]. Значения

параметров решетки были вычислены с помощью программного пакета «Fityk software» [134] при аппроксимации полной рентгенограммы. Эмпирическое правило, известное как закон Вегарда, было принято во внимание для последующего анализа распада твердого раствора или растворения частиц второй фазы в твердых растворах с высоким содержанием меди.

### Сплав Cu-Co

В литом сплаве Cu – 4.9 мас.% Co содержались зерна твердого раствора на основе Cu (с размером зерен 10–20 мкм), частицы Co с размером около 2 мкм и мелкодисперсные Co-частицы с размером около 10–20 нм. Отлитые образцы были отожжены при 570 °С в течение 840 часов (образец 1) и при 1060 °С в течение 10 часов (образец 2), а затем закалены в воде. Co полностью растворяется в Cu-матрице после отжига при 1060 °С в течение 10 ч (образец 2), поскольку растворимость Co в Cu при 1060 °С составляет около 8 мас.% Co [135]. Размер зерна после этого отжига составлял около 50 мкм. Во время отжига при 570 °С в течение 840 ч (образец 1) твердый раствор на основе меди практически полностью распался; менее 0.5 мас.% Co оставалось растворенным в меди (на основе рентгеноструктурных измерений и фазовой диаграммы [135]). Размер зерен составлял около 20 мкм, крупные выделения Co на границах Cu/Cu зерен составлял около 5 мкм, а размер мелких выделений Co в зернах Cu составлял около 50 нм (см. вставки на рисунке 2.1). После ИПДК обоих образцов размер зерна Cu-матрицы резко уменьшился до примерно 200 нм, а размер Co выделений составил 10-20 нм (рисунок 2.2). Последнее значение подтверждалось данными РСА [136]. Зерна меди почти равноосны; Co-частицы равномерно распределены между зернами Cu.

На рисунке 2.1 приведена зависимость крутящего момента от угла поворота (деформации). После достаточно недолгой стадии упрочнения во время первого оборота наковален, крутящий момент в обоих образцах достигает стационарного состояния и остается почти постоянным. На рисунке 2.3 показана зависимость параметра решетки в образце 1, отожженном при 570 °С в течение 840 ч (кружки), и образце 2, отожженном при 1060 °С в течение 10 ч (квадраты), от угла поворота. Параметр решетки образца 1 до деформации очень близок к параметру чистой меди. С увеличением числа вращений

параметр решетки образца 1 уменьшался, а параметр образца 2 увеличивался. После 5 поворотов наковальни

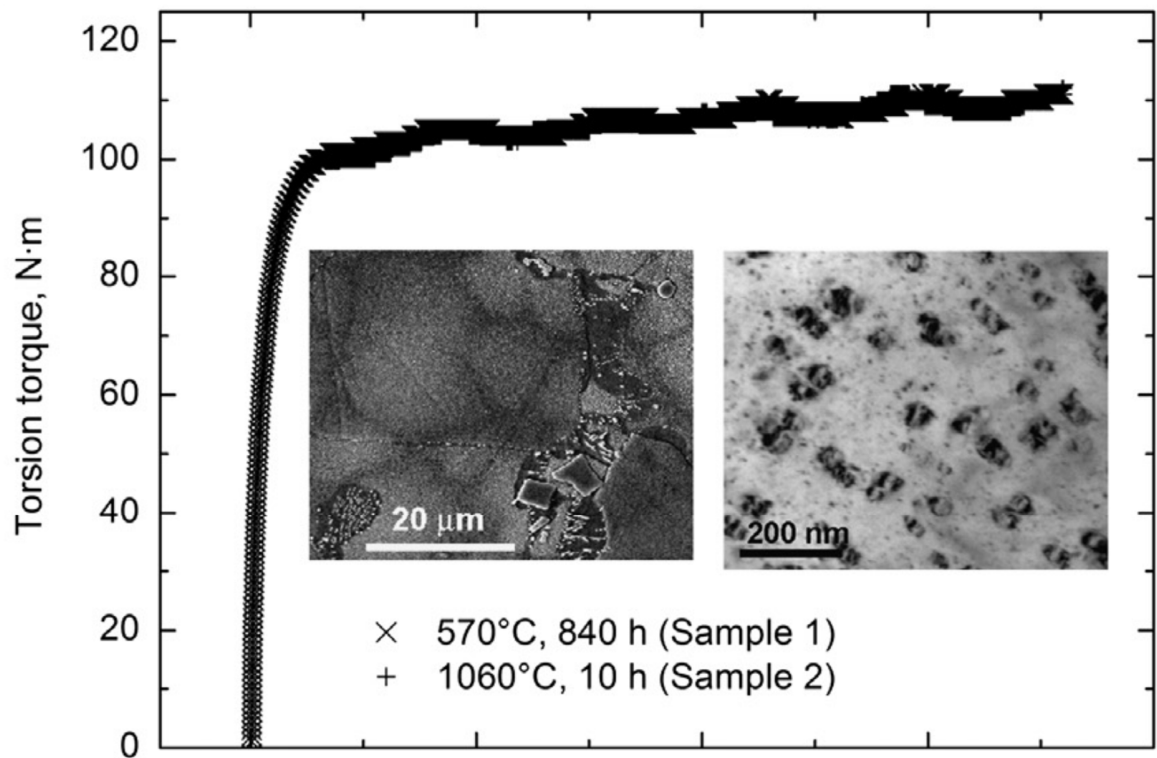


Рисунок 2.1 - Зависимость крутящего момента от угла поворота. Вставки: изображения, полученные СЭМ (слева) и микрофотографии в светлом поле, полученные ПЭМ (справа) для сплава Cu – 4.9 мас.% Co после отжига при 570 °С в течение 840 часов

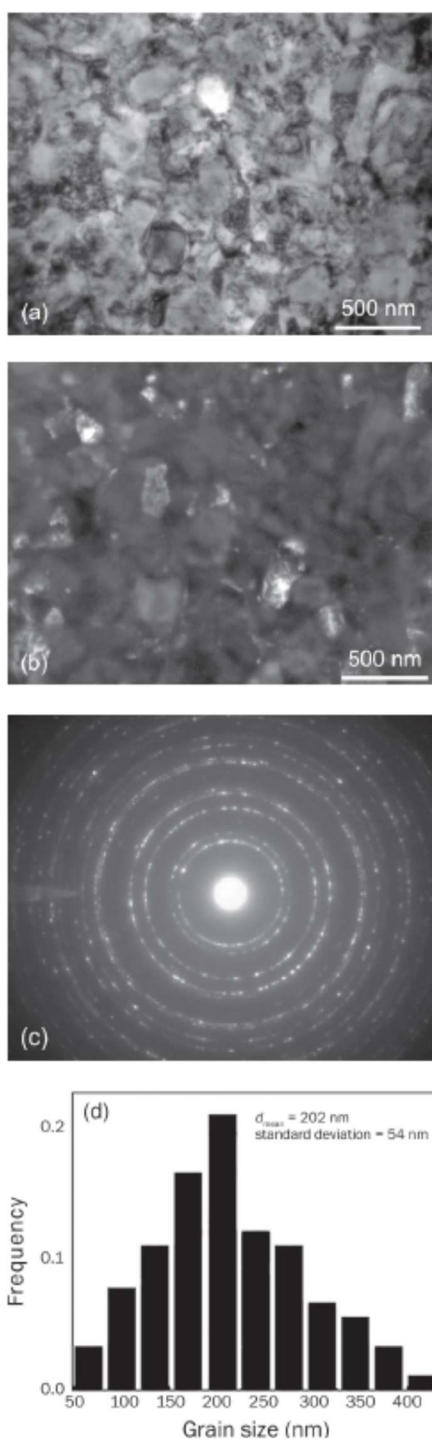


Рисунок 2.2 - Микрофотографии ПЭМ сплава Cu-4,9 мас.% Co, отожженного при 1060 °С в течение 10 ч после ИПДК (5 ГПа, 5 оборотов, 1 об/мин): (а) светлое поле; (б) темное поле; (в) картина микродифракции. (г) гистограмма для распределения зерна по размеру

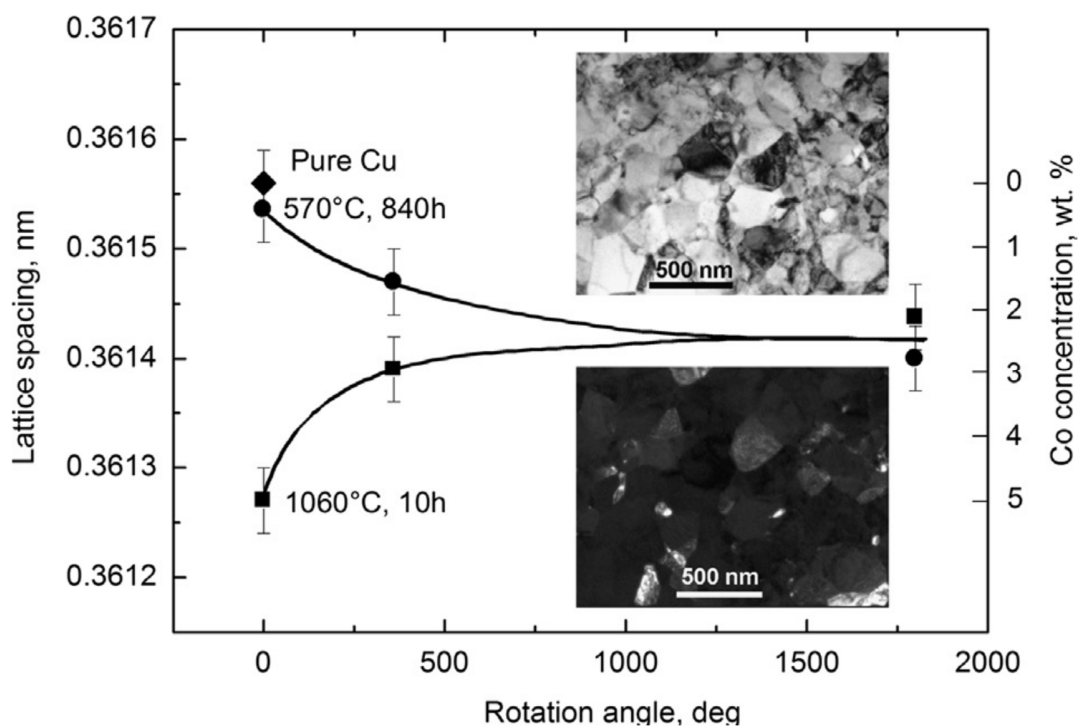


Рисунок 2.3 - Зависимость параметра решетки от угла поворота наковален. Кругами отмечен параметр решетки в образце 1, отожженном при 570 °С в течение 840 часов. Квадраты соответствуют образцу 2, отожженному при 1060 °С в течение 10 часов. Ромб показывает параметр решетки для чистой меди. Соответствующая концентрация Co показана на правой вертикальной оси. На вставках: микрофотографии ПЭМ в светлом поле (вверху) и в темном поле (внизу) для сплава Cu – 4.9 мас.% Co после отжига при 570 °С в течение 840 ч и ИПДК (6 ГПа, 5 оборотов, 1 об/мин)

(1800 градусов) параметр решетки в обоих образцах становится практически неразличимым и соответствует твердому раствору Co в Cu с 2.5 вес.%. Другими словами, состав твердого раствора в сплаве Cu – 4.9 вес.% Co после данного воздействия ИПДК не зависит от исходного состояния перед ИПДК. Установившееся состояние по отношению к размеру зерна матрицы, размеру выделений вторичной фазы и концентрации Co в твердом растворе во время ИПДК действительно является эквивалентным, т.е. независимым от исходного фазового состояния.

Таким образом, эксперименты показали, что ИПДК твердого раствора на основе Cu с 4.9 вес.% 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 Co-4.9 вес.% Co после ИПДК не зависит от исходной микроструктуры/состава. Матрица с высоким содержанием Cu содержала около 2.5 вес.% Co. Это эквивалентно концентрации Co в Cu–Co твердом растворе после отжига при температуре около 900 °C.

### Сплав Cu-Ag

В данном исследовании использовался сплав Cu-3.9 ат.% Ag в исходном *литом* состоянии и в *гомогенизированном* после отжига при температуре 780 °C в течение 900 часов. При этой температуре сплав образует термодинамически устойчивый твердый раствор в соответствии с экспериментальной фазовой диаграммой [135] (рисунок 2.4, *a*). Оба типа образцов были подвергнуты ИПДК при комнатной температуре. Согласно данным РСА, образец, гомогенизированный при  $T = 780 \pm 1$  °C, 900 ч, и закаленный при комнатной температуре, содержит твердый раствор (Cu) с концентрацией  $C_n = 3.9$  ат.% Ag (рисунок 2.4а, чёрный кружки) и ничтожно малое количество выделений серебра. Параметр решетки матрицы, определенный рентгеновской дифракцией, составляет  $a \approx 0.36365$  нм. Это близко к значению  $a$  при  $C_n = 3.9$  ат.% Ag, полученному путем линейной интерполяции экспериментальных данных о параметрах решетки в зависимости от содержания Ag в твердых растворах Cu-Ag [137] (рисунок 2.4, *б*, чёрный кружок). Согласно данным СЭМ, размер зерен (Cu) в гомогенизированном образце составлял около 40 мкм (таблица 2.1). Он также содержал ничтожно малую объемную долю мелких выделений Ag (таблица 2.2).



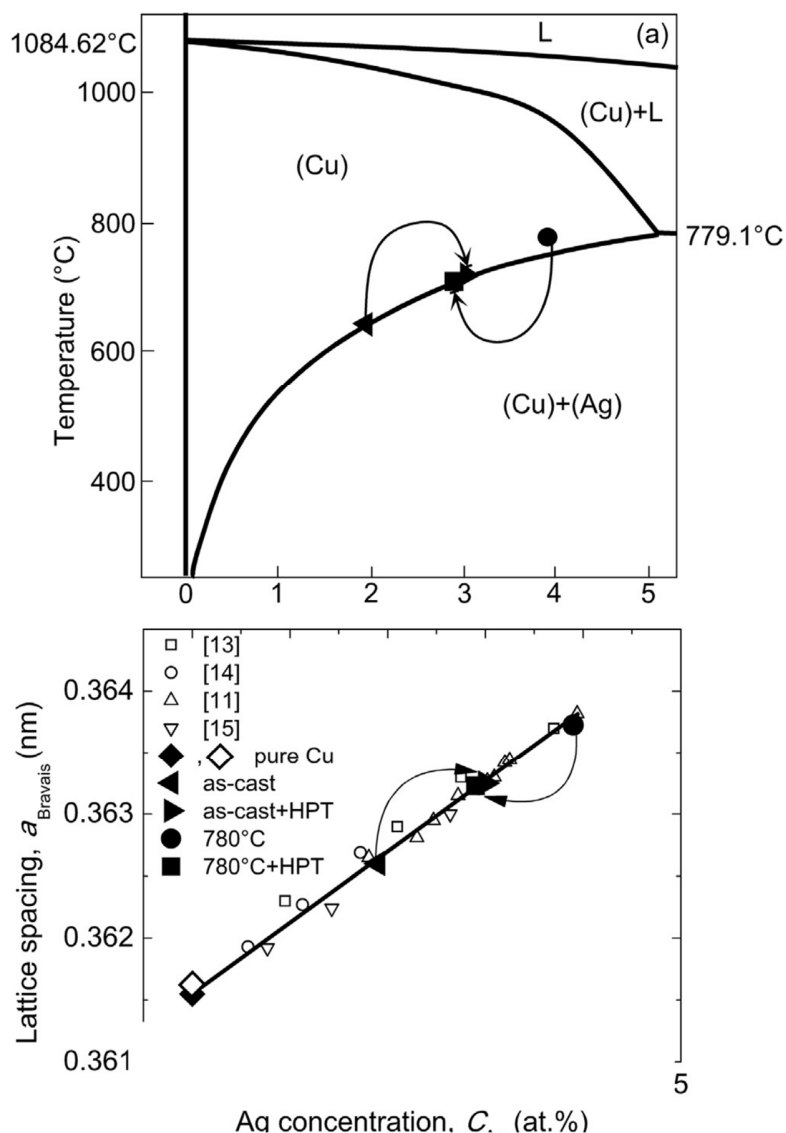


Рисунок 2.4 - (а) Часть фазовой диаграммы Cu-Ag, полученная из данных из разных источников [12]. Номинальный равновесный состав сплава при  $T = 780 \pm 1$  °C (чёрный круг) соответствует *гомогенизированному* образцу, тогда как левый чёрный треугольник обозначает содержание Ag в матрице в *литом* образце. С помощью стрелок показаны составы для соответствующих образцов после ИПДК; (б) Значения параметра решетки как функция концентрации Ag в твердом растворе. Сплошная линия представляет собой линейную аппроксимацию данных из литературы (полые символы). Значками ромба указаны параметры решетки в чистом Cu: чёрным при  $T = 300$  K до ИПДК и полым после ИПДК

Соответственно, рентгенограмма состоит из узких пиков (Cu), а также уширенного Ag (111) пика слабой интенсивности. На рисунке 2.5, а представлено изображение высокоразрешающей ПЭМ для (Cu) зерна в отожженном образце сплава Cu-Ag. Зерно содержит крошечные и равномерно распределенные выделения Ag пластинчатой формы. Они имеют толщину около 0.5 нм и диаметр  $D$  до 30 нм. Они когерентно осаждаются в матрице (Cu) вдоль кристаллографического направления  $\langle 224 \rangle$  в плоскости (111). На рисунке 2.5, б показано изображение такой Ag-пластины с высоким разрешением. Благодаря эффекту муара видно, что решетки частицы и зерна (Cu) перекрываются. Частица выглядит ярче матрицы из-за разницы в  $Z$  (атомное число) Cu и Ag. Частицы Ag когерентны с матрицей и напоминают зоны Гинье-Престона [114], встречающиеся в сплавах на основе алюминия.

Согласно данным РСА, литой образец состоит из твердого раствора (Cu) с большим количеством выделений серебра. Рентгеновские данные дают значение постоянной решетки  $a = 0.3626$  нм. Поэтому атомная доля Ag, растворенного в матрице, была определена по эмпирическому закону Вегарда,  $C_m \approx 1.9$  ат.% Ag (рисунок 2.4, б, чёрный треугольник слева).

Таблица 2.1 - Отлитые и гомогенизированные образцы до и после ИПДК. Формы и размеры зерен / частиц из наблюдений сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ)

	Метод	Литой	Литой + ИПДК	Гомоген.	Гомоген. + ИПДК
Размер зёрен или частиц	СЭМ	Cu: $30 \pm 5$ мкм	---	Cu: $40 \pm 5$ мкм	---
	ПЭМ, включая высокое разрешение	Ag (плоские частицы): $300 \times 35$ нм <sup>2</sup>	Cu: $50 \pm 10$ нм	Ag: $(0.5-1) \times (20-30)$ нм <sup>2</sup>	Cu: $110 \pm 10$ нм
		Ag (сферические частицы): $D = 60 \pm 10$ нм	Ag: $20 \pm 10$ нм		Ag: $60 \pm 10$ нм

Таблица 2.2 - Отлитые и гомогенизированные образцы до и после ИПДК. Средние значения концентрации Ag в растворе (ат.%), размер зерен / частиц, микродеформации решетки и угловой ширины рентгеновского отражения Ag (111), полученные методом РСА. Содержание Ag в Cu-матрице было получено по закону Вегарда (рисунок 2.4б) с использованием значений параметра решётки для Cu-матрицы.

	Метод	Литой	Литой+ ИПДК	Гомогени- зированный	Гомоген. + ИПДК
Раствор Ag в Cu (ат.%)	РСА (по Вегарду)	$1.9 \pm 0.05$	$3.0 \pm 0.1$	$3.9 \pm 0.05$	$2.9 \pm 0.1$
Размер частиц/зёрен	РСА (полуширина)	Ag: $33.8 \pm 1 \text{ nm}$	Cu: $19.3 \pm 1 \text{ nm}$	Ag: $10 \pm 2 \text{ nm}$	Cu: $25.1 \pm 1 \text{ nm}$
	РСА (интегр. ширина)	Ag: $33.4 \pm 1 \text{ nm}$	Cu: $12.9 \pm 9 \text{ nm}$	---	Cu: $24.6 \pm 1 \text{ nm}$
			Ag: $10 \pm 2$ nm		
Микродефор- мация (%)	РСА (полуширина)	Ag: $0.075 \pm 0.01$	Cu: $0.39 \pm 0.02$	---	Cu: $0.25 \pm 0.02$
	РСА (интегр. ширина)	Ag: $0.11 \pm 0.02$	Cu: $0.38 \pm 0.02$	---	Cu: $0.35 \pm 0.02$
Ag (111) - пик (гр.)	РСА (полуширина)	$0.235 \pm 0.005$	$0.329 \pm 0.005$	---	$0.248 \pm 0.005$
	РСА (интегр. ширина)	$0.310 \pm 0.005$	$0.436 \pm 0.005$	---	$0.327 \pm 0.005$

Это значение соответствует пределу растворимости твердого раствора при  $T \approx 680 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 2.4 а, чёрный левый треугольник). С учетом вышеизложенного разница  $\delta C = C_n - C_m \approx 2 \text{ ат.}\%$  Ag действительно представляет долю выделившегося Ag в этих образцах. СЭМ показывает, что матрица Cu является поликристаллической с зёрнами до 30 мкм (таблица 2.1).

Соответственно, рентгеновские пики (Cu) являются узкими, что также указывает на низкий уровень микродеформации решетки. Частицы Ag видны на изображениях ПЭМ в форме бусинок со средним диаметром 33.8 нм (рисунок 2.6, а, б). Также видны несколько более крупные зёрна Ag размером  $D \approx 100 \text{ nm}$ ). Количественная оценка среднего размера частиц выделений была сделана с помощью РСА. Поскольку все отражения Ag вплоть до дальнего пика (420) хорошо разрешаются на дифрактограмме, было надёжно установлено,

что частицы Ag достаточно мелкие, со средним диаметром,  $D \approx 33.4-33.8$  нм (таблица 2.2). Отражения Ag в сплаве слегка смещены относительно их положений в чистом Ag, т.е. по всей видимости данный сдвиг связан с присутствием атомов Cu в частицах выделений твёрдого раствора на основе Ag.

Общей особенностью для деформированных образцов, как гомогенизированных при  $T = 780$  °С, так и в литом состоянии, является насыщение крутящего момента после 1.5-2 оборотов. Это может указывать на то, что эволюция микроструктуры, сформированных при данных деформациях, в дальнейшем не претерпевает значительного развития. Параллельно с насыщением крутящего момента концентрация легирующего элемента также достигает стационарного значения около 2.9-3.0 ат.% Ag. Этот факт соответствует результатам, полученным для сплавов Cu-Co и Al-Zn [25, 129], показывающим, что крутящий момент и состав матрицы насыщаются примерно через 1 или 2 оборота в сплавах на основе Al и сплавах на основе Cu соответственно. В дальнейшем будем характеризовать микроструктуры стационарной стадии с помощью трех параметров, а именно количества Ag, растворенного в матрице Cu, среднего размера структурного элемента и параметра кристаллической решетки.

Наблюдения с помощью ПЭМ и РСА показывают, что в образцах, обработанных ИПДК, атомы Ag неоднородно распределяются в частицах и при растворении в матрице. Доля растворенного элемента отличается от значений, определенных до деформации (таблицы 2.1 и 2.2, рисунок 2.4, а, б, чёрные треугольники и кружки), и предела растворимости при комнатной температуре. После ИПДК стационарные фракции растворенного элемента оказываются практически идентичными в обоих образцах (рисунок 2.4, а, б). Следовательно, деформация вызывает частичное разложение *гомогенизированного* сплава или частичное растворение существующих осадков в *литом* сплаве. Исходя из закона Вегарда (рисунок 2.4, б),

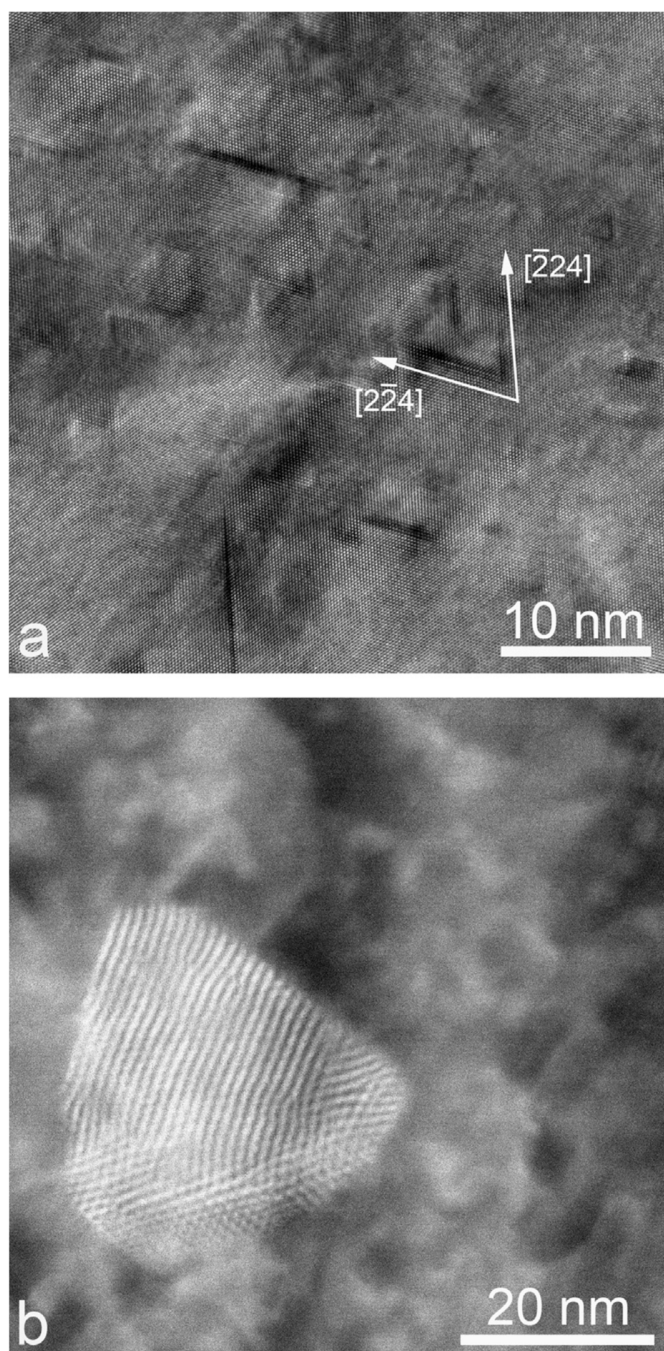


Рисунок 2.5 - Изображения, сделанные в различных режимах высокого разрешения при ПЭМ, для сплава Cu-3.9 at.% Ag после отжига при  $T = 780 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , 900 ч до ИПДК

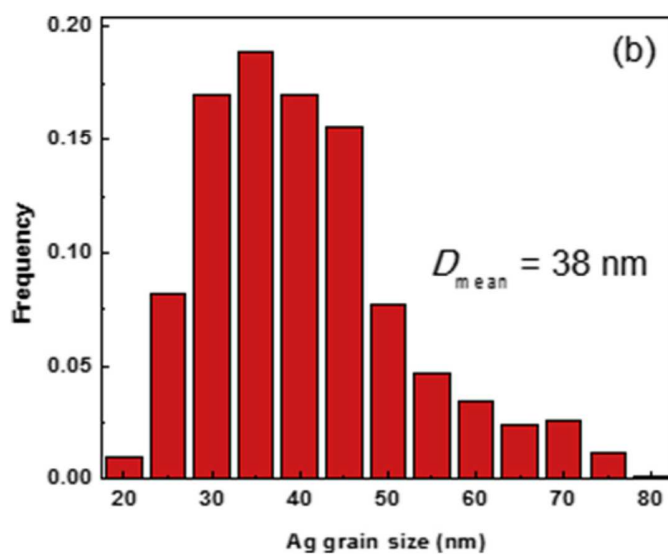
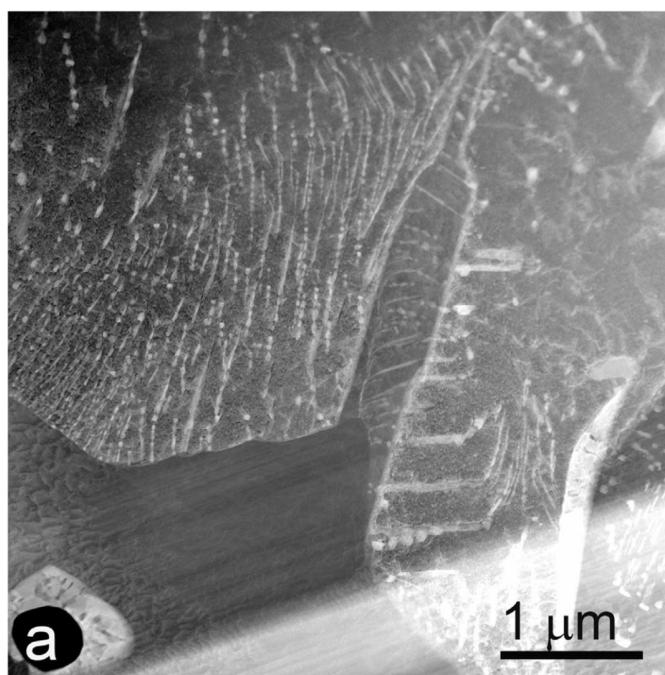


Рисунок 2.6 - (а) Изображение высокоразрешающей ПЭМ литого образца перед ИПДК. Яркие-контрастные частицы представляют собой равноосные частицы Ag, либо изолированные, либо организованные в длинные цепочки. Также присутствуют несколько удлинённых и значительно более крупных зерен ( $D > 100$  нм). (б) Гистограмма распределения частиц по размерам

фракция растворенного элемента после ИПДК при комнатной температуре составляет  $C_M^{\text{гом}} = 2.9 \pm 0.1$  ат.% Ag в *гомогенизированном* образце (*гом.*, чёрный квадрат) и  $C_M^{\text{лит}}$  ат.% Ag в *литом* образце (*лит.*, чёрный треугольник) соответственно.

В гомогенизированном образце после ИПДК лишь только первый (111) пик Ag может быть разрешен на рентгенограммах, что позволяет предположить, что частицы Ag очень малы (рисунок 2.7, а). Зерна Cu обозначены зеленым цветом, а зерна Ag обозначены красным цветом на фазовых картах ПЭМ, совмещённых с картами границ зерен (рисунок 2.7а). Картина микродифракции в ПЭМ (рисунок 2.7, в) также доказывает наличие частиц выделений Ag в структуре. График на рисунке 2.7, в представляет собой результаты оцифровки картины микродифракции, на которой наблюдаются максимумы интенсивности для отражений (111), (220) и (311) Ag.

Рентгеновский (111) пик Ag слегка смещен, примерно на  $\approx 0.035^\circ$ , в сторону больших углов дифракции от его положения в чистом Ag. Это соответствует уменьшению межплоскостного расстояния Ag (111) на 0.001 нм. Сдвиг можно объяснить тем, что частицы Ag содержат определенное количество Cu. Однако теоретически можно допустить, капиллярная сила поверхностного натяжения также может привести к деформации сжатия и сопутствующего сдвига пика Ag (111) в сторону больших углов дифракции. Капиллярное давление можно оценить как  $p = 2\sigma / r$  [138], где  $\sigma$  - энергия межфазной границы Cu / Ag, а  $r = 16$  нм (Таблица 2.2) - радиус выделений серебра. Величина  $\sigma$  для когерентных межфазных границ составляет около  $\sigma = 75$  мДж / м<sup>2</sup>, а для некогерентных -  $\sigma = 200-500$  мДж / м<sup>2</sup> [138]. Значение  $\sigma = 75$  мДж / м<sup>2</sup> близко к энергии дефекта упаковки (или симметричных двойников границ) в меди, а значение  $\sigma = 500$  мДж / м<sup>2</sup> близко к энергии асимметричных двониковых границ или границ зёрен общего типа в меди [139, 140]. Результаты ПЭМ (рисунок 2.7) свидетельствуют о том, что межфазные границы Cu / Ag некогерентны. Это дает нам значение капиллярного давления  $p \approx 0.06$  ГПа для  $\sigma = 500$  мДж / м<sup>2</sup> и  $r \approx 16$  нм. Расстояние между плоскостями (111) в серебре уменьшается на 0,02 нм при 40 ГПа [141]. Следовательно, давление 0,06 ГПа приведет к уменьшению межплоскостного расстояния на 0,00003 нм. Это составляет только около 3% наблюдаемого сдвига. Другими словами, основной вклад в сдвиг пика Ag (111) дает именно растворение атомов Cu в Ag.

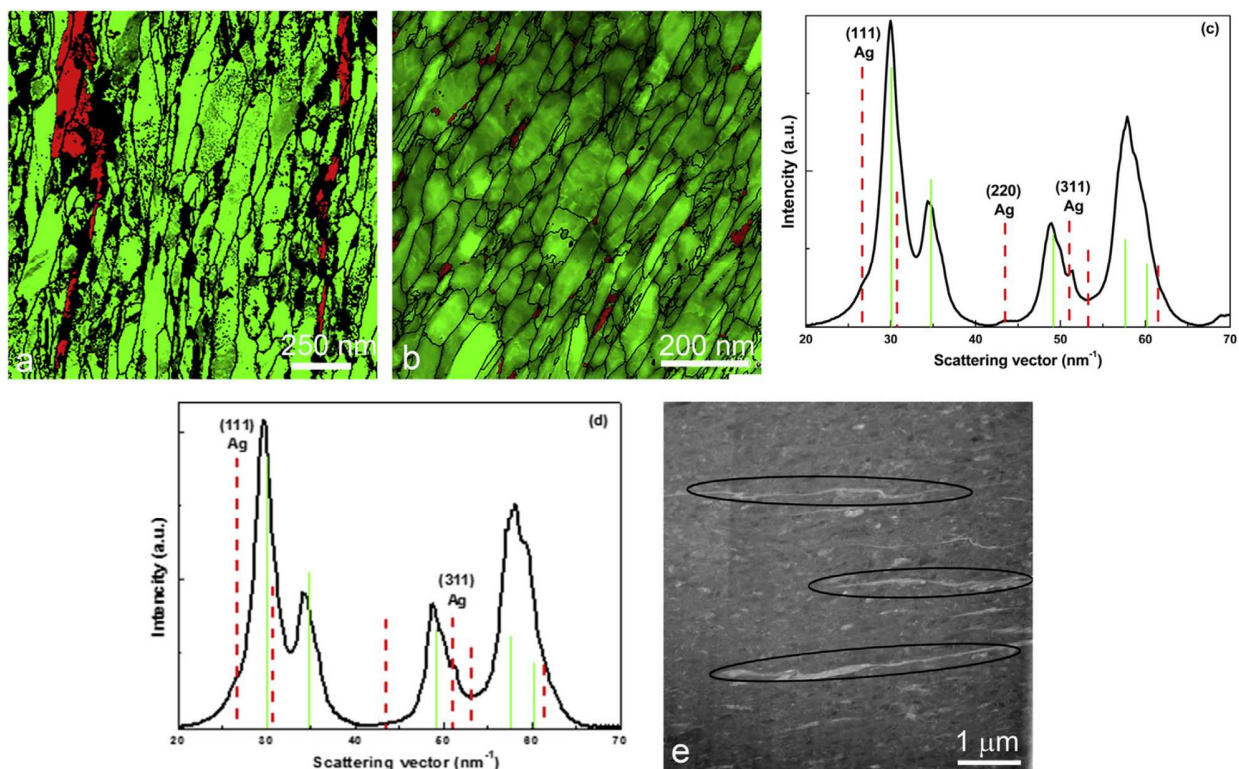


Рисунок 2.7 - Фазовые карты АСОМ-ТЕМ, наложенные на карту границ зерен (а, б), изображение ПЭМ (д) и оцифрованные диаграммы микродифракции выбранных областей (в, г) для гомогенизированных (а, в) и литых (б, г, д) образцов после ИПДК. Зерна Cu обозначены зеленым, а зерна Ag - красным. Сплошные вертикальные линии на диаграммах микродифракции отмечают положение пиков Cu. Пунктирные вертикальные линии обозначают пики Ag



Кроме того, невозможно точно оценить диаметр осадков при отсутствии хорошо разрешаемых отражений более высокого порядка в рентгеновском спектре. Однако отражения Ag (111) в *литых* образцах до деформации и в *гомогенизированных* образцах после деформации имеют сравнимую ширину. Поэтому можно предположить, что в обоих случаях размеры выделений могут составлять приблизительно сопоставимые размеры  $D \approx 33$  нм (Таблица 2.2.). Это означает, что ИПДК воздействие разрушает исходные когерентные плоские пластинки Ag и приводит к образованию чрезвычайно мелких частиц выделений Ag. Общее количество серебра в плоских пластинках Ag, гомогенизированных перед ИПДК было очень низким (ниже 0.1 ат.% Ag). Новые частицы выделений Ag содержат всего около 1 ат.% Ag.

В *литых* образцах после ИПДК наблюдаемое увеличение фракции растворенного вещества в матрице после деформации происходит за счет уже существующих выделений. Размер частиц Ag (определяемый методом рентгеновской дифракции) уменьшился с  $33 \pm 1$  нм до около  $12 \pm 3$  нм. Как и в случае деформированных *гомогенизированных* образцов, рентгеновская дифракция показывает единственный пик, а именно отражение Ag (111), смещенное в сторону больших углов дифракции относительно эталонного спектра чистого Ag, на  $\approx 0.208^\circ$ , что свидетельствует о некотором содержании меди в частицах. Кроме того, размер выделений уменьшается после ИПДК, так как ширина этого пика существенно увеличивается с увеличением деформации. Фазовая карта ПЭМ (рисунок 2.7б) и картина микродифракции в ПЭМ (рисунок 2.7г) также подтверждают наличие выделений Ag в структуре. График на рисунке 2.7, г представляет собой результаты оцифровки картины микродифракции с наблюдаемыми максимумами интенсивности для отражений (111) и (311) Ag. В результате, наблюдения ПЭМ показывают, что в литых образцах после деформации мелкие частицы сосуществуют с крупными (около  $300 \times 35$  нм<sup>2</sup>) зернами серебра в форме пластин (рисунок 2.7д).

Среди микроструктурных изменений, наблюдаемых в сплавах, деформированных с помощью ИПД / ИПДК, в основе лежит значительное уменьшение размера зерен в матрице. Это является достоверно установленным фактом и иллюстрируется, в частности, в литературе в ряде работ по меди и сплавам на основе меди [25, 26, 52, 106]. Такая же тенденция наблюдается и в настоящей работе, когда первоначальный размер зерна в

микрометрах уменьшается во время ИПДК к нанометровому масштабу. В Табл. 2.1 и 2.2 приведены значения размеров зерен, определенные до и после деформации, согласно наблюдаемому в ПЭМ тренду (рисунок 2.7а, в). Кроме того, высокая контрастность, наблюдаемая между соседними зернами (рисунок 2.7а), свидетельствует о несущественной кривизне решетки в теле соседствующих друг с другом зёрен. Значения размеров зерен, приведённые в Табл. 2.1 и 2.2, показывают, что оценки РСА и ПЭМ значительно различаются. Значения, полученные из изображений темного поля в ПЭМ, превышают оценки РСА, основанные на модифицированном методе Уильямсона-Холла [133]. Однако такие различия вполне ожидаемы, так как РСА определяет области когерентного рассеяния, т.е. такие структурные компоненты, как субзерна и зерна, что дает информацию более достоверную и статистически более точную, чем ПЭМ. Согласно Табл. 2.2, воздействие ИПДК уменьшает размер зерен Си-матрице *литых* образцов вдвое больше, чем в случаях *гомогенизированных*. Это указывает на то, что в *литых* образцах расстояние между активными полосами сдвига в среднем сопоставимы с размерами ранее существовавших частиц. В то же время, подобное состояние микроструктуры в *гомогенизированных* образцах достигается только на поздних стадиях роста частиц выделений.

Анализ рентгенограммы в целом позволяет прецизионно измерять параметры кристаллической решетки в сплавах как важнейшей характеристики для исследований твердых растворов. Многочисленные экспериментальные данные, полученные для системы Си-Аг, позволяют с достаточно высокой точностью рассчитать растворимость серебра в растворе с высоким содержанием меди [137]. Для этого сплавы Си-Аг гомогенизировали при повышенных температурах, затем закаляли, а затем измеряли значения параметра решетки в зависимости от состава по всей области твердого раствора [137]. Этот общий подход был использован в данной работе для изучения *гомогенизированных и литых* состояний сплава Си-3.9 at.% Аг. При значительном уменьшении размера зерен (или кристаллитов) могут наблюдаться как сжатие [142, 143], так и расширение [144] ГЦК-решетки. Однако заметные изменения параметра решетки ГЦК-металлов, таких как Ni, Pd и Си, имеют место при размере кристаллитов 50 нм и ниже [145, 146]. Следует отметить, что в случае Си разница в параметре решетки составляет всего 0.003-0.004 %, если размер кристаллитов уменьшается до 20-30 нм. Воздействие ИПДК не обеспечивает такого сильного измельчения зерна,

уменьшая размер зерна в сплавах на основе меди приблизительно до 100 нм. В то же время, ИПДК может вызывать остаточные макронапряжения и, следовательно, влиять на измерения параметров решетки. Рентгеноструктурные измерения чистой меди до и после ИПДК (рисунок 2.4б) показали увеличение параметра решетки, равное  $0,00011 \pm 0,00001$  нм, что также можно объяснить остаточным напряжением. Эта разница оказалась в хорошем согласии с оценкой «сверху» (в  $0,00008$  нм) для параметра решетки Pd после ИПДК [147]. В работе [147] были выполнены дифракционные эксперименты с помощью синхротронного рентгеновского излучения, чтобы определить поправку на уровень остаточных макронапряжений, вызванных ИПДК. Ранее [96] отсутствие остаточного макронапряжения сообщалось для ИПДК меди. Авторы [96] проверили смещение пика XRD после разных времен эрозии электролиза. В данной работе на рисунке 2.4, б показано, что эти несущественные отклонения параметра решетки не влияют на выраженный общий тренд.

#### 2.1.2 РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЁРДОГО РАСТВОРА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИПДК ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Помимо достаточно сложных разнонаправленных конкурирующих процессов фазовых превращений, протекающих одновременно, воздействие ИПДК может приводить также к явно выраженному распаду однородного твёрдого раствора при комнатной температуре. Для этого рассмотрим сплав Cu-Ni, который согласно фазовой диаграмме имеет неограниченную растворимость в широком диапазоне температур и концентраций (рисунок 2.8).

Сплав Cu-78 ат.% Ni был приготовлен на основе высокочистых компонентов (5N Cu и Ni) и гомогенизирован в однофазной (Cu, Ni) области при температуре  $T = 850$  °C в течение 500 часов. После закалки в воду при комнатной температуре образцы были подвергнуты ИПДК при давлениях 3-8 ГПа также при комнатной температуре. Что характерно, ИПДК гомогенизированного Cu-78 ат.% Ni, как и других медных сплавов, приводит к существенному измельчению. Размер зерна до ИПДК составлял от 50 до 500 мкм. После ИПДК при давлении 5 ГПа размер зерна в сплаве Cu-78 ат.% Ni, измеренный с помощью ПЭМ, составлял около 150 нм (рисунок 2.9).

На рисунке 2.10, б показана зависимость параметра решетки (измеренного РСА) в сплаве Cu-78 ат.% Ni от давления при ИПДК между 3 и 8 ГПа (5 оборотов, 1 об/мин). Полые значки

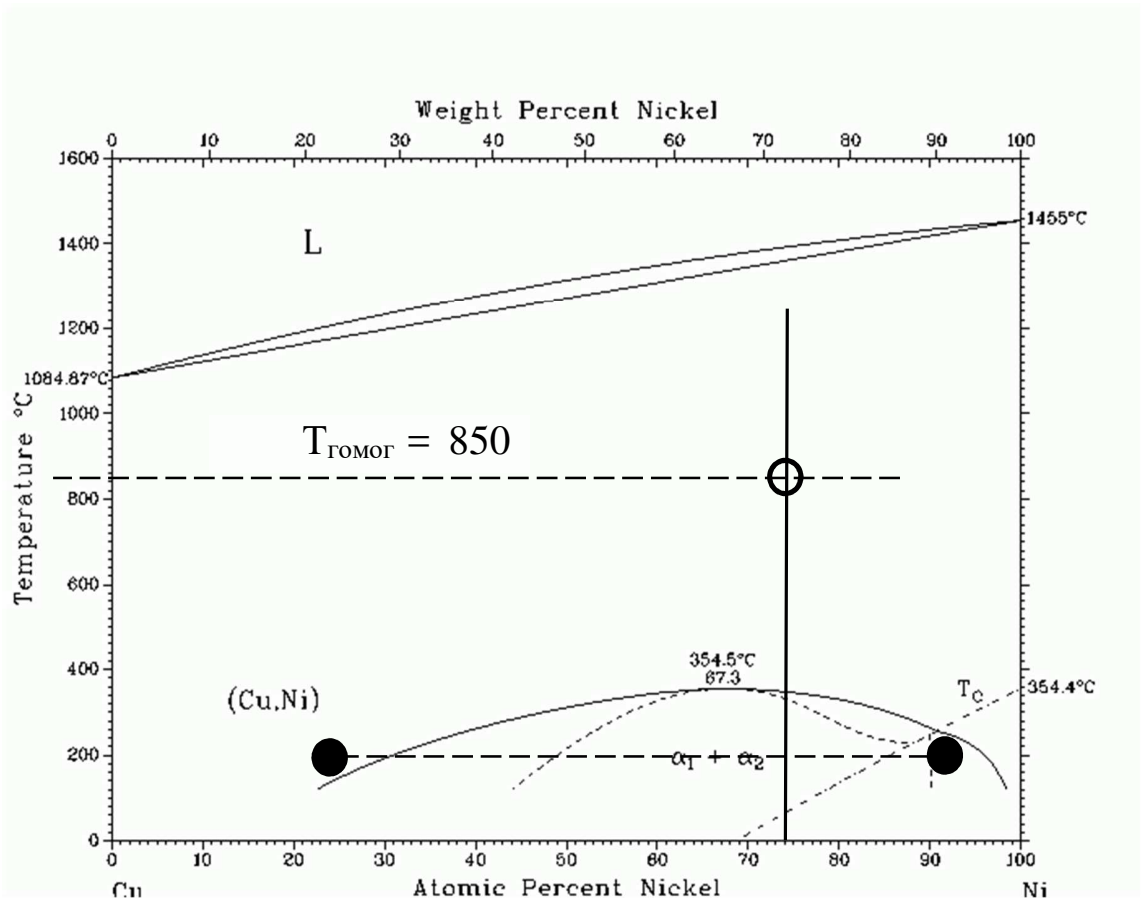


Рисунок 2.8 - Фазовая диаграмма Cu - Ni. Незакрашенный кружок соответствует составу сплава Cu-78 ат.% Ni (вертикальная линия), гомогенизированного при 850 ° C в течение 500 часов. Заполненные ромбы и кружочки показывают состав двух гомогенных ГЦК твердых растворов после ИПДК ( $T_{\text{эфф}} = 200 \pm 20$  °C)

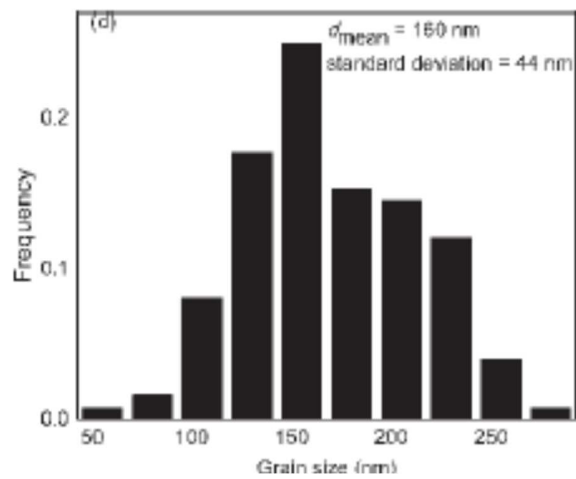
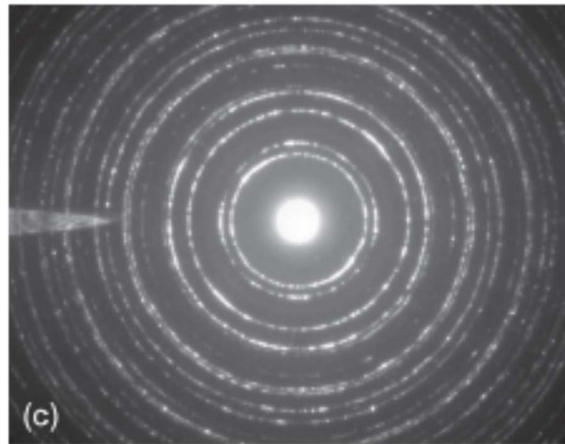
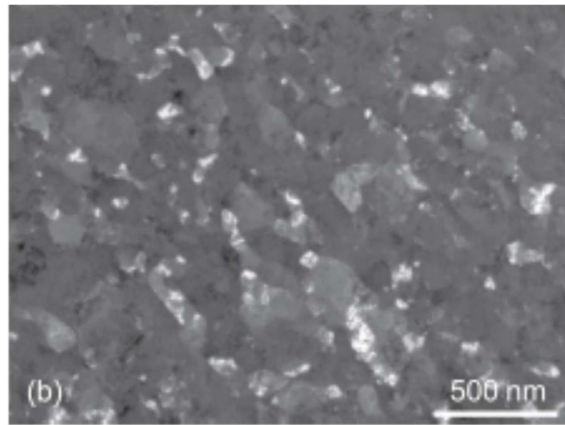


Рисунок 2.9 - Изображения ПЭМ сплава Cu-78 ат.% Ni, гомогенизированного при 850 °С в течение 500 ч после ИПДК (5 ГПа, 5 оборотов, 1 об/мин): (а) темное поле; (б) картина микродифракции. (в) гистограмма распределения зерен по размеру

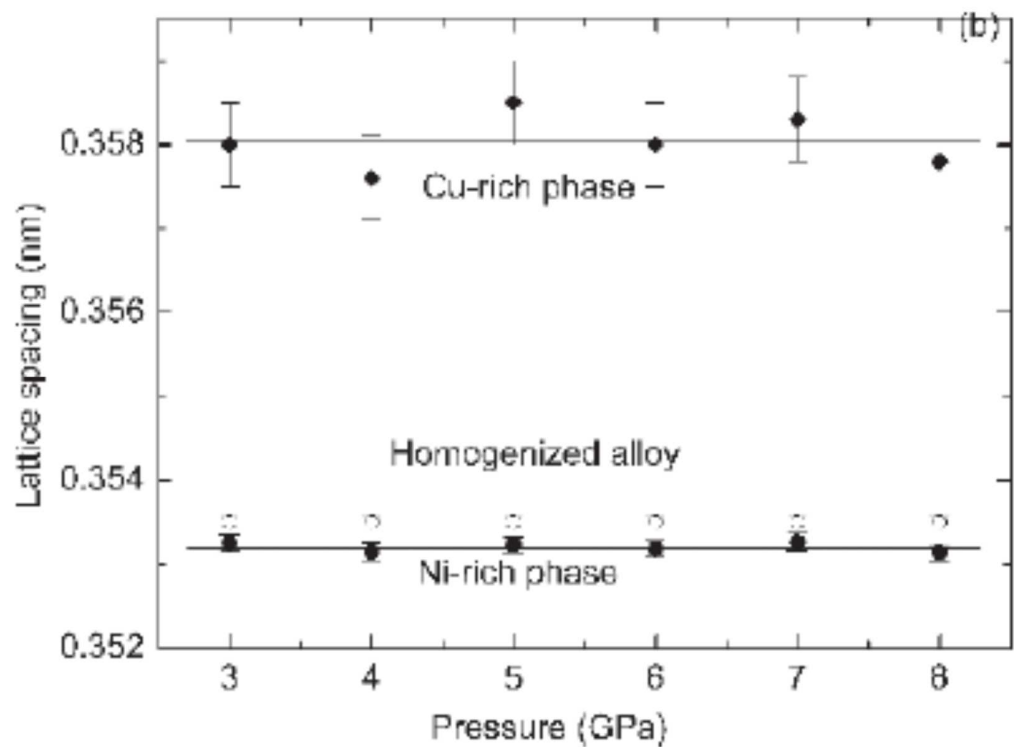
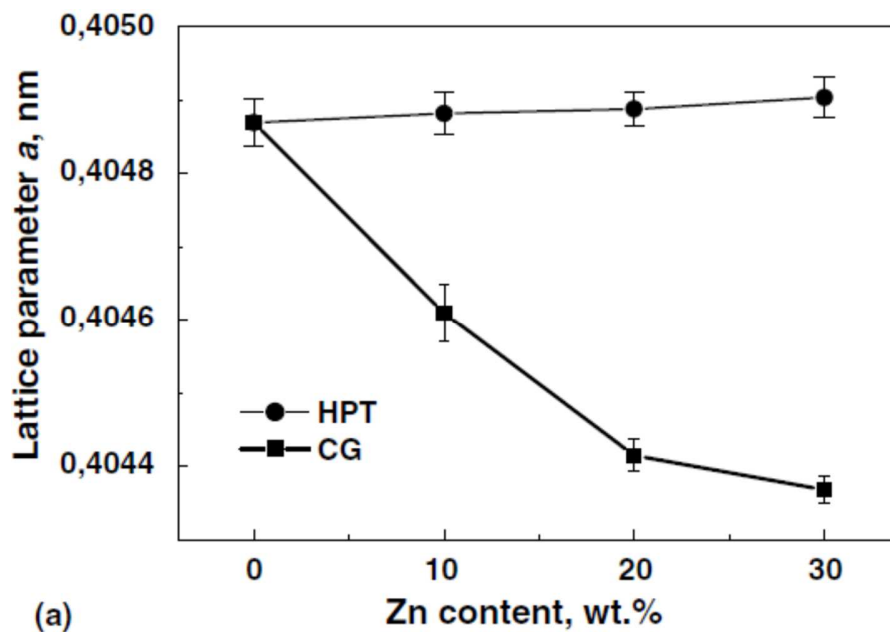


Рисунок 2.10 - Зависимость параметра решетки в сплаве Cu-78 ат.% Ni от давления при ИПДК между 2 и 8 ГПа (5 оборотов, 1 об/мин). Полые значки обозначают параметр решетки твердого раствора после гомогенизации при 850 °С в течение 500 ч перед ИПДК. После воздействия ИПДК появляются фазы, обогащенные Cu (чёрные ромбы) и Ni (чёрные круги)

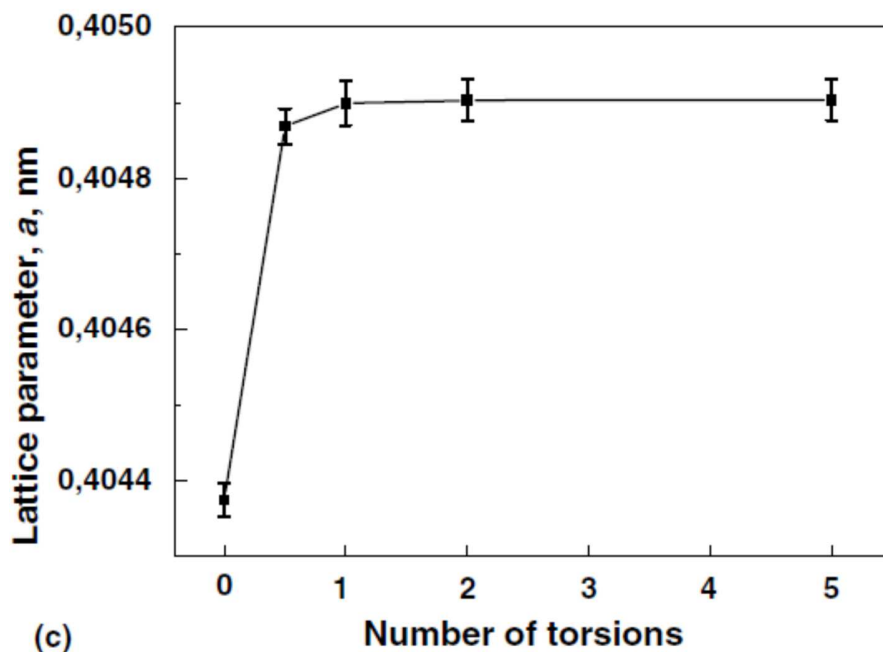
обозначают параметр решетки твердого раствора после гомогенизации при 850 °С в течение 500 часов. ИПДК приводит к распаду гомогенного твердого раствора на две ГЦК-фазы, обогащенные Cu (чёрные ромбы) и Ni (чёрные кружки). Из рисунка 2.10 видно, что параметр решетки в обогащенной Cu и Ni фазе после 5 оборотов наковальни со скоростью 1 об/мин практически постоянен между 3 и 8 ГПа. Как показано в ряде работ, в которых исследовалась зависимость параметра решётки в сплавах Cu-Ni с различным содержанием Ni [148], с ростом концентрации Ni параметр решётки практически линейно уменьшается, что позволяет оценить композиционный состав согласно эмпирическому правилу Вегарда. Таким образом, рассчитанные параметры решётки для сплава Cu-78 ат.% Ni после ИПДК воздействия (рисунок 2.8) соответствуют распаду однородного твёрдого раствора на две фракции, в которых содержание Ni приблизительно составляет  $(28 \pm 5)$  и  $(96 \pm 2)$  ат.%. Это означает, что ИПДК при комнатной температуре действительно приводит к фазовым превращениям, которые наблюдаются в равновесных условиях лишь при повышенных температурах. Необходимо отметить, что уже при давлении в 3 ГПа создаются необходимые условия для распада в сплаве Cu-78 ат.% Ni. Этот факт свидетельствует о том, что в исследованном диапазоне давлений при сдвиговой деформации на стадии насыщения создаётся достаточное количество дефектов решётки, чтобы осуществлялся ускоренный массоперенос в процессе ИПДК.

Подобный эффект распада пересыщенного твёрдого раствора также изучался в ряде исследований [24, 129]. Наиболее ярко он проявился для сплавов системы Al-Zn [24]. Различные составы этой системы подвергались ИПДК при комнатной температуре под давлением в 5 ГПа. Как видно из рисунка 2.11, для сплавов Al-Zn, параметр решетки  $a$  увеличивается после ИПДК и достигает значений, близких к значениям чистого Al ( $a_{Al} = 0.40495$  нм). Это означает, что фазовое состояние материала после ИПДК близко к равновесному. На рисунке 2.11 показано, что параметр решетки  $a$  в сплаве Al – 30 вес.% Zn очень быстро увеличивается с повышением степени деформации, т.е. практически выходит на насыщение за 1-2 оборота наковальни. Эти результаты хорошо согласуются с данными исследований, представленных в настоящей работе.

Следует отметить, что рассмотренный случай распада твёрдых растворов, инициированный ИПДК, происходит одновременно со значительным измельчением



(a)



(c)

Рисунок 2.11 - Зависимость параметра решетки от концентрации легирующего элемента в сплавах (а) Al-Zn. (б) Зависимость параметра решетки от степени деформации в сплаве Al-30 вес.% Zn [24]



микроструктуры, т.е. тем самым реализуется формирование наноструктурных состояний, которые находятся дальше от состояния равновесия, чем исходный крупнозернистый материал. Динамическое равновесие между скоростью формирования дефектов и скоростью их аннигиляции обуславливает фазовые превращения, а затем и состояние равновесия, в котором структура фаз отличается от исходного состояния материала. Следовательно, воздействие ИПДК на пересыщенный твердый раствор можно рассматривать как баланс между деформационным разупорядочением и деформационно-ускоренной диффузией к равновесному состоянию.

### 2.1.3 ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ С ПЕРЕСЫЩЕННЫМ ТВЁРДЫМ РАСТВОРОМ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ (Cu-In)

Как показано выше, пересыщенные твердые растворы в системах Cu – Co, Cu – Ag и Cu – Ni способны претерпевать распад в условиях ИПДК. Эти системы обладают положительной энтальпией смешения (таблица 2.3) и не содержат интерметаллидов [135, 149-151]. Однако систематических исследований ИПД перенасыщенных твердых растворов элементов с отрицательной энтальпией смешения и интерметаллидами не проводилось. Поэтому ниже рассмотрим систему Cu – In, которая обладает отрицательной энтальпией смешения (таблица 2.3) и относится к широкому классу медных сплавов, содержащих известные интерметаллические соединения Юма-Розери. Традиционные процессы распада (такие как непрерывное и прерывистое выделение вторых фаз или спинодальный распад) были подробно изучены в сплавах Cu – In в прошлом [152-154].

Шесть сплавов Cu – In с 2.3, 4.5, 8.7, 9.5 и 13.5 ат.% In были изготовлены из компонентов высокой чистоты (5N Cu и In) путем индукционной плавки в вакууме в виде цилиндрических слитков. Образцы отжигали при  $560 \pm 1$  °C в течение 840 ч и затем закачивали в воду комнатной температуры. Отожженные образцы подвергали ИПДК при комнатной температуре под давлением 6 ГПа (5 оборотов наковальни со скоростью 1 об/мин). Значение крутящего момента, измеряемого во время ИПДК, увеличивалось в течение 1-2 оборотов наковальни, а затем оставалось практически неизменным (т.е. достигалось стационарное состояние, как сообщалось также в [22, 25, 26, 57, 106]).

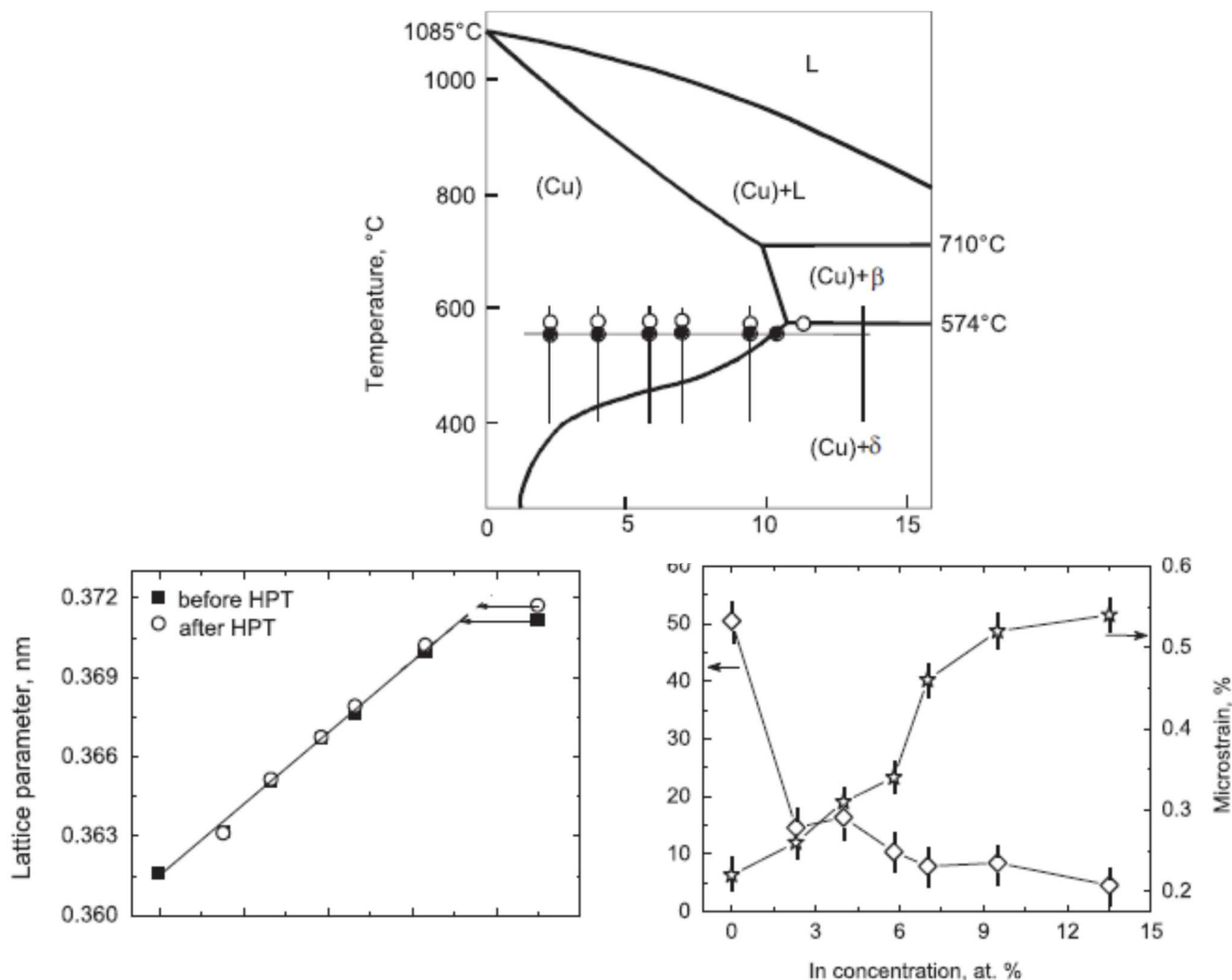


Рисунок 2.12 - (а) Cu-обогащённая часть фазовой диаграммы Cu – In. Чёрные кружки показывают концентрацию в Cu-матрице после отжига, полые - после ИПДК. (б) Зависимость параметра решетки от концентрации In. Стрелки для сплава Cu – 13,5 ат.% In показывают состав в матрице Cu (In) до и после ИПДК. (в) Размер кристаллитов (ромбы) и значения микродеформации (звездочки), полученных с помощью модифицированного метода Уильямсона – Холла

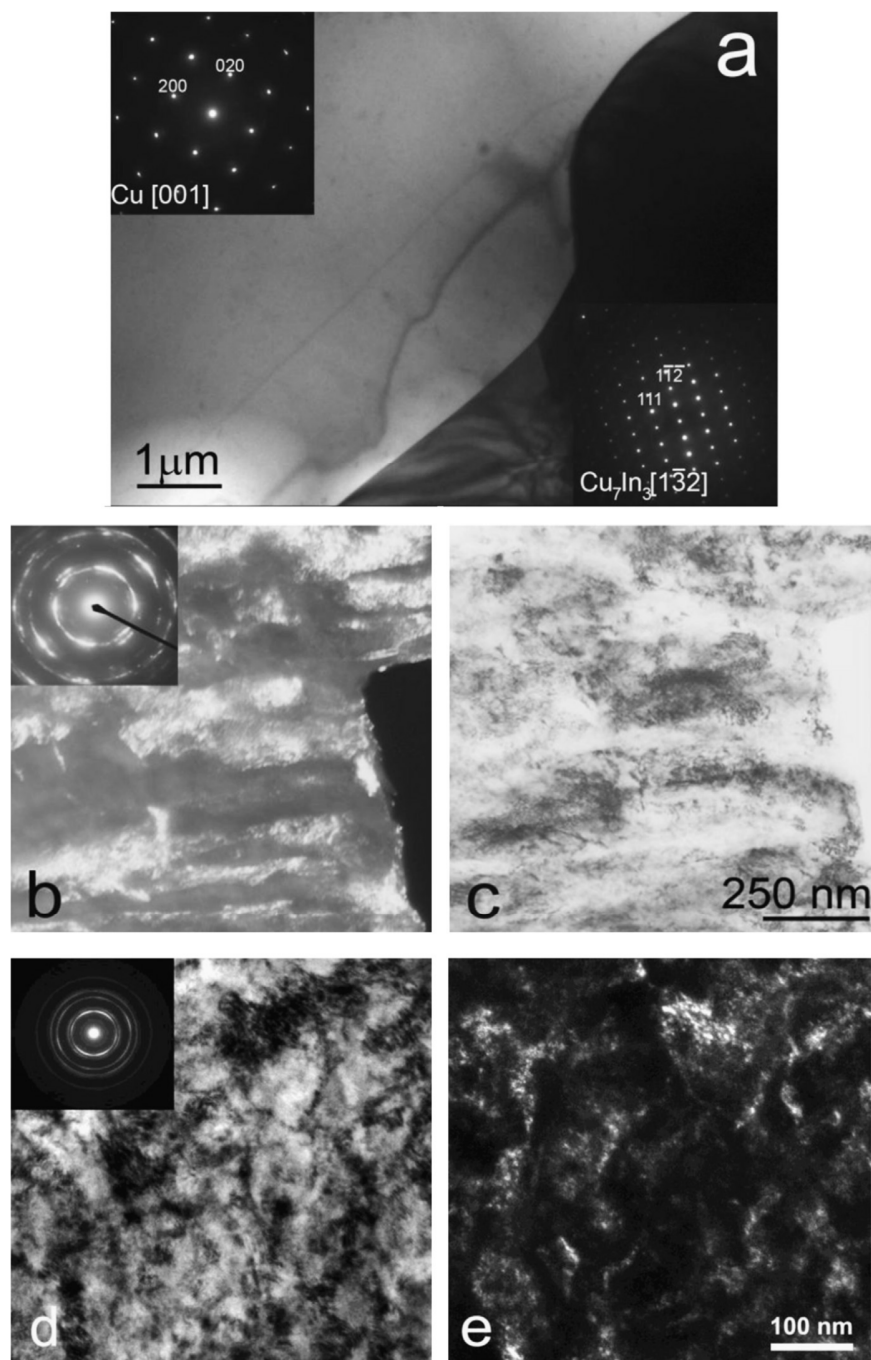


Рисунок 2.13 - Изображения ПЭМ сплавов Cu – 13.5 ат.% In (а, г, д) и Cu – 9.5 ат.% In (б, в) после отжига при 560 °С в течение 840 ч до (а) и после ВТ (б-д). Вставки демонстрируют соответствующие картины микродифракции: (а) зерна меди (слева) и δ-фазы (справа), (б, в) в светлом поле, (г, д) в тёмном поле

Тонкие вертикальные линии на фазовой диаграмме Cu – In (рисунок 2.12, *a*) показывают концентрацию индия в исследуемых сплавах. Тонкая горизонтальная линия показывает температуру отжига  $560 \pm 1$  °С. Рентгенограммы для сплавов с 2.3, 4.5, 8.7 и 9.5 ат.% In показывают, что после отжига они содержали только перенасыщенный твердый раствор Cu (In). Сплав Cu – 13.5 ат.% In содержал твердый раствор на основе Cu с 10.7 ат.% In и около 20%  $\delta$ -фазы.  $\delta$ -фаза является одной из интерметаллических фаз Юм-Розери, содержит 29-31 ат.% In и имеет кристаллическую  $B8_1$  структуру типа NiAs. Чёрные кружки на рисунке 2.12, *a* показывают концентрацию в матрице Cu после отжига. Чёрный кружок для Cu – 13.5 ат.% In соответствует максимальной растворимости индия при 560 °С и находится на линии растворения. Согласно данным СЭМ размер зерна Cu (In) во всех сплавах составлял около 50–100 мкм; размер выделений  $\delta$ -частиц составлял около нескольких микрон. Наблюдения с помощью ПЭМ выявили тонкие и релаксированные границы зерен в Cu (In) и межфазные границы Cu (In) /  $\delta$ -фазы (см., например, границу между Cu (слева) и  $\delta$ -осадком (справа) на рисунке 2.13, *a*). Чёрные кружки на рисунке 2.12, *b* показывают величины параметра решетки Cu (In) в гомогенизированных сплавах после отжигов.

После ИПДК размеры зерен и частиц значительно уменьшились. С помощью модифицированного метода Уильямсона – Холла были получены размеры кристаллитов (размер областей когерентного рассеивания) и микродеформации решётки в зернах Cu (In) после ИПДК (рисунок 2.12, *b*) из формы профилей рентгеновских дифракционных пиков. Размер кристаллитов после ИПДК уменьшается с увеличением содержания индия (с 50 нм в чистой меди до примерно 5-7 нм в сплаве с 13.5% In). Микродеформация, наоборот, увеличивалась с увеличением концентрации индия (с 0.05% в чистой меди до 0.54% при 13.5 ат.% In). Изображения ПЭМ (рисунок 2.13, *b*, *b*) показывают, что зерна Cu (In) после ИПДК отделены друг от друга широкими и менее чётко определяемыми границами. После того, как  $\delta$ -частицы НРТ становятся чрезвычайно мелкими, остается видимым только первый рентгеновский пик (значительно уширенный, с низкой интенсивностью)  $\delta$ -фазы. Электронограммы микродифракции также содержат слабозаметные кольца  $\delta$ -фазы. Высокий уровень внутренних упругих напряжений и искажений делает невозможным изображение  $\delta$ -выделений после ИПДК с помощью ПЭМ даже на темнопольных микрофотографиях

(рисунок 2.13, *з, д*). Полые кружки на рисунке 2.12, *а* показывают параметр решетки твёрдого раствора Cu(In) после ИПДК.

Было выбрано шесть концентраций индия для настоящих исследований. Результат после воздействия ИПДК оказался довольно неожиданным. В первых пяти сплавах интервал решетки твердого раствора (Cu) после ИПДК практически не изменился по сравнению с исходными состояниями (рисунок 2.12б). Прямая сплошная линия между 0 и 11 ат.% In проведена через экспериментальные данные для параметра решетки в твердых растворах Cu(In), полученные ранее [155]. Экспериментальные точки из цитируемой ссылки были опущены, чтобы не перегружать рисунок. Параметр решетки в твердых растворах Cu(In) очень хорошо согласуется с линейным законом Vegарда. Экспериментальные точки в настоящем исследовании для пяти сплавов до и после ИПД хорошо соответствуют этой сплошной линии, параметр решетки линейно увеличивается с увеличением содержания In [155]. Стрелки для сплава Cu – 13.5 ат.% In показывают состав в матрице Cu (In) до и после ИПДК на линии закона Vegарда.

Таким образом, пересыщенный твердый раствор Cu(In) не распадается после ИПДК. Такое поведение аналогично твердым растворам на основе Cu с низким содержанием Ni - 9 и 26 вес.% [32]. Пересыщенный твердый раствор Cu(In) в сплаве Cu – 13,5 ат.% In также не распадался. Более того, значение параметра решётки увеличилось, что указывает на соответствующее увеличение содержания In в матрице Cu с 10.7 ат.% до 11.4 ат.%, соответственно до и после ИПДК (показано стрелкой на рисунке 2.12, *б* и полым кружком на фазовой диаграмме рисунка 2.12, *а*). Это означает, что частицы  $\delta$ -фазы в сплаве Cu – 13.5 ат.% In частично растворяются и, таким образом, обогащают твердый раствор Cu(In). 11 ат.% - максимальное количество индия, которое может быть растворено в меди при температуре эвтектоида 574 °C [135]. Матрица Cu в сплаве Cu – 13,5 ат.% In содержала после ИПДК даже немногим больше индия, чем содержалось бы после отжига при 574 °C. Поэтому полые точки на рисунке 2.12, *а* расположены при 574 °C, что является температурой максимальной растворимости In в твердой фазе Cu(In).

Размер зерна, оцененный по изображениям темного поля ПЭМ в образцах с более низким содержанием индия (рисунок 2.13, *б, в*), примерно в 2–4 раза превышает размер кристаллитов, измеренный методом PCA (рисунок 2.12, *в*). Это связано с тем, что метод

Уильямсона – Холла обеспечивает размер областей когерентного рассеяния, который больше соответствует субзернам, чем размеру зерна. Как ранее наблюдалось в сплавах с положительной энтальпией смешения, границы зёрен после ИПДК тонкие и хорошо выраженные, а размер зерна в матрице с высоким содержанием меди составлял около 100–150 нм. В сплавах Cu – In с отрицательной энтальпией смешения размер зерна значительно меньше. Увеличение содержания индия привело к резкому уменьшению размера зерна (как, например, в сплавах, проявляющих твердорастворное упрочнение после шарового размола [156]). Следует отметить, что при этом границы зерна являются широкими и менее выраженными. Такие границы зерен можно охарактеризовать как неравновесные [50, 52]. По-видимому, индий подавляет динамический возврат медной матрицы во время ИПДК. При максимальном содержании индия размер кристаллитов и видимая ширина границ зёрен становятся практически сопоставимыми (рисунок 2.12, з, д).

Скорее всего, различие в поведении сплавов Cu – In по сравнению с ранее исследованными сплавами Al – Zn, Co – Cu, Cu – Ni и Cu – Ag может быть связано с характеристикой энтальпии смешения. Положительная энтальпия смешения в них (таблица 2.3) способствует кластеризации примесных атомов. Следовательно, в случае положительной энтальпии смешения примесные атомы стремятся сформировать определённые области выпадения частиц в перенасыщенном твердом растворе. Обработка ИПДК ускоряет это разложение ввиду дополнительного фактора образования неравновесных вакансий и других дефектов высокой плотности. Отрицательная энтальпия смешения в сплавах Cu – In термодинамически предотвращает распад сплава во время ИПДК. Оставаясь в твердом растворе, атомы In способствуют измельчению зерна вплоть до наноразмерного диапазона.

Таблица 2.3 - Значения энтальпии смешения для сплавов на основе меди [157].

Сплав	Cu– Ni	Cu– Co	Cu– Ag	Al– Zn	Cu– In
Энтальпия смешения, кДж/моль	+11.5	+ 10	+ 13	+ 2.5	- 5

Как было ранее показано, большая объемная доля границ зерен, присутствующих в нанокристаллическом состоянии, повышает растворимость твердого вещества в этих материалах [156, 158]. Следовательно, поэтому частичное растворение выделений  $\delta$ -фазы в сплаве Cu – 13.5 ат.% стало возможным после ИПДК, что закономерно привело к увеличению концентрации In в матрице Cu по сравнению с концентрацией после отжига при 574 °С.

#### 2.1.4 СЕГРЕГИРОВАНИЕ ПО ГРАНИЦАМ ЗЁРЕН (CU-AG, CU-CO)

Выше была рассмотрена ситуация (пункт 2.1.1), когда два процесса фазовых превращений конкурируют друг с другом во время ИПДК бинарных сплавов на основе Cu: (1) распад (истощение) твердого раствора с образованием частиц выделений вторичной фазы и (2) растворение выделений с обогащением твердого раствора легирующим элементом [12, 25]. В результате достигается динамическое равновесие фаз на стационарной стадии деформации. Определенная стационарная концентрация  $C_{SS}$  второго компонента была установлена в твердом растворе. 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 компонента 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 100-150 нм. Границы зерен, образованные во время ИПДК, могут «поглощать» атомы второго компонента как из твердого раствора, так и из выделений, создавая сегрегацию второго компонента. Это может быть (а) однослойная сегрегация Гиббса, (б) многослойная сегрегация Фаулера-Гуггенхайма [159] или (в) зернограничная фаза в несколько нанометровых слоев [160]. Так, было установлено, что границы зёрен в нанокристаллических оксидах могут включать в себя десятки процентов атомов второго компонента [161]. В этом случае необходимо рассмотреть конкуренцию между тремя

«нишами» для нахождения атомов легирующих элементов (рисунок 2.14): твердый раствор, частицы выделений и границы зёрен. В пункте 2.1.1. была рассмотрена такая конкуренция в предположении по умолчанию, что лишь малая доля легирующего элемента находится в границах зёрен. Данный подход хорошо работает, если  $C_{Tot} > C_{SS}$ . Однако, если наоборот,  $C_{Tot} < C_{SS}$ , то выделения отсутствуют, и легирующий элемент распределяется между твердым раствором и зернограничной фазой (рисунок 2.14). Если сегрегирование в границах достаточно интенсивное, то это означает, что легирующие атомы покидают твердый раствор, т.е. исходная концентрация  $C_S$  (в твёрдом растворе) будет уменьшаться во время ИПДК. Экспериментальный поиск такого эффекта обеднения в сплавах Cu – Ag, Cu – Co и Cu – In явилось целью данной работы, поскольку существуют опубликованные данные, которые свидетельствуют о возможной сегрегации серебра в границах зёрен меди [162, 163].

Следующие медные сплавы были получены из компонентов высокой чистоты вакуумной индукционной плавкой: Cu с 2.6 и 5.3 %Co; 2.4 и 4.9 % Ag; 2.3 и 5.8 In (в ат.%), а затем отжигались при следующих температурах:

Cu – Co при 570 °C (450 ч) и 900 °C (67 ч);

Cu – Ag при 600 °C (770 ч) и при 800 °C (290 ч);

Cu – In при 570 °C (400 ч) .

Для атомно-зондовой пространственной томографии (АПТ) образцы готовили стандартным методом с помощью двухлучевого прибора Zeiss Auriga. Образцы исследовались с помощью локального электродного зонда LEAP 4000X HR при температурах от 25 К до 50 К с энергией лазера 30-100 пДж на импульс на частоте 100 кГц. Для оценки результатов АПТ использовалось программное обеспечение IVAS 3.6.14 от Ametek.

На рисунке 2.15 приведены рентгенограммы для сплавов до и после деформации ИПДК. Сплав Cu – 5.3% Co (рисунок 2, а) отжигался до ИПДК при 570 °C, т.е. ниже линии сольвуса в двухфазной области (Cu) + (Co) фазовой диаграммы Cu – Co [135]. Соответствующая рентгенограмма содержит пики твердого раствора (Cu) и слабые пики выделения частиц (Co). Температура отжига для сплава Cu – 2.6% Co перед ИПДК была при 900°C, для которой рентгенограмма показала только пики твердого раствора (Cu) и никаких пиков кобальта, что указывает на присутствие только фазы (Cu).



На рисунке 2.15, б показаны рентгенограммы для сплавов Cu – 2.4% Ag и Cu – 4.9% Ag [164]. Сплав Cu – 4.9% Ag отжигался перед ИПДК при 600°C, т.е. ниже линии сольвуса в двухфазной области (Cu) + (Ag) фазовой диаграммы Cu – Ag [135], что подтверждается рентгенограммой, содержащей пики твердого раствора (Cu) и слабые пики выделений (Ag). Рентгенограмма сплава Cu – 2.4% Ag, отожженного до ИПДК при 800°C (однофазная область), содержит только пики твердого раствора (Cu) и не имеет пиков серебра.

Оба сплава Cu – In были отожжены перед ИПДК при 570°C в однофазной области (Cu) фазовой диаграммы Cu – In [135], в результате на рентгенограммах наблюдались только пики твердого раствора (Cu), а пики интерметаллидов не наблюдались (рисунок 2.15в).

ИПДК привела к сильному измельчению зерна во всех исследованных сплавах. Размер зерна уменьшился с ~ 500 мкм до ~ 150 нм. На рисунке 2.2 показан пример микроструктуры для сплава Cu – 5.3% Co после ИПДК. В результате, пики в соответствующих рентгенограммах расширились по сравнению с пиками до ИПДК. В сплаве Cu – 5.3% Co пики (Co) практически исчезли после ИПДК, а дифракционные пики меди сместились вправо (показано стрелками на рисунке 2.15, а). Это означает, что частицы Co растворяются, а  $C_s$  увеличивается, поскольку добавление Co в решетку Cu снижает параметр решетки. В сплаве Cu – 2.6% Co пики (Cu) после ИПДК сдвинулись влево в направлении чистой меди, что означает, что матрица Cu «очищается» от атомов Co, т.е. происходит истощение твердого раствора на основе Cu.

В сплаве Cu – 4.9% Ag пики (Ag) практически исчезли после ИПДК, а пики Cu сместились влево, как показано на рисунке 2.15, б. Таким образом, частицы выделений Ag растворяются, а  $C_s$  уменьшается, так как серебро увеличивает параметр решетки в меди. В сплаве Cu – 2.4% Ag пики (Cu) смещались сразу после ИПДК в сторону нахождения пиков чистой меди. В результате в Cu-матрице после деформации содержится меньше серебра, чем в исходном состоянии.

Для обоих сплавов Cu – In профили дифракции рентгеновских лучей не показывают измеримых различий в положении пиков (Cu) до и после ИПДК (рисунок 2.15, в).

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

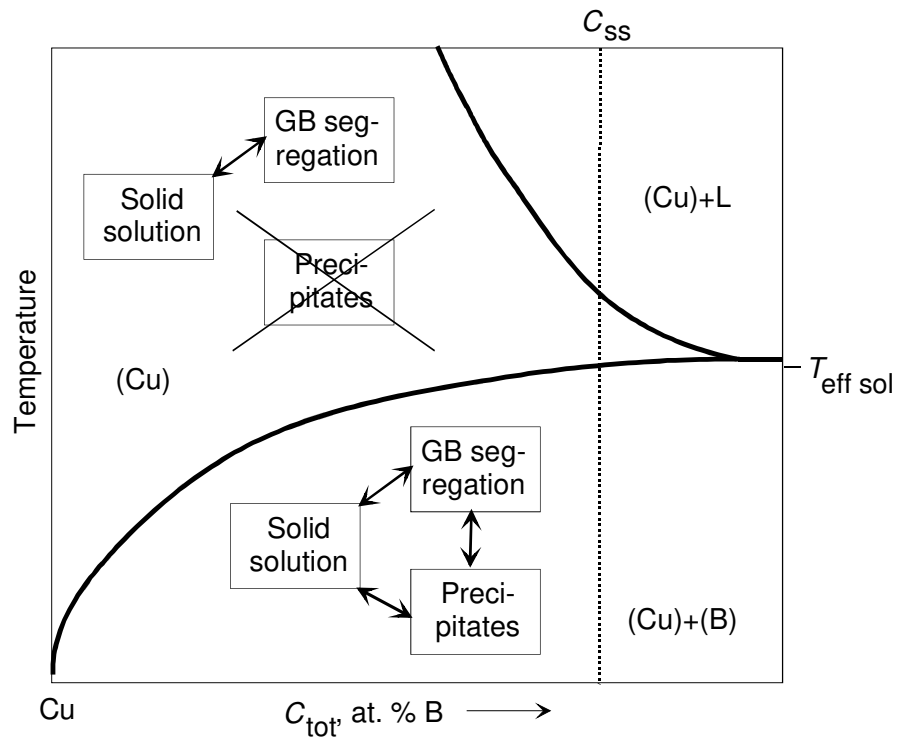


Рисунок 2.14 - Схема бинарной фазовой диаграммы для сплава на основе Cu, показывающая установившуюся концентрацию  $C_{SS}$  в динамическом равновесии после ИПДК, эффективную температуру для состава твердого раствора матрицы  $T_{эфф}$  и конкуренцию между тремя «нишами» для легирующих атомов : твердым раствором, выделениями частиц вторичной фазы и границами зёрен

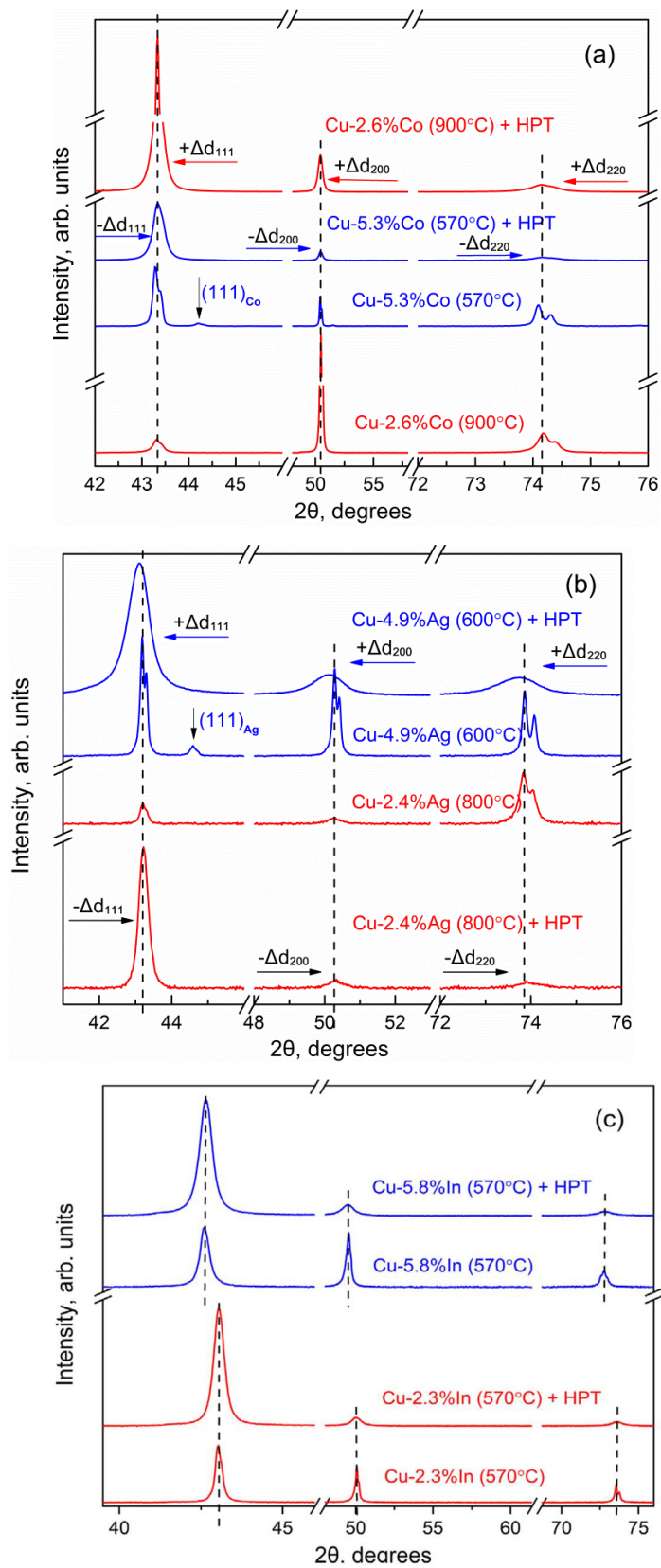


Рисунок 2.15 - Рентгенограммы сплавов (а) Cu – Co, (б) Cu – Ag и (в) Cu – In до и после ИПДК

сегрегирования по границам зёрен с надежной разрешающей способностью. На рисунке 2.16, *а* показана карта распределения ионов Ag для исследованного сечения в образце сплава Cu – 2.4% Ag после ИПДК. Интервал плотности серебра составляет от 0 до 3 атомов / нм<sup>3</sup>, изогнутый наклон высокой плотности ионов Ag указывает на зернограничную область (отмечен стрелками). Функция радиального распределения [165] атомов Ag вокруг случайно выбранного атома того же сорта представляет собой статистически обработанную информацию, собранную для данного сечения образца (рисунок 2.16, *б*). 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 объёме материала, который преимущественно относится к телу зёрен, понижен в случае ИПДК и составляет ~ 2.5 ат.% против ~ 2.75 ат.% в исходном состоянии (рисунок 2.16, *б*). Из рисунка 2.16, *б* также можно оценить ширину сегрегационного слоя, которая составляет около 1 нм. Необходимо отметить, что общий эффект сегрегации довольно мал, поэтому в экспериментах методом АПТ необходимо чётко различать, является ли наблюдаемая сегрегация следствием преимущественного испарения атомов из границ зёрен. Ожидаемые поля испарения Ag с 24 В / нм и Cu с 30 В / нм [166] различаются достаточно, чтобы сделать это возможным при понижении температуры эксперимента до 25 К. Таким образом, 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 (рисунок 2.15).

Обнаружено, что, если исходный сплав содержал частицы выделений Co или Ag, ИПДК приводила к их растворению, и концентрация Co или Ag в твердом растворе увеличивалась в направлении  $C_{SS}$ , как в [12, 25]. Это связано с тем, что  $C_S < C_{SS}$  в исследованных сплавах. Если образцы содержали только твердый раствор без выделений частиц, концентрация Co или Ag в твердом растворе уменьшалась. После ИПДК размер зерна уменьшился более чем в тысячу раз, и образовалось множество новых границ зёрен вместе с соответствующими слоями зернограничных сегрегаций. Если сплав содержал

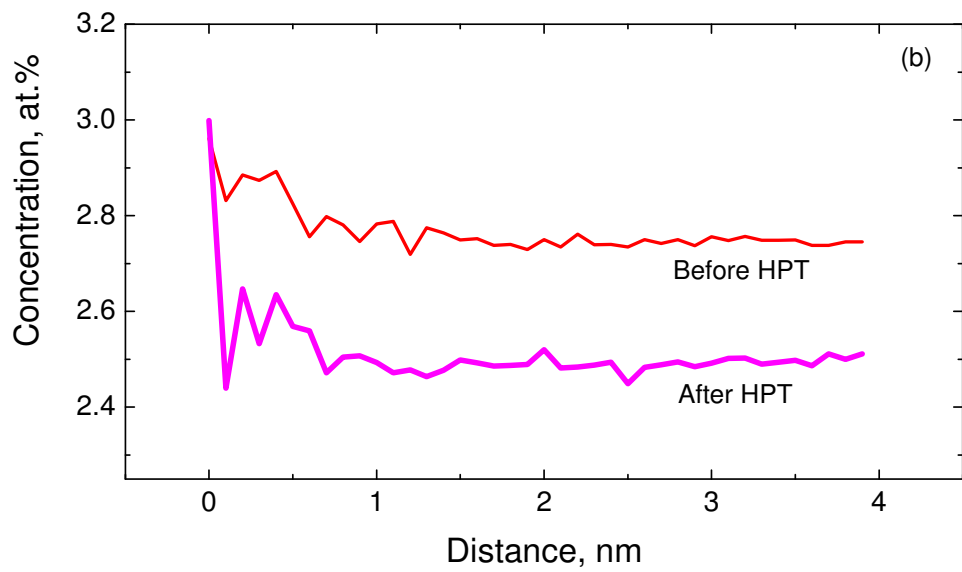
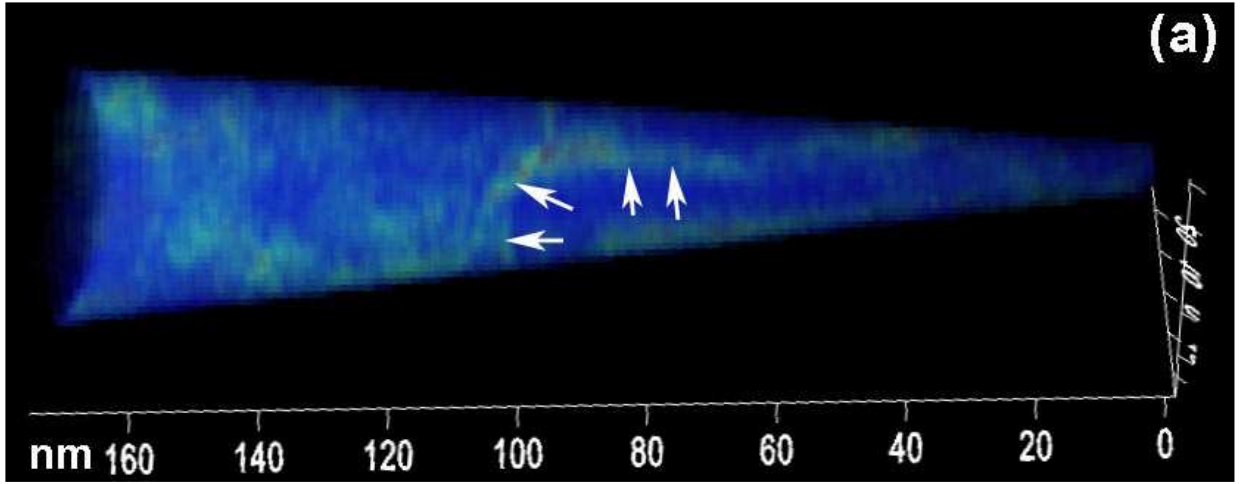


Рисунок 2.16 - Реконструкция, проведённая методом атомной пространственной томографии (АПТ), для образца Cu - 2.4% Ag после ИПДК: (а) сечение с распределением атомов Ag, интервал концентраций составляет от 0 до 3 атомов /  $\text{nm}^3$  Ag, масштаб в нм, (б) функция радиального распределения образцов до и после ИПДК

частицы выделений, они служили в качестве источников для сегрегационных слоев по границам зёрен. Если частицы выделений отсутствовали до ИПДК, вместо этого твердый раствор служил источником для формирования сегрегационных слоев в границах. Если эффект сегрегирования по границам зёрен является явно выраженным (как в сплавах Cu-Co и Cu-Ag), то это приводит к обеднению твердого раствора. В случае слабого эффекта сегрегирования (как в сплавах Cu – In) обеднение твердого раствора не поддается измерению.

## 2.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКВИФИНАЛЬНОГО ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СПЛАВЕ CU-AG

### 2.2.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

На основе достоверно установленных литературных данных, при постановке моделирования будем исходить из того, что:

- 1) Независимо от исходной микроструктуры образцов, конечные состояния, полученные с помощью ИПДК, значительно отличаются от тех, которые получены с помощью обычных термомеханических обработок, не приводящих к формированию неравновесных структур. Это справедливо для таких микроструктурных параметров, как размеры зерен и частиц вторичной фазы, и элементного состава основной матрицы.
- 2) Эволюция микроструктуры сходится к стационарным состояниям, хотя количественная информация в литературе не является систематической и касается главным образом измельчения до наноструктурных элементов. Поэтому в настоящей работе проведён количественный анализ растворимости, при этом между начальным и конечным состояниями обнаружены области с различной растворимостью, в то время как состав матрицы сходится с увеличением деформации к растворимости, не зависящей от начального состояния.
- 3) 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.

- 4) Изменение микроструктуры развивается быстрее, чем характерное время диффузионных превращений, в которых концентрации точечных дефектов определяются условием термодинамического равновесия.

Принимая во внимание, что моделирование должно соответствовать всем вышеперечисленным аспектам, в этой работе рассматривается диффузионный массоперенос как механизм, контролирующий рост или растворение вторичных выделений во время ИПДК, приводя сплав к однородному стационарному составу матрицы, как показано далее экспериментально. Другие возможные недиффузионные вклады в массоперенос не рассматриваются. На первый взгляд, измерения [167] диффузионных маркеров в чистом Ag, Cu и бинарной системе Ag-Cu и коэффициента взаимной диффузии в последнем не подтверждают эту рабочую гипотезу, поскольку кинетика диффузии при комнатной температуре несовместима с наблюдаемыми скоростями изменения состава и размера выделений при ИПДК. Кроме того, приложенное давление 6 ГПа дополнительно замедляет диффузию, а также миграцию границ [168, 169]. Однако Обердорфер и др. [170, 171] и Чижек и др. [172] показали с помощью позитронной спектроскопии, что в некоторых металлах ИПДК создает чрезвычайно высокую концентрацию вакансий. В Cu в условиях ИПДК первые подсчитали, что концентрации атермальных вакансий составляют до  $C_V \approx 4.5 \times 10^{-4}$ , тогда как последние пришли к выводу, что дефекты агрегируются в кластеры, состоящие в среднем из четырех вакансий. Их формирование обусловлено винтовыми дислокациями, перемещающимися под действием деформации. Эти работы, как и результаты диссертанта по оценке избыточной концентрации вакансий, дополняют предыдущие результаты Киритани и др. [173] и Ву и др. [174], установливая, что ИПД создает большие концентрации атермальных вакансий.

В этом контексте ожидается, что подвижность атомов при ИПДК будет в значительной степени превышать их равновесное значение при комнатной температуре, и тогда становится вероятной гипотеза ускоренной диффузии, контролирующей рост и растворение частиц выделений, и вызывающей изменения состава в матрице сплава. Таким образом, основные аспекты моделирования определяются следующим образом: (i) в соответствии с

экспериментальными наблюдениями термического распада в Ag-Cu [175] предполагается, что выделения Ag в гомогенизированных образцах растут трехмерными, пока их средний размер и взаимное расстояние не станут сравнимыми с характерными расстояниями между активными полосами сдвига. Стоит отметить, что эта гипотеза значительно упрощает моделирование, но не подходит для выделений в форме пластин, наблюдаемых в гомогенизированных образцах до ИПДК (рисунок 2.5), (ii) время действия полос сдвига в литых образцах, которые чётко разделяют уже существующие частицы, намного меньше диффузионно-контролируемых процессов изменения элементного состава или роста частиц второй фазы, (iii) выдвигается гипотеза о том, концентрация частиц на границе раздела между стабильными зародышами второй фазы (Ag) и матрицы (Cu) фиксирована в зависимости от заданных макроскопических экспериментальных параметров, таких как температура, скорость вращения наковальни, накопленная деформация и номинальный состав сплава, (iv) предполагается, что экспериментальный образец можно рассматривать как равномерную укладку небольших сферических объемных элементов матрицы, включающих в себя встроенные по центру сферические зародыши выделений, а также отсутствие при ИПДК диффузионных потоков между такими соседними элементами матрицы, (v) выдвигается гипотеза о том, что происходит выделение частиц чистого Ag, хотя результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют скорее о наличии раствора на основе Ag, (vi) миграция вакансий считается независимой от состава, поскольку значения энергий миграции в чистых металлах и сплаве близки друг к другу [176, 177].

В соответствии с вышеизложенными предположениями, эволюция во время ИПДК сферического выделения Ag радиуса  $R$ , встроенного в сферический элемент объема  $\Omega$  радиуса  $R_\Omega$ , описывается следующими связанными дифференциальными уравнениями, записанными в сферических координатах [178]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (2.1)$$

$$(C_p - C_l) \frac{dR}{dt} = D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_R \quad (2.2)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии Ag в Cu, который не зависит от состава,  $C = C(r, t)$  - концентрация в твёрдом растворе на расстоянии  $r$  за прошедшее время  $t$ , а  $C_p$ ,  $C_l$  -



соответственно составы частиц Ag и матрицы на границе раздела с частицей. Кроме того, установлены следующие начальные и граничные условия:

$$\begin{cases} C(r = R, t) = C_l, & 0 \leq t \leq \infty \\ C(r, t = 0) = C_l m, & R \leq r \leq R_\Omega \\ j(R_\Omega, t) = 0, & 0 \leq t \leq \infty \end{cases} \quad (2.3)$$

где  $j(R_\Omega, vt)$  - поток растворенного элемента на границе объема элемента  $\Omega$ .

Для случая роста частиц ( $C_l < C_p$ ,  $R \approx 0$ ) решение может быть получено аналитически, тогда как такой раствор в настоящее время невозможен для растворения ( $C_l > C_p$ ) по причинам, широко обсуждаемым в Аарон и др. [178] и поэтому далее не обсуждается. С другой стороны, оба случая могут быть численно изучены путем интегрирования дискретных версий уравнений (2.1)-(2.3) с присвоенными значениями,  $C_p$ ,  $C_m$ ,  $C_l$  и  $R(0)$ , начальным радиусом осадка. Согласно исходным экспериментальным данным,  $C_m^e = 3.9 \pm 0.1$  ат.% Ag и  $C_m^a = 1.9 \pm 0.1$  ат.% Ag для исходных матричных составов в гомогенизированном и литом образцах, соответственно (см. раздел 2.1.1, Табл. 2.2). В то же время согласно гипотезе (iv)  $C_p = 1$ . Предполагается, что состав матрицы будет приближаться к  $C_l$ , получаем, что в течение длительного времени поток растворенного элемента исчезает на граница раздела частица-матрица, а размер частиц становится стационарным [178]. Это также согласуется с экспериментальными данными о том, что крутящий момент насыщается после двух оборотов наковален. Соответственно, значения  $C_l^e = 2.9$  ат.% Ag и  $C_l^a = 3.0$  ат.% Ag были выбраны для концентраций растворенного элемента во время ИПДК на границе раздела частица-матрица со стороны матрицы в гомогенизированном и литом образцах (раздел 2.1.1, Табл. 2.2).

Известные значения  $C_p$ ,  $C_m$  и  $C_n$ , как исходного среднего радиуса репрезентативной частицы в сферическом элементе объема радиуса  $R_\Omega$ , приблизительно определяются как:

$$\frac{R_\Omega}{R_p} = \frac{1}{R_p^*} \approx \left[ \frac{C_p - C_n}{C_n - C_m} \right]^{1/3} \quad (2.4)$$

при условии, что изменения плотности с изменением состава матрицы и размера частиц считаются пренебрежимо малыми. В этом выражении  $R_p$  - начальный радиус внедренной частицы выделения. Здесь следует подчеркнуть, что энергия межфазной границы и механизмы зародышеобразования в этой модели не рассматриваются, а основные уравнения (2.1)-(2.4) применимы к частицам, которые по мере своего роста сохраняют сферическую

форму. Для удобства уравнения (2.2) и (2.3) переписаны с использованием сокращенных пространственных и временных переменных следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \tilde{t}} = \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial \tilde{r}^2} + \frac{2}{\tilde{r}} \frac{\partial C}{\partial \tilde{r}} \right] \\ (c_p - c_t) \frac{\partial \tilde{R}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial C}{\partial \tilde{r}} \Big|_{\tilde{r}=R} \end{array} \right. \quad \delta \tilde{t} = \frac{\delta t}{\tau}, \tau = \frac{R_\Omega^2}{D}, \delta \tilde{r} = \frac{\delta r}{R_\Omega}, \quad (2.5)$$

где  $D$  представляет собой коэффициент диффузии  $A_g$  в матрице. Двойная дискретизация во времени и пространстве приводит к следующим уравнениям конечных разностей:

$$\begin{aligned} c(i, j+1) &= c(i, j) + \frac{\delta \tilde{t}}{\delta \tilde{r}^2} [c(i+1, j) + c(i-1, j) - 2c(i, j)] + \\ &+ \frac{\delta \tilde{t}}{\delta \tilde{r}^2} \frac{1}{r_t^*} [c(i+1, j) + c(i-1, j) - 2c(i, j)] \\ R_{j+1}^* &= R_j^* + \frac{\delta \tilde{t}}{\delta \tilde{r}^2} \left[ \frac{c(i+1, j) - c(i, j)}{c_p - c_i} \right], \end{aligned} \quad (2.6)$$

где  $r_l^* = \frac{\tilde{r}_i}{\delta \tilde{r}}$ ,  $R_j^* = \frac{\tilde{R}_j}{\delta \tilde{r}}$ ,  $i$  и  $j$  представляют соответственно дискретные пространственные и временные координаты. Эволюция выделений в различных начальных и граничных условиях была получена из уравнений (2.6) проинтегрированных по времени  $\delta t = 10\tau$  в области  $[0, R_\Omega]$  с шагом дискретизации  $\delta r^* = 1/600 \approx 1.667 \times 10^{-3}$ . Стоит отметить, что данное упрощение в явной форме является устойчивым [179] в интервале  $\delta \tilde{t} / \delta \tilde{r}^2 \in [0; 0.5]$ , в настоящей работе это соотношение значений было установлено равным верхнему пределу интервала устойчивости.

## 2.2.2. РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ ПРИ ИПДК

С учётом обозначенных выше начальных и конечных условий уравнения (2.1)-(2.3) численно решаются в ограниченных пространственных и временных координатах согласно уравнениям (2.5) и (2.6) с начальным радиусом частиц выделений  $R_p^* = 0,065$ , заданным уравнением (2.4), и значениями  $C_p$ ,  $C_l$  и  $C_n$ , приведёнными в Табл. 2.2. Радиус частицы

увеличивается с течением времени (рисунок 2.17 а, сплошная линия) за счет уменьшения концентрации растворенного элемента в матрице (рисунок 2.17 б, сплошная линия). Как

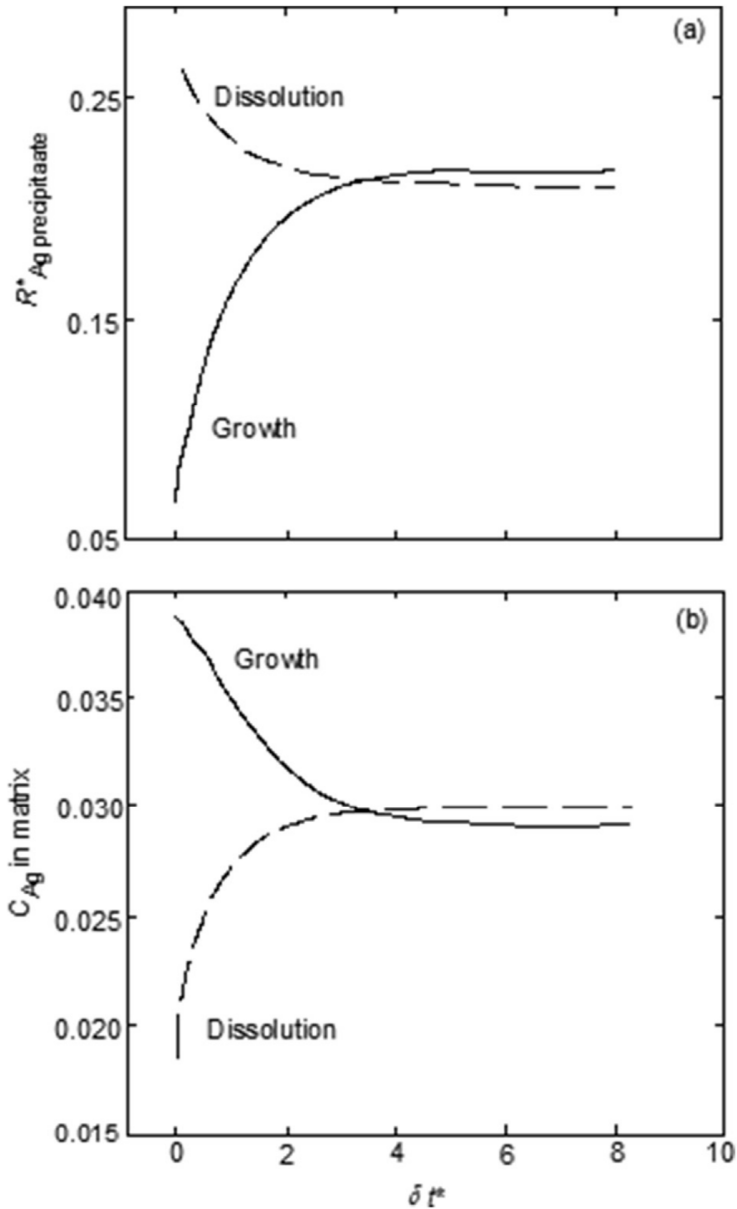


Рисунок 2.17 - (а) Диффузный рост и растворение частиц: радиусы  $R^*$  становятся постоянными по истечении времени,  $\delta t^* \approx 6$ . (б) Эволюция концентрации Ag,  $C_{Ag}$ , в матрице сплава по истечении времени  $\delta t^*$  во время диффузионного растворения (пунктирная линия) или роста (полная линия) частиц выделений Ag. Количество атомов Ag в растворе насыщается за время  $\delta t^* > 6$

концентрация растворенного вещества в матрице, так и радиус частиц приходят к постоянным значениям для времени выше  $\delta t^* \approx 6$ , составляя в стационарном состоянии соответственно  $C_m(\delta t^*=6) \approx C_l$  и  $R_p^*(\delta t^*=6) \approx 0.217$ . Такое поведение согласуется с экспериментальными результатами, согласно которым в обоих образцах, гомогенизированных и литых, крутящий момент выходит на насыщение после двух оборотов при ИПДК, тогда как фракции растворенного элемента в матрице сходятся к практически общему значению, что определённо указывает на начало стационарной стадии фазового равновесия.

В случае роста частиц выделений сравнение аналитических и численных решений [180] уравнений (2.1) и (2.2) обеспечивает проверку устойчивости и точности используемой схемы численного интегрирования. Точки данных на рисунке 2.18 при уменьшенном затраченном времени  $\delta t^* \approx 0.125$  совпадают с численным решением (в виде линии), подтверждая тем самым хорошее поведение численной схемы. Это сравнение не было далее распространено на большие значения затраченного времени, как в работе [180], где аналитические решения соответствуют концентрации растворенного элемента на границе домена, поддерживаемой постоянной, тогда как в этой работе численные решения вместо этого удовлетворяют ограничению нулевого потока на этой границе. Дополнительные графики на этом рисунке иллюстрируют замедление роста частицы при приближении состава матрицы к значению  $C_m = C_l$ .

На этом этапе моделирование и эксперименты могут быть проверены на согласованность путем сравнения соответствующих значений отношения  $\alpha = (R_p^{\text{после ИПДК}}/R_p^{\text{до ИПДК}})$  между радиусами частиц после и до ИПДК. Из таблицы 2.4 видно, что экспериментальное значение  $\alpha_{\text{exp}} \approx 3.3$  хорошо согласуется с прогнозом моделирования  $\alpha_{\text{модель}} \approx 3.32$ . Это соглашение подразумевает, что при фиксированном номинальном составе сплава эволюция распределения Ag между выделениями и растворенными атомами в матрице достоверно объясняется ускоренной диффузией частиц во время ИПДК. Действительно, параметр  $\alpha$  является оценкой баланса между фракциями Ag в частицах или

в матрице и величины плотности частиц, при этом не несущем информации о форме самих частиц.

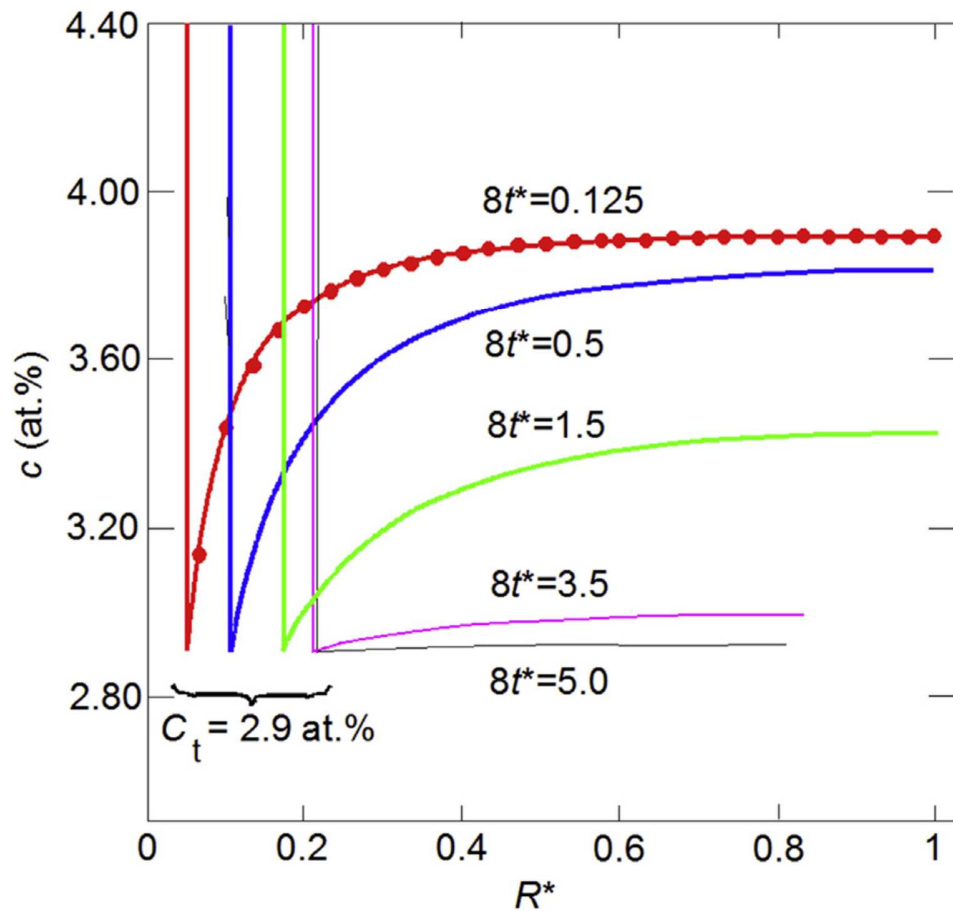


Рисунок 2.18 - Диффузный рост сферической частицы: профили распределения концентрации растворенного (Ag) в зависимости от ( $R^*$ ) при выбранных значениях прошедшего времени  $\delta t^*$ . Сплошные линии: численные решения уравнений. (2.1) - (2.3). Точки обозначают значения состава, предсказанные аналитическими решениями этих уравнений при  $\delta t^* = 0.125$

### 2.2.3. ЧАСТИЧНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЙ ВТОРОЙ ФАЗЫ ПРИ ИПДК

В соответствии с вышеизложенным, случай диффузионного растворения сферической частицы вторичной фазы может быть изучен путем решения уравнений (2.1) - (2.3) с соответствующими граничными и начальными условиями. Поскольку в этом случае нет точного аналитического решения, уравнения были интегрированы численно со значениями  $C_n = 3.9$  ат.% Ag,  $C_m^{\text{исх}} = C_m^{\text{лит}} = 1.9$  ат.% Ag и  $C_p = 1$ , приводя согласно уравнению (2.4) к начальному радиусу частиц  $R_p^* \approx 0.27$  и к его значению после ИПДК, равному  $R_p^* \approx 0.21$ , что соответствует наблюдаемому стационарному матричному составу, т.е.  $C_m^{\text{лит}} \approx 3$  ат.% Ag (Табл. 2.2). Соответственно, численное решение соответствует этим приведенным значениям радиусов, что подтверждается на рисунке 2.17, а (пунктирная линия), и, как и в гомогенизированных образцах, распределение растворенного вещества и радиус растворяющейся частицы достигают стационарных значений за меньшее время, но большее, чем  $\delta t^* \approx 6$  (рисунок 2.17 а, б, пунктирные линии). В отличие от случая гомогенизированных образцов, экспериментальное соотношение  $\alpha$ , определяемое здесь, примерно в два раза больше, чем предсказание моделирования. Однако стоит отметить, что начальные распределения частиц в гомогенизированных и отлитых образцах значительно различаются, как показано в таблицах 2.1 и 2.2. В первом случае дисперсные частицы, почти равномерно распределенные, менее подвержены влиянию сдвига во время ИПДК, чем это должно происходить в последнем случае с гораздо более неоднородным распределением частиц по размеру (таблицы 2.1 и 2.2). В соответствии с замечанием, сделанным в последнем абзаце предыдущего раздела 2.1.2, согласие между экспериментом и моделированием существенно улучшается, если предположить, что диффузионное растворение действует на частицы, средний диаметр которых был уменьшен сдвигом наполовину в самом начале ИПДК.

Соответствие между пространственными масштабами в моделировании и экспериментах может быть установлено путем сопоставления сходящихся значений радиусов частиц в гомогенизированных и литых образцах, составляющих соответственно  $R^* = R/R_Q \approx 0.217$  и  $\approx 0.208$  (рисунок 2.17, а), с размерами наблюдаемых величин частиц после деформации (таблица 2.1). При этом  $R_Q$  в гомогенизированных образцах оказывается в 2.64 раза больше его значения в литых образцах (таблица 2.4). Интересно, что этот вывод соответствует приведенному выше аргументу о сдвиговом дроблении исходных частиц в

литых образцах в самом начале ИПДК. В этом контексте, эволюция распределения частиц в обоих типах образцов посредством диффузионного растворения или роста частиц должна сохранять различия в исходных значениях плотности частиц, вплоть до достижения стационарного режима с предсказанными значениями, приведёнными в таблице 2.4. К сожалению, эксперименты не могут помочь проверка достоверности этого прогноза, учитывая сложность статистически значимого определения плотности частиц выделений.

Таблица 2.4 - Расчетные и экспериментальные (в скобках) значения отношения,  $\alpha$ , между начальным (до ИПДК) и конечным (после ИПДК) радиусом выделения Ag и расчетными значениями соответствующих численных плотностей (после ИПДК).  $R_Q$  - радиус среднего сферического элемента сплава, вмещающего в себя одну частицу выделений. Значения радиуса были оценены в предположении о равномерном распределении сферических по форме частиц выделений

Тип образца	$\alpha = (R_p^{\text{после ИПДК}}/R_p^{\text{до ИПДК}})$	$R_Q$ , нм	$10^7 \times \rho$ , нм <sup>-3</sup>
Гомогенизированный	---	76.1	---
Гомоген. + ИПДК	3.32 (3.3)		5.42
Литой	---	28.8	---
Литой + ИПДК	1.3 (2.8)		100

Параметры ИПДК, выбранные в этой работе, а именно применяемая скорость деформации (1 об / мин) и общая макроскопическая деформация (5 оборотов наковальни) фиксируют продолжительность процесса деформации как  $H_{tot} \approx 300$  с. С другой стороны, поскольку крутящий момент оказывается на стадии насыщения после двух поворотов наковальни, разумно предположить, что за истекшее время, превышающее  $H_S \approx 120$  с, величины растворенного элемента в матрице и размер частиц достигли стационарных значений, так как механическая реакция тесно связана с этими микроструктурными параметрами. По аналогии можно предположить, что  $H_S \approx 120$  с соответствует затраченному времени в моделировании, выше которого концентрация растворенного вещества и размер частиц становятся стационарными ( $\delta t^* \approx 6$ ). Таким образом устанавливаются характерные

значения для времени и подвижности атомов в моделировании:  $\tau = 20$  с и  $D = R_D^2 / \tau \approx 2.9 \times 10^{-16}$  м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>, что дает основания для их сравнения с экспериментом.

## 2.3 ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Как было установлено выше, распад твердого (перенасыщенного) раствора и выпадение частиц вторичной фазы, индуцированных ИПДК, не являются независимыми. Выпадение частиц вторичной фазы из твердого раствора и растворение этих частиц вторичной фазы всегда происходят одновременно, эти процессы превращений конкурируют друг с другом, достигая сбалансированной концентрации второго компонента в твердом растворе. В ряде сплавов, в которых наблюдается односторонний распад пересыщенного твердого раствора, также формируется фазовый состав, принципиально отличающийся от исходного и зависящий от условий внешнего воздействия интенсивной деформацией. В результате, исходное состояние подобных сплавов до ИПДК не имеет отношение к составу твердого раствора после ИПДК, поскольку между этими состояниями, т. е. непосредственно во время ИПДК система фаз находится в неравновесном состоянии с экстремально высокой концентрацией вакансий и других дефектов кристаллической решётки. В таком случае эквивалентное фазовое состояние для данного сплава можно отождествлять с закалкой некоего метастабильного состояния, в котором материал находится во время ИПДК.

### 2.3.1 КОНЦЕПЦИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО ПОВЫШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ

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 [181], а затем данная концепция оказалась применимой для объёмных наноструктурных материалов, сформированных с использованием ИПД [25]. 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 состоянию таковому, 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. Для определения  $T_{eff}$  можно использовать также фазовые диаграммы при высоком давлении, если они известны. Однако ИПДК воздействие при температуре окружающей среды  $T_{ИПД}$  обычно приводит к очень быстрым фазовым превращениям, что легко понять, если учесть высокую плотность дефектов, аналогичную той, которая наблюдается при повышенной температуре. Повышенное давление, напротив, приводит к снижению коэффициента диффузии и / или подвижности границ зерен [168, 169]. Некоторые ИПДК индуцированные фазовые превращения нуждаются только в небольшом сдвиге атомов, для других необходим дальний массоперенос на расстояния, большие, чем характерные межатомные. 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.

Внешнее воздействие на материал может вызвать ускоренный массообмен и фазовые превращения. Такие ускоренная диффузия и необычные фазовые переходы впервые наблюдались при сильном облучении материалов [181]. Г. Мартин был первым, кто предложил модель для описания твердых растворов, подвергнутых облучению атомным перемешиванием [181]. Его основная идея заключалась в том, что вынужденное перемешивание, вызванное облучением, соответствует увеличению энтропии. В результате сильное облучение изменяет термодинамические потенциалы в сплаве. В простом случае регулярного решения в приближении Брэгга-Вильямса был сформулирован закон соответствующих состояний: Равновесная конфигурация твердого тела под действием потока  $\varphi$  облучения при температуре  $T$  идентична конфигурации при  $\varphi = 0$  и некоторой эффективной температуре

$$T_{eff} = T(1 + \Delta). \quad (2.1)$$

Движение атомов под действием излучения можно описать «баллистическим» коэффициентом диффузии  $D_{ball}$ , если по амплитуде они аналогичны обычным скачкам диффузии с обычным коэффициентом объемной диффузии  $D_b$ . В этом случае  $\Delta = D_{ball} / D_b$ .  $D_b$  может быть увеличен за счет неравновесной концентрации дефектов. Таким образом, Мартин предложил использовать диаграмму состояния равновесия для описания системы при облучении. Однако фазы облучения идентичны фазам при  $T_{eff}$ , а не температуре эксперимента  $T$ . Например, аморфная фаза может появиться при облучении, если жидкая фаза присутствует на фазовой диаграмме при  $T_{eff}$  [181, 182].

Чтобы проверить применимость закона Мартина (1) к ускоренной диффузии, вызванной чистой сдвиговой деформацией при кручении под высоким давлением (ИПДК) вместо облучения ( $D_{ball}$ ), проанализируем эксперименты, в которых ИПДК приводит к фазовым переходам. Сравним данные, полученные в аналогичных условиях деформации, а именно те, в которых (i) ИПДК проводили при 4-6 ГПа с 4-6 кручениями и (ii) фазы, появившиеся после ИПДК, отличаются от фаз, присутствующих в образцах перед ИПДК.

Впервые ИПДК индуцированный распад пересыщенного твердого раствора был обнаружен в сплавах Al-Zn [24]. Твердый раствор (Al) в литом сплаве Al-30 вес.% Zn содержал около 15 вес.% Zn. При комнатной температуре (являющейся также температурой ИПДК) Zn практически не растворяется в твердом Al. Поэтому твердый раствор (Al) был сильно перенасыщен. Литые сплавы Al-20 вес.% Zn и Al-10 вес.% Zn содержали соответственно около 7 и 3 вес.% Zn в пересыщенном твердом растворе. При ИПДК при комнатной температуре образуются нанозернистые частицы чистого Al и чистого Zn, одновременно приводящие к необычному разупрочнению [24]. Во всех трех сплавах пересыщенный твердый раствор полностью распался, и параметр решетки стал неотличимым от параметра чистого алюминия. Следовательно, соответствующее значение  $T_{eff} \approx 30$  °С. Распад во время ИПДК происходит очень быстро, уже после примерно 0.5 оборота наковален параметр решетки становится близким параметру Al, а микротвердость и размеры зерен достигают своих стационарных значений [129, 183].

Гомогенизированные однофазные твердые растворы в сплавах Cu-Ni с 42 и 77 вес.% Ni разлагаются после ИПДК при комнатной температуре на фазы, обогащенные Cu и Ni [26, 32]. Состав полученных фаз позволил оценить  $T_{eff} \approx 200$  °С для сплава Cu-77 вес.% Ni и  $T_{eff}$

$\approx 270$  °С для сплава Cu-42 вес.% Ni [32]. В случае сплавов Co-Cu с высоким содержанием Co в литом сплаве Co-12 вес.% Cu содержался пересыщенный твердый раствор с 8 вес.% Cu в матрице Co с ГЦК-структурой [25, 184]. После ИПДК, наряду с измельчением зерна, происходит полный распад перенасыщенного (Co) твердого раствора. Кроме того, высокотемпературный ГЦК  $\alpha$ -Co превращается в низкотемпературный ГПУ  $\epsilon$ -Co. Следовательно, получаем соответствующее значение  $T_{eff} \approx 400$  °С для данных сплавов системы Co-Cu.

### 2.3.2 ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ИПДК

Сплав Cu-5.3 ат.% Co был подвергнут кручению под высоким давлением в двух разных состояниях, а именно с Co, полностью осажденным из Cu-матрицы (после отжига при 570 °С в течение 840 ч, образец 1) и полностью растворенным в матрице с высоким содержанием меди (после отжига при 1060 °С в течение 10 ч, образец 2). С увеличением числа оборотов параметр решетки образца 1 уменьшался и, наоборот, параметр решетки образца 2 увеличивался. После 5 оборотов наковальни параметр решетки в обоих образцах становится практически неразличимым и соответствует твердому раствору Co в Cu с 2.7 ат.%. Другими словами, состав твердого раствора в сплаве Cu - 5.3 ат.% Co после данного эквивалентного воздействия не зависит от исходного состояния перед ИПДК. Состав матрицы с высоким содержанием меди в обоих сплавах до и после ИПДК показан на фазовой диаграмме Cu-Co (рисунок 2.19). Твердый раствор в образцах 1 и 2 после ИПДК содержит столько же Co, как если бы они были отожжены при  $T_{eff1} \approx 920 \pm 30$  °С и  $T_{eff2} \approx 870 \pm 30$  °С, соответственно.

Таким образом, установившееся состояние по отношению к размеру зерен, размеру частиц выделений и концентрации Co в твердом растворе во время ИПДК действительно эквивалентно, т.е. независимо от исходного состояния. Этот термин был введен фон Бергаланфи для того, чтобы подчеркнуть аналогию между равновесием для закрытых систем и равенством для открытых [185]. Такое равенство наблюдалось и в аналогичных экспериментах с Cu-Ag сплавами [12; Straumal, 2020 #580]. В этом случае эффективная температура составляет  $T_{eff} \approx 680 - 700$  °С.

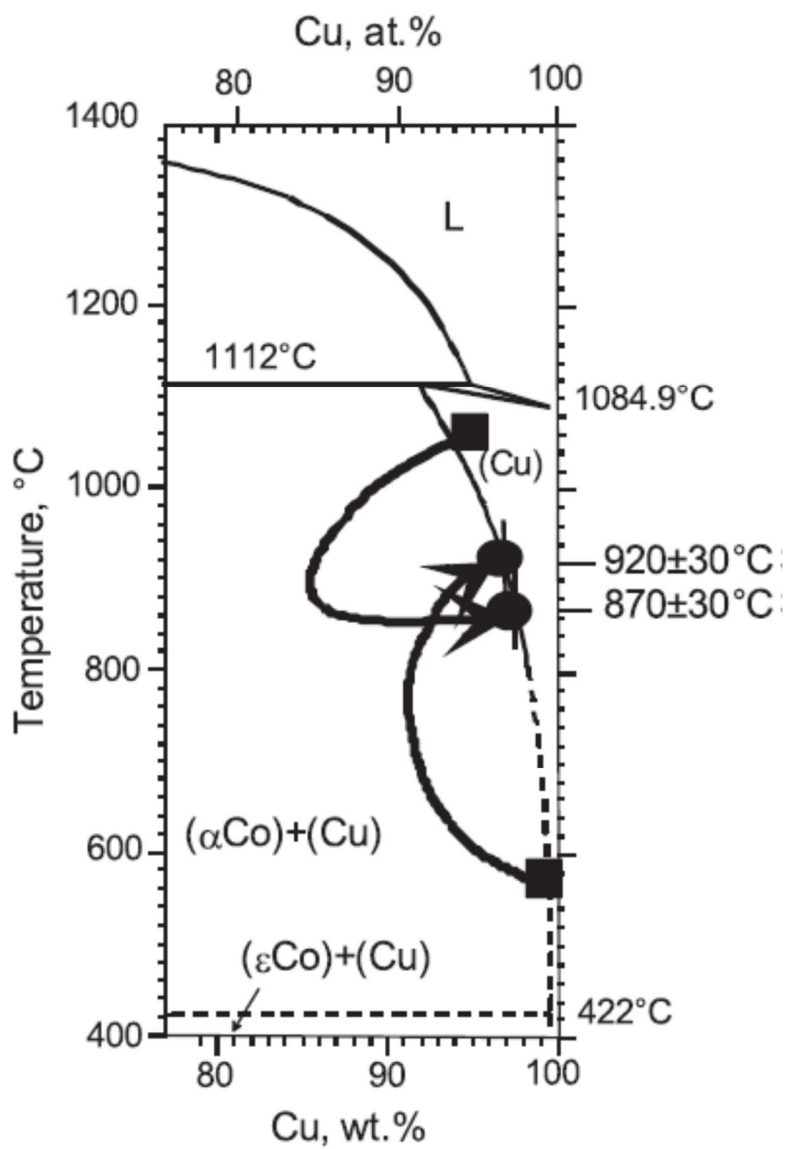


Рисунок 2.19 - Cu-обогащённая часть фазовой диаграммы Co-Cu [35]. Показан состав матрицы с высоким содержанием меди в обоих сплавах до (квадраты) и после (кружки)

ИПДК

Шесть сплавов Cu - In с 2.3, 4, 5.8, 7, 9.5 и 13.5 ат.% In были изучены в работе [157]. Сплавы Cu-In обладают отрицательной энтальпией смешения. Крутящий момент во время ИПДК достиг стационарного состояния после 1-2 оборотов наковальни. В отличие от сплавов с положительной энтальпией смешения твердый раствор Cu (In) в образцах 2.3, 4, 5.8, 7 и 9.5 ат.% In с не распадался. Однако частицы  $\delta$ -фазы в сплаве Cu – 13.5 ат.% In частично растворяются и дополнительно обогащают твердый раствор Cu (In). В результате концентрация индия в Cu-матрице становится как минимум такой же высокой, как у образца, отожженного при  $T_{eff}$  при  $\sim 574$  °C.

Два сплава Cu-Al-Ni с памятью формы (Cu-13.1 вес.% Al-3.8 вес.% Ni и Cu-14.4 вес.% Al-4.3 вес.% Ni) были исследованы в работе [10]. Литые сплавы были отожжены в однофазной  $\beta$ -области фазовой диаграммы Cu-Al-Ni (так называемой аустенитной зоне) и закалены в воду. В результате один сплав находился в мартенситном состоянии (в основном  $\beta'_3$  с небольшим количеством фазы  $\gamma'_3$ , а второй был аустенитным (фаза  $\beta_3$ ). После ИПДК оба сплава стали ультрамелкозернистыми и содержали в основном мартенсит  $\beta'_3$  с определенным количеством мартенсита  $\gamma'_3$ . Это связано с тем, что ИПДК вызывает выделение частиц  $\alpha_1$ -фазы в сплаве, обеднённом алюминием, и осаждением  $\gamma_1$ -фазы в сплаве, обогащённом алюминием. За этим выделением частиц последовало характерное мартенситное превращение. Не останавливаясь на деталях мартенситных превращений в этих сплавах с памятью формы, необходимо отметить, что вызванное ИПДК выделение частиц в обоих сплавах Cu-Al-Ni было эквивалентно тому, что эти сплавы были отожжены при  $T_{eff} \approx 620 \pm 20$  °C.

Изменения фазового состава под воздействиям ИПДК изучалось в сплавах Cu-0.7 вес.% Cr и Cu-0.9 вес.% Hf. Образцы Cu-0.7 вес.% Cr отжигали при 1000 °C в течение 384 часов и при 1040 °C в течение 478 часов, а затем закаливали в воду. Образцы Cu-0.9 вес.% Hf отжигали при 500 °C в течение 840 часов, 550 °C в течение 2300 часов и 900 °C в течение 384 часов, а затем закаливали в воду. После длительных отжигов сплав Cu-0.7 вес.% Cr содержал крупные зерна твердого раствора на основе меди (с размером зерен 100-200 мкм)

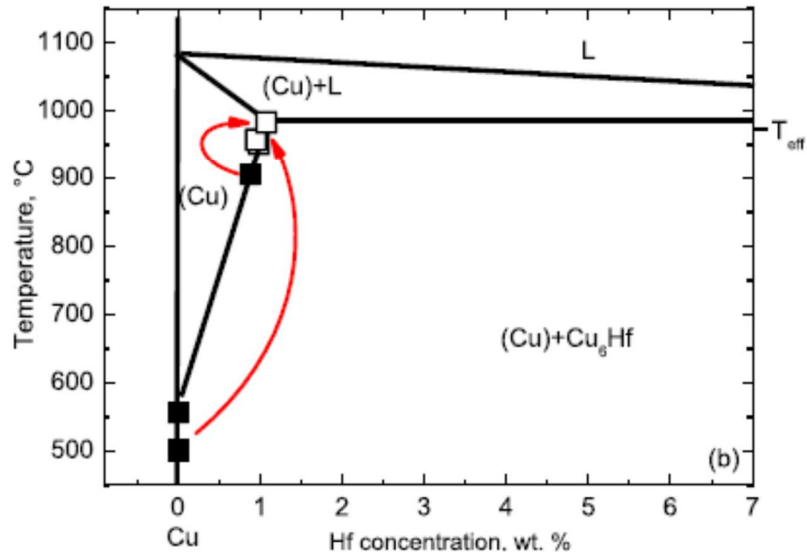
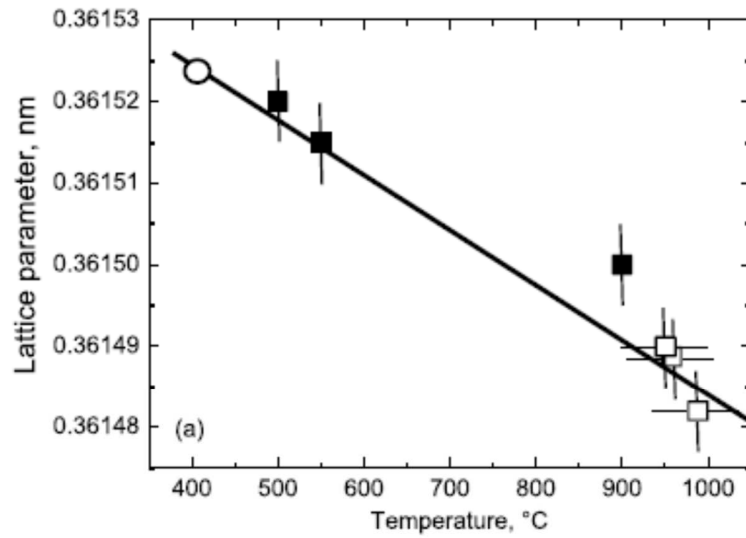


Рисунок 2.20 - (а) Зависимость параметра решетки в сплаве Cu-0.9 вес.% Hf от температуры. Незакрашенный кружок обозначает параметр решетки чистой меди. Заполненные квадраты обозначают параметр решетки образцов, отожженных при 500, 550 и 900 °С. Полые квадраты обозначают параметр решетки тех же образцов после дополнительного ИПДК. (б) Cu-обогащенная сторона фазы Cu-Hf диаграмма. Закрашенными квадратами показан состав твердых растворов (Cu) после отжига при 500, 550 и 900 °С. Полыми квадратами показан состав твердых растворов (Cu) после ИПДК, поэтому эффективная температура  $T_{eff} \approx 970 \pm 40$  °С

и равноосные крупные частицы Cr с размером около 3-10 мкм. В зернах меди также содержалось много мелкодисперсных частиц Cr размером 5-10 нм.

Сплав Cu-0.9 вес.% Hf после длительного отжига при 550 °C также характеризовался крупнозернистой структурой твердого раствора (Cu) с размером зёрен около 400 мкм и многочисленными частицами Cu<sub>6</sub>Hf. Частицы Cu<sub>6</sub>Hf в объеме практически равноосны и имеют размер 1-5 мкм. Сплав Cu-0.9 вес.% Hf после длительного отжига при 900 °C имеет крупные равноосные зерна твердого раствора (Cu) размером около 300-700 нм и несколько крупных (3-5 мкм) граненых частиц Cu<sub>6</sub>Hf и некоторые двойники отжига. Обнаружилось, что ИПДК приводит к сильному измельчению структуры и полному растворению выделений Cr в сплаве Cu-0.7 вес.% Cr, отожженном при 1000 °C [127]. Размер зерен (Cu) составлял около 350 нм. В сплаве Cu-0.9 вес.% Hf воздействие ИПДК также приводит к сильному измельчению зерна, размер зерна уменьшается примерно до 200-500 нм, а также растворению частиц [127].

На рисунке 2.20, а показана зависимость параметра решетки в сплаве Cu-0.9 вес.% Hf от температуры отжига. Незакрашенный кружок обозначает параметр решетки чистой меди. Заполненные квадраты обозначают параметр решетки образцов, отожженных при 500 °C (840 ч), при 550 °C (2300 ч) и при 900 °C (384 ч). Полые квадраты обозначают параметр решетки тех же образцов после дополнительного воздействия ИПДК. Параметр решетки твердого раствора (Cu) уменьшается с увеличением содержания Hf. До ИПДК параметр решетки твердого раствора (Cu) после отжига при 500 и 550 °C близок к параметру решетки чистой меди, поскольку весь гафний находится в частицах Cu<sub>6</sub>Hf (см. фазовую диаграмму на рисунке 2.20, б). В образце, отожженном при 900 °C, в твердом растворе (Cu) растворяется уже больше гафния, а частицы Cu<sub>6</sub>Hf, следовательно, находятся в структуре гораздо реже. Существенное измельчение и растворению частиц Cu<sub>6</sub>Hf после ИПДК приводят к очень схожей микроструктуре образцов после разных отжигов. Параметр решетки также очень близок по значению во всех трех образцах (рисунок 2.20а). Это означает, что данное состояние после ИПДК является эквивалентным, как это наблюдается в сплавах Cu-Co [25] и Cu-Ag [12]. Более того, параметр решетки после ИПДК несколько выше, чем в образцах, отожженных при 900 °C. Это означает, что эффективная температура составляет  $T_{eff} \approx 970 \pm 40$  °C.

В сплавах Cu-Cr параметр решетки увеличивается с увеличением концентрации хрома. Параметр решетки сплава Cu-0.7 вес.% Cr составляет 0.36164 нм после отжига при 1000 °С (384 ч) и 0,36172 нм после отжига при 1040 °С (478 ч). После ИПДК параметр решетки первого образца увеличивается до 0,36172 нм и становится равным параметру решетки, отожженному при 1040 °С. Это означает, что мелкодисперсные (Cr) частицы, присутствовавшие в образце после отжига при 1000 °С, полностью растворяются в (Cu) твердом растворе [127]. Поэтому эффективная температура для сплавов Cu-Cr может быть оценена как  $T_{eff} \approx 1040 \pm 20$  °С.

### 2.3.3 ОЦЕНКИ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАННЫХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

В разделе 2.2 [12] рассмотрена модель для описания конкуренции между растворением и осаждением во время ИПДК в сплавах Cu-Ag. Эта модель описывает динамическое равновесие между процессами растворения и выпадения частиц из раствора при ИПДК. Предполагается, что в процессе ИПДК состав на границах раздела матрица-частица зафиксирован. Модель показывает, что ускоренный посредством ИПДК диффузионный массоперенос является процессом, который обуславливает наблюдаемый стационарный состав в матрице и средний диаметр частиц выделений. Используя только значение коэффициента объемной диффузии  $D$ , можно рассчитать стационарную концентрацию  $C_m$ . Следовательно, использование фазовой диаграммы Cu-Ag позволяет находить температуру  $T_{eff}$ , где концентрация  $C_m$  соответствует растворимости Ag в Cu.  $T_{eff}$  в сплавах Cu-Ag (а также в других перечисленных выше сплавах на основе Cu) выше, чем температура ИПДК  $T_{ИПДК}$  (которая близка к комнатной температуре в наших экспериментах). 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  $T_{eff}$  [19, 171, 184].

Модель дает следующие шкалы времени и подвижности:  $\tau = 20$  с и  $D = R_0^2 / \tau \approx 2.9 \times 10^{-16}$  м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> и, 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  $D \approx 10^{-35} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  для самодиффузии в Cu [186] и  $D \approx 10^{-38} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  для диффузии меченых атомов Ag в Cu [187]. Как уже было опубликовано достаточно давно, коэффициент диффузии при комнатной температуре радиотрейсера  $\text{Ag}^*$  в нанокристаллической меди может быть достаточно высоким, составляя  $D_{\text{Ag}^*} \approx 3 \times 10^{-19} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  (при  $T = 303$  К) [180], что только на три порядка ниже значения, полученного в нашей модели. Позже было установлено, что медь и медные сплавы после ИПД (ИПДК, равноканальное угловое прессование) обладают повышенной диффузионной активностью [188-190]. Прецизионные диффузионные исследования выявили, что образцы после ИПД содержат пути медленной и быстрой диффузии. Экстраполяция к комнатной температуре дает для этих путей соответственно значения  $10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  и  $10^{-15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  [188, 191, 192]. Это уже довольно близко к значению, полученному в нашей модели. Кроме того, точечные дефекты, возникающие при ИПД крупнозернистой меди, обладающей изначально 100%-ной плотностью, могут накапливаться в порах, образующих так называемую перколяционную пористость [193]. Это также увеличивает общую скорость диффузионного проникновения через материал, обработанный ИПД. Точечные дефекты, возникающие при ИПДК, могут образовывать не только поры, но и сквозную сеть дефектов, имеющих высокую диффузионную способность, что было проанализировано в работах [188, 191].

С другой стороны, расчёты по усиленному массопереносу должны учитывать высокие значения концентраций неравновесных вакансий, возникающих непосредственно в процессе ИПДК [19, 31, 33, 115]. 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, как было показано в работе [25], можно оценить значение коэффициента диффузии, которое было эквивалентно массопереносу во время ИПДК сплавов Cu-Co при комнатной температуре. Это значение составляло  $D \approx 10^{-16} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Для сплавов Cu-Co, подвергавшихся ИПДК, была определена эффективная температура  $T_{eff} \approx 900$  °С [25]. Опубликованные данные по объемным коэффициентам диффузии для температуры 900 °С значение  $D = 5 \times$

$10^{-14} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  для диффузии Co в Cu [194] и  $D = 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  для самодиффузии в Cu [187]. В случае диффузии Ag в Cu при ИПДК коэффициент объемной диффузионной при  $T_{eff} \approx 680-700 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $D \approx 10^{-15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  [187]. Следовательно, эквивалентный коэффициент диффузии для массопереноса, инициированного ИПДК, модельного значения [12], 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.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Изучены основные закономерности фазовых превращений, вызываемых ИПДК в ряде сплавов на основе меди. Обнаружено, что в двухфазных сплавах Cu-Co и Cu-Ag, обладающих положительной энтальпией смешения элементов, устанавливается фазовое равновесие между конкурирующими процессами распада твёрдого раствора и выделением частиц вторичной фазы. Выявлено, что структурно-фазовое состояние на стационарной стадии деформации характеризуется определённой концентрацией легирующего элемента в твёрдом растворе и не зависит от исходного фазового состояния сплавов.
2. Предложено объяснение ускоренного массопереноса при фазовых превращениях, изученных при ИПДК при температуре окружающей среды ( $T_{ИПДК} \approx 300 \text{ K}$ ), на основе концепции эффективной температуры  $T_{eff}$ . Определены значения эффективной температуры  $T_{eff}$  для ряда сплавов на основе меди, а именно Cu-Co, Cu-Ag, Cu-Ni, Cu-Al-Ni, Cu-Cr, Cu-Nf, 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 эквивалента равновесной концентрации дефектов при определенной (повышенной) эффективной температуре  $T_{eff}$ .

3. 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 (см. раздел 1.4).

### ГЛАВА 3. БЕЗДИФФУЗИОННЫЕ (ПОЛИМОРФНЫЕ) ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТИТАНЕ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Помимо диффузионно-контролируемых фазовых превращений, рассмотренных выше, интенсивная пластическая деформация может приводить к бездиффузионным сдвиговым фазовым превращениям [59, 131], которые по определению являются полиморфными. Если в первом типе превращений требуется миграция атомов на относительно большие, превышающие типичные межатомные, расстояния, то для последних характерна перестройка кристаллической решётки, которая осуществляется сдвигом целой группы атомов на расстояния много меньше межатомных [114]. Чтобы осуществить подобный сдвиг атомов, необходимо внешнее воздействие, которым зачастую является сдвиговая пластическая деформация. Как правило, методы ИПД включают в себя компоненту сдвиговой деформации [6, 57], поэтому изучение полиморфных сдвиговых превращений является актуальным при формировании наноструктурных состояний. Применение деформации сдвигом в комбинации с высоким приложенным давлением, что есть суть ИПДК, делает исследования бездиффузионных превращений особенно важными, поскольку каждое из этих воздействий может приводить к полиморфным фазовым превращениям в ряде металлов и сплавов [59].

Титан и  $(\alpha+\beta)$ -сплавы на основе титана являются весьма удобными объектами для изучения вышеобозначенной проблемы. С одной стороны, титан и его сплавы являются коммерчески важными и используются для инженерных применений в аэрокосмической промышленности [195, 196], биомедицине [195, 197], энергетике [198] и нефтехимии [199]. Например, коммерчески чистый титан используется в биомедицинской промышленности [195, 197] в качестве материала для ортодонтического или ортопедического имплантата благодаря его хорошей биосовместимости, отличной коррозионной стойкости и низкой цитотоксичности. Однако, большинство значимых применений титановых сплавов в промышленности стало возможным благодаря фундаментальным исследованиям их фазовых превращений [199, 200]. Поэтому дальнейшее изучение как чистого титана, как одного из переходных металлов, так и сплавов на основе титана является важным для формирования новых перспективных свойств в наноструктурных состояниях.

Как известно, в нормальных условиях чистый Ti обладает ГПУ кристаллической структурой  $\alpha$ -фазы (пространственная группа  $R\bar{6}3/mmc$ ) и имеет соотношение параметров решётки  $c/a \sim 1,58$ . Под давлением  $\alpha$ -фаза претерпевает мартенситное превращение при комнатной температуре в трехатомную гексагональную структуру  $\omega$ -фазы (пространственная группа  $R\bar{6}/mmm$ ). Появление  $\omega$ -фазы при высоком давлении поднимает ряд научных и инженерных проблем, главным образом потому, что  $\omega$ -фаза является достаточно хрупкой по сравнению с  $\alpha$ -фазой, и это может значительно ограничить использование Ti в приложениях с высоким давлением [201]. С другой стороны, после воздействия давлением  $\omega$ -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 омега). К настоящему времени существует определённый пробел в систематических исследованиях по формированию  $\omega$ -фазы высокого давления в титане и  $(\alpha+\beta)$ -сплавах на основе титана, поэтому в данной главе отражены основные закономерности подобных бездиффузионных фазовых превращений под воздействием ИПДК.

### 3.1 ИЗУЧЕНИЕ АЛЬФА $\rightarrow$ ОМЕГА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ЧИСТОМ ТИТАНЕ В УСЛОВИЯХ ИПДК

Образцы технически чистого Ti в форме диска диаметром 20 мм и начальной толщиной 0.2 мм были обработаны с помощью метода ИПДК при квазигидростатическом давлении 3, 4 и 5 ГПа для 5 оборотов ( $n = 5$ ) и давлении 6 ГПа для 0.5, 1, 5 и 10 оборотов ( $n = 0.5 \dots 10$ ) при угловой скорости вращения наковальни 1 об / мин. Соответствующая деформация сдвига в областях образца, расположенных на расстоянии  $r = 5$  мм от центра образца, была оценена согласно уравнению (1.1).

Рентгенограммы были получены с дифрактометра PANalytical X'Pert от Philips в геометрии Брэгга-Брентано с использованием излучения Cu-K $\alpha$  (50 кВ, 40 мА). Образцы готовили для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) путем электрополирования с использованием аппарата Tenupol-5 (Struers A/S, Дания). Полученные образцы были охарактеризованы с помощью ПЭМ с использованием обычных изображений в светлом поле, а также ПЭМ высокого разрешения с использованием FEI Tecnai F20 ST, работающего

при 200 кВ. Термическая стабильность образцов была исследована с помощью ДСК-анализа с использованием дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC 7 со скоростью нагрева 10 К / мин.

Рентгенограммы исходного крупнозернистого образца и образцов после ИПДК для сдвиговой деформации  $\gamma = 785$  ( $n = 5$ ) под давлением в 3 и 6 ГПа представлены на рисунке 3.1. Ряд дифракционных пиков, типичных для  $\alpha$ -Ti с ГПУ кристаллической решеткой можно увидеть на рисунке 3.1, а и 3.1, б. Профили рентгеновских пиков Ti после ИПДК становятся значительно уширенными, и интенсивность некоторых пиков становится сравнимой с фоном диффузного рассеяния. Перераспределение интегральной интенсивности пиков после ИПДК при  $p = 3$  ГПа (рисунок 3.1б), свидетельствует о формировании текстуры сдвига с сильной базисной компонентой  $\langle 0001 \rangle$ , т.е. с кристаллографическими плоскостями (0002), расположенными параллельно плоскости сдвига (рисунок 3.2). Увеличение приложенного давления при ИПДК до 6 ГПа (рисунок 3.1в) существенно изменяет дифракционную картину. Новые пики, а также перераспределение интегральных интенсивностей пиков обусловлены частичным переходом  $\alpha$ -фазы в метастабильную  $\omega$ -фазу высокого давления, которая сохраняется в структуре после ИПДК воздействия. Рентгенограммы (рисунок 3.3) иллюстрируют фазовые превращения при увеличении приложенного давления для деформации сдвига  $\gamma = 785$  ( $n = 5$ ). Влияние приложенного давления и деформации сдвига на объемную долю  $\omega$ -фазы приведено в таблице 3.1 и на рисунках 3.4 и 3.5. Как видно, формирование  $\omega$ -фазы зависит как от приложенного давления, так и от деформации сдвига. В настоящих экспериментах  $\omega$ -фаза была впервые обнаружена с помощью рентгеновской дифракции после увеличения приложенного давления до 4 ГПа и деформации сдвига  $\gamma = 785$  ( $n = 5$ ); доля этой фазы составляла примерно 25–30%.

В то же время дальнейшее повышение давления до 6 ГПа приводит к увеличению доли  $\omega$ -фазы до 50–55% после деформации сдвига  $\gamma = 78.5$  ( $n = 0.5$ ). Максимальная объемная доля  $\omega$ -фазы (85–90%) была достигнута после деформации под давлением  $p = 6$  ГПа и деформации сдвига  $\gamma = 1570$  ( $n = 10$ ). Чтобы выявить морфологию ИПДК-индуцированной  $\omega$ -фазы, исследования микроструктуры методами ПЭМ были проведены для двух состояний:

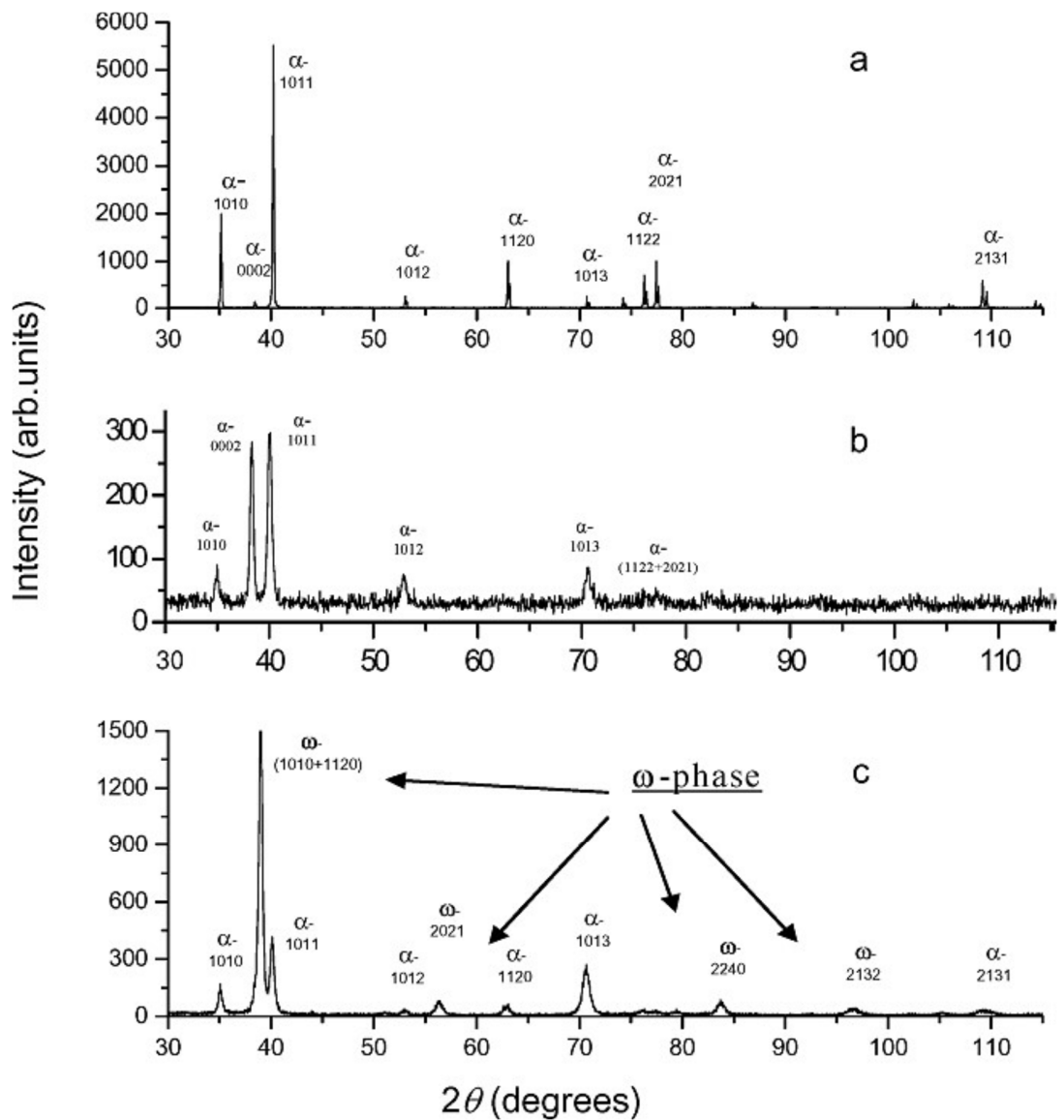


Рисунок 3.1 - Рентгеновские дифрактограммы титана: (а) исходное состояние; после деформации НРТ  $\gamma = 785$  и под приложенным давлением (b)  $p = 3$  ГПа и (c)  $p = 6$  ГПа

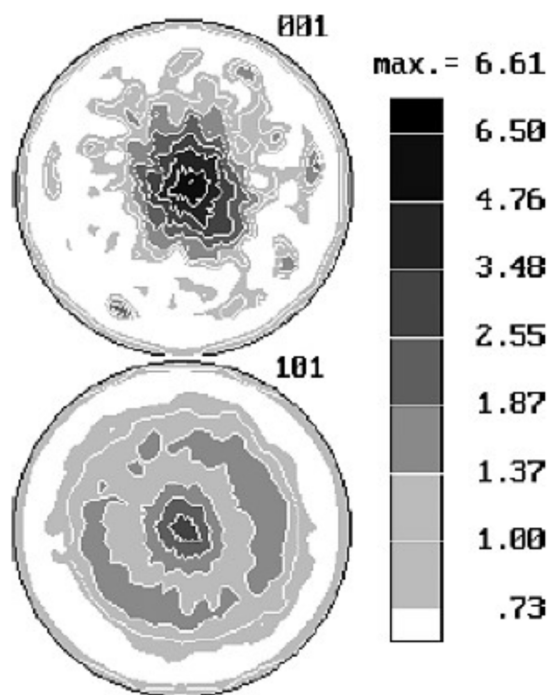


Рисунок 3.2 - Полосные фигуры титана после ИПДК при давлении  $p = 3$  ГПа

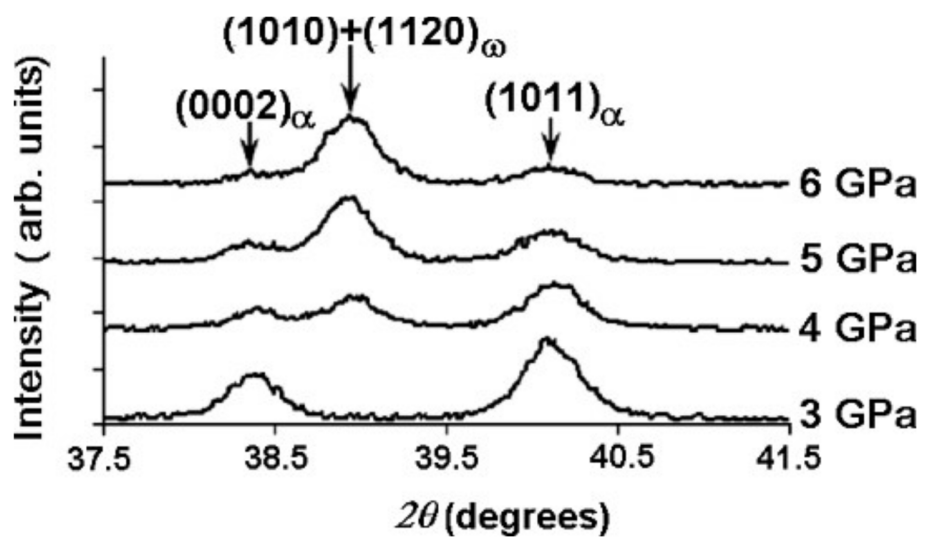


Рисунок 3.3 - Общий вид рентгенограмм в зависимости от приложенного давления при ИПДК



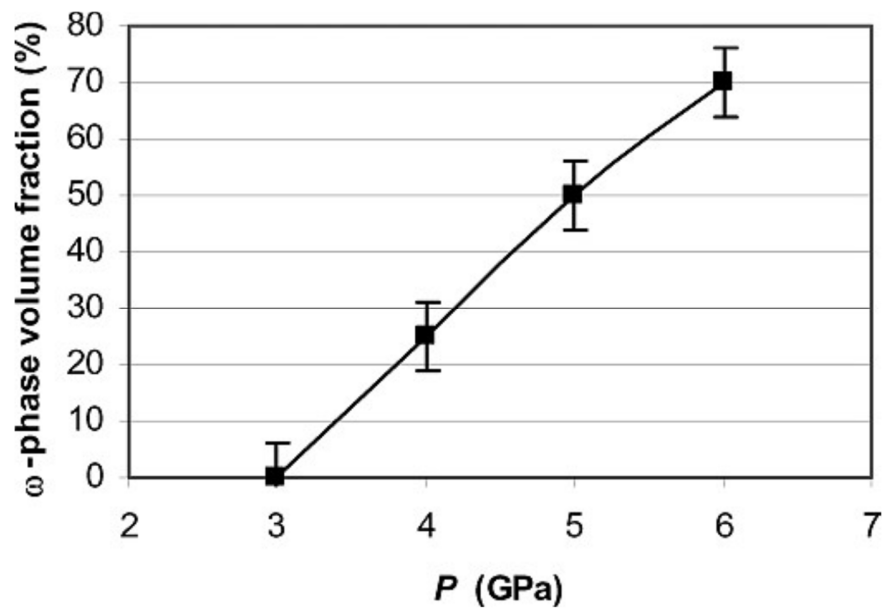


Рисунок 3.4 - Зависимость объёмной доли омега-фазы от приложенного давления при ИПДК

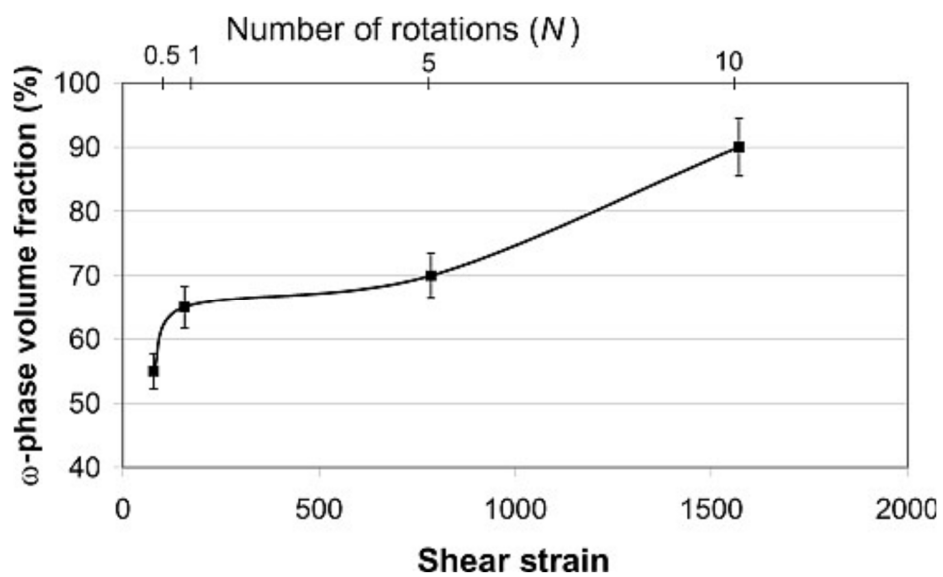


Рисунок 3.5 - Зависимость объёмной доли омега-фазы от степени сдвиговой деформации (числа оборотов наковальни) при ИПДК

(i)  $p = 3$  ГПа,  $\gamma = 785$  ( $n = 5$ ) и (ii)  $p = 5$  ГПа,  $\gamma = 785$  ( $n = 5$ ). Эти исследования показали, что общие проявления микроструктуры  $T_i$  после ИПДК под давлением 3 ГПа и 5 ГПа выглядят очень похоже (рисунок 3.6, а, в). Для обоих условий микроструктура состоит из ультратонких зерен с размерами от 50 до 150 нм, и также можно увидеть несколько более крупных зерен. Следует отметить, что микроструктура выглядит более однородной в случае образца, деформированного под давлением 3 ГПа. Анализ картин микродифракции для образцов после  $p = 3$  ГПа и  $p = 5$  ГПа (рисунок 3.6б, г) показал, что фазовый состав образцов различен. Структура образца с  $p = 3$  ГПа состоит в основном из  $\alpha$ -фазы. Однако, вопреки приведенным выше измерениям дифракции рентгеновских лучей, в ПЭМ можно увидеть отражения  $\omega$ -фазы (рисунок 3.6б). Этот факт предполагает, что наблюдения ПЭМ выявили самое начало локализованного  $\alpha \rightarrow \omega$  перехода под давлением 3 ГПа, тем не менее объемной доли  $\omega$ -фазы было недостаточно для достижения достаточного отношения сигнал / шум во время измерений рентгеновской дифракции. Структура образца с  $p = 5$  ГПа состоит из смеси  $\omega$ - и  $\alpha$ -фаз (рисунок 3.6, г). Прецизионные наблюдения  $\omega$ -фазы с использованием более высокого увеличения показала наличие тонких параллельных линий внутри многих зерен (рисунок 3.7а), а исследование таких зерен с использованием высокого разрешения показало, что эти линии не являются результатом эффекта муара (по крайней мере, в некоторых случаях) и представляют линейные дефекты в плоскостях (0001)  $\omega$ -фазы (рисунок 3.7б, в).

Термическая стабильность ИПДК-индуцированной  $\omega$ -фазы была исследована с использованием ДСК анализа. Измерения ДСК показали различное поведение при отжиге образцов после давлений  $p = 3$  ГПа и  $p = 5$  ГПа. Сильная экзотермическая реакция, соответствующая  $\omega \rightarrow \alpha$  переходу наблюдалась при 155 °С в образце, деформированном под давлением  $p = 5$  ГПа (рисунок 3.8), тогда как лишь монотонное выделение тепла, характерное для процессов релаксации, наблюдалось в образце с  $p = 3$  ГПа.

Полученные результаты демонстрируют образование  $\omega$ -фазы в титане при НРТ-деформации под давлением 3 ГПа. Более того, кинетика образования  $\omega$ -фазы значительно ускоряется. Известно, что мартенситная  $\alpha \rightarrow \omega$  трансформация происходит посредством механизма зародышеобразования и роста, когда наведённое напряжение контролирует общую скорость трансформации. Интересно сравнить наши результаты с предыдущими исследованиями [202, 203], где доля  $\omega$ -фазы измерялась при воздействии изохронного

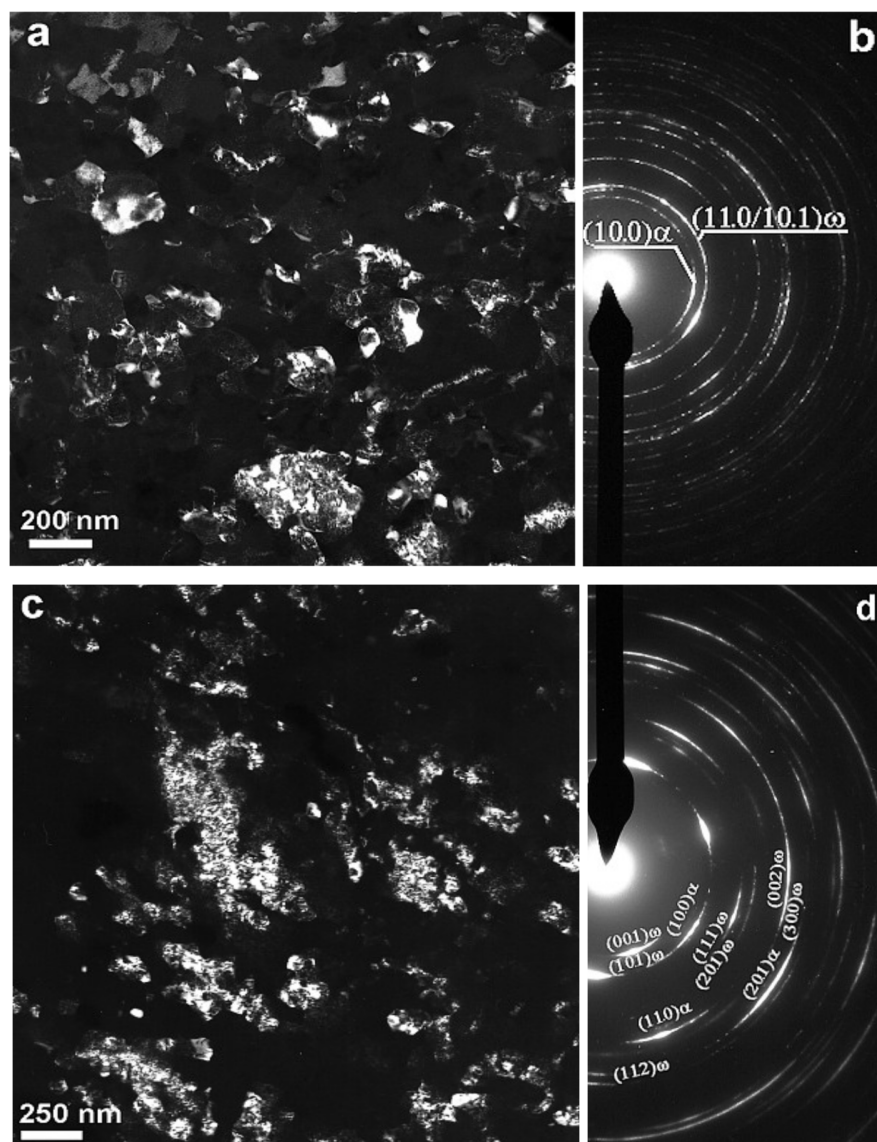


Рисунок 3.6 - Изображения в ПЭМ микроструктуры Ti после ИПДК при  $p = 3$  ГПа (а, б) и  $p = 5$  ГПа (в, г): (а) темнопольное изображение, полученное с использованием отражения 0001  $\omega$ - фазы (в) темнопольное изображение, полученное с использованием отражения 1010  $\alpha$ -фазы и 1120/1011 отражений  $\omega$ -фазы; (б, г) соответствующие картины микродифракции. Указаны некоторые отражения для  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз

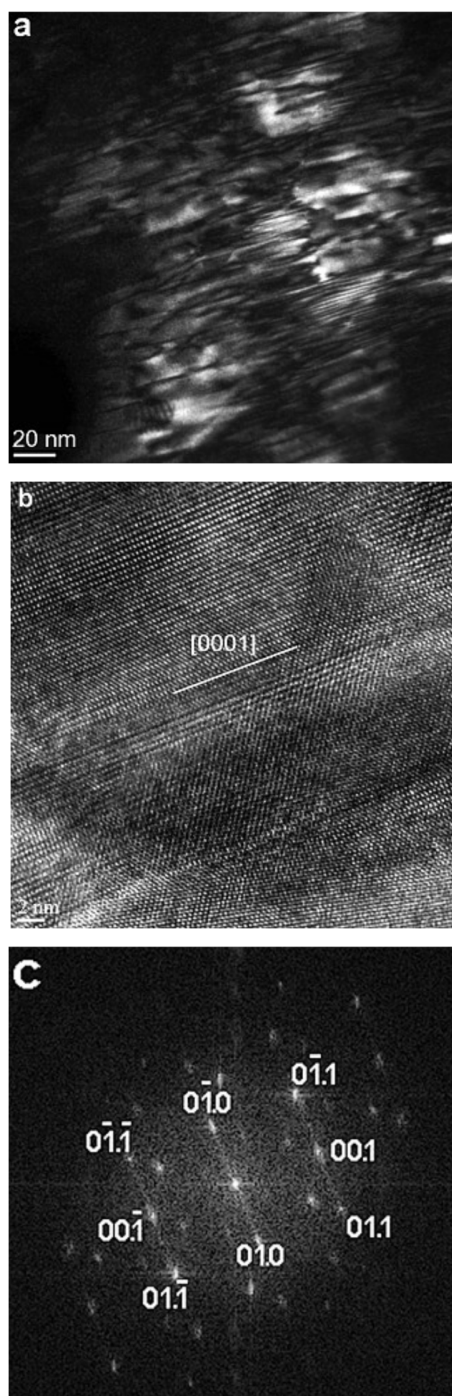


Рисунок 3.7 - Особенности микроструктуры  $\omega$ -фазы: (а) темнопольное изображение зерна с линейными дефектами. (б) ПЭМ изображение линейного дефекта, лежащего в направлении  $[0001]-\omega$ . Направление луча параллельно  $[1010]-\omega$ . (с) индексированное Фурье-преобразование изображения ПЭМ на рисунке 3.7, б

давления в диапазоне давлений от 4 до 10 ГПа. Эти авторы определили два параметра: (i) время инкубации, т.е. время, необходимое для появления первых зародышей  $\omega$ -фазы при определенном давлении, и (ii) время, необходимое для превращения более чем  $\sim 50\%$   $\alpha$ -фазы в  $\omega$ -фазу. Они установили, что  $\alpha \rightarrow \omega$  трансформация имеет большое время инкубации при давлении 4 ГПа (около  $10^5$  секунд или 27 ч), но это время инкубации уменьшается экспоненциально с увеличением приложенного давления до примерно восьми минут при давлении 6 ГПа. Аналогичная зависимость была обнаружена для времени необходимо преобразовать  $\sim 63\%$   $\alpha$ -фазы в  $\omega$ -фазу. Принимая во внимание, что общее время экспозиции образцов под высоким давлением в нынешних экспериментах с ИПДК очень мало (от 30 с до 10 мин в зависимости от количества оборотов) можно видеть, что степень ускорения для превращения действительно значительна: действительно, мы наблюдаем  $\sim 25\%$   $\omega$ -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 ядер потребуется 27 ч. Следует отметить, что результаты, представленные в [202, 203], были получены при измерениях *in situ*, тогда как наши оцениваются по количеству фазы, остающейся после разгрузки, что определённо приводит к недооценке доли  $\omega$ -фазы. В Табл. 4.1 представлены доли  $\omega$ -фазы, вызванной ИПДК, вместе с соответствующими значениями приложенного давления, деформации сдвига и времени деформации (продолжительностью воздействия). Для сравнения также показано время инкубации, необходимое для получения первых зародышей  $\omega$ -фазы под приложенным давлением без какой-либо деформации [202].

Очевидно, что причина такого ускоренного образования  $\omega$ -фазы связана со значительным изменением движущей силы, создаваемой внешним напряжением сдвига. Известно, что касательные напряжения могут способствовать мартенситным превращениям [204] и усилению  $\alpha \rightarrow \omega$  перехода при наличии внешнего напряжения сдвига был показан ранее в экспериментах с различными средами, передающими давление [203]. Однако в этом эксперименте невозможно было количественно определить этот эффект.

Данные эксперименты продемонстрировали не только улучшенную кинетику образования  $\omega$ -фазы, но и значительное увеличение ее стабильности при нагревании. Обратный переход ИПДК-индуцированной  $\omega$ -фазы происходит при температуре 155 °С, а

индуцированная давлением  $\omega$ -фаза снова превращается в  $\alpha$ -фазу при температуре около 110 °С [205].

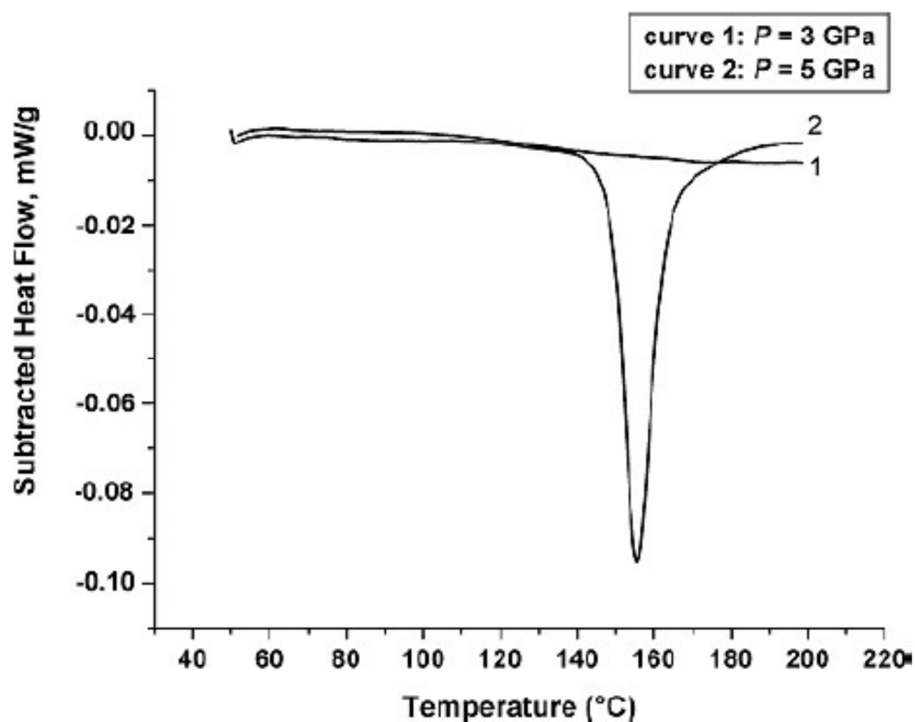


Рисунок 3.8 - Дифференциально-сканирующая калометрия для образцов титана после ИПДК при 3 и 5 ГПа

Таблица 3.1 - Условия ИПДК экспериментов и объёмная доля формирующейся  $\omega$ -фазы

Давление р, ГПа	Число оборотов n	Степень деформации $\gamma$	Время деформации с	Доля $\omega$ - фазы, % (из РСА)
3	5	785	300	~ 3-5 (из ПЭМ)
4				25
5				55
6	0.5	78.5	30	55
	1	157	60	65
	5	785	300	70
	10	1570	600	90

Таблица 3.2 - Данные по интегральной интенсивности рентгеновских пиков  $\omega$ -фазы после 5 оборотов ИПДК при  $p = 6$  ГПа

h,k,w,l	$2\theta$ , град.	Интегральная интенсивность (экспер.), имп*град	Относительная интенсивность (экспер.), %	Относительная интенсивность (теор.), %
1,0,-1,0	38.97	$378 \pm 3$	$\approx 100$	89
1,1,-2,0	39.01		$\approx 100$	100
2,0,-2,1	56.35	$37 \pm 1$	19.6	27.5
2,2,-4,0	83.75	$30 \pm 1$	15.9	8.5
2,1,-3,2	96.61	$25 \pm 3$	13.2	11.5

Сильное измельчение зерна и высокие внутренние напряжения, характерные для УМЗ материалов, являются ключевыми факторами, объясняющими подобное поведение [206]. Возможно также, что ИПДК-индуцированная нанокристаллическая  $\omega$ -фаза с высоким уровнем упругих напряжений решетки термодинамически более устойчива, чем ее крупнозернистый аналог, индуцированный давлением, но этот вопрос требует дополнительных теоретических исследований.

Как было отмечено ранее, в УМЗ технически чистом Ti после ИПДК формируется чётко выраженная текстура деформации, для которой характерно преимущественное расположение базисных плоскостей ГПУ решётки  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -фазы в плоскостях  $(0001)_\alpha$  [207, 208]. Эти данные были 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  $\alpha$ -фазы следует, что при ИПДК именно в плоскостях

$(0002)_\alpha$  действуют максимальные сдвиговые напряжения, которые облегчают преобразование и приводят к соответствующей текстуре деформации.

Формирование базисной текстуры в  $\alpha$ -фазе до ее преобразования в  $\omega$ -фазу позволяет предположить, что новые  $\omega$ -зерна также имеют преимущественную ориентацию в соответствии с существующими ориентационными отношениями между этими двумя фазами. Для подтверждения этого мы рассчитали интегральную и относительную интенсивности пиков рентгеновской дифракции рентгеновских лучей для образца с  $p = 6$  ГПа (рисунок 3.1в). Соответствующие результаты сведены в Табл. 3.2. Как можно видеть, значительное перераспределение относительных интенсивностей рентгеновских пиков наблюдается на экспериментальной рентгеновской дифрактограмме по сравнению с теоретическими данными для бестекстурного состояния. Хотя довольно симметричный пик  $(10\bar{1}0+11\bar{2}0)_\omega$  не может быть разделен на два дифракционных пика ввиду их практически полного совпадения, существует возможность определить интенсивности разделённых пиков, соответствующих тем же самым кристаллографическим плоскостям, т. е. дифракционным отражениям второго порядка — рентгеновским  $(20\bar{2}0)_\omega$  и  $(22\bar{4}0)_\omega$  пикам. Как следует из Табл. 3.2, относительная интенсивность пика  $(22\bar{4}0)_\omega$ , значительно увеличена по сравнению с соответствующими теоретическими величинами. Относительная интенсивность, рассчитанная для экспериментального  $(22\bar{4}0)_\omega$  пика, почти в два раза превышает соответствующую величину, характеризующую бестекстурный материал (Табл. 3.2), что указывает на преимущественную ориентацию для кристаллографического  $(11\bar{2}0)$ - $(22\bar{4}0)_\omega$  семейства плоскостей в  $\omega$ -фазе, сформированной в условиях ИПДК. Эти расчёты позволяют экспериментально оценить с помощью рентгеноструктурного анализа, какое из преимущественных кристаллографических соотношений выполняется для  $\alpha \rightarrow \omega$  перехода под воздействием ИПДК. Ориентационные кристаллографические соотношения (1-ого или 2-ого типа) между  $\alpha$ - и  $\omega$ - фазами в чистом Ti были определены следующим образом [207, 209]:

1-го типа :

$$(0001) \alpha \parallel (01\bar{1}1) \omega$$

$$[11\bar{2}0] \alpha \parallel [01\bar{1}1] \omega$$

2-го типа :

$$(0001) \alpha \parallel (11\bar{2}0) \omega$$

$$[11\bar{2}0] \alpha \parallel [0001] \omega$$



В настоящем исследовании установлено, что сильная базисная  $\langle 0001 \rangle$  текстура существовала в  $\alpha$ -фазе до  $\alpha \rightarrow \omega$  трансформации (рисунок 3.2). Принимая во внимание, что пики  $(11\bar{2}0)_\omega$  и  $(22\bar{4}0)_\omega$  относятся к первому и второму порядкам дифракции одних и тех же кристаллографических плоскостей, и в то же время плоскости  $(0001)_\alpha \parallel (11\bar{2}0)_\omega$  параллельны друг другу, следует сделать вывод, что наблюдается соотношение  $\alpha \rightarrow \omega$  перехода 2-го типа.

Под воздействием ИПДК формирование  $\omega$ -фазы высокого давления обнаружено уже при 3 ГПа, что значительно ниже типичных величин давления для  $\alpha \rightarrow \omega$  перехода (от 7 ГПа и выше). Кроме того, в данном исследовании продемонстрировано, что кинетика  $\alpha \rightarrow \omega$  превращения существенно ускоряется, когда высокое давление и сдвиг применяются одновременно, чем когда преобразование вызвано исключительно давлением [210]. Следовательно, методы интенсивной деформации могут быть эффективно использованы для формирования как микроструктуры, так и перспективных функциональных свойств в наноструктурном титане.

### 3.2 АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОМЕГА-ФАЗЫ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Сохранение метастабильной  $\omega$ -фазы после воздействия давлением в условиях окружающей среды позволило провести как экспериментальные, так и теоретические исследования структуры электронных зон [211]. Формированию  $\omega$ -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 [212]. Этот процесс известен как  $s$ - $d$  переход и управляет структурными свойствами переходных металлов. Фазовые превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \omega$  существуют не только в Ti, но и в других переходных металлах IV группы (рисунок 3.9). Переход к  $\omega$ -фазе при высоких давлениях поднимает ряд научных и инженерных проблем, главным образом потому, что  $\omega$ -фаза является достаточно хрупкой по сравнению с  $\alpha$ -фазой, что может значительно ограничить использование Ti в приложениях высокого давления.

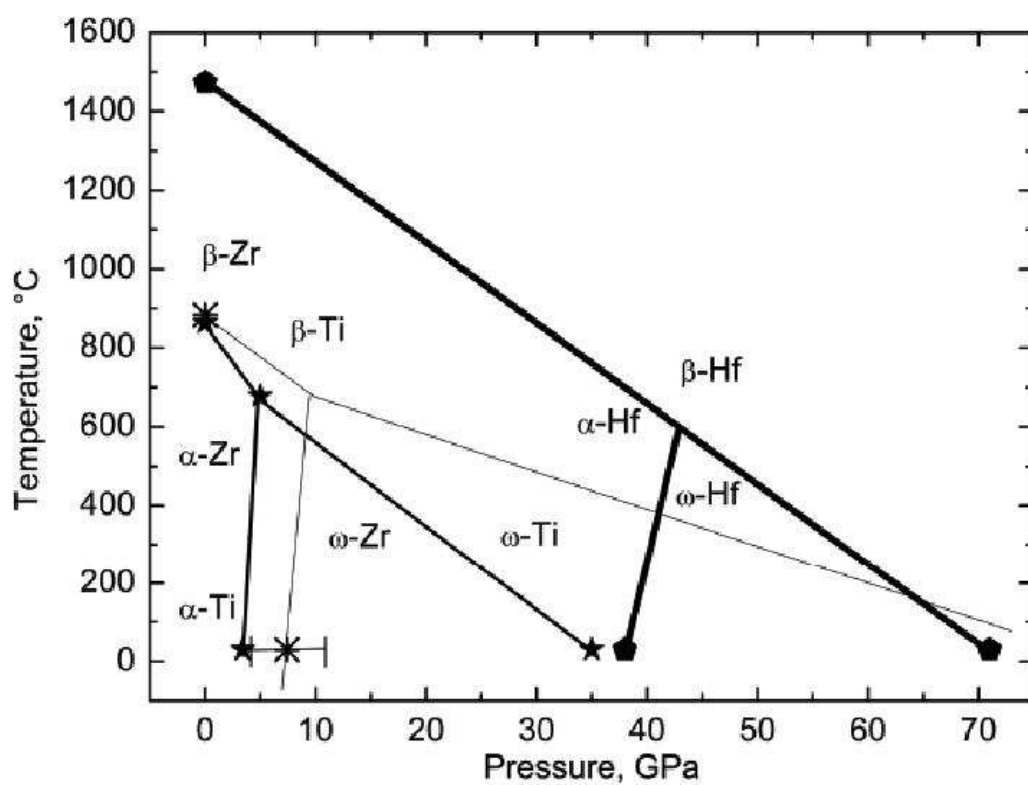


Рисунок 3.9 - Равновесная фазовая диаграмма «температура - давление» для титана (крестики, тонкие линии), циркония (звезды, средней толщины линии) и гафния (пятиугольники, толстые линии)

В то же время, в работах [213, 214] сообщалось о парадоксальной комбинации высокой прочности и высокой пластичности в нанокристаллическом Ti, обработанном ИПДК с последующим отжигом в диапазоне температур 200-350 °С. Этот эффект объяснялся специфическим распределением дефектов микроструктуры и неравновесным состоянием границ зерен. Однако, в ряде работ показано, что  $\alpha$ -фаза превращается непосредственно в  $\omega$ -фазу в условиях ИПДК, и что  $\omega$ -фаза сохраняется в материале после обработки [17, 38, 215]. Однако, как уже упоминалось ранее,  $\omega$ -фаза, сформированная под воздействием ИПДК, трансформируется обратно в  $\alpha$ -фазу при температуре 155 °С [17]. Следовательно, ИПДК-индуцированная смесь  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз, частичное обратное превращение ( $\omega \rightarrow \alpha$ ) во время кратковременного отжига и некоторое перераспределение микроструктурных дефектов могут быть одними из ключевых факторов, ответственных за необычное механическое поведение наноструктурного Ti, сформированного с использованием ИПДК. В этой связи, особый интерес вызывают систематические структурно-фазовые  $\alpha \leftrightarrow \omega$  и  $\beta \leftrightarrow \omega$  превращения как в титане, так и в сплавах на основе титана.

Легирующие 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 [216]. Что касается их влияния на температуру превращения, легирующие элементы можно разделить на две группы:  $\alpha$ -стабилизаторы (например, Al, O, N), которые повышают температуру  $\alpha \rightarrow \beta$  преобразования, и  $\beta$ -стабилизаторы (например, Nb, Cr, Zr, Fe, Ni, Cu, Co), которые понижают температуру превращения. Поскольку  $\beta$ -стабилизаторы 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  $\beta$ -фазы можно рассматривать как эквивалент давления для фазового превращения  $\alpha \rightarrow \omega$ . Хенниг [216] пришел к выводу из расчетов ab-initio, которые были выполнены с использованием теории функционала плотности, что легирование элементами  $\beta$ -стабилизатора, такими как V, Mo, Fe или Ta, должно привести к снижению начального давления преобразования  $\alpha \rightarrow \omega$  (рисунок 3.10). Однако систематических экспериментальных исследований, подтверждающих этот прогноз, нет.

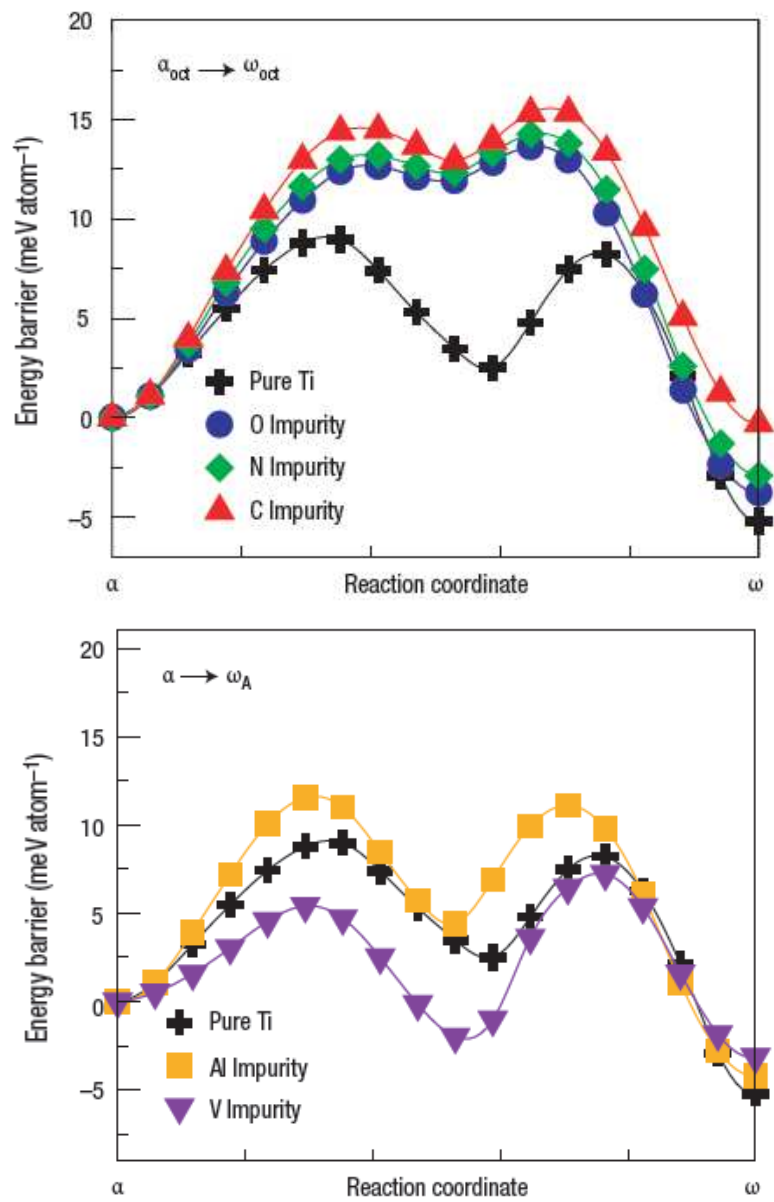


Рисунок 3.10 - Влияние легирования титана на энергетический барьер фазового  $\alpha \rightarrow \omega$  перехода согласно [216]

Кроме того, легирование Ti с помощью  $\beta$ -стабилизаторов с различной растворимостью в Ti открывает новые возможности для экспериментальных исследований фазового превращения  $\alpha \rightarrow \omega$ , поскольку предполагается, что оно способствует образованию  $\omega$ -фазы из  $\alpha$ -фазы через, возможно, промежуточную метастабильную  $\beta$ -фазу [209].

Чтобы проверить влияние  $\beta$ -стабилизаторов на фазовые превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \omega$  в сплавах Ti во время ИПДК, несколько сплавов Ti-Fe, Ti-Co, Ti-Cr и Ti-Cu были подготовлены из высокочистых элементов. Эти легирующие элементы имеют различное заполнение электронов в  $d$ -зоне и поэтому должны влиять на начало превращения  $\alpha \rightarrow \omega$  путем изменения концентрации  $d$ -электронов в сплавах на основе  $(\alpha + \beta)$  Ti [212]. Элементарные растворы Co, Fe и Cu в Ti создают так называемый сплав  $\beta$ -эвтектоидного типа (рисунок 3.11). Чтобы избежать образования интерметаллических фаз (MX, Рисунок 3.11), небольшие количества данных легирующих элементов были использованы для предварительных исследований.

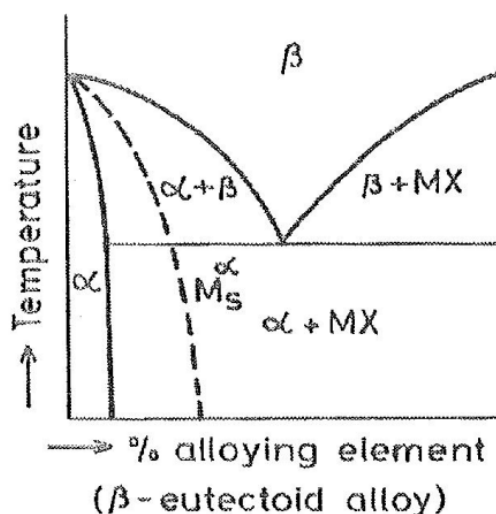


Рисунок 3.11 - Схематическое представление равновесной фазовой диаграммы  $\beta$ -эвтектоидных сплавов титана, в которых формируется омега-фаза

Приготовленные сплавы были обработаны ИПДК при давлениях в диапазоне от 2 до 7 ГПа, при этом другие параметры обработки были постоянными, а именно: общая деформация сдвига  $\gamma = 765$  (соответствует 5 полным оборотам), скорость деформации 1

оборот в минуту и обработка при комнатной температуре. Для сравнения, отдельный набор образцов подвергался только высокому давлению без сдвига с использованием того же технологического оборудования. Время выдержки под высоким давлением было равно 5 минутам, что соответствует общему времени обработки ИПДК для каждого образца.

Образцы сплавов Ti – 2вес.% Co, Ti - 2вес.% Cr и Ti - 2вес.% 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. Как видно из Рисунок 3.12, несмотря на одинаковую весовую долю легирования  $\beta$ -стабилизаторами, объёмная доля  $\omega$ -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  $\beta$ -стабилизаторов, объёмная доля  $\omega$ -фазы так же оказывается относительно невысокой по сравнению с более сильными стабилизирующими элементами.

Далее, системы Ti - Co и Ti - Fe была использованы, чтобы убедиться в эффекте приложенного давления на формирование  $\omega$ -фазы при воздействии ИПДК. Рентгенограммы сплава Ti-2% Co в исходном состоянии и через 5 минут воздействия давления 7 ГПа представлены на рисунке 3.13, а. Можно видеть ряд дифракционных пиков, характерных для ( $\alpha + \beta$ ) Ti-сплава. Однако при более внимательном рассмотрении выявляется перераспределение интегральных интенсивностей между рентгеновскими пиками (110) и (200)  $\beta$ -фазы в пользу первого после приложения давления, указывающего на формирование текстуры  $\langle 110 \rangle$ . Здесь следует отметить, что в соответствии с теоретическими предсказаниям [209] компонент текстуры  $\langle 110 \rangle$  играет важную роль для фазового превращения  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \omega$  посредством атомной перестановки в плоскостях (0001)  $\alpha$ , что ожидается для путей преобразования, подчиняющихся одному из соотношений ориентации (0001)  $\alpha \parallel$  (110)  $\beta \parallel$  (01 $\bar{1}$ 1)  $\omega$  или (0001)  $\alpha \parallel$  (011)  $\beta \parallel$  (11 $\bar{2}$ 0)  $\omega$  путей [12]. После ИПДК при 3 ГПа дифракционная линия (200)  $\beta$ -фазы полностью исчезла, и вместо этого наблюдается сильная дифракционная линия (0002), соответствующая  $\alpha$ -фазе (рисунок 3.13б, черная линия). Когда давление при ИПДК

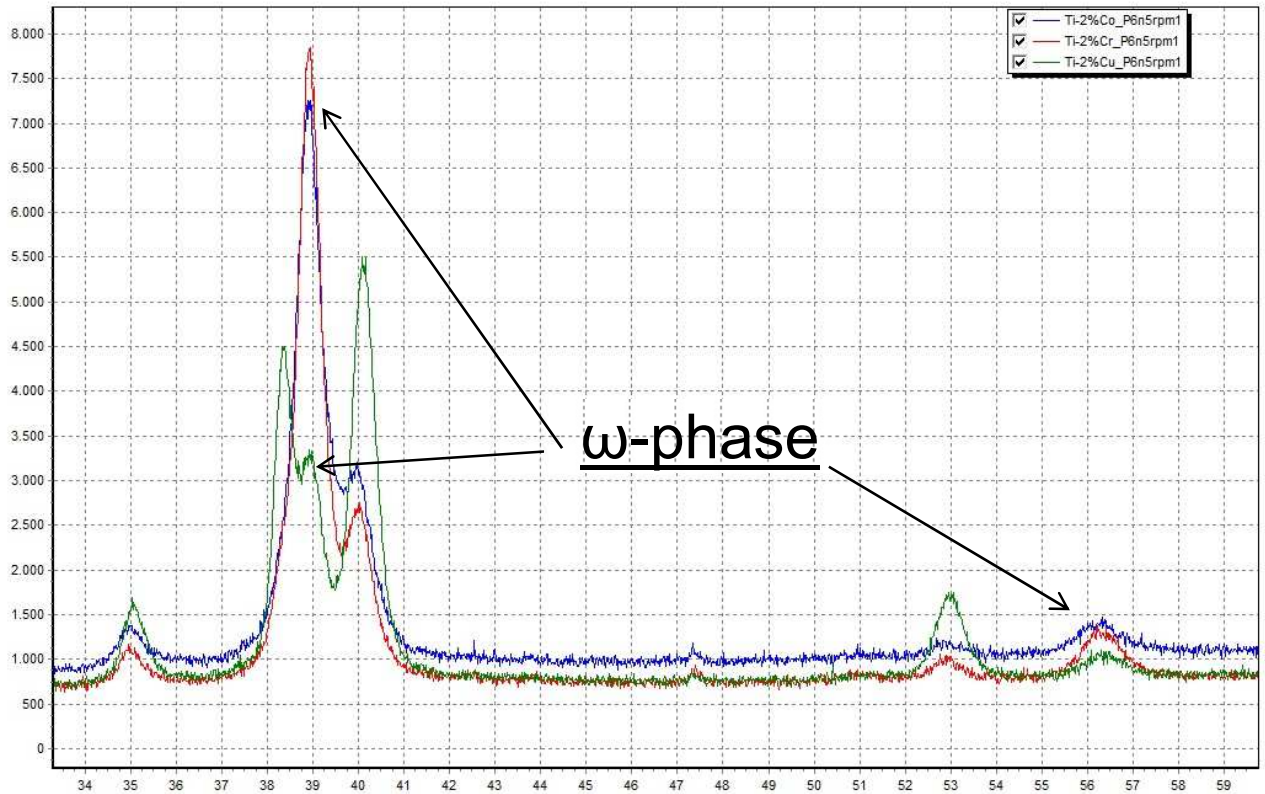


Рисунок 3.12 - Фрагмент рентгеновских дифрактограмм для сплавов на основе титана, легированных 2 вес.% Co (синий), Cr (красный) и Cu (зелёный), подвергнутых эквивалентным условиям ИПДК

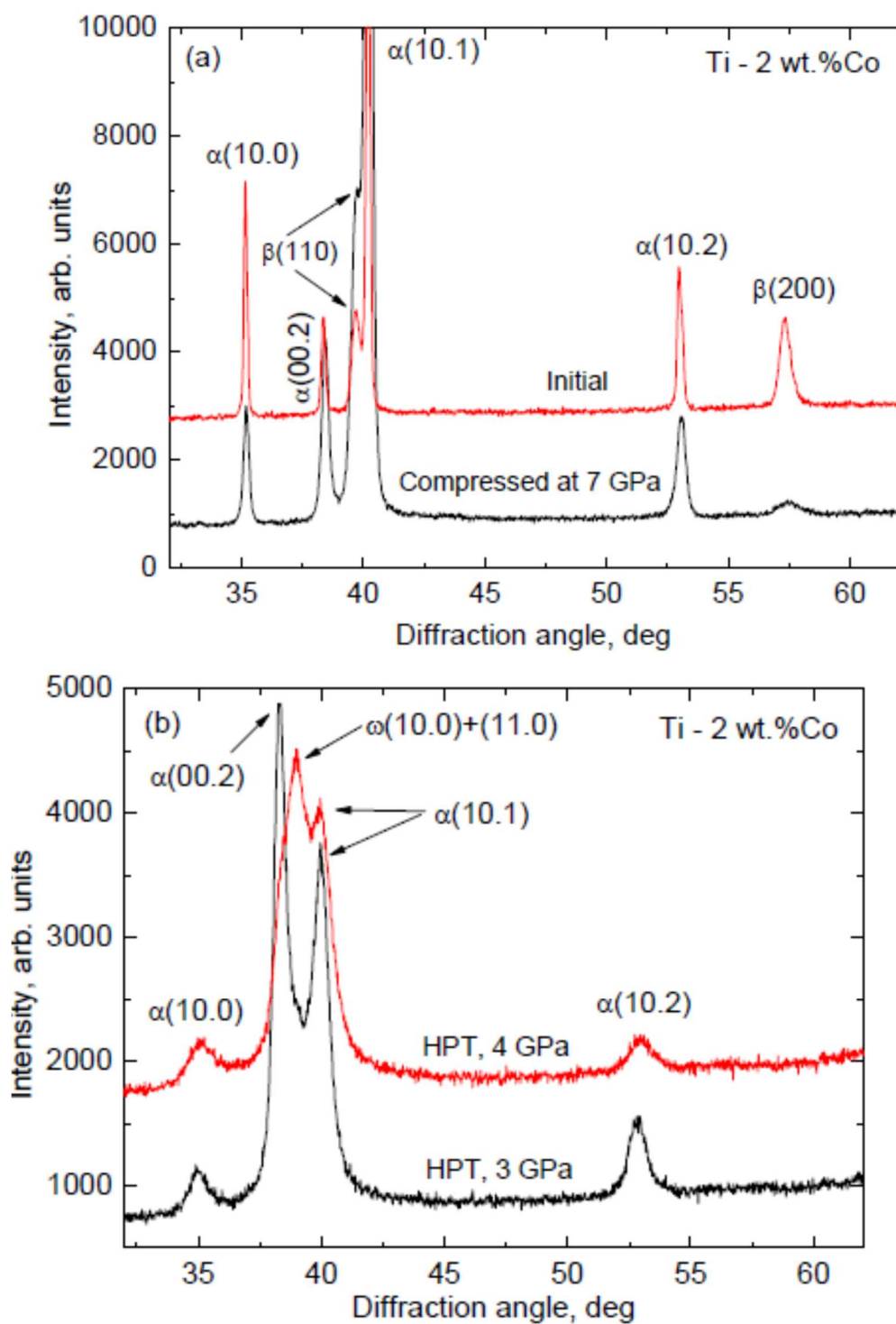


Рисунок 3.13 - Рентгенограммы сплава Ti - 2 вес. % Co: (а) исходный образец (вверху) и образец после осадки в наковальнях на 7 ГПа (внизу); (б) образец, подвергнутый ИПДК при 3 ГПа (внизу) и 4 ГПа (вверху)



увеличивается до 4 ГПа, значительное уменьшение интенсивности пика (0002) сопровождалось появлением типичных рентгеновских пиков ( $10\bar{1}0$ ) и ( $11\bar{2}0$ ) из  $\omega$ -фазы (рисунок 3.13б, красная линия). Таким образом, мы заключаем, что в сплаве Ti-2% Co, (i) высокое одноосное давление приводит к заметному повышению резкости текстуры  $\langle 110 \rangle$  в  $\beta$ -фазе и (ii) одновременное применение высокого давления и сдвига ускоряет появление  $\omega$ -фазы, обусловленной сильной сдвиговой компонентой. Таким образом, мы предполагаем, что присутствие  $\beta$ -фазы, стабилизированной при комнатной температуре, может усиливать превращение  $\alpha \rightarrow \omega$  по сравнению с чистым Ti, однако требуются более подробные исследования.

Аналогичное поведение  $\beta$ -фазы при высоком одноосном давлении наблюдалось при использовании рентгеновской дифракции в сплаве Ti-1% Fe (рисунок 3.14а). Объемные доли ИПДК-индуцированной  $\omega$ -фазы были оценены по относительным изменениям интегральных интенсивностей ее основных ( $10\bar{1}0$ ) и ( $11\bar{2}0$ ) рентгеновских пиков. Было отмечено, что превращение  $\alpha \rightarrow \omega$  в сплаве Ti-1% Fe подавляется по сравнению с Ti-2% Co при тех же условиях. Действительно, можно увидеть меньшее количество  $\omega$ -фазы в сплаве Ti-1% Fe после ГПТ при 7 ГПа, чем в Ti-2% Co при 4 ГПа (рисунок 3.13). Напротив, вышеупомянутые обработки вообще не приводили к превращению  $\alpha \rightarrow \omega$  в сплаве Ti - 10% Fe (рисунок 3.14б).

Таким образом, в настоящем исследовании установлено, что при легировании титана различными элементами выбор конкретного  $\beta$ -стабилизатора влияет на объемную долю материала, претерпевающего  $\alpha \rightarrow \omega$  превращение. В явном виде существование промежуточной  $\beta$ -фазы при  $\alpha \rightarrow \omega$  переходе обнаружено не было. Как и в случае чистого титана, в процессе ИПДК прослеживается развитие сильной базисной текстуры типа  $\langle 0001 \rangle$  при степенях деформации, предшествующих зарождению  $\omega$ -фазы. Данный факт является прелюдией к тому, что и в сплавах на основе титана выполняются те же кристаллографические соотношения между  $\alpha$ - и  $\omega$ -фазами, что и для чистого титана. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе этой работы. 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.

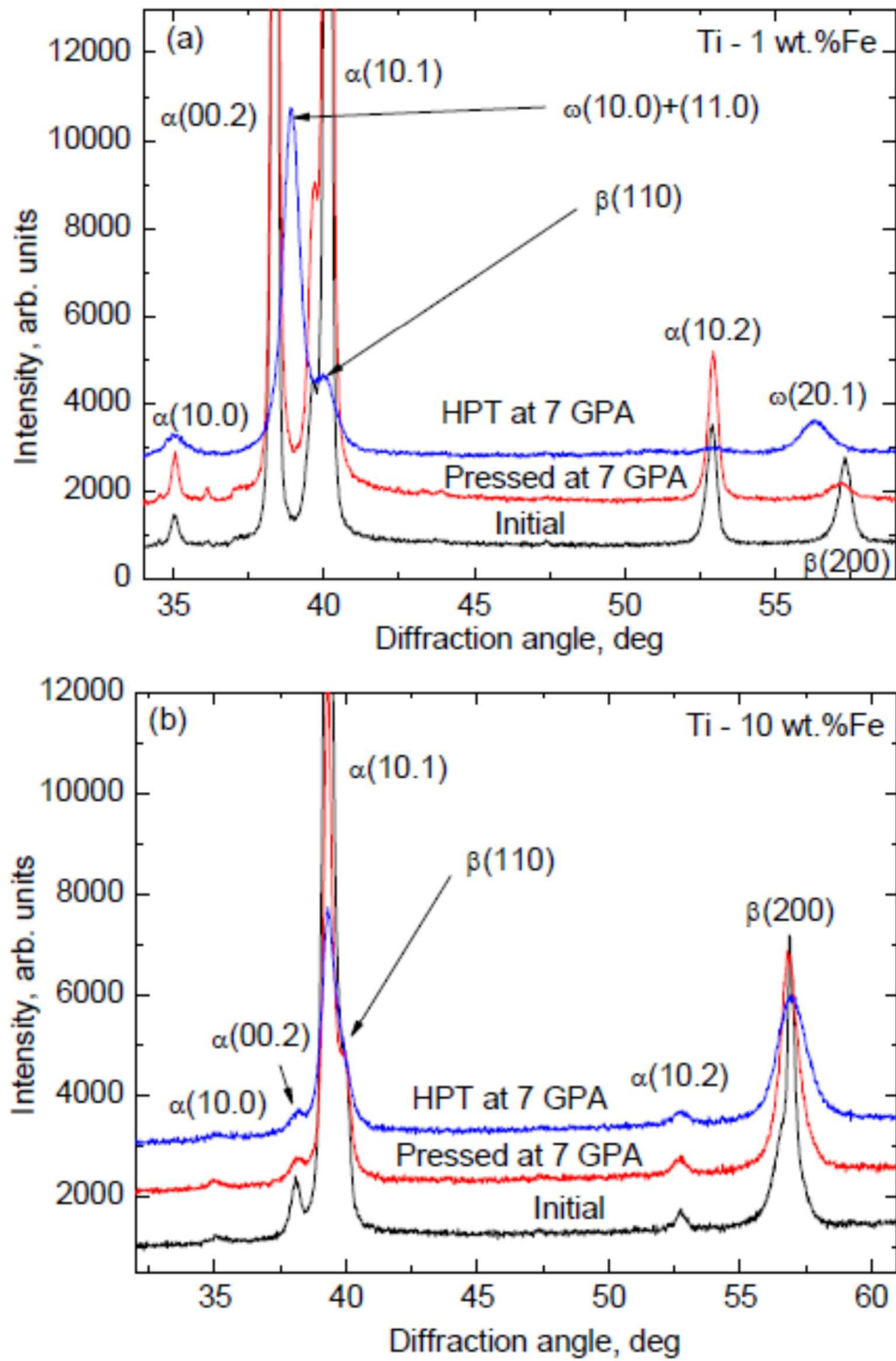


Рисунок 3.14 - Рентгенограммы сплавов Ti - 1 вес.% Fe (а) и Ti - 10 вес.% Fe (б)

### 3.3 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОМЕГА-ФАЗЫ В (АЛЬФА+БЭТА) В СПЛАВАХ Тi - Fe

Ниже рассмотрены результаты исследования особенностей формирования  $\omega$ -фазы, а именно  $\alpha \rightarrow \omega$  и  $\beta \rightarrow \omega$  превращений при воздействии ИПДК на  $(\alpha + \beta)$  сплавы системы Ti - Fe. Сплавы Ti - Fe были выбраны для этой работы в качестве типичного примера сплавов Ti с так называемым  $\beta$ -стабилизатором, а легирование титана железом является одним из самых сильных проявлений стабилизации  $\beta$ -фазы при комнатной температуре. Эти сплавы демонстрируют превосходное сочетание повышенной пластичности и высокой прочности, а также перспективны для медицинских применений [217, 218].

В этой работе мы исследовали чистый титан, а также сплавы титан-железо с 0.5, 1, 2.2, 4, 7 и 10 вес.% Fe. Все сплавы были изготовлены из компонентов высокой чистоты (99.9% Ti и 99.97% Fe) с использованием индуктивного плавления в высоком вакууме. Расплав заливали в вакууме в водоохлаждаемый цилиндрический медный тигель диаметром 10 мм. После литья образцы распиливали, шлифовали и химически травили. Полученные диски толщиной 0.7 мм были индивидуально запечатаны в вакуумированные кварцевые ампулы. Ампулы с образцами внутри были отожжены при температурах  $T = 950$  °C (104 ч), 800 °C (270 ч), 680 °C (550 ч), 620 °C (270 ч), 600 °C (1160 ч), а затем закаливали в воде комнатной температуры (без разрушения ампул). После этих отжигов образцы содержали различное количество  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, в свою очередь  $\beta$ -фаза содержала различную концентрацию железа. Образцы в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 0.5-0.6 мм подвергались ИПДК от  $n = 0.1$  до  $n = 5$  оборотам в установке типа наковален Бриджмена (при комнатной температуре, давлении  $p = 7$  ГПа, с угловой скоростью 1 об / мин). Все образцы для исследований исследовались или были вырезаны из деформированных дисков на расстоянии  $r = 3$  мм от центра образца. Для этого расстояния и вращения наковален на  $n = 0.1$  и  $n = 5$  оборотов значения деформации сдвигом составляли  $\gamma = 5.4$  и  $\gamma = 270$ , соответственно.

Метод автоматического измерения ориентации кристаллов (АСОМ ТЕМ) в качестве одной из методик ПЭМ использовался для определения карты фаз в сплавах после ИПДК. Измерения АСОМ ТЕМ проводили на электронном микроскопе Philips Tecnai F20ST, работающем при 200 кВ в режиме микрозонда. Был получен пучок первичных электронов диаметром около 1 нм при величине половинного угла сходимости в 1.4 мрад. Система NanoMegas ASTAR использовалась для сбора данных.

### 3.3.1 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА НА ОБЪЁМНУЮ ДОЛЮ ОМЕГА-ФАЗЫ В СПЛАВАХ Тi-Fe

После отжигов и закалки семь исследованных сплавов содержали различное количество  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, а также различную концентрацию железа в  $\beta$ -фазе. В образцах с низким содержанием Fe (менее 4 вес.% Fe), отожженных в однофазной  $\beta$ -области и закаленных, происходит мартенситное превращение  $\beta$ -фазы в  $\alpha'$ -мартенсит [219]. Соответствующее ориентационное соотношение между решетками  $\beta$ -Ti and  $\alpha/\alpha'$ -Ti описывается как  $(000)_{\alpha} \parallel (110)_{\beta}; \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 111 \rangle_{\beta}$  [220-222]. Сплав Ti - 4 вес.% Fe, закаленный при 950 °C, практически полностью, близко к 100%, состоит из  $\beta$ -фазы. Все остальные отожженные и закаленные сплавы Ti - Fe состоят из смеси  $\alpha/\alpha'$ - и  $\beta$ -фаз в различных соотношениях. Кроме того, образцы, отожженные в двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) области на фазовой диаграмме Ti - Fe, содержат  $\alpha$ -фазу с почти нулевой концентрацией железа и  $\beta$ -фазу, которая вмещает железо, присутствующее в отдельном образце. Отожженная  $\beta$ -фаза может содержать до 17 мас.% Fe в соответствии с линией  $\alpha / \beta$  перехода на фазовой диаграмме Ti - Fe. В образцах, отожженных под линией трансуса,  $\alpha$ -фаза образует короткие мелкие полосообразные осадки внутри крупных зерен,  $\alpha$ -фаза также образует сплошные или прерывистые слои на  $\beta / \beta$  границах зерен.

В начале процесса ИПДК крутящий момент быстро увеличивается с увеличением числа вращений наковальни. Однако после 0.5-1 оборота он достигает определенного насыщения и медленно приближается к стационарному значению. Как можно ожидать, сплав Ti - Fe намного прочнее по сравнению с чистым Ti из-за твердорастворного упрочнения в легированном титане. Например, значение установившегося крутящего момента для сплава Ti - 10 вес.% Fe (~ 500 Нм) намного выше, чем для чистого титана (~ 350 Нм). Поэтому структура сплавов Ti - Fe исследовалась после ИПДК в двух различных состояниях, а именно «в глубине» стационарного состояния после  $n = 5$  оборотов наковальни (1800 град.,  $\gamma = 270$ ) и в самом начале обработки НРТ после  $n = 0.1$  оборота (около 30 град.,  $\gamma = 5.4$ ).

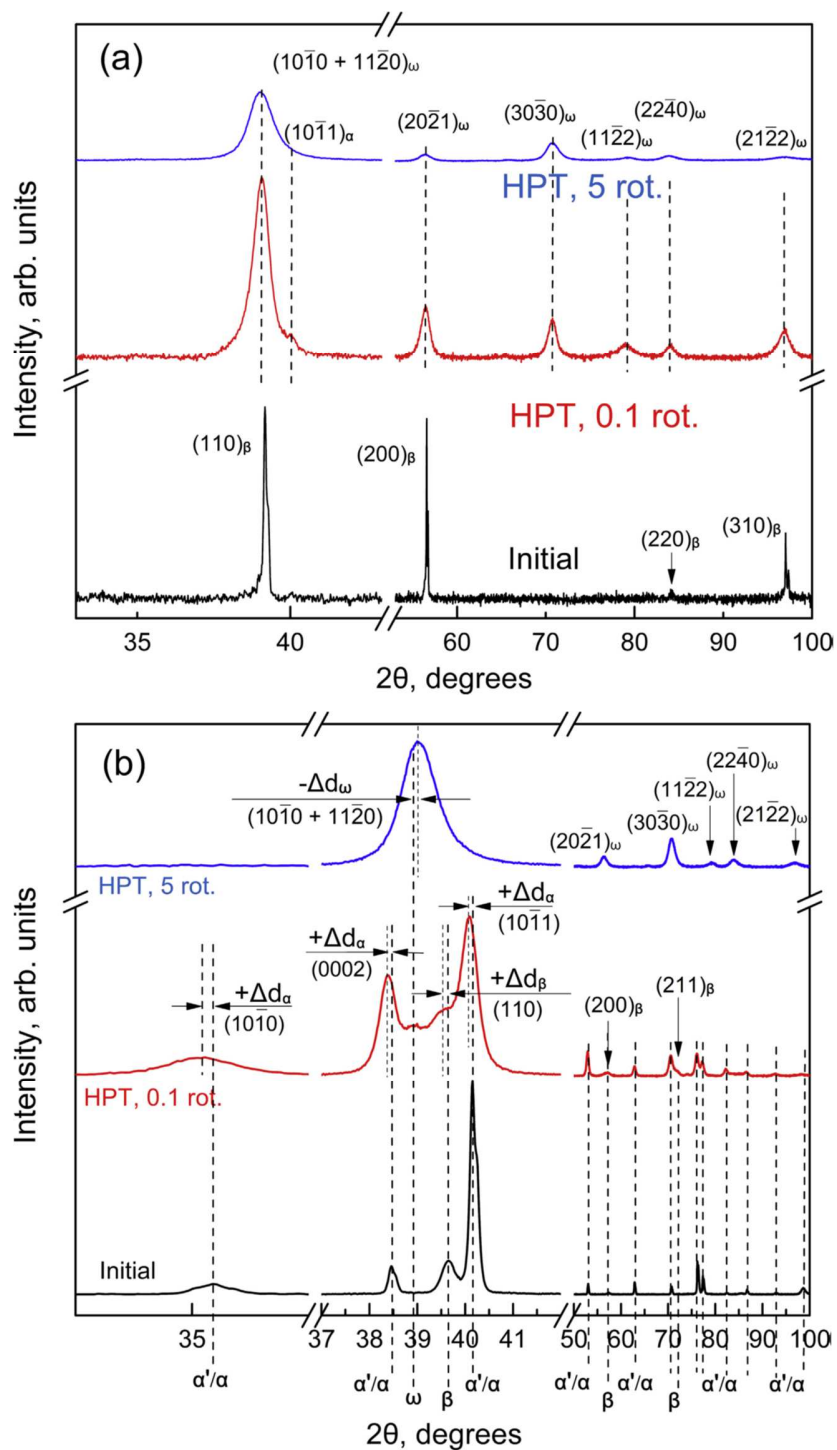


Рисунок 3.15 - Рентгенограммы сплавов Ti - 4 вес.%, отожженного при (а)  $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 104 ч и (б)  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 270 ч после отжига и закалки (нижние кривые), после ИПДК при 7 ГПа, 1 об / мин, 0.1 оборота (средние кривые) и после 5 оборотов (верхние кривые)

На рисунке 3.15 приведены рентгенограммы для сплава Ti - 4 вес.% Fe, отожженного при (а)  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  (104 ч) и (б)  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (270 ч) перед ИПДК (нижние графики), после ИПДК для 0.1 оборота (средние графики) и после ИПДК для 5 оборотов (верхние графики). Дифрактограммы смещены по вертикали для лучшего визуального сравнения. Эти образцы были выбраны в качестве наиболее представительных для всего изученного семейства сплавов. Сплав Ti - 4 вес.% Fe, отожженный при  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  и закаленный (рисунок 3.15а, нижняя кривая), содержал только  $\beta$ -фазу с незначительным количеством  $\alpha'$ -мартенсита. Содержание Fe в  $\beta$ -фазе в этом случае равно общей концентрации железа во всем образце, а именно номинальным 4 вес.% Fe. Образец Ti - 4 вес.% Fe, отожженный при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и закаленный (рисунок 3.15б, нижний график), содержал  $\alpha$ -фазу с почти нулевым содержанием Fe и  $\beta$ -фазой с высокой концентрацией железа. Соотношение объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (около 1 : 4) также соответствует фазовой диаграмме при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Добавление железа уменьшает постоянную решетки  $\beta$ -фазы [223, 224], поэтому рентгеновские  $\beta$ -пики на рисунке 3.15, б (нижний график) сдвинуты вправо по сравнению с  $\beta$ -пиками на рисунке 3.15, а (нижний график).

Средняя рентгенограмма на рисунке 3.15, а показывает, что уже после 0.1 оборота, т. е. при значительно меньшей деформации, чем при насыщении,  $\beta$ -фаза полностью исчезает, и вместо этого появляется  $\omega$ -фаза. В результате появляется широкий ( $10\bar{1}1 + 11\bar{2}0$ ) дублет  $\omega$ -фазы; он содержит только небольшое «плечо» со стороны больших углов дифракции (показано стрелкой), относящееся к оставшейся части  $\alpha$ -фазы. В отличие от образца, отожженного при  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.15, а), в сплаве, отожженном при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.15 б, нижний график), после ИПДК на 0.1 оборота наблюдаются  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы и лишь в небольшом количестве  $\omega$ -фаза (см. слабый пик около  $2\theta \approx 39^{\circ}$  между пиками  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз). Средняя рентгенограмма на рисунке 3.15, б показывает, что  $\beta$ -фаза все еще остается в образце после 0.1 оборота. Как видно, во время ИПДК развивается текстура деформации в исследуемых сплавах. Это приводит к перераспределению интенсивности между различными рентгеновскими пиками. Интенсивность пика (0002) для  $\alpha$ -фазы явно увеличивается, а также интенсивность пика (110) для  $\beta$ -фазы. Верхние кривые на рисунке 3.15 показывают рентгенограммы после ИПДК для 5 оборотов, т.е. на установившейся стационарной стадии деформации. Все пики значительно уширены по сравнению с пиками

начальных состояний (нижние графики на рисунке 3.15), что указывает на сильное измельчение зерен и высокую плотность дефектов, являющихся характерными для состояний после ИПДК. В то же время, рентгенограммы для обоих состояний, отожжённых как при  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.15, *а*), так и при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.15, *б*) после ИПДК на 5 оборотов выглядят практически идентично. Они содержат около 90-95%  $\omega$ -фазы с очень небольшим количеством  $\alpha$ - и / или  $\beta$ -фазы.

На рисунке 3.16, *а* приведена объемная доля  $\omega$ -фазы в сплавах Ti-Fe, отожженных при различных температурах после последующей обработки ИПДК при 5 оборотах. Объемные доли  $\omega$ -фазы определяли по рентгеновским данным на основе анализа интегральных интенсивностей пиков. Количество  $\omega$ -фазы в чистом титане (преобразованного из  $\alpha$ -фазы), составляет около 45%. Процентное содержание  $\omega$ -фазы увеличивается с увеличением содержания железа и достигает максимума около 95% при 4 вес.% Fe (оставшиеся  $\sim 5\%$  являются  $\beta$ -фазой). Дальнейшее увеличение содержания железа уменьшает объемную долю  $\omega$ -фазы до примерно 10% в сплаве Ti-10 вес.% Fe. Следует отметить, что в исследованных сплавах Ti-Fe, содержащих менее 4 вес.% Fe,  $\omega$ -фаза присутствует вместе с  $\alpha$ -фазой. Напротив, выше 4 вес.% Fe-фазы сосуществует с  $\beta$ -фазой и незначительным количеством  $\alpha$ -фазы. Исходя из существующих кристаллографических соотношений между решетками  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз [211, 225] параметры решетки гексагональной  $\omega$ -фазы можно выразить через параметр ОЦК решетки  $\beta$ -фазы как:  $a_{\omega} = \sqrt{2} a_{\beta}$  и  $c_{\omega} = \sqrt{3} / 2 a_{\beta}$ . На рисунке 3.16, *б* показано сравнение измеренных параметров решетки  $a_{\omega}$  для  $\omega$ -фазы (закрашенные кружки) и вычисленного значения  $\sqrt{2} a_{\beta}$  (закрашенные квадраты), где  $a_{\beta}$  - измеренный параметр  $\beta$ -фазы. Все используемые значения параметров решетки были получены из полнопрофильного рентгеноструктурного анализа для сплавов Ti-Fe с различным содержанием железа (примеры таких структур приведены на рисунке 3.15). На рисунке 3.16, *б* параметры решетки  $\sqrt{2} a_{\beta}$ , измеренные в этой работе (закрашенные квадраты), сравниваются с литературными данными (полые треугольники и круги [223, 224, 226]). Тонкая прямая линия показывает закон Vegard для  $\beta$ -фазы, а толстая линия показывает изменения параметра решетки для  $\omega$ -фазы. Эти линии пересекаются при  $\sim 4$  вес.% Fe, что означает, что при 4 вес.% Fe имеет место наилучшее совпадение между решетками  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз вдоль плоскостей

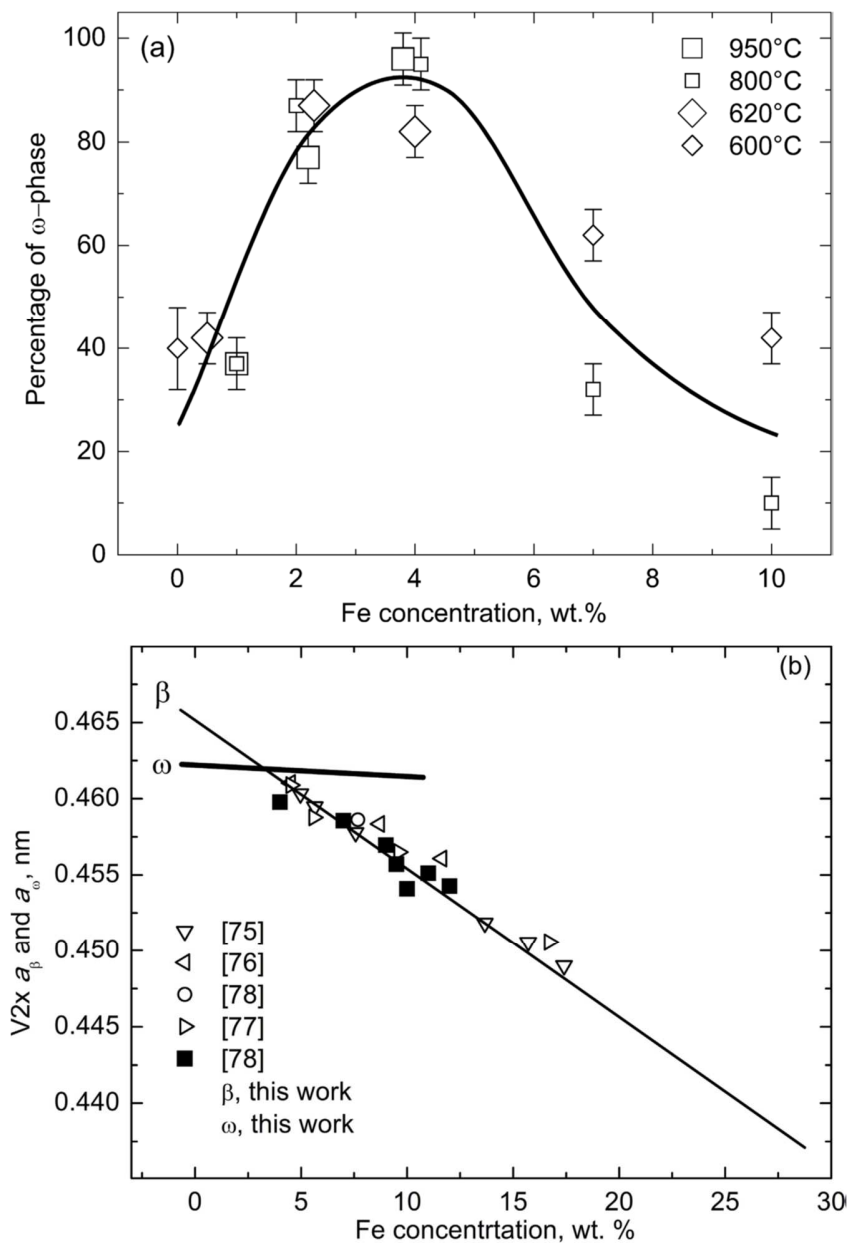


Рисунок 3.16 - (а) Объёмная доля ИПДК-индуцированной  $\omega$ -фазы в сплавах Ti-Fe с различным содержанием железа. Различные символы обозначают разные температуры отжига до воздействия ИПДК. (б) Сравнение параметров решетки  $a_\omega$ , измеренных в данной работе (закрашенные кружки) с параметрами решетки  $\sqrt{2} a_\beta$  сплавов Ti-Fe с различным содержанием железа. Для  $\sqrt{2} a_\beta$  значения, измеренные в этой работе (закрашенный квадрат), приведены вместе с литературными данными (полые треугольники и кружки). Тонкая прямая линия показывает закон Вегарда для  $\beta$ -фазы, а толстая линия показывает зависимость для  $\omega$ -фазы



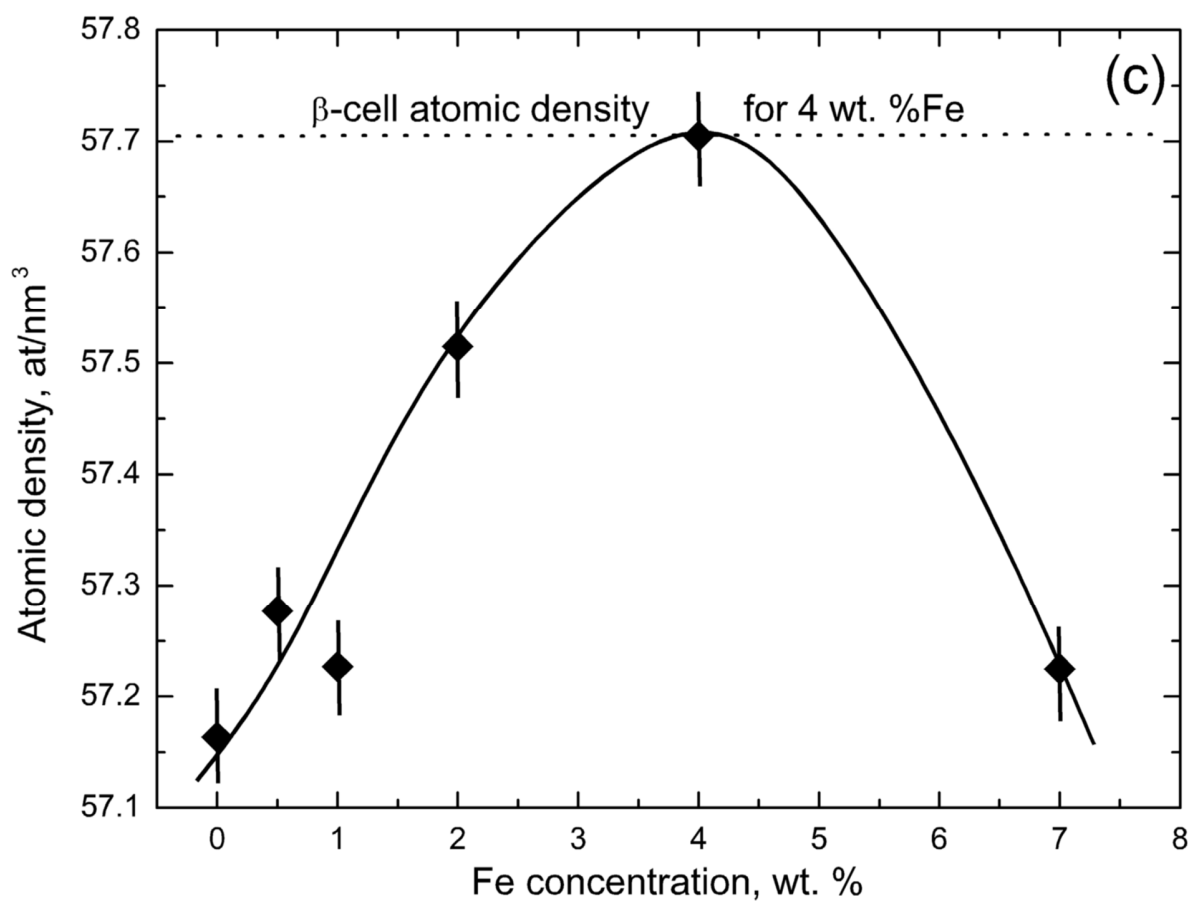


Рисунок 3.17 - Зависимость атомной плотности элементарной ячейки, рассчитанная по данным рентгеноструктурного анализа ИПДК-индуцированной  $\omega$ -фазы, от степени легирования в сплавах Ti-Fe

решетки ( $\{111\}_\beta \parallel (0001)_\omega; \langle \bar{1}10 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\omega$ ). Параметры решетки  $\omega$ -фазы были использованы для расчета ее атомной плотности в зависимости от содержания железа в сплавах Ti-Fe после воздействия ИПДК. На рисунке 3.17 приведен график, на котором значения атомные плотности представлены в виде числа атомов (в примитивной ячейке), приходящихся на единицу объема в нм<sup>3</sup>. Как известно, объем гексагональной примитивной ячейки равен  $\sqrt{3}/2a^2c$ , где  $a$  и  $c$  - параметры решетки, а число атомов в элементарной ячейке  $\omega$ -фазы равно трем. Можно видеть, что атомная плотность  $\omega$ -фазы, образовавшейся при идентичных условиях ИПДК после 5 оборотов, достигает максимума при приблизительно 4 вес.% Fe.

Оценка параметров решетки для  $\omega$ -фазы позволяет оценить вклад содержания Fe в изменения атомного объема на элементарную ячейку этой фазы. После ИПДК сплава Ti-4 вес.% Fe оба параметра решетки  $\omega$ -фазы оказались максимально уменьшенными ( $a = 0.4610$  нм,  $c = 0.2825$  нм) по сравнению с  $\omega$ -фазой в технически чистом Ti ( $a = 0.4627$  нм,  $c = 0.2830$  нм). Соответствующее уменьшение атомного объема достигает значения 0.9 %, что сопоставимо, например, с разницей между атомными объемами  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы. Следовательно, рассчитанная атомная плотность  $\omega$ -фазы показывает ее максимум около 4 вес.% концентрации Fe (рисунок 3.17) и хорошо коррелирует с атомной плотностью для  $\beta$ -фазы, оцененной по литературным данным для того же содержания Fe. Действительно, предполагая параметр решетки  $a_\beta \approx 3.26$  для 4 вес.% Fe [224, 226], можно получить атомную плотность, равную 0.05773 (атомов / Å<sup>3</sup>), что показано пунктирной линией на рисунке 3.17. Эта корреляция, по-видимому, находится в хорошем согласии с оптимальными условиями образования ИПДК-индуцированной  $\omega$ -фазы.

Омега-фаза известна как наиболее плотная кристаллографическая структура среди других модификаций Ti-сплавов [205], и формирование ее метастабильного состояния связано с конкретной электронной структурой. Когда внешнее возмущение, такое как давление, значительно меняет атомный объем, более короткие межатомные связи всегда оказывают большее влияние на заполнение орбиты, чем более длинные [227]. Если атомы сближаются, дальнейшее расширение не только  $p$ - и  $s$ -зон, но и  $d$ -зон становится дисперсионным, что приводит к орбитальной гибридизации электронов и, как следствие, усилению прочности межатомных связей посредством оптимизации направления и

перекрытия атомных орбиталей для данной кристаллографической структуры. В нашем случае наиболее короткие межатомные связи в  $\omega$ -фазе обнаруживаются при легировании 4 вес.% Fe. Принимая во внимание, что этот твердый раствор соответствует максимальной объемной доле  $\omega$ -фазы (рисунок 3.16а), можно рассматривать  $\omega$ -фазу с 4 вес.% Fe как наиболее стабильное состояние, создаваемое обработкой ИПДК. При этом увеличение концентрации легирующего элемента понижает стабильность  $\omega$ -фазы, повышая, в свою очередь, стабильность  $\beta$ -фазы (рисунок 3.16а). Данные предположения хорошо согласуются с известными литературными данными о том, что 5 ат.% Fe уже становятся достаточными для полной стабилизации  $\beta$ -фазы [228].

### 3.3.2 СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО БЭТА $\rightarrow$ ОМЕГА ПЕРЕХОДА

В настоящее время существует лишь несколько экспериментов, показывающих, что легирование титана может сильно влиять на поведение фазовых  $\alpha / \beta \rightarrow \omega$  превращений при ИПДК [229-231]. Как было показано выше, в сплаве Ti-10 вес.% Fe переход  $\beta \rightarrow \omega$  значительно подавлен из-за высокой концентрации железа в твердом растворе [229], а максимальная объемная доля  $\omega$ -фазы после ИПДК формируется в сплавах Ti-Fe с 4 вес.% Fe. Особенно показательным для изучения фазового  $\beta \rightarrow \omega$  превращения при данной концентрации явилось состояние после отжига при  $T = 950$  °C, поскольку сплав состоял практически полностью из  $\beta$ -фазы. Из рентгенограммы на рисунке 3.15, а видно, что уже после 0.1 оборота, т. е. при относительно невысоких степенях деформации, достигаемых с использованием ИПДК, происходит фазовая  $\beta \rightarrow \omega$  трансформация во всем объеме материала. Разумно предположить, что для достижения  $\beta \rightarrow \omega$  перехода необходимо преодоление гораздо более низкого потенциального энергетического барьера в сравнении с  $\alpha \rightarrow \omega$  переходом, для которого подобного эффекта не наблюдалось. Более того, проведение ИПДК чистого титана, содержавшего соответственно только  $\alpha$ -фазу, выявило переход менее половины объема материала при достижении гораздо более высоких степеней деформации (при  $n = 5$ ) на стационарной стадии.

Микрофотографии ПЭМ в темном поле сплава Ti-4 вес.% Fe, отожженного при  $T = 950$  °C и подвергнутого ИПДК в течение 5 оборотов, показаны на рисунке 3.18. Они

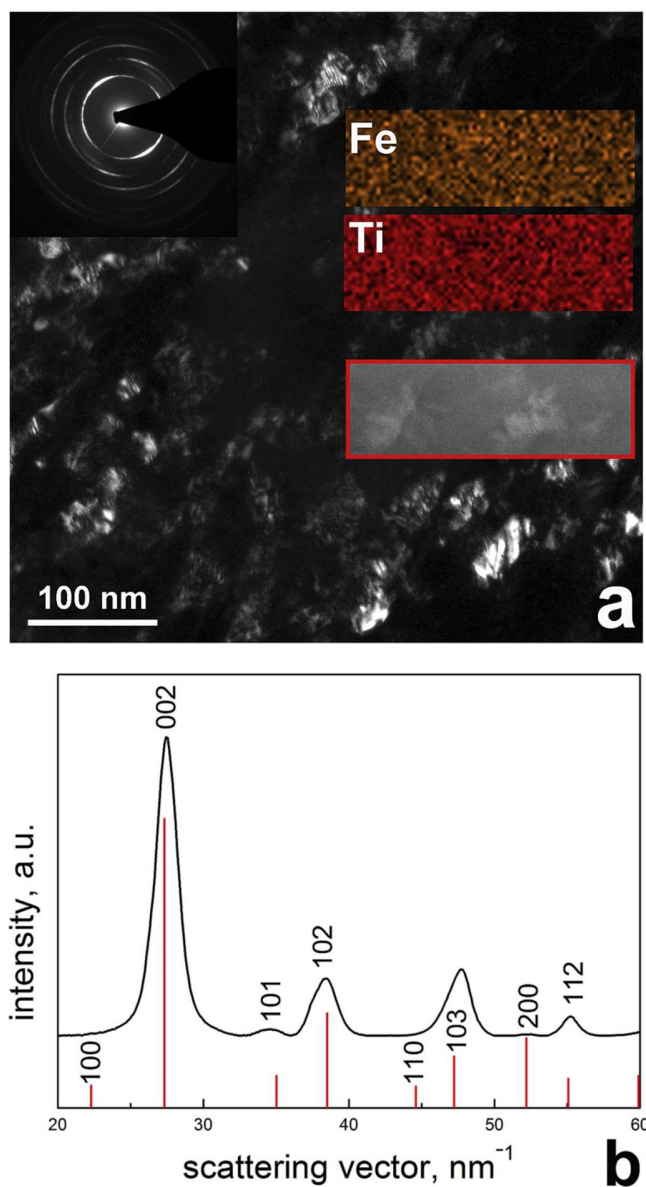


Рисунок 3.18 - Изображение микроструктуры и электронограмма в ПЭМ сплава Ti-4 вес. % Fe, отожженного при  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  (104 ч) после ИПДК при 7 ГПа, 1 об / мин, 5 оборотов: (а) темнопольное изображение. На вставках показаны: электронно-дифракционная картина выбранной области (верхний левый угол) и соответствующие карты элементного анализа по Ti и Fe для области, выделенной красным; (б) радиальное распределение интенсивности, соответствующее дифракционной картине, красными линиями отмечено положение отражений от  $\omega$ -Ti

демонстрируют очень однородную структуру с удлинёнными мелкими зёрнами размером 50-100 нм. Выбранная площадь дифракционной картины и распределение радиальной интенсивности (вставка на рисунках 3.18, *а* и 3.18, *б*, соответственно) подтверждают, что образец не содержит фазы  $\alpha$ -Ti. На рисунке 3.18, *а* показано очень однородное распределение в образце как титана, так и железа (см. вставки справа). Вариации контраста на изображении обусловлены различной ориентацией кристаллитов.

Тщательный анализ микроструктуры сплава Ti-4 вес.% Fe, отожжённого при  $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$  и подвергнутого ИПДК в течение 0.1 оборота был сделан с помощью автоматического измерения ориентации кристаллов в ПЭМ. Выявлены интересные особенности, проливающие свет на механизм  $\beta \rightarrow \omega$  фазового превращения. Так, на изображении в светлом поле (рисунок 3.19а) три удлинённых зёрна представляют собой минимальное количество  $\alpha$ -фазы в матрице  $\beta$ -фазы. Одна из этих частиц показана на карте фаз, рассчитанной по данным измерения ориентации кристаллитов от разных фаз (рисунок 3.19б). Удлинённая частица чётко определена как  $\alpha$ -фаза. Она окружена тонким слоем наподобие «конверта» из  $\beta$ -фазы. Матрица вокруг «огигающей»  $\beta$ -фазы состоит из  $\omega$ -фазы. Карты элементов (рисунок 3.19б, вставки) и поточечный анализ показывают, что  $\alpha$ -фаза (красная) почти не содержит Fe ( $0.07 \pm 0.04$  вес.%),  $\beta$ -фаза (зеленая) содержит около  $9.6 \pm 0.3$  вес.% Fe и  $\omega$ -фаза (синяя) содержит около  $4.5 \pm 0.2$  вес.% Fe.

В левой части рисунка 3.20 изображение высокого разрешения ПЭМ показано для того же места в образце, что и на рисунке 3.19, *б*, а именно для удлинённого  $\alpha$ -зёрна (область 1), окружённого слоем  $\beta$ -фазы (область 2), встроённых в матрицу  $\omega$ -фазы (область 3). В правой части рисунка 3.20 показаны соответствующие Фурье-преобразования для ПЭМ высокого разрешения - изображения электронограмм для  $\alpha$ -фазы (вверху, 1),  $\beta$ -фазы (в середине, 2) и  $\omega$ -фазы (внизу, 3). Фурье-преобразование из области 1 соответствует  $\alpha$ -фазе с нормалью к поверхности вдоль оси [132], из области 2 - соответствует  $\beta$ -фазе вдоль оси [110], а из области 3 (на расстоянии около 10 нм от границы  $\alpha$ -фазы) - соответствует различным ориентациям  $\omega$ -фазы. А именно, он содержит шесть возможных ориентаций  $\omega$ -фаз, то есть три с нормалью по оси [214] и три по оси [100]. Первое соответствует дифракционной [110] картине от  $\beta$ -фазы. Для двух последних ориентаций их две эквивалентные плоскости типа

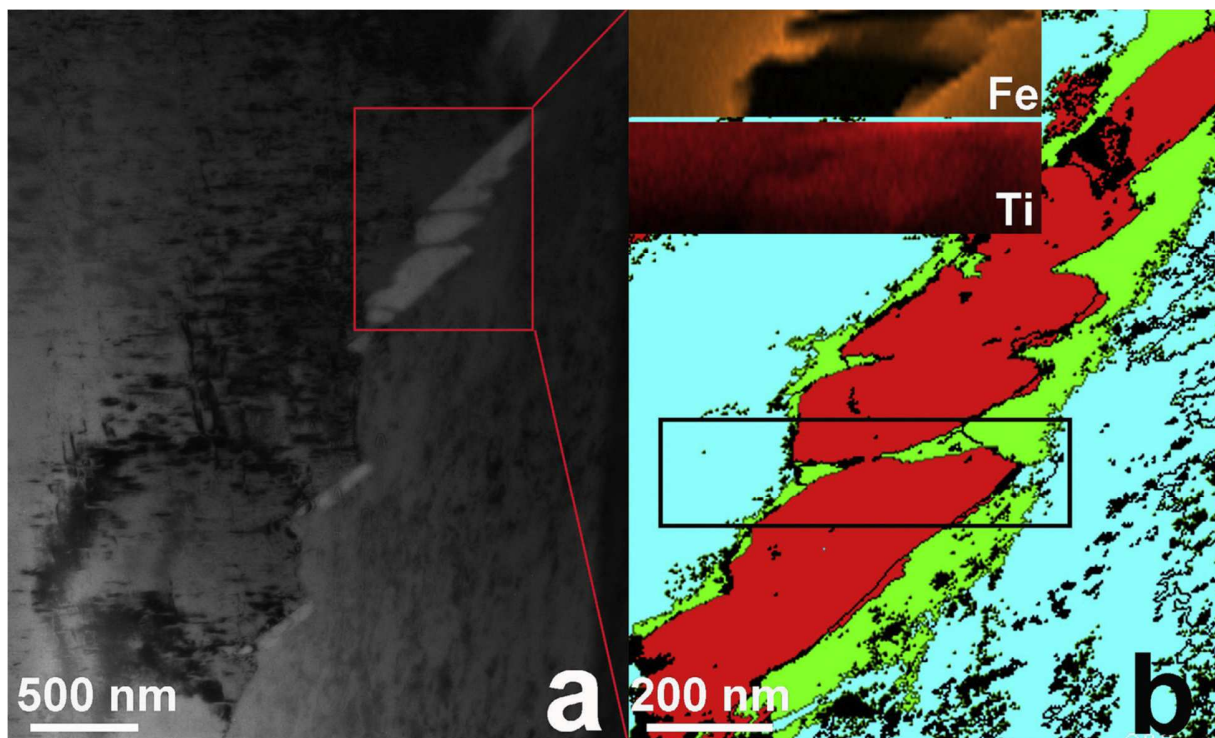


Рисунок 3.19 - Изображение микроструктуры сплава Ti-4 вес. % Fe отожженного при  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  (270 ч) после ИПДК при 7 ГПа, 1 об / мин, 0.1 оборота. (а) светлопольное изображение, (б) фазовая карта части, выделенной на рисунке 3.19, а. Цвета показывают разные фазы:  $\alpha$ -фаза красная,  $\beta$ -фаза зеленая,  $\omega$ -фаза голубая. Черный прямоугольник показывает поле для элементного анализа. Соответствующие карты интенсивностей рентгеновских спектральных линий Ti и Fe показаны на вставках на рисунке 3.19, б

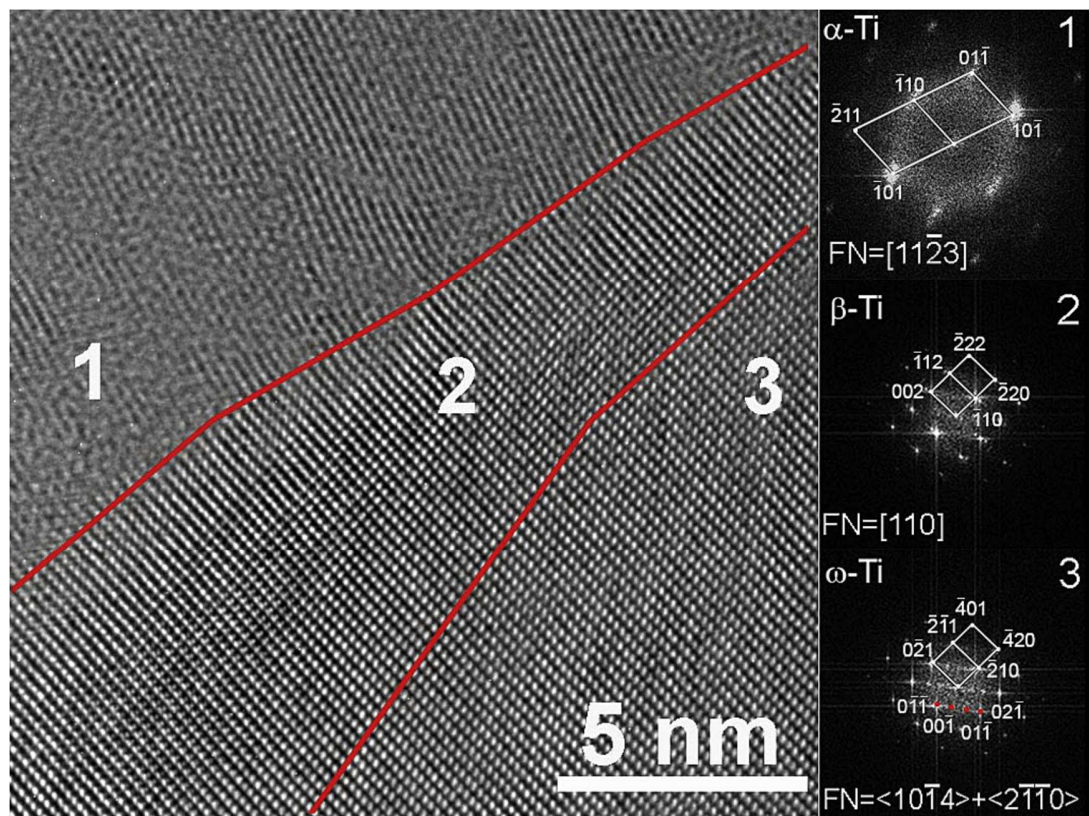


Рисунок 3.20 - (а) HRTEM-микрофотография сплава Ti-4 мас.% Fe, отожженного при  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  (270 ч) после ИПДК при 7 ГПа, 1 об / мин, 0.1 оборота. Показано то же место, что и на рисунке 3.19, а именно удлиненное  $\alpha$ -зерно, окруженное слоем  $\beta$ -фазы, встроенное в  $\omega$ -матрицу. Соответствующие Фурье-преобразования показаны для  $\alpha$ - (1),  $\beta$ - (2) и  $\omega$ -фаз (3). В области (3) сечение обратной решетки с  $FN \parallel [214]$  показано прямоугольной сеткой; отражения от разреза с  $FN \parallel [100]$  обозначены красными полными кружками

(110)  $\beta$ -фазы дают дополнительные отражения при Фурье-преобразовании. Таким образом, было установлено, что никаких особых кристаллографических соотношений, соответствующих известным ориентациям  $(0001)_\alpha \parallel (0\bar{1}\bar{1})_\omega; \langle 1\bar{1}\bar{2}\rangle_\alpha \parallel \langle \bar{1}\bar{1}0\rangle_\omega$  и  $(0001)_\alpha \parallel (1\bar{1}\bar{2})_\omega; \langle 1\bar{1}\bar{2}\rangle_\alpha \parallel \langle 0001\rangle_\omega$  [225, 232]) между  $\alpha$ - и  $\omega$ -фазами обнаружено не было. Тем не менее, мартенситные соотношения соблюдались между фазами  $\beta$  и  $\omega$ :  $(\{111\}_\beta \parallel (0001)_\omega; \langle \bar{1}\bar{1}0\rangle_\beta \parallel \langle 1\bar{1}\bar{2}\rangle_\omega)$  [225, 233], что подтверждает структурно-фазовое  $\beta \rightarrow \omega$  фазовое превращение.

Добавление железа к титану уменьшает параметр решетки  $\beta$ -фазы (рисунок 3.16б, в виде  $\sqrt{2} a_\beta$ ). Параметр решетки  $a_\omega$   $\omega$ -фазы также уменьшается с увеличением содержания железа (рисунок 3.16б). Однако уменьшение параметра решетки  $a_\omega$  менее выражено, чем уменьшение параметра решетки  $a_\beta$ . В результате обе зависимости от концентрации легирования пересекаются при  $\sim 4$  вес.% Fe. Это означает, что ориентационное соотношение между решетками  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз наилучшим образом выполняется, вследствие чего максимальная доля  $\omega$ -фазы после ИПДК почти 100% достигается при 4 вес.% Fe (рисунок 3.16а). Доля  $\omega$ -фазы после ИПДК составляет менее 100% при содержании железа ниже и выше 4 вес.% Fe. Ниже 4 вес.% Fe образцы после ИПДК содержат  $\omega$ -фазу и  $\alpha$ -фазу. Растворимость Fe в  $\alpha$ -фазе незначительна. Это означает, что концентрация железа в  $\omega$ -фазе выше, чем во всем образце, и она имеет тенденцию быть ближе к оптимальной концентрации 4 вес.% Fe, обеспечивая наименьшее несоответствие между решетками  $\beta$  и  $\omega$ . Напротив, образцы с содержанием Fe выше 4 вес.% Fe содержат фазы  $\omega$  и  $\beta$  после ИПДК с некоторыми следами  $\alpha$ -фазы. В таких образцах содержание железа в  $\beta$ -фазе в среднем больше номинального содержания в сплаве. Очевидно, что в  $\omega$ -фазе в среднем содержится меньше железа, чем в образце, а состав  $\omega$ -фазы приближается к оптимальной концентрации железа 4 вес.% Fe при наилучшем  $\beta / \omega$  совпадении кристаллических решёток. Следует отметить, что параметр решетки  $\beta$ -фазы во всех образцах после ИПДК имеет тенденцию к незначительному увеличению. Этот факт свидетельствует о снижении содержания Fe в матрице  $\beta$ -фазы, вызванном ИПДК. Таким образом, добавление железа изменяет решеточное соответствие между зернами  $\beta$  и  $\omega$  и облегчает фазовые превращения  $\beta \rightarrow \omega$  по сравнению с чистым Ti, а наилучшее совпадение между решетками  $\beta$  и  $\omega$  достигается при 4 вес.% Fe.



### 3.3.3 СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО АЛЬФА → ОМЕГА ПЕРЕХОДА

На рисунке 3.21 показаны карта фаз, полученная в специальном режиме ПЭМ (а) и элементные карты для двух выделенных областей (б) для сплава Ti-2 вес.% Fe (т.е. ниже максимума концентрации, представленного на рисунке 3.16), отожженного при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (270 ч) после ИПДК в течение 0.1 оборота. Видно, что 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. На правой стороне изображения микроструктуры видны в основном зёрна, принадлежащие  $\beta$ - и  $\omega$ -фазам. Здесь зерна почти равноосны. Напротив, с левой стороны видны чередующиеся зерна  $\alpha$ -,  $\beta$ -, а иногда и  $\omega$ -фаз. Все они имеют характерную вытянутую форму. Новая  $\omega$ -фаза появляется в области, богатой железом, где  $\beta$ -фаза находилась в образце перед ИПДК (см. вставку, соответствующую области 1). Омега-фаза также наблюдается в широкой области, где  $\alpha$ -фаза была расположена перед ИПДК (см. вставку, соответствующую области 2). Из рисунка 3.21 следует, что разные  $\omega$ -области, обнаруженные в этом образце, имеют две разные концентрации железа. Необходимо подчеркнуть, что данное наблюдение является очень важным для анализа формирования  $\omega$ -фазы для ( $\alpha + \beta$ ) типа титанового сплава. Вероятнее всего,  $\omega$ -фаза, преобразованная из  $\beta$ -фазы, содержит больше железа. Соответственно,  $\omega$ -фаза, преобразованная из  $\alpha$ -фазы, содержит меньше железа. До ИПДК  $\alpha$ -фаза почти не содержала железа, тогда как  $\omega$ -фаза, превращенная из  $\alpha$ -фазы, содержит около 1-2 вес.% Fe. В то же время  $\beta$ -фаза перед ИПДК содержала около 7-8 вес.% Fe, а соответствующая  $\omega$ -фаза, преобразованная из  $\beta$ -фазы, содержала около 5-6 вес.% Fe. В установившемся режиме после 5 оборотов наковальни концентрация железа во всех образцах одинакова и равна номинальной в 2 вес.% Fe.

Как было опубликовано ранее и показано в настоящей работе [17], значительная текстура деформации развивается в  $\alpha$ -фазе под воздействием ИПДК, а именно увеличенное количество базисных атомных плоскостей  $\alpha$ -фазы ориентировано параллельно плоскости образца. В свою очередь, плоскость образца совпадает с плоскостью сдвига при ИПДК. На рисунке 3.15, б показано значительное увеличение интенсивности рентгеновского пика (0002) даже после 0.1 оборота, что сопровождается последующим появлением  $\omega$ -фазы.

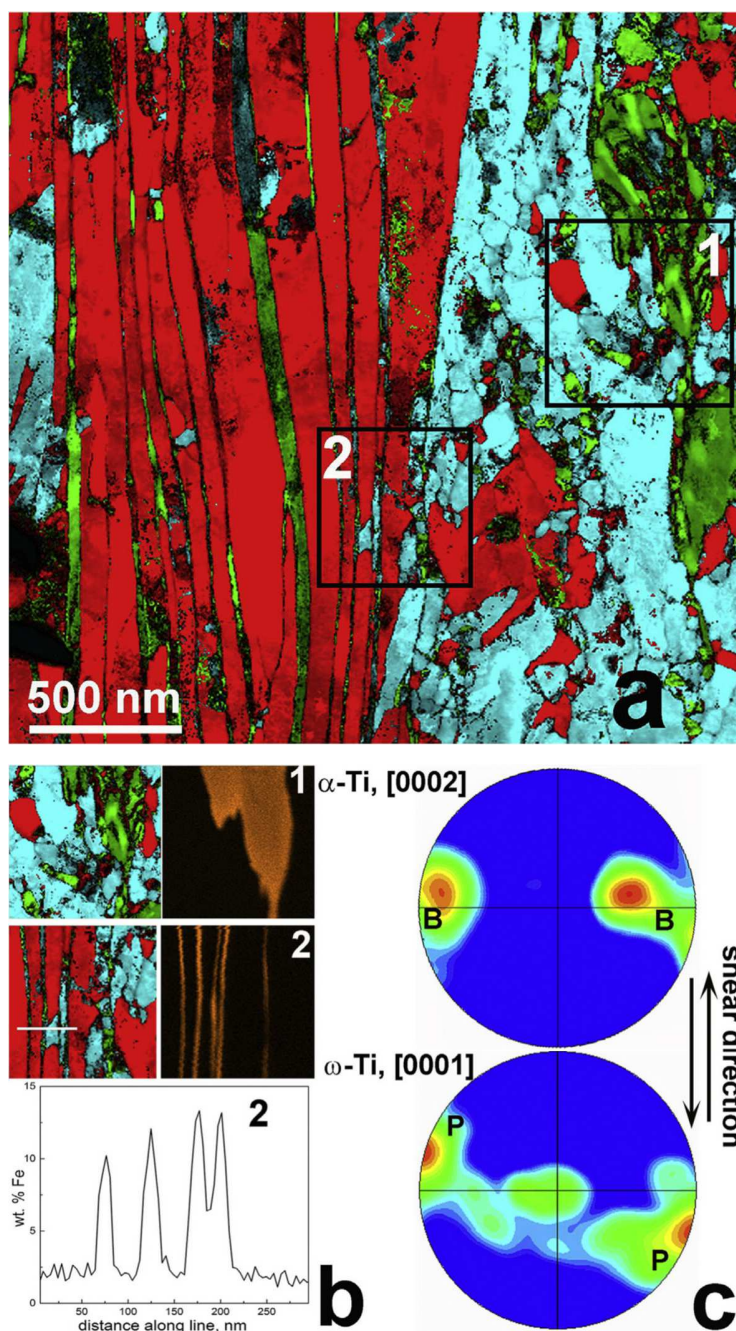


Рисунок 3.21 - Изображение микроструктуры в высоком разрешении ПЭМ сплава Ti-2 вес.% Fe, отожженного при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (270 ч) после ИПДК при 7 ГПа, 1 об / мин, 0.1 оборота. (а) Карта фаз, цвета показывают разные фазы:  $\alpha$ -фаза красная,  $\beta$ -фаза зеленая,  $\omega$ -фаза голубая. (б) карта элементного анализа по Fe для двух прямоугольных областей в (а); соответствующий профиль концентрации Fe вдоль белой линии показан ниже. (с) полюсные фигуры для  $\alpha$ -Ti (вверху) и  $\omega$ -Ti (внизу). Буквами В и Р обозначены полюсы для базисных  $(0001)_{\alpha}$  и пирамидальных  $(10\bar{1}0)_{\omega}$  систем скольжения, соответственно

Этот факт согласуется с теоретическим прогнозом, согласно которому  $\alpha \rightarrow \omega$  преобразование является результатом атомных перемещений в плоскостях (0001) [207, 234]. Это обусловлено тем, что сдвиговое напряжение, действующее в этих (0001) плоскостях, облегчает фазовое превращение. Формирование базисной текстуры в  $\alpha$ -фазе до ее превращения в  $\omega$ -фазу позволяет ожидать, что новые  $\omega$ -зерна также имеют преимущественную ориентацию в соответствии с существующими кристаллографическими соотношениями между  $\alpha$ - и  $\omega$ -фазами. Вывод, основанный на данных рентгеновской дифракции, касающихся формирования текстуры в сплавах Ti при ИПДК, подтверждается измерениями ориентаций кристаллитов методами ПЭМ. На основе полученных экспериментальных результатов в ПЭМ были рассчитаны значения полюсной плотности для образца сплава Ti-2 вес.% Fe, подвергнутого ИПДК в течение 0.1 оборота. Полюсные фигуры для обеих  $\alpha$ - и  $\omega$ -Ti фаз показаны на (рисунок 3.21с).

Полученные полюсные фигуры были сравнены с измеренными и рассчитанными для  $\alpha$ -Ti [235] и  $\omega$ -Ti [236, 237] в условиях сдвиговой деформации. Для  $\alpha$ -Ti полюсная фигура имеет несколько расширенные, но четко выраженные полюса, соответствующие базисной системе скольжения ( $B_\alpha$ , (0001)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ), а сами базисные плоскости  $\alpha$ -фазы параллельны плоскости сдвига в образце. Рассчитанная полюсная фигура для  $\omega$ -Ti указывает на наличие пирамидального скольжения в этой фазе (система скольжения  $P_\omega$ , (10 $\bar{1}$ 0)  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ). Взаимная активность этих двух систем скольжения приводит к образованию вышеупомянутого ориентационного соотношения между фазами  $\alpha$  и  $\omega$ . Данное соотношение было выявлено в результате кристаллографического анализа соседствующих зёрен  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз (рисунок 3.22а), что подтверждает сдвиговую природу ИПДК-индуцированного  $\alpha \rightarrow \omega$  превращения в сплавах Ti-Fe.

На рисунке 3.22 приведены изображения микроструктуры в ПЭМ высокого разрешения и результаты Фурье-преобразований для сплава Ti-2 вес.% Fe, отожженного при  $T = 800$  °C (270 ч) после ИПДК в течение 0.1 оборота. В левой части рисунка 3.22, а показаны зерна  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз с обозначенной границей между ними, а также картины микродифракции для соответствующих зёрен. В результате Фурье-преобразования оказалось, что правая часть изображения может быть проиндексирована как зерно, принадлежащее  $\alpha$ -фазе с осью зоны [11 $\bar{2}$ 0].

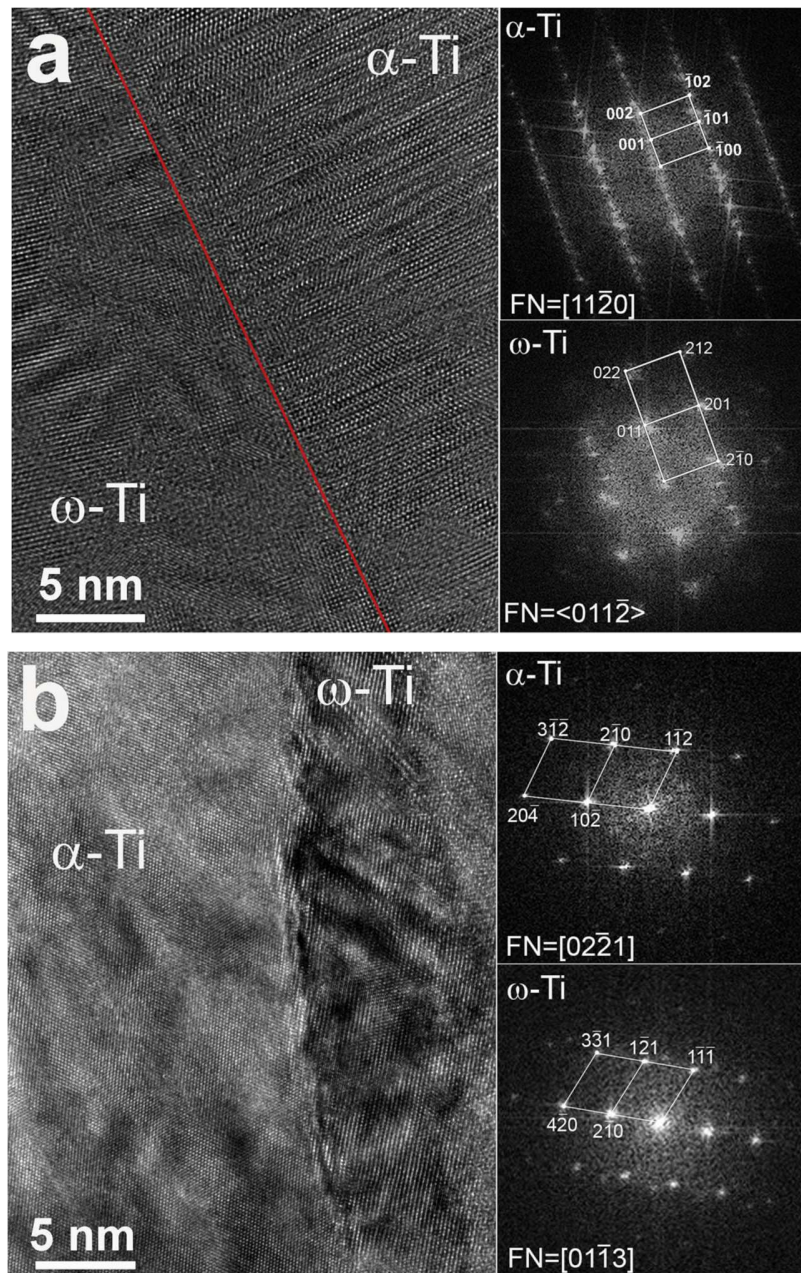


Рисунок 3.22 - Изображение микроструктуры в высоком разрешении ПЭМ сплава Ti-2 вес.% Fe, отожженного при T 800 °C (270 ч) после ИПДК при 7 ГПа, 1 об / мин, 0.1 оборота. (а) Взаимная ориентация этих двух зерен  $\alpha$  и  $\omega$  соответствует известному соотношению 1-го типа :  $(0001) \alpha \parallel (01\bar{1}1) \omega$  ;  $[11\bar{2}0] \alpha \parallel [01\bar{1}1] \omega$  ; (б) ориентационное соотношение между фазами  $\alpha$  и  $\omega$  не соответствует ни одному из известных специальных соотношений.

В структуре  $\alpha$ -зерна наблюдаются микродвойники, которые вызывают наличие многочисленных дополнительных отражений вдоль направления [001]. Нижняя картина микродифракции относится к зерну  $\omega$ -фазы с тремя возможными эквивалентными ориентациями с осью зоны  $[1\bar{1}12]$ . Имитированные дифракционные картины практически совпадают, но Фурье-преобразование показывает, что все отдельные рефлекссы разделены. Вероятнее всего, данное  $\omega$ -зерно образовано во время фазового  $\alpha \rightarrow \omega$  превращения. Взаимное расположение кристаллических решеток между зернами соответствует известному ориентационному соотношению  $(0001)_\alpha \parallel (01\bar{1}1)_\omega$  ;  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 01\bar{1}1 \rangle_\omega$  [3,6]. Наряду с зернами  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз, которые подчиняются данному соотношению и составляют большую часть выборки, наблюдались также зерна без специального соотношения. Примером этого является Рисунок 3.22, б, где продемонстрированы другие ориентации соседствующих зёрен  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз. Из Фурье-преобразований проиндексированы соответственно зёрна с осями зон [241] для  $\alpha$ -Ti и  $[01\bar{1}3]$  для  $\omega$ -Ti, из чего сделан вывод о том, что эти кристаллические решетки не принадлежат ни к какому известному специальному соотношению для  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз. В этой связи возможно предположить, что это зерно  $\omega$ -фазы было сформировано в результате ИПДК-индуцированного  $\beta \rightarrow \omega$  превращения.

Таким образом, как и случае чистого Ti, одновременное воздействие сдвиговой деформации и применение высокого давления существенно снижает величину давления, при котором наблюдается фазовое  $\alpha \rightarrow \omega$  превращение в сплавах Ti-Fe. Формирование  $\omega$ -фазы практически свободной от легирующего элемента, становится возможным уже на ранних стадиях, при  $n = 0.1$  оборота, воздействия ИПДК, что позволило различить происходящие одновременно как  $\alpha \rightarrow \omega$ , так и  $\beta \rightarrow \omega$  фазовые превращения. Установленные кристаллографические ориентации между соседствующими зёрнами различных фаз подтвердили теоретические расчёты о наиболее энергетически благоприятных путях фазового  $\alpha \rightarrow \omega$  перехода. Вместе с тем, довольно однородное распределение атомов железа в  $\omega$ -фазе после ИПДК в течение 5 оборотов, т.е на стационарной стадии деформации, показало, что помимо бездиффузионных (сдвиговых) механизмов фазовых превращений при формировании  $\omega$ -фазы имеет место диффузионно-контролируемый массоперенос.

Совместное влияние этих механизмов фазовых превращений при воздействии ИПДК более подробно представлено в следующей главе настоящей работы.

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

В настоящей главе определены и изучены основные закономерности бездиффузионных полиморфных  $\alpha \rightarrow \omega$  и  $\beta \rightarrow \omega$  превращений, происходящих под воздействием ИПДК, в доэвтектоидных ( $\alpha + \beta$ ) сплавах на основе титана.

1. Установлено, что в титане формируется  $\omega$ -фаза высокого давления при воздействии ИПДК. Величина давления, необходимая для зарождения  $\omega$ -фазы, значительно ниже (3 ГПа) 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.
2. Выявлено, что объёмная доля материала, претерпевающего  $(\alpha + \beta) \rightarrow \omega$  превращение в титановых сплавах, зависит от выбора конкретного элемента в качестве  $\beta$ -стабилизатора, а также от степени легирования. На примере  $(\alpha + \beta)$  сплава Ti - Fe (от 0.5 до 10 вес.% Fe) показано, что зависимость объёмной доли  $\omega$ -фазы, сформированной при данных условиях ИПДК, от номинальной концентрации Fe в сплаве имеет характерный максимум в 90-95 % при  $\sim 4$  вес.% Fe, что почти в 2 раза превышает максимальную долю в технически чистом титане.
3. Установлено, что, как и в чистом Ti, в сплавах на основе Ti фазовому  $\alpha \rightarrow \omega$  переходу способствует «базисный»  $(0001)_\alpha$  тип кристаллографической текстуры, развивающийся при сдвиговой деформации. Обнаруженное кристаллографическое соотношение между зёрнами  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз -  $(0001)_\alpha \parallel (01\bar{1}1)_\omega$  ;  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 01\bar{1}1 \rangle_\omega$  - после воздействия ИПДК находится в согласии с ранее полученными теоретическими расчётами об энергетически выгодных способах  $\alpha \rightarrow \omega$  трансформации.
4. Определены условия для нахождения наилучшего соответствия межатомных расстояний для решёток  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз при осуществлении  $\beta \rightarrow \omega$  перехода.

Согласование параметров кристаллической решётки и, соответственно, величин атомной плотности для элементарных ячеек решёток  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз может быть достигнуто путем легирования, что минимизирует степени деформации необходимые для полного  $\beta \rightarrow \omega$  превращения при ИПДК.

## ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНЫЕ ИПДК-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ И МАРТЕНСИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В предыдущих главах были последовательно рассмотрены основные закономерности диффузионно-контролируемых и сдвиговых (бездиффузионных) фазовых превращений, происходящих под воздействием ИПДК. Как было показано, в наноструктурных состояниях, сформированных посредством ИПД, происходят диффузионно-контролируемые фазовые превращения, обусловленные экстремально высокой плотностью неравновесных дефектов решётки и характеризующиеся существенным усилением диффузионного массопереноса. Помимо перераспределения концентрации легирующих элементов в сплавах под воздействием ИПДК происходят сдвиговые полиморфные превращения, кинетика которых оказалась также значительно ускоренной, благодаря одновременному действию сдвиговой деформации и высокого давления. В частности, для сплава Ti-Fe было обнаружено, что существует определённая концентрация легирующего элемента (~ 4 вес.% Fe) в  $\beta$ -фазе, при которой она полностью переходит в  $\omega$ -фазу даже при относительно небольших для ИПДК степенях деформации (при  $n = 0.1$  оборота), т.е. задолго до стационарной стадии деформации. Однако для сплава Ti - 4 вес.% Fe также существуют ряд ( $\alpha + \beta$ ) состояний, в которых  $\beta$ -фаза содержит гораздо больше, чем номинальные 4 вес.% Fe, поскольку растворимость Fe в  $\alpha$ -фазе составляет лишь десятые доли процента [233]. Тем не менее, в разных исходных состояниях сплава Ti - 4 вес.% Fe после высоких степеней деформации при ИПДК (~  $n = 5$  оборотам) достигается максимально высокая, близкая к 100%, объёмная доля  $\omega$ -фазы. Следовательно, при изучении  $\alpha \rightarrow \omega$  и  $\beta \rightarrow \omega$  фазовых переходов, имеющих сдвиговую природу, необходимо учитывать и перераспределение атомов Fe между  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\omega$ -фазами непосредственно в процессе данных полиморфных превращений.

Как известно, при закалке сплавов на основе титана, содержащих малый процент легирующего элемента, например ~ 0.5-2 вес.% Fe, можно получить ( $\alpha + \alpha' + \beta$ ) состояния, т.е. такие состояния, в которых присутствует  $\alpha'$  – мартенсит, содержащий в себе больше атомов Fe по сравнению с  $\alpha$ -фазой [199, 233]. Воздействие ИПДК на подобные состояния также приводит к полиморфным превращениям с образованием  $\omega$ -фазы высокого давления, которым сопутствует диффузионный массоперенос легирующего элемента. Подобные



систематические исследования ранее не проводились, поэтому в настоящей работе представлены результаты исследований, дополняющие картину сдвиговых фазовых превращений в сплавах на основе титана.

Как было показано выше, в целом ряде сплавов на основе Cu были изучены диффузионно-контролируемые превращения при воздействии ИПДК. Однако, при изучении сплавов системы Cu-Al-Ni было обнаружено, что при определённых концентрациях Al и Ni эти сплавы обладают эффектом памяти формы, проявляя мартенситно-аустенитные переходы [238, 239]. Особенно актуальными оказались сплавы Cu-Al-Ni для формирования в них УМЗ микроструктуры, поскольку ранее было показано, что уменьшение размера зерна приводит к улучшению как пластичности, так и эффекта памяти формы [239, 240]. В данной главе представлены результаты изучения комплекса фазовых превращений в сплавах системы Cu-Al-Ni под воздействием ИПДК, поскольку до настоящего времени такого рода исследования не проводились. Подробное изучение комбинации диффузионных и сдвиговых фазовых превращений, вызванных ИПД, послужит основой для улучшения эксплуатационных свойств этих материалов.

#### 4.1 ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ОМЕГА-ФАЗЫ В СПЛАВАХ Ti-Fe

Как было показано в Гл. 3, образцы Ti - 4 вес.% Fe отжигались при трех различных температурах, а именно 950, 800 и 620 °C. Таким образом, были сформированы три разных исходных состояния для последующего воздействия на образцы посредством ИПДК. После отжига при 950 °C в однофазной  $\beta$ -области на фазовой диаграмме Ti-Fe и последующей закалки сплав Ti - 4 вес.% Fe содержал только  $\beta$ -фазу (рисунок 3.15а, нижняя кривая). Как уже упоминалось выше, 4 вес.% Fe оказались оптимальной концентрацией для наилучшего соответствия между кристаллическими решётками  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз, поэтому в этом образце  $\beta \rightarrow \omega$  переход во время ИПДК наблюдается полностью во всём образце при очень высокой кинетике процесса превращения. Уже после 0.1 оборота ИПДК обработки образец содержал практически полностью только  $\omega$ -фазу (см. среднюю кривую на рисунке 3.15, 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.

Для соотношений взаимной ориентации  $(\bar{1}11)_\beta \parallel (0001)_\omega$  and  $[110]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\omega$  кристаллических решёток  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз следующие плоскости взаимно параллельны:

$$(211)_\beta \parallel (30\bar{3}0)_\omega \text{ and } (011)_\beta \parallel (10\bar{1}1)_\omega,$$

как показано на рисунке 4.1. В обеих кристаллических структурах угол между соответствующими плоскостями решетки, т. е.  $(011)$  и  $(211)$  в  $\beta$ -Ti и  $(10\bar{1}1)$  и  $(30\bar{3}0)$  в  $\omega$ -Ti составляет  $55^\circ$ . Из-за кристаллографического сходства  $\beta$ -Ti и  $\omega$ -Ti и из-за их близких межатомных расстояний для фазового  $\beta \rightarrow \omega$  перехода необходима только перестановка атомов вдоль плоскостей  $(211)_\beta$  или  $(30\bar{3}0)_\omega$  (рисунок 4.1) [200]. Согласование межатомных расстояний для кристаллических решёток  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз может быть дополнительно улучшено путем легирования соответствующей кристаллической структуры железом. Следствием атомной перестановки является то, что атомы, расположенные в плоскостях решетки  $(001)_\beta$ , зигзагообразно расположены вдоль плоскостей решетки  $(10\bar{1}1)_\omega$ .

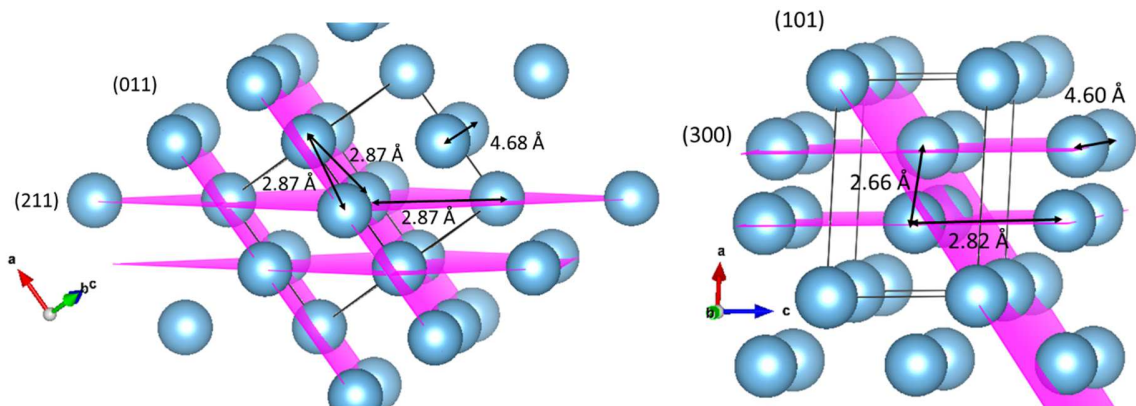


Рисунок 4.1 - Схематика кристаллических структур фаз  $\beta$ -Ti (слева) и  $\omega$ -Ti (справа, в 3-х индексном  $hk.l$ -обозначении), приведённые в специальных ориентационных соотношениях  $(\bar{1}11)_\beta \parallel (00.1)_\omega$  and  $[110]_\beta \parallel [11.0]_\omega$

Напротив, образцы Ti - 4 вес.% Fe, отожженные при  $800^\circ\text{C}$  и  $620^\circ\text{C}$ , а именно в двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) области фазовой диаграммы Ti - Fe [222], и впоследствии закаленные содержали смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (рисунок 3.15, б, нижняя кривая). В полном соответствии с

фазовой диаграммой  $\alpha$ -фаза в таких образцах практически не содержит железа. Поэтому все атомы железа растворяются в  $\beta$ -фазе. В результате, она содержит намного больше железа, чем средняя концентрация в сплаве 4 вес.% Fe. Таким образом, если образец содержит смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, то для фазового  $\beta \rightarrow \omega$  перехода необходим массоперенос легирующего элемента. Как следствие,  $\omega$ -фаза появляется только после значительной степени деформации при ИПДК (рисунок 3.15, б, средняя кривая), а  $\beta \rightarrow \omega$  переход занимает больше времени.

Теперь рассмотрим более подробно структурные особенности (бездиффузионного и / или диффузионно-контролируемого) превращения фаз  $\beta$  в  $\omega$  во время ИПДК. Данные ПЭМ, полученные на образцах сплава Ti - 4 вес.% Fe, отожженных при  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  (270 ч), закаленных и подвергнутых ИПДК в течение 0.1 оборота наковальни, являются особенно ценными для этой цели. После ИПДК за 0.1 оборота большая часть  $\beta$ -фазы превращается в  $\omega$ -фазу (рисунок 3.15а). На рисунке 3.19 показано  $\alpha$ -зерно, окруженное слоем  $\beta$ -фазы, которая, в свою очередь, встроена в матрицу. Исходя из этой картины, мы можем предположить, что во время ИПДК  $\beta$ -фаза сначала превращается в  $\omega$ -фазу. Фронт этого  $\beta \rightarrow \omega$  превращения движется в направлении оставшихся частиц  $\alpha$ -фазы. В результате на рисунке 3.19 видно, как тонкая оболочка  $\beta$ -фазы по-прежнему покрывает частицу. Во время этого процесса содержание железа во вновь образованной  $\omega$ -фазе становится ниже, чем в начальной  $\beta$ -фазе. Содержание железа во вновь образованной  $\omega$ -фазе изменяется в сторону «оптимальной» составляющей 4 вес.% Fe. С другой стороны, это означает, что в этом случае  $\beta \rightarrow \omega$  превращение во время ИПДК требует массопереноса и не может быть чисто мартенситным. По-видимому, вся  $\beta$ -фаза, содержащая около 4 вес.% Fe, легко превращается в  $\omega$ -фазу. Однако мы видим, что «оболочка»  $\beta$ -фазы, окружающая частицу  $\alpha$ -фазы, содержит больше железа (около 6 вес.% Fe).  $\beta$ -фаза с 6 вес.% Fe имеет худшее совпадение решетки с  $\omega$ -фазой по сравнению с  $\beta$ -фазой, содержащей 4 вес.% Fe. Этот факт объясняет, почему «оболочка»  $\beta$ -фазы вокруг частицы  $\alpha$ -фазы остается не трансформированной. Как было показано в Гл.4, если состав  $\beta$ -фазы близок к 4 вес.% Fe, то совпадение решетки между  $\beta$ - и  $\omega$ -фазами является оптимальным для преобразования  $\beta$ -Ti в  $\omega$ -Ti. Сдвиговая трансформация происходит без массопереноса и, следовательно, быстро и легко. Однако, если состав  $\beta$ -фазы отличается от 4 вес.% Fe, массоперенос необходим до того, как может произойти мартенситное  $\beta \rightarrow \omega$  превращение. Другими словами,  $\beta$ -фаза должна сначала получить

недостающие атомы железа или удалить лишние атомы. Если общая концентрация железа близка к 4 вес.% Fe, обогащенная железом  $\beta$ -фаза и свободная от железа  $\alpha$ -фаза могут реагировать и образовывать  $\beta$ -фазу с 4 вес.% Fe, которая затем легко превращается в  $\omega$ -фазу. Однако, если общее содержание железа составляет менее 4 вес.% Fe, избыток  $\alpha$ -фазы остается. Он должен превращаться в  $\omega$ -фазу «сам по себе», то есть, как в чистом титане, без помощи атомов железа. Подобные превращения были проанализированы в разделах 3.1 и 3.3.3.

Сплав Ti -2 вес. % Fe, отожженный при температуре  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (270 ч), затем закаленный и подвергнутый ИПДК в течение 0.1 оборота (рисунок 3.21а, б), имеет слоистую структуру с чередующимися слоями, обогащенными железом и обедненными железом. Они соответствуют слоям первоначально  $\beta$ -фазы и первоначально  $\alpha$ -фазы. В исходном состоянии этот образец содержал  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы в объемном соотношении около 1 : 4. Фазовая карта показывает, что ИПДК-индуцируемое формирование «новой»  $\omega$ -фазы происходило как в слоях с высоким содержанием железа, так и с низким содержанием железа. В результате образец содержит после 0.1 оборота участки  $\omega$ -фазы преимущественно с двумя различными концентрациями железа. Омега-фаза, трансформированная из  $\beta$ -фазы, содержит больше железа, чем  $\omega$ -фаза, трансформированная из  $\alpha$ -фазы. Кроме того,  $\omega$ -фаза, преобразованная из  $\beta$ -фазы, содержит меньше железа, чем исходная  $\beta$ -фаза. Аналогично,  $\omega$ -фаза, преобразованная из  $\alpha$ -фазы, содержит больше железа, чем исходная  $\alpha$ -фаза. Таким образом, концентрации железа в  $\omega$ -зернах, происходящих из  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, «сходятся» во время ИПДК на стационарной стадии деформации. Они «сходятся» к определённой концентрации и в стационарном состоянии после 5 оборотов концентрация железа становится однородной и практически равной номинальному содержанию в 2 вес.% Fe.

Необходимо отметить, что образцы с номинальными 4 вес.% Fe, отожженные перед ИПДК при 950, 800 и 620  $^{\circ}\text{C}$ , содержали смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз с различным содержанием железа. Однако оказалось, что после пяти оборотов ИПДК была сформирована  $\omega$ -фаза, которая является однородной по составу и содержит повсеместно 4 вес.% Fe, независимо от исходного состояния (рисунок 3.19 - ПЭМ, рисунок 3.15 - рентгеновские дифрактограммы). В любом случае, после пяти поворотов наковальни (то есть «глубоко» на стационарной стадии деформации) состояние во всех трех образцах остается одинаковым независимо от

исходного состояния. Они содержат почти 95%  $\omega$ -фазы (рисунок 3.17, *a*). Подобное поведение наблюдалось и для сплавов с 2 вес.% Fe и 1 вес.% Fe (рисунок 3.17, *a*). Поэтому состояние образцов Ti - Fe после 5 оборотов наковальни можно определить как «эквивинальное». Как было установлено выше, состав и структура фаз во время ИПДК в стационарном состоянии контролируется динамическим равновесием между образованием дефектов во время деформации и релаксацией (или аннигиляцией) этих дефектов [12, 24, 25] (см. также раздел 2.3.3). Авторам работ [19, 31, 33] удалось наблюдать чрезвычайно высокую концентрацию вакансий в стационарном состоянии во время ИПДК. В настоящем исследовании также обнаружено, что состав и структура фаз во время ИПДК в этом стационарном состоянии зависят от условий эксперимента, таких как давление, температура и скорость деформации. Однако они не зависят от исходного состояния образца перед ИПДК (например, от состава и морфологии фаз). Таким образом, такое стационарное состояние можно назвать эквивинальным, согласно работе Фон-Берталанффи [241]. Развитие данной системы должно достичь состояния равновесия, не зависящего от времени, с максимальной энтропией и минимальной свободной энергией, а само состояние равновесия может приходиться к динамическому стационарному состоянию [241]. Таким образом, состав и структура фаз в стационарном состоянии ИПДК не зависят от такового в исходном (начальном состоянии) перед ИПДК и являются, следовательно, эквивинальными. В то же время, путь от начального до эквивинального состояния зависит от исходного состояния. Он может включать фазовые превращения, как с массопереносом, так и без него, что наблюдалось в данной работе.

Очевидно, что при фазовых превращениях во время ИПДК происходит определенный массоперенос. Ранее уже оценивалась его скорость с использованием различий в распределении легирующего элемента между матрицей и частицами выделений до и после ИПДК [12, 24, 25] (см. также раздел 2.3.3). После ИПДК размер зерна в исследованных сплавах Ti - Fe составляет около 50-100 нм (рисунок 3.18, *a*, *б*). 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  $D = L^2/t$  [242]. Значения  $L \sim 50$  нм и  $t \sim 300$  с дают  $D \sim 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с. Другими словами, массоперенос, управляемый ИПДК, в нашем случае эквивалентен объемной диффузии решетки с  $D \sim 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с. Это эквивалентно объемной самодиффузии в титане при 1000 К [243] и объемной диффузии железа в титане при 600 К [244]. Экстраполяция до температуры обработки  $T_{ИПДК} = 300$  К дает значения объемной самодиффузии в Ti  $D \sim 10^{-35}$  м<sup>2</sup>/с, а для объемной диффузии Fe в Ti  $D \sim 10^{-28}$  м<sup>2</sup>/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. И это несмотря на то, что приложенное давление 6 ГПа является фактором замедления как объемной диффузии, так и миграции по границам зерен [245, 246]. Следует отметить, что были проведены многочисленные исследования для объяснения так называемой аномальной диффузии в  $\beta$ -стабилизированных сплавах группы переходных металлов IVB, в которых может формироваться  $\omega$ -фаза [247-249]. В соответствии с феноменологической моделью по аномальной диффузии [248] и экспериментами по рассеянию нейтронов [249] было обнаружено, что скачки атомов в ближайшие вакансионные пустоты существенно повышают вероятность флуктуационного зарождения  $\omega$ -подобной структуры из ОЦК-решетки  $\beta$ -фазы. Предполагая, что эти локализованные  $\omega$ -зародыши представлены в  $\beta$ -фазе как структурные флуктуации, можно ожидать, что повышение концентрации точечных дефектов ускоряет  $\beta \rightarrow \omega$  переход, а также индуцированную диффузию при низких температурах. В результате, обусловленная ИПДК высокая стационарная концентрация дефектов решетки [19, 31, 33] представляется ключевым фактором ускоренного массопереноса. Таким образом, при 4 вес. % 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).

#### 4.2 ИПДК-ИНДУЦИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛЬФА'-МАРТЕНСИТА В СПЛАВАХ Тi-Fe

Как известно, метод ИПДК приводит к появлению  $\omega$ -фазы высокого давления в Ti, Zr и ряде их сплавов [17, 38, 229, 250]. Однако в этих превращениях участвуют не только фазы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$  [251]. При низких концентрациях  $\beta$ -стабилизирующих элементов в титановых сплавах из  $\beta$ -фазы с ОЦК решёткой при высокой скорости охлаждения [252-254] могут сформироваться  $\alpha'$ -мартенсит (пространственная группа  $R\bar{6}3/mmc$ ) с ГПУ решёткой или  $\alpha''$ -мартенсит (пространственная группа  $Cmcm$ ) [255] с орторомбической решёткой. Обычно  $\alpha''$ -мартенсит появляется при более высоких концентрациях легирующих элементов в отличие от  $\alpha'$ -мартенсита [228, 256]. Некоторые авторы сообщают, что присутствие  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -мартенситов в микроструктуре сплавов на основе Ti сильно влияет на их свойства [252-254]. Однако до сих пор влияние ИПДК на  $\alpha'$ -Ti или  $\alpha''$ -Ti мартенситы является малоизученной проблематикой. Поэтому целью данной работы является изучение влияния ИПДК на превращения  $\alpha'$ -мартенсита в сплавах Ti – Fe с низким содержанием железа.

Чистый титан и четыре сплава Ti – Fe с 0.5, 1, 2.2 и 4 вес.% Fe были использованы для исследований. Компоненты высокой чистоты (99.9% Ti и 99.97% Fe) подвергались индукционной плавке в вакууме. Образцы помещали в кремниевые ампулы с остаточным давлением приблизительно  $4 \times 10^{-4}$  Па. Образцы отжигали при 950 °C в течение 104 часов и затем закачивали в ледяную воду. Изготовленные диски диаметром 10 мм и толщиной приблизительно 0.35 мм затем были подвергнуты ИПДК при давлении 7 ГПа. После ИПДК центральная (около 3 мм в диаметре) часть каждого диска была исключена из дальнейших исследований. Образцы были изучены методами ПЭМ и рентгеноструктурного анализа в соответствии с описанием, приведённым ранее в Главе 4.

Растворимость Fe в  $\alpha$ -Ti при комнатной температуре составляет около 0.03–0.05 вес.% [199, 252]. При закалке твердого  $\beta$ -раствора (Ti-Fe) с содержанием Fe ниже 4 вес.% образуется гексагональный  $\alpha'$ -мартенсит с пространственной группой  $R\bar{6}3/mmc$  [253, 257, 258]. Согласно Добромыслову и др. [228, 256], ромбическая  $\alpha''$ -фаза (пространственная группа  $Cmcm$ ) не появляется в сплавах Ti – Fe. При более высоком содержании Fe (выше 4 вес.% Fe) метастабильная ОЦК-фаза  $\beta$ -Ti может полностью сохраняться после закалки [253, 257, 258]. На рисунке 5.2, *a* показана обогащенная титаном часть фазовой диаграммы Ti – Fe с пунктирной линией  $\beta \rightarrow \alpha'$  мартенситного превращения и схематическая диаграмма,

показывающая зависимость ориентации Пича-Шредера (PS) между  $\beta$ -(Ti-Fe) аустенитом и  $\alpha'$ -мартенситом [253, 257, 258]. Большими незакрашенными квадратами на рисунке 4.2, а показаны температуры отжига и составы исследуемых сплавов. На рисунке 4.2, б приведено изображение СЭМ микроструктуры сплава Ti – 1 вес.% Fe после отжига при 950 °C с последующей закалкой. Распад высокотемпературной ОЦК- $\beta$ -фазы при охлаждении может происходить через диффузионный, сдвиговый или смешанный диффузионный и сдвиговый режимы [259]. Типичные игольчатые мартенситные пластины (рисунок 5.2, б) четко указывают на режим бездиффузионного сдвига. Рост первичных  $\alpha'$ -мартенситных пластинок был ограничен границами  $\beta$ -зерен. Длина самых длинных мартенситных пластинок составляла около 200 мкм. На рисунке 4.2, б видны только первичные и вторичные мартенситные пластины, аналогичные закаленным сплавам Ti - Mo [260]. Первичные и вторичные мартенситные пластины отмечены в левом верхнем углу на рисунке 4.2, б белыми линиями и цифрами 1 и 2 соответственно. Небольшое количество остаточной  $\beta$ -фазы находится между  $\alpha'$ -мартенситными пластинами. Согласно изображению ПЭМ сплава Ti – 1 вес.% после ИПДК (рисунок 4.2, в, г) исходная зеренная структура полностью трансформировалась. Теперь она состояла из смеси очень мелких (~ 100–200 нм) одноосных зерен фаз  $\alpha'$ -Ti и  $\omega$ -Ti.

Нижняя рентгенограмма на рисунке 4.3 представляет собой закаленное состояние крупнозернистого сплава Ti – 1 вес.% Fe. Множество узких пиков указывает в основном  $\alpha$ -Ti и / или  $\alpha'$ -мартенсит с ГПУ решеткой и небольшим количеством ОЦК фазы  $\beta$ -Ti. В целом, рентгенограммы  $\alpha$ -Ti и  $\alpha'$ -Ti мартенсита очень похожи, потому что эти фазы принадлежат к одной и той же пространственной группе. Однако их можно различить с помощью измерений параметров решетки [253, 261]. Профили рентгеновских пиков сплава Ti – 1 вес.% Fe после воздействия ИПДК существенно уширены, благодаря сильному измельчению микроструктуры и высокой плотности дефектов решетки. После ИПДК в течение 0.1 оборота (средняя кривая на рисунке 4.3) произошло перераспределение интегральных интенсивностей рентгеновских пиков. Это свидетельствует о развитии текстуры сдвиговой деформации. О такой текстуре, вызванной сдвигом, сообщалось ранее для обработанного ИПДК технически чистого Ti, а также сплавов Ti-Fe (см. Гл. 3). Пик  $(0002)_\alpha$  имел наибольшую интенсивность в условиях сдвиговой деформации (рисунок 4.3). Этот факт



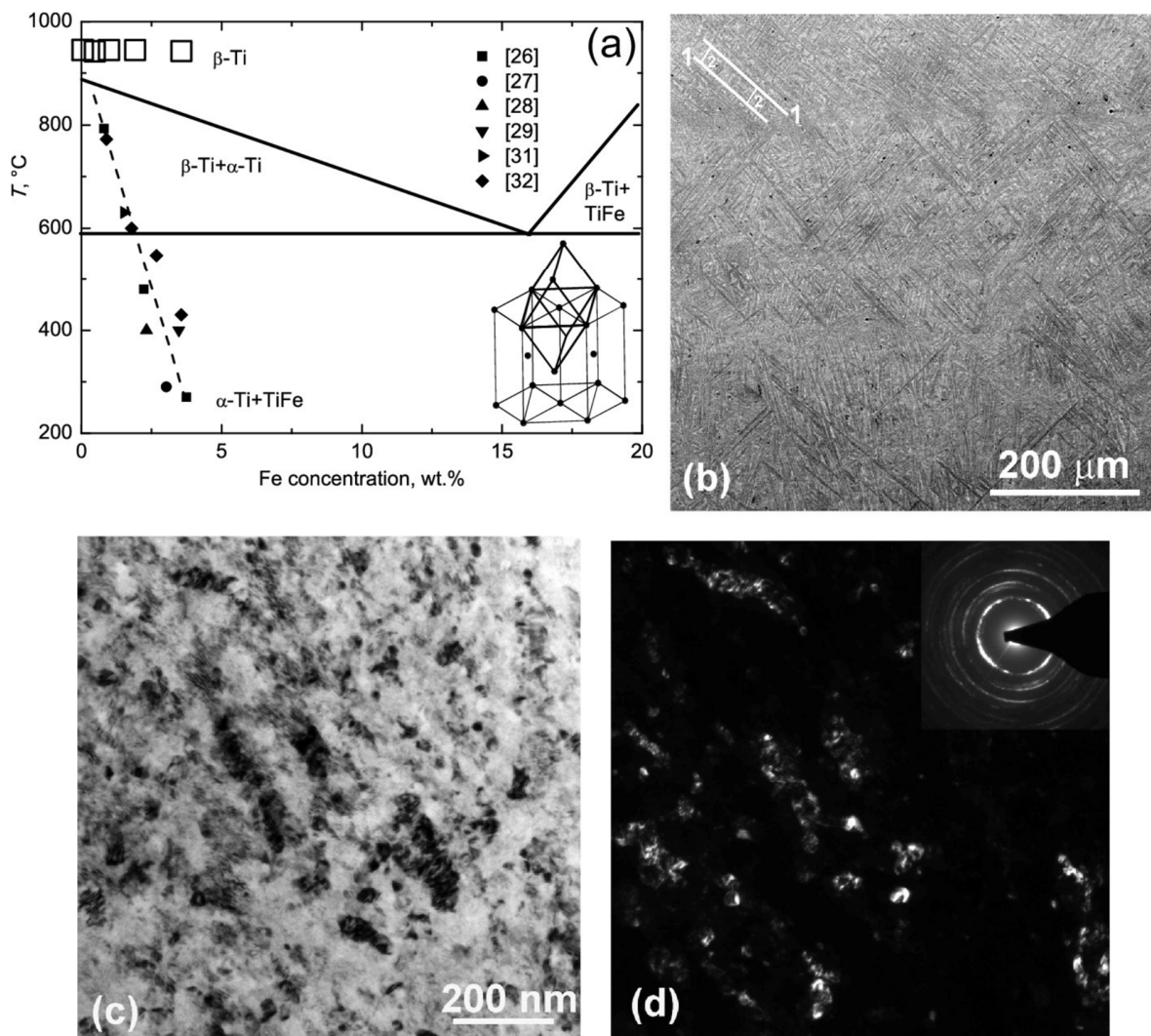


Рисунок 4.2 - (а) Тi-обогащённая часть фазовой диаграммы Тi – Fe с пунктирной линией  $\beta\text{-}\alpha'$  мартенситного превращения. Большие незакрашенные квадраты показывают температуру отжига и составы исследуемых сплавов. На вставке показаны ориентационные отношения между ОЦК- $\beta$  и ГПУ- $\alpha$  фазами; (б) микроструктура сплава Тi – 1 вес.% Fe после отжига при 950 °С и закалки. Различные плоскости мартенсита отмечены в левом верхнем углу белыми линиями и цифрами 1 и 2 соответственно. (в) светлопольное и (г) темнопольное изображения в ПЭМ сплава Тi – 1 вес.% Fe после отжига при 950 °С, закалки и ИПДК

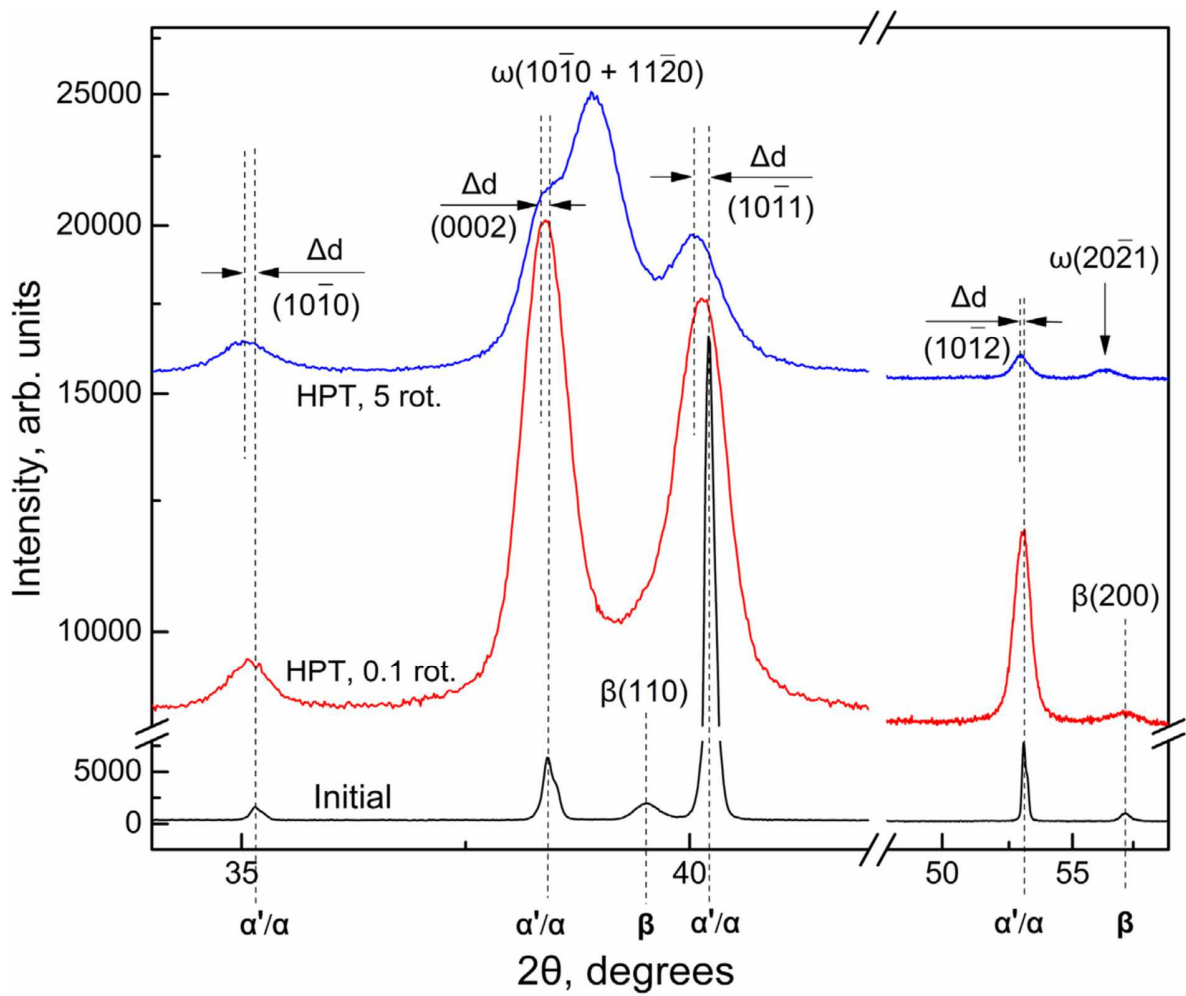


Рисунок 4.3 - Рентгенограммы сплава Ti – 1 вес.% Fe после отжига при 950 °С и закалки (нижняя кривая), после ИПДК для  $n = 0.1$  оборота (средняя кривая) и после ИПДК для  $n = 5$  оборотам (верхняя кривая)

подразумевает преимущественное скольжение вдоль атомных  $(0001)_\alpha$  плоскостей. В свою очередь, подобная перестановка групп атомов способствовала  $\alpha \rightarrow \omega$  преобразованию в соответствии с ориентационными соотношениями между этими двумя фазами:  $(0001) \alpha \parallel (0111) \omega$  или  $(0001) \alpha \parallel (1120) \omega$  [207, 209, 234].

Применение ИПДК при 5 оборотах (верхняя кривая на рисунке 4.3) привело к массивному формированию  $\omega$ -фазы и одновременному исчезновению  $\beta$ -фазы. Рентгеновские пики, соответствующие исходной  $\alpha / \alpha'$  смеси фаз, смещаются в процессе ИПДК к меньшим углам дифракции. Таким образом, на рисунке 4.3 показаны четко выраженные изменения межплоскостных расстояний  $\Delta d$  для ГПУ-решетки. Эти изменения соответствовали увеличению параметров решетки и уменьшению содержания Fe в  $\alpha'$ -фазе. После ИПДК в течение 5 оборотов большинство  $\alpha$ -Ti превращалось в  $\omega$ -Ti (пространственная группа  $R\bar{6}/mmm$ ) во всех исследованных сплавах. Осталось лишь незначительное количество  $\alpha$ -Ti, тогда как фаза  $\beta$ -Ti полностью исчезла. Можно предположить, что оставшаяся  $\alpha$ -фаза не образовалась в исследуемых сплавах после закалки, а появилась после обработки ИПДК. В результате сдвиговых деформаций под действием высокого давления произошли фазовые превращения, при которых  $(\alpha' + \beta)$  фазовая смесь перегруппировалась в  $(\alpha + \omega)$ . Исходя из интегральных интенсивностей пиков дифракции рентгеновских лучей, количество  $\alpha' / \alpha$ - и  $\omega$ -фаз в сплаве Ti – 1 мас.% Fe можно приблизительно оценить в 35–40% и 60–65% соответственно. Принимая во внимание, что только 10–15%  $\beta$ -фазы присутствовало в исходном состоянии, разумно считать, что  $\alpha'$  или  $\alpha$  в основном трансформировались в  $\omega$ -фазу. На рисунке 4.3 показаны результаты ИПДК-индуцированных превращений в сплавах Ti – Fe, что указывает на заметное увеличение параметров ГПУ-решетки без образования  $\omega$ -фазы после вращения 0.1 (рисунок 4.3, 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  $\beta$ -Ti высока, но в  $\alpha$ -Ti она не превышает 0.05 %вес. Добавление Fe уменьшает параметр решетки  $\beta$ -Ti [199, 223, 224]. Параметры решетки  $a$  и  $c$  для  $\alpha'$ -мартенсита в закаленных сплавах Ti – 0.5-4 вес.% Fe также уменьшились (рисунок 4.4а, б). Здесь необходимо подчеркнуть, что условия обработки ИПДК, использованные для различных измерений параметров решетки для всех исследованных сплавов на рисунке 4.4,

не изменились. Параметры решетки  $a$  и  $c$  имеют минимальные значения в диапазоне 0.5–1 вес.% Fe, что указывает на максимальный вклад  $\alpha'$ -мартенсита в наблюдаемое сжатие решетки. Во время ИПДК мартенсит  $\alpha'$ -Ti превращается в смесь  $\omega$ - и  $\alpha$ -фаз (рисунок 4.3). При малых содержаниях железа в сплаве Ti-Fe параметры  $a$  (рисунок 4.4,  $a$ ) и  $c$  (рисунок 4.4,  $b$ ) ГПУ-решетки после ИПДК возрастали до уровня чистого  $\alpha$ -Ti, подвергнутого ИПДК. Для 2 и 4 вес.% Fe в Ti ИПДК вызывало, главным образом, уменьшение параметров решетки с увеличением содержания Fe (рисунок 4.4,  $a$ ,  $b$ ). По сравнению с чистым Ti или незначительным процентным содержанием Fe в сплаве это указывает на слегка повышенную растворимость в  $\alpha$ -фазе, индуцированную ИПДК. Таким образом, ИПДК снижает содержание железа в мартенсите  $\alpha'$ -Ti, «очищает» его и инициирует превращение  $\alpha' \rightarrow \alpha$ . Поэтому ИПДК мартенсита  $\alpha'$ -Ti вызывает ускоренный массообмен, аналогичный тому, который наблюдался при ИПДК сплавов на основе Al и Cu [12, 262]. Причиной ускоренной диффузии во время ИПДК является не только движение атомов под действием сдвига, но и чрезвычайно высокая концентрация неравновесных вакансий [19, 31, 33].

Прецизионный рентгеновский анализ показал, что ИПДК создает вакансии и/или подобные вакансиям дефекты с очень высокой концентрацией, которая обычно близка к равновесным концентрациям вакансий вблизи температур плавления [19, 31]. Основное влияние повышенного содержания вакансий отразилось на фоновой интенсивности рентгенограмм [31]. Известно также, что (при тех же выбранных параметрах деформации) плотность дефектов, вызванных деформацией, увеличивается с увеличением содержания легирующего элемента в сплаве [263]. Этот эффект также может незначительно влиять на наблюдаемые явления.

Учитывая низкую растворимость Fe в  $\alpha$ -фазе, разумно предположить, что атомы Fe в основном растворены в  $\omega$ -фазе. Таким образом, оценка параметров решетки для  $\omega$ -фазы позволяет оценить вклад содержания Fe в изменения атомного объема, приходящегося на элементарную ячейку этой фазы. Для сплава Ti-4 вес.% Fe оба параметра решетки  $\omega$ -фазы были уменьшены ( $a = 0.4610$  нм,  $c = 0.2825$  нм) по сравнению с  $\omega$ -фазой в технически чистом Ti ( $a = 0.4627$  нм,  $c = 0.2830$  нм) после ИПДК. Соответствующее уменьшение атомного объема достигает 0.9 %, что сопоставимо, например, с разницей между атомными объемами  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз. Уменьшение параметров элементарной ячейки хорошо коррелирует

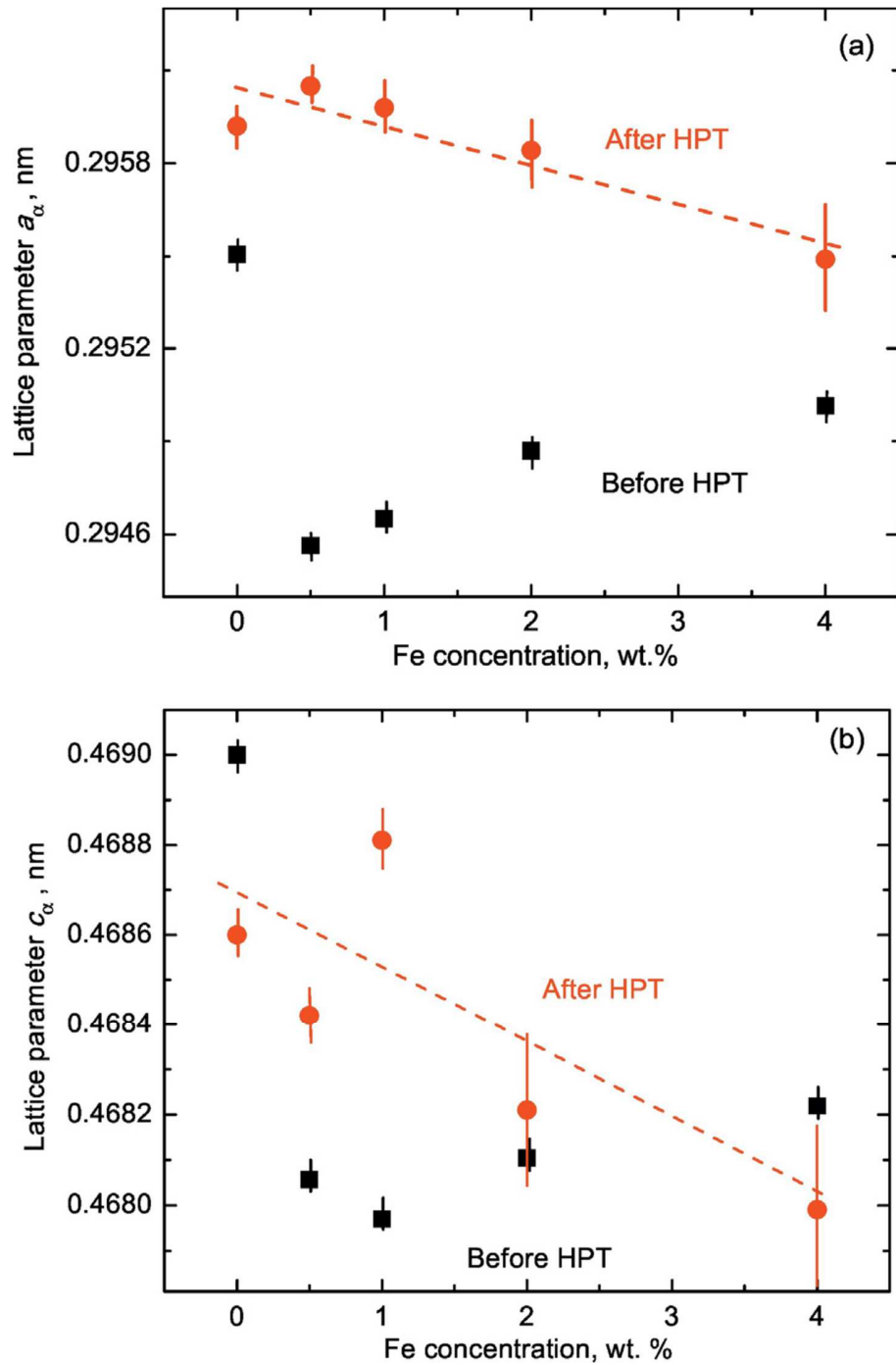


Рисунок 4.4 - Зависимости параметров решетки (а) а и (б) с в  $\alpha/\alpha'$  - фазе до (квадраты) и после (кружки) ИПДК (7 ГПа, 5 оборотов.) от концентрации железа в исследуемых сплавах Ti – Fe

с влиянием Fe на параметр решетки  $\beta$ -фазы и может быть использовано в качестве меры растворимости Fe в  $\omega$ -фазе.

Таким образом, в данной работе мы впервые наблюдали фазовые переходы в мартенсите  $\alpha'$ -Ti, а также  $\alpha'$ -Ti  $\rightarrow$   $\omega$ -Ti превращения, вызванные ИПДК сплавов Ti – Fe. После отжига в области твердого  $\beta$ -раствора (Ti, Fe) и последующей закалки в сплавах Ti-Fe с 0.5, 1, 2.2 и 4 вес.% Fe формируется ГПУ мартенсит  $\alpha'$ -Ti. Параметры решетки мартенсита  $\alpha'$ -Ti в закаленных сплавах Ti-Fe уменьшаются с увеличением содержания Fe в сплаве. Воздействие ИПДК приводит к миграции атомов железа из  $\alpha'$ -Ti и, как следствие, увеличению параметров ГПУ решетки в сторону параметров чистого  $\alpha$ -Ti, затем большая часть  $\alpha'$ -Ti превращается в  $\omega$ -Ti. Этот процесс явился следствием ускоренного массопереноса атомов железа из  $\alpha'$ -Ti, который сопровождает полиморфное превращение в  $\omega$ -фазу.

#### 4.3 КОМПЛЕКСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-AL-NI

Выше в настоящей работе был рассмотрен ряд сплавов на основе Cu, в которых изучались диффузионно-контролируемые превращения при воздействии ИПДК [25, 26, 106, 127, 264]. Кроме того, на примере титановых сплавов показано, что при ИПДК могут происходить не только диффузионные, но и бездиффузионные (сдвиговые) фазовые переходы [219, 265-267]. Оказалось, что комплексные фазовые превращения могут также происходить при формировании УМЗ структуры в сплавах системы Cu-Al-Ni, которые обладают эффектом памяти формы [10]. Как известно, данная особенность непосредственно связана с происходящими в них мартенситно-аустенитными переходами [238, 239], и в некоторых композициях уменьшение размера зерна может приводить к улучшению как пластичности, так и эффекта памяти формы [239, 240]. Однако, до настоящего времени комплекс как сдвиговых, так и диффузионных фазовых переходов в одном и том же сильно деформированном материале подробно не обсуждалась. В настоящей работе проводится такое исследование распада пересыщенного твердого раствора в комбинации с аустенитно-мартенситным переходом под действием ИПДК в двух различных сплавах с памятью формы

Cu-Al-Ni. Подробное изучение фазовых превращений, вызванных ИПД, является основой для улучшения механических свойств этих сплавов.

#### 4.3.1 ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИПДК

Два сплава 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 на основе результатов предыдущих работ, выполненных с использованием монокристаллов [268, 269]. Исходные чистые компоненты (99.99% Cu, 99.99% Al и 99.97% Ni) предварительно плавилась в атмосфере аргона и затем расплющались при давлении 2.3 МПа. Горячее изостатическое прессование проводилось при 850 °С, 140 ГПа в течение 2 часов в устройстве системы автоклава. После этого сплавы подвергали горячей прокатке при 850 °С с уменьшением толщины на 2% за шаг до толщины около 0.8 мм (рисунок 4.5). Вследствие горячей прокатки и последующего медленного охлаждения до комнатной температуры происходит осаждение стабильных фаз (серые частицы на рисунке 5.5, в). Более детальная информация о производстве сплава приведена в работах [268, 270]. Наконец, горячекатаные сплавы гомогенизировали при 900 °С (0.5 ч) в аргоне и закаливали в воду (при 0 °С). В результате обработок образец А находился в мартенситном состоянии при комнатной температуре (рисунок 4.5, з), тогда как образец Б находился в аустенитном состоянии (рисунок 4.5, д). Циклы превращений, полученные интегрированием термограмм дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), показаны для обоих сплавов на рисунке 4.5, е.

После горячего изостатического прессования наблюдался заметный рост зерна, вследствие чего их средний размер составил 50 мкм (рисунок 4.5, б). Эволюция микроструктуры при горячей прокатке привела к формированию стабильных  $\alpha_1$  и  $\gamma_1$  фаз (рисунок 4.5, в).

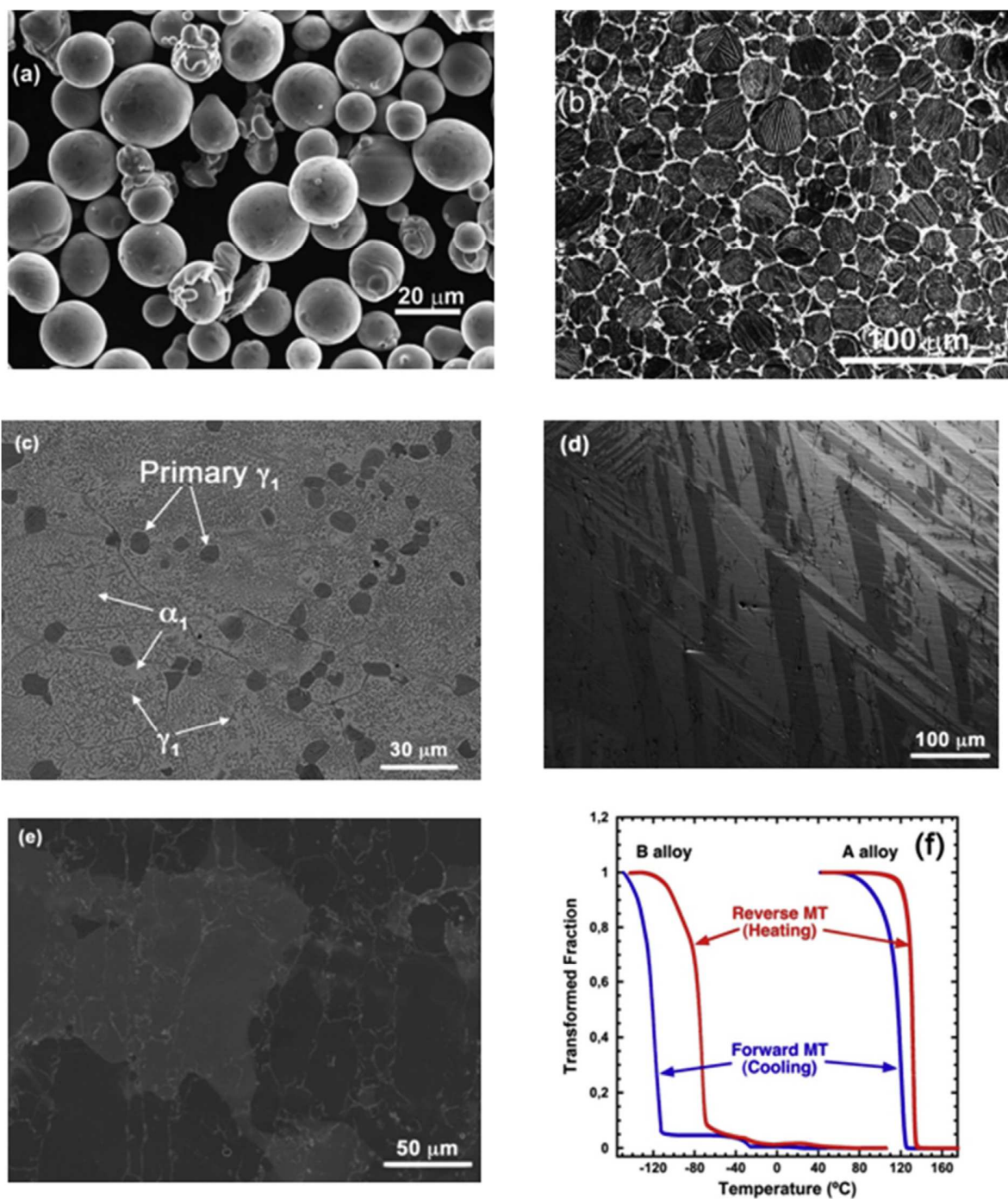


Рисунок 4.5 - Изображение микроструктуры (а) порошков Cu-Al-Ni, (б) и (в) после изостатического прессования при 850 °С и 140 ГПа в течение 2 ч и после горячей прокатки при 850 °С, соответственно. (г) сплава Cu-13.1 вес.% Al-3.8 вес.% Ni (сплав А), (д) сплава Cu-14.4 вес.% Al-4.3 вес.% Ni (сплав Б) после отжигов при 900 °С и последующей закалки при 0 °С. (е) Циклы фазовых превращений для сплавов А и Б, определённых ДСК



В этом образце, поскольку образец В имеет гиперэвтектоидный состав, сначала появляется первичный проэвтектоид  $\gamma_1$  (темные равноосные частицы на рисунке 4.5, в), а затем происходит распад эвтектоида (частицы  $\gamma_1$  в виде звездочек выделяются в матрице  $\alpha_1$  на рисунке 4.5, в) [271]. Наконец, после гомогенизации и последующей закалки были созданы различные типы микроструктуры. В сплаве с более низким содержанием Al (сплав А), очевидно, происходило полное мартенситное превращение, и размер мартенситных пластин превышал 100 мкм (рисунок 4.5, з). Размер зерна в исходной аустенитной фазе до мартенситного превращения составлял от 100 до 500 мкм. В случае сплава с более высоким содержанием Al (сплав Б), крупнозернистая структура образовалась без мартенситных пластин и с довольно широким гранулометрическим составом от 20 до 500 мкм (рисунок 4.5, д).

Рентгенограммы образцов до и после ИПДК показаны на рисунке 4.6. Хорошо видно, что фазы  $\alpha_1$  и  $\gamma_1$ , присутствовавшие в микроструктуре после гомогенизации и последующей закалки, исчезли после воздействия ИПДК. До ИПДК сплав Cu — 13.1 вес.% Al — 3.8 вес.% Ni (А) содержал две мартенситные фазы (рисунок 4.6, а, нижняя кривая), то есть главным образом моноклинную фазу  $\beta'_3$  ( $C2/m$ ) с параметрами решетки  $a = 1.38043$  нм,  $b = 0.52871$  нм,  $c = 0.43920$  нм [272] и небольшое количество ромбического  $\gamma'_3$  ( $Pmmn$ ) с параметрами решетки  $a = 0.55034$  нм,  $b = 0.42317$  нм,  $c = 0.43562$  нм [273]. Позиции многочисленных пиков  $\beta'_3$  отмечены пунктирными линиями и буквами под осью абсцисс. Сплав Cu – 14.4 вес.% Al – 4.3 вес.% Ni (сплав Б) находился в аустенитном состоянии (рисунок 5.6а, верхняя кривая) и содержал только фазу  $\beta_3$  (высокоупорядоченная кубическая фаза со сверхструктурой  $L2_1$  и параметром решетки  $a = 0.584001$  нм [274]).

Для обоих сплавов ИПДК привела к высокой плотности дислокаций в ультрамелкозернистой микроструктуре с типичным размером зерна 100-300 нм, как и в других сплавах на основе меди, ранее обработанных этим методом [12, 25, 106]. Это, в частности, отчетливо видно по значительному уширению пиков рентгеновской дифракции после ИПДК (рисунок 4.6, б) по сравнению с начальными состояниями сплавов Cu-Al-Ni (рисунок 4.6, а). Так, значения ширины пиков на половине максимума достигали значений

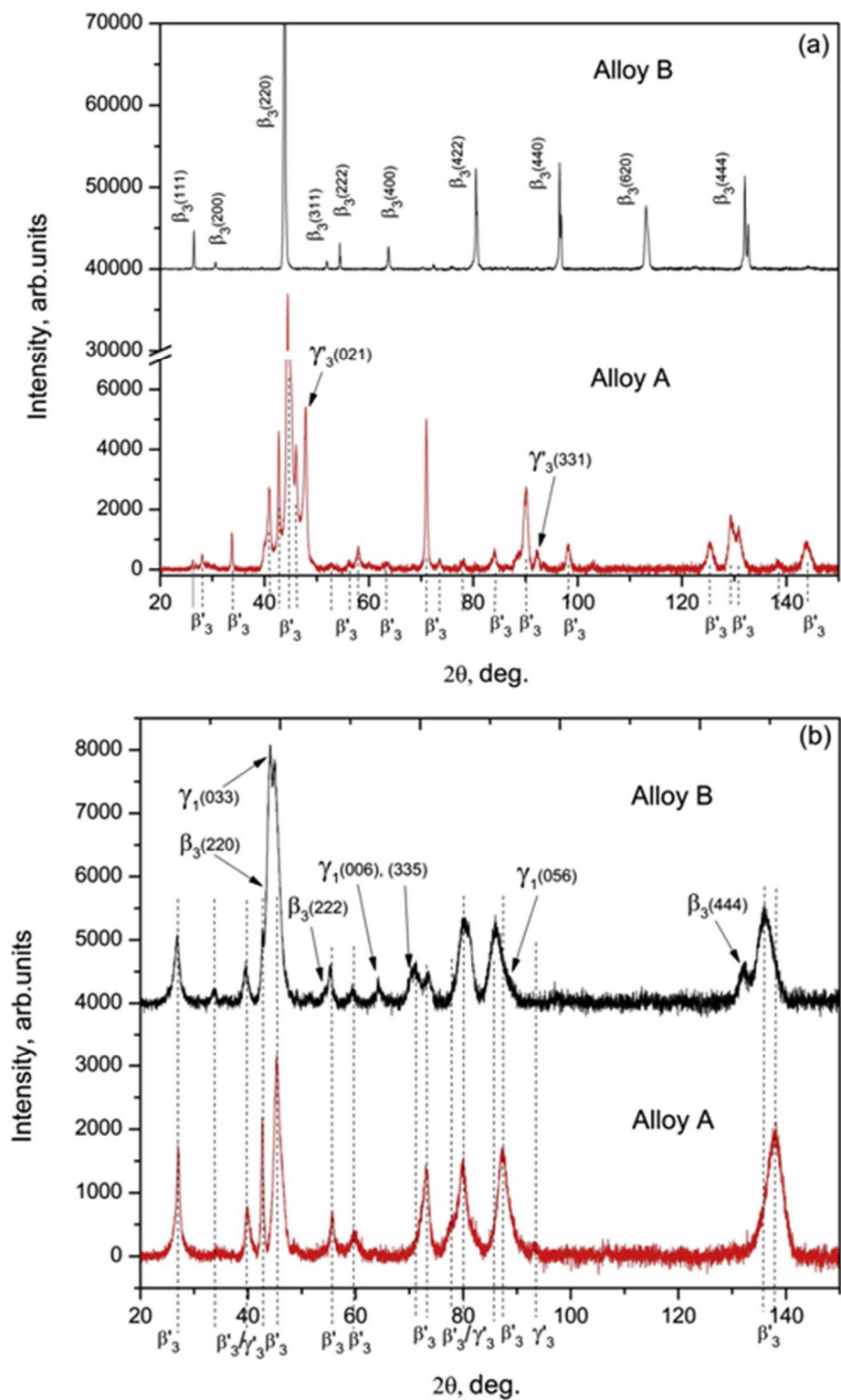


Рисунок 4.6 - Рентгенограммы сплавов Cu-13.1 вес.% Al-3.8 вес.% Ni (А) и Cu-14.4 вес.% Al-4.3 вес.% Ni (В) до (а) и после (б) ИПДК. Позиции многочисленных пиков мартенсита  $\beta'_3$  отмечены пунктирными линиями и буквами под осью абсцисс

до нескольких градусов после воздействия ИПДК. Следовательно, значительное расширение пика происходит не только из-за измельчения зерна, но также указывает на значительный вклад дефектной структуры.

Рентгенограммы для обоих сплавов после ИПДК содержат в основном пики, соответствующие моноклинному  $\beta'_3$  ( $C2/m$ ) 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 Б, соответственно. Изменение состава сплавов Cu-Al-Ni, т.е. более высокое содержание атомов Al и Ni в случае сплава В, приводит к изменению параметров решетки и, следовательно, вызывает некоторый сдвиг в положениях рентгеновских пиков, особенно для больших углов дифракции (рисунок 4.6б). Наличие нескольких рентгеновских пиков небольшой интенсивности также указывает на определенное количество ромбического мартенсита  $\gamma'_3$  ( $Rmmn$ ) в сплаве А, однако их сильное перекрытие с основными пиками, относящихся как к  $\beta'_3$  -, так и к  $\gamma'_3$ -мартенситам, не позволяют точно оценить его содержание. В то же время, рентгенограмма сплава В, подвергнутого ИПДК, обнаруживает значительное изменение структуры. Помимо фазы мартенсита  $\beta'_3$  можно наблюдать явное появление фазы  $\gamma_1$  ( $P-43m$ ) [275] с параметром решетки  $a = 0.87269$  нм и наличием определенного количества исходного аустенита  $\beta_3$  (см. верхнюю дифрактограмму на рисунке 4.6, б). Следует отметить, что ряд сильных пиков аустенитной фазы  $\beta_3$  полностью исчезает после ИПДК, и остаётся лишь несколько пиков фазы  $\beta_3$  меньшей интенсивности. Этот факт указывает на то, что превращение аустенит-мартенсита в сплаве В оказалось незавершенным. Однако такое перераспределение интенсивностей рентгеновских пиков для обоих сплавов А и Б демонстрирует развитие специфической текстуры, индуцированной ИПДК, которая происходит в  $\beta'_3$ -мартенсите сплава Cu-Al-Ni под воздействием сдвиговой деформации.

Чтобы дополнить статистически-усреднённую информацию, полученную из рентгено-структурного анализа, образцы были исследованы с использованием ПЭМ. На рисунке 4.7 показаны светлопольные изображения и электронные дифракционные картины, полученные с ламеллы из сплава Cu – 14.4 вес.% Al – 4.3 вес.% Ni (сплав Б) после ИПДК. При этом видно, что исходная высокоупорядоченная кубическая фаза  $\beta_3$  разлагается в дуплексную микроструктуру, состоящую из выделений стабильной фазы  $\gamma_1$ , равномерно распределенных

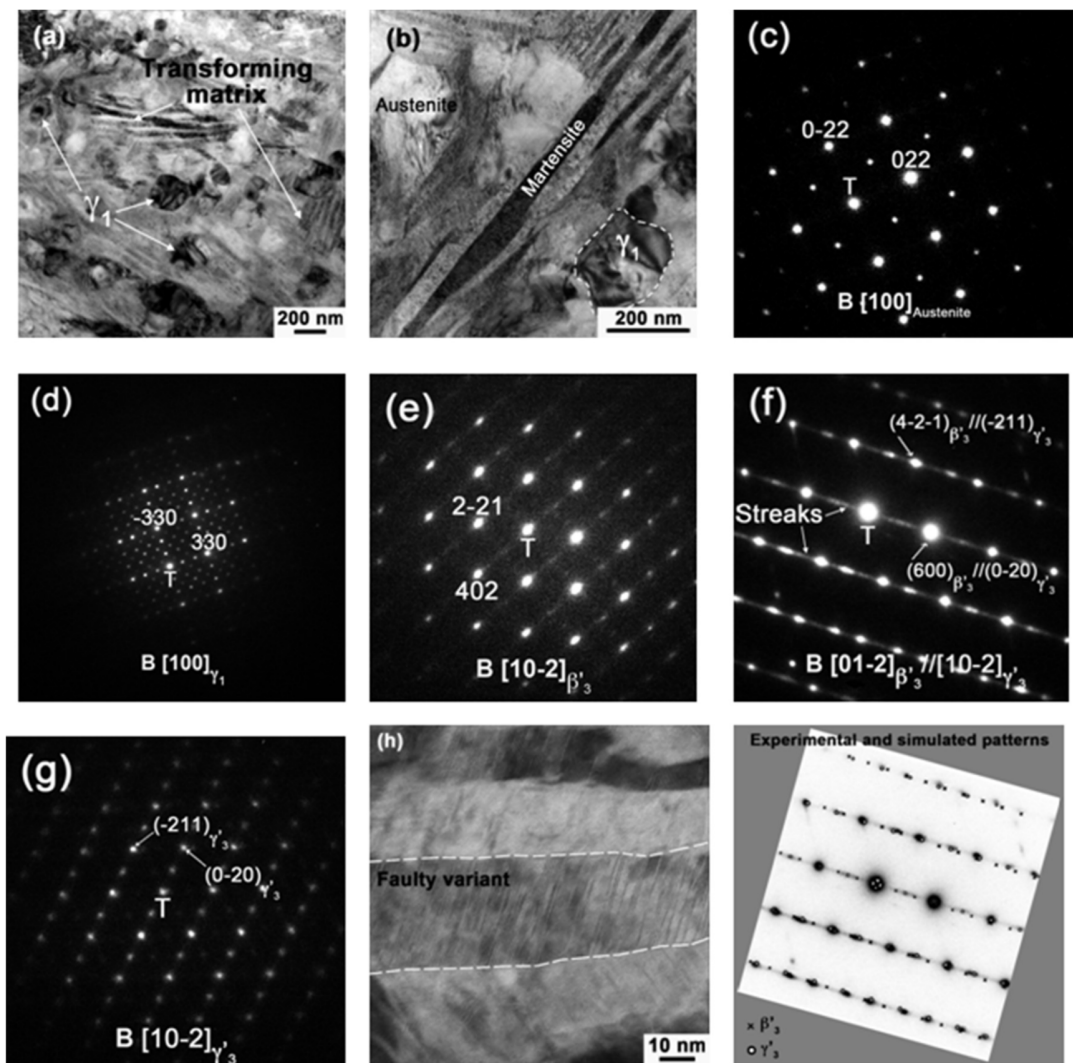


Рисунок 4.7 - Микроструктуры в ПЭМ сплава Cu-14.4 вес.% Al-4.3 вес.% Ni (B) после ИПДК. (а) общий вид дуплексной микроструктуры, состоящей из выделений стабильной фазы  $\gamma_1$ , равномерно распределенных в матрице. (б) увеличенное изображение матрицы, частично преобразованной в мартенсит с некоторыми участками в аустенитном состоянии. Картины микродифракции (в) аустенитного зерна, (г) частиц выделений фазы  $\gamma_1$ , (д) мартенсита  $\beta'_3$ , (е) мартенсита  $\beta'_3$  с полосами вдоль базисной плоскости и схема (показана под рисунком 5.7, е) перекрытия смоделированных картин для мартенситных фаз  $\beta'_3$  и  $\gamma'_3$  с экспериментальной; (ж) мартенсита  $\gamma'_3$ . (з) светлое поле ПЭМ изображения мартенситов, содержащих дефекты

в матрице (рисунок 4.7, а). Размер частиц  $\gamma_1$  составляет примерно 50-100 нм, а размер зерен в матрице можно оценить примерно в 200-300 нм. Более точное измерение размера зерна было затруднено из-за одновременного присутствия аустенита и мартенсита в образце, как показано на рисунке 4.7, б. Согласно стандартному энергодисперсионному анализу содержание Al в частицах  $\gamma_1$  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. Также необходимо отметить, что некоторые наблюдаемые области находятся в аустенитном состоянии, согласно индикации на рисунке 4.7, б и соответствующей диаграмме дифракции электронов, поэтому можно сказать, что матрица частично превращается в мартенсит. Это согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (см. верхнюю кривую на рисунке 4.6, б). В качестве примера область микродифракции, соответствующей зерну аустенита, показана на рисунке 4.7, в. В случае стабильной фазы  $\gamma_1$  картина была получена в режиме микродифракции (рисунок 4.7, г), который особенно хорошо подходит, ввиду использования почти параллельного сфокусированного луча, для изучения небольших частиц. С помощью микродифракции было установлено, что зерна мартенсита соответствуют моноклинному  $\beta'_3$ -мартенситу (рисунок 4.7, д). Однако в некоторых случаях наблюдались полосы вдоль базисной плоскости  $\beta'_3$ -мартенсита. Это показано на рисунке 4.7, е посредством картины микродифракции и дополнительной схемой перекрытия моделируемых структур для мартенситных фаз  $\beta'_3$  и  $\gamma'_3$  с экспериментальной; крестики и кружки соответствуют  $\beta'_3$ - и  $\gamma'_3$ -мартенситам, соответственно.

На рисунке 4.8 представлены светлопольные изображения ПЭМ и электронные дифракционные картины, полученные для сплава Cu-13.1 вес.% Al-3.8 вес.% Ni (сплав А) после ИПДК. Микроструктура состоит в основном из мартенсита; аустенит не обнаружен. Кроме того, были обнаружены небольшие частицы стабильной фазы  $\alpha_1$ . Размер выделений  $\alpha_1$  составляет около 40-60 нм (рисунок 4.8а), а размер зерен в матрице - около 100-300 нм

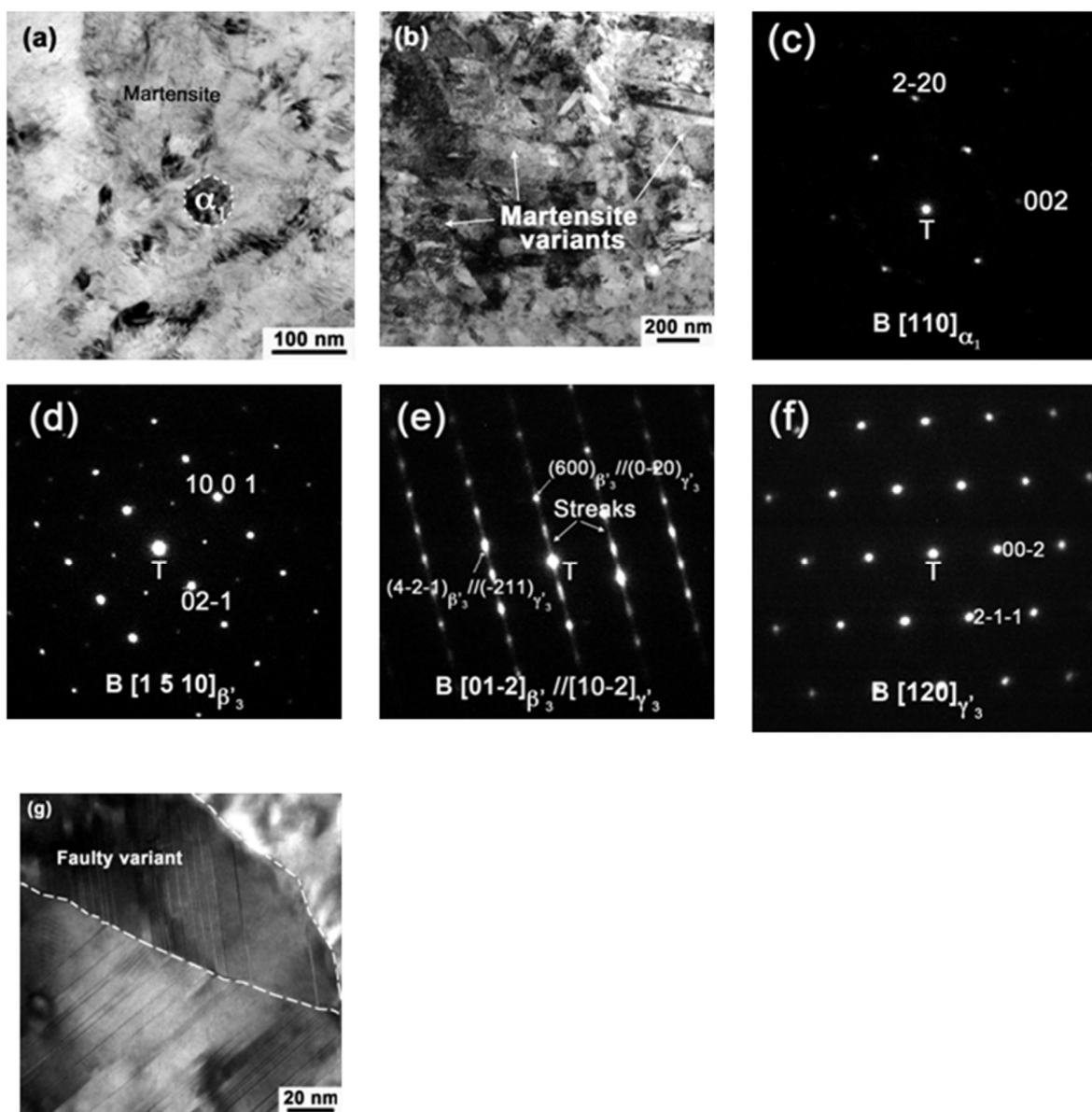


Рисунок 4.8 - (а) и (б) микрофотографии ПЭМ для сплава Cu-13.1 вес.% Al-3.8 вес.% Ni (А) после ИПДК. Картины микродифракции (в) стабильной фазы  $\alpha_1$ , (г) структуры мартенсита  $\beta'_3$ , (д) мартенсита  $\gamma'_3$  с полосами вдоль базисной плоскости мартенсита  $\beta'_3$ . (е) с использованием очень малого размера пучка. (ж) светлопольное изображение мартенситов, содержащих дефекты

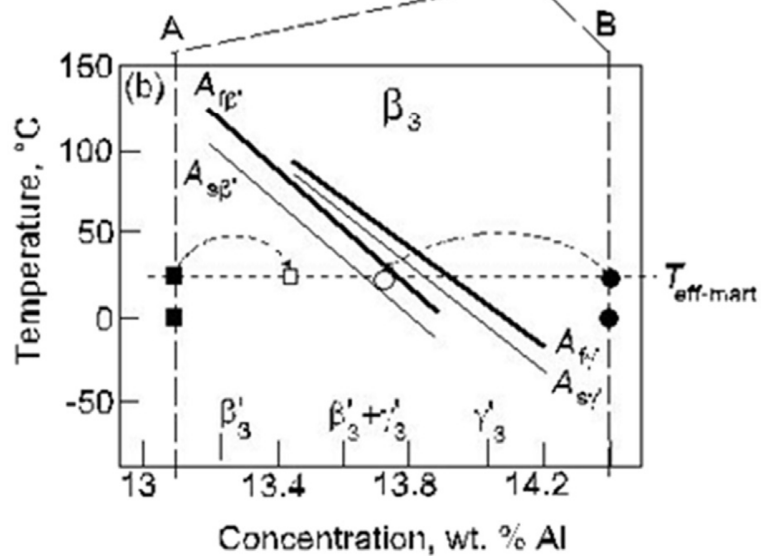
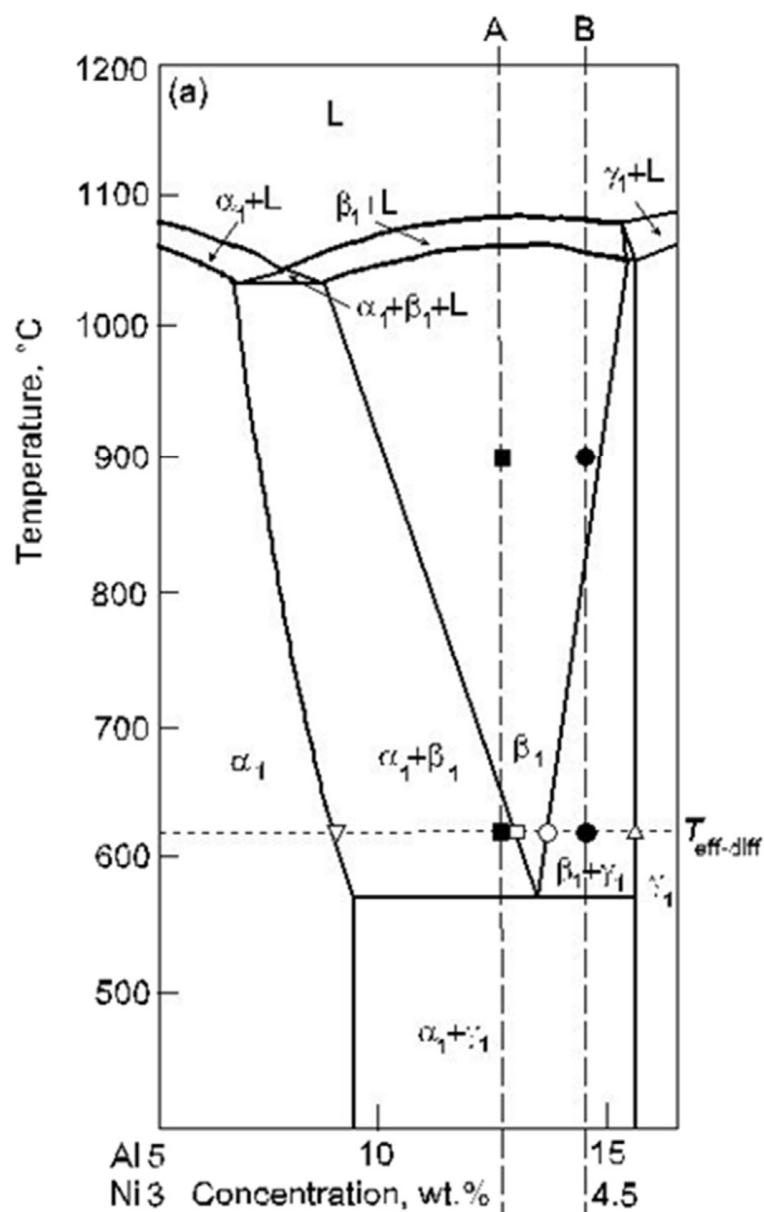


Рисунок 4.9 - Бинарное сечение тройной фазовой диаграммы Cu-Ni-Al с начальной  $A_s$  (тонкими линиями) и конечной  $A_f$  (толстыми линиями) температурами обратного превращения из мартенсита в аустенит для фаз  $\gamma'_3$  и  $\beta'_3$ . Вертикальные пунктирные линии показывают состав сплавов А и В. Горизонтальные пунктирные линии показывают эффективные температуры для диффузионного  $T_{eff-diff}$  и сдвигового (мартенситного) превращения  $T_{eff-mart}$ . Закрашенными символами показан состав однофазного твердого раствора в сплаве А (квадраты) и сплаве В (кружки) перед ИПДК. Незакрашенные символы показывают состав мартенситной матрицы в сплавах А (квадраты) и В (кружки) после ИПДК. Незакрашенные треугольники показывают состав  $\alpha$ -выделений в сплаве А (нисходящий треугольник) и  $\gamma$ -выделений в сплаве В (восходящий треугольник) после ИПДК. УМЗ сплавы Cu-Ni-Al демонстрируют более низкие температуры превращения, чем монокристаллы, в частности, в данном случае температуры  $A_f$  на рисунке 5.5, *e* примерно на 15 °С ниже, чем соответствующие температуры для монокристаллов на приведённом здесь рисунке 5.9, *б*

-----

(рисунок 4.8, *б*). Энергодисперсионный анализ показывает, что в соответствии с фазовой диаграммой (рисунок 4.9) частицы  $\alpha_1$  содержат в среднем на 12 вес.% Al меньше, чем в матрице (13.1 вес.% Al), что определяется по 12 независимым измерениям (6-ти в частицах и 6-ти в матрице). Содержание Ni одинаково как в частицах, так и в матрице. На рисунке 4.8, *в* показан пример картины электронной микродифракции, соответствующей выделению фазы  $\alpha_1$ . Что касается структуры мартенситной матрицы, картины микродифракции показали соответствие моноклинному  $\beta'_3$ -мартенситу (рисунок 4.8г и д). В нескольких случаях наблюдались полосы вдоль базисной плоскости мартенсита  $\beta'_3$  (рисунок 4.8, *д*). Это указывает на развитие дефектной структуры, которая также может быть проиндексирована с использованием структуры мартенсита  $\gamma'_3$ , как это также наблюдается в сплаве Б. Для сплава А микроструктура нескольких исследованных образцов хорошо описывалась ромбическим мартенситом  $\gamma'_3$  (рисунок 4.8, *д*). Опять же, используя очень маленький размер пятна, были получены микродифракционные карты структур, которые хорошо совпадают с



изображением мартенсита  $\gamma'_3$  (рисунок 4.8, *e*). Данное количество мартенсита  $\gamma'_3$  можно объяснить, если учесть, что в сплавах с эффектом памяти формы на основе меди сжимающие напряжения способствуют зарождению преимущественно мартенсита  $\gamma'_3$  относительно мартенсита  $\beta'_3$  [269]. Аналогично, как и со сплавом В, дополнительное светлопольное изображение дефектных мартенситов показано на рисунке 4.8, *ж*.

На рисунке 4.9, *a* показано бинарное сечение тройной фазовой диаграммы Cu-Al-Ni, построенной на основе данных [269, 275], для 3-4.5 вес.% Ni. Диаграмма мартенситных превращений в монокристаллических образцах приведена на рисунке 4.9, *б* на основании данных [269]. На этом же рисунке (рисунок 4.9, *б*) также указаны температуры начала  $A_s$  (тонкие линии) и завершения  $A_f$  (толстые линии) обратного аустенитного превращения, которое имеет место при нагревании из мартенситного состояния (фазы  $\gamma'_3$  и / или  $\beta'_3$ ) в конечное аустенитное состояние. Вертикальные пунктирные линии обозначают составы поликристаллических сплавов А и Б в обеих частях рисунка 4.9.

На основе этих данных можно проанализировать изучаемую микроструктурную эволюцию. Во-первых, оба исследованных сплава были гомогенизированы при 900 °С (показано чёрными квадратом и кружком для сплавов А и В соответственно). Эти два чёрных символа находятся в однофазной  $\beta$ -области фазовой диаграммы Cu-Al-Ni (рисунок 4.9а). В конце гомогенизации оба образца содержат только одну фазу, а именно неупорядоченную фазу  $\beta_1$  ( $Im\bar{3}m$  или  $A2$ ) с немного отличающимся содержанием Al и Ni. Гомогенизированные образцы А и Б впоследствии закаливали в холодной воде при 0 °С, и, как следствие этой обработки, оба сплава (А и Б) содержали только твердый раствор. После закалки диффузия была подавлена, и высокотемпературная фаза  $\beta_1$  в обоих образцах не распалась на смесь стабильных фаз  $\alpha_1$  и  $\gamma_1$ , как предсказано фазовой диаграммой Cu-Al-Ni (рисунок 4.9, *a*). Соответствующие чёрные квадрат и круг показаны на рисунке 5.9, *б* при 0 °С. Другими словами, во время этого быстрого охлаждения не происходит выпадения стабильных фаз, и состав сплавов А и Б остается однородным. Кроме того, также известно, что при закалке аустенитная фаза подвергается двум процессам упорядочения атомов при температурах, превышающих мартенситное превращение (линии на рисунке 4.9, *б*), и, следовательно, закаленные сплавы содержат фазу  $\beta_3$  (сильно упорядоченная ГЦК-фаза,  $Fm\bar{3}m$  с  $L21$  сверхструктурой и параметром решетки  $a = 0.584001$  нм) [276, 277], т.е. процессы

упорядочения  $\beta_1 \rightarrow \beta_2 (B2) \rightarrow \beta_3 (L2_1)$  происходят в  $\beta$ -фазе, по крайней мере, частично, даже при быстром охлаждении [276].

В случае, когда не применяется дополнительная термомеханическая обработка вместо диффузионно-регулируемого разложения эвтектоида  $\beta_1 \rightarrow \alpha_1 + \gamma_1$ , сильно упорядоченная  $\beta_3$ -фаза аустенита эволюционировала бы в соответствии с мартенситными превращениями в сплавах А и В при нагревании / охлаждении в течение температур превращения (рисунок 4.9, б). Результаты таких мартенситных фазовых превращений различны для гипозвтектоидных сплавов (как сплав А) и гиперэвтектоидных сплавов (как сплав Б) [269, 277, 278]. Согласно результатам, полученным в монокристаллических образцах, гипозвтектоидные сплавы превращаются в мартенсит  $\beta'_3$ , а гиперэвтектоидные сплавы превращаются в мартенсит  $\gamma'_3$  [269, 277, 278]. Однако существует интервал концентраций, в котором сосуществуют оба вида мартенситных фаз, то есть фазы  $\gamma'_3$  и  $\beta'_3$  (отмечены в нижней части рисунка 4.9, б) [269, 279]. Мартенсит эволюционирует от  $\gamma'_3$  до  $\beta'_3$  с уменьшением концентрации Al [277-279]. Температуры обратного мартенситного превращения для сплавов Cu-Al-Ni представлены в виде линий на рисунке 4.9, б согласно данным [279]. Температуры мартенситных превращений вперед,  $M_s$  и  $M_f$ , только на 10-20 °С ниже и были исключены для упрощения рисунка. Этот переход метастабилен и, очевидно, не появляется на стабильной фазовой диаграмме рисунка 4.9, а. Согласно фазовой диаграмме, приведенной на рисунке 4.9, б, сплавы А и Б должны вести себя по-разному после гомогенизации при 900 °С и закалки в холодной воде при 0 °С. А именно, с одной стороны,  $\beta_3$ -фаза в сплаве А с более низким содержанием Al должна превратиться в  $\beta'_3$ -мартенсит. Заполненный квадрат при 0 °С находится ниже линий мартенситного обратного превращения. Следовательно, сплав А содержит в основном мартенсит  $\beta'_3$  (см. рисунок 4.6 и 4.8), что в принципе согласуется с данными рассуждениями, но потенциальное влияние ИПДК еще не было учтено. С другой стороны, сплав Б (чёрный кружок) должен оставаться в аустенитном состоянии и содержать упорядоченную фазу  $\beta_3$  (это сильно упорядоченная ГЦК-фаза со сверхструктурой  $L2_1$  и параметром решетки  $a = 0.584001$  нм) после закалки. Здесь следует упомянуть, что после закалки при 0 °С образцы хранятся не в смеси воды со льдом, а при комнатной температуре около 25 °С, что также является температурой ИПДК. Эти точки

показаны чёрным квадратом и кружком на рисунке 4.9, б. Они находятся в тех же фазовых областях, что и точки при 0 °С.

Таким образом, подробный анализ структурно-фазовых превращений выявил, что воздействие ИПДК приводит к двум типам фазовых трансформаций: (1) тех, которые нуждаются в массопереносе и перераспределении различных атомов на расстояниях, превышающих межатомное расстояние, и (2) тех, которые не нуждаются в массообмене и включают только сдвиги групп атомов на расстояния, меньшие характерного межатомного расстояния. Наблюдаемая эволюция микроструктуры будет подробнее рассмотрена ниже с точки зрения разделения диффузионного и бездиффузионного (сдвигового) вкладов в фазовые превращения сплавов системы Cu-Al-Ni.

#### 4.3.2 АНАЛИЗ ВКЛАДА ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Как было показано выше, в главе 2, в ряде сплавов на основе меди наблюдались диффузионные структурно-фазовые превращения под воздействием ИПДК. Распад пересыщенного твердого раствора [25, 32, 262] или образование пересыщенного твердого раствора после частичного растворения частиц второй фазы в матрице [12, 262] оказались обусловлены экстремально высокой концентрацией неравновесных точечных дефектов. 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 есть возникают стабильные фазы  $\alpha_1$  и  $\gamma_1$ , можно связать появление этих фаз после ИПДК с определенной однофазной или двухфазной областью на соответствующей равновесной фазовой диаграмме. Другими словами, ИПДК индуцирует образование фаз таким образом, как если бы сплав был отожжен при определенной температуре, что способствует повышенному массопереносу. Эта концепция уже использовалась ранее, когда соответствующей условной температурой «отжига» является так называемая эффективная температура  $T_{eff}$ , и она обычно намного выше, чем температура  $T_{ИПДК}$  деформационной обработки [25, 32, 106, 264]. Принимая во внимание наблюдение стабильных фаз  $\alpha_1$  и  $\gamma_1$ , можно принять, что воздействие ИПДК сыграло роль «отжига» при определенной эффективной температуре  $T_{eff}$ . В бинарных сплавах на основе меди  $T_{eff}$  линейно возрастает с увеличением энтальпии активации диффузии легирующего элемента [106]. Чтобы оценить

$T_{eff}$  в пределах определённого температурного интервала, можно использовать данные об эволюции микроструктуры для обоих сплавов и фазовую диаграмму равновесия (рисунок 4.5-4.9).

Сплав В находился в аустенитном состоянии до ИПДК и содержал после закалки только фазу  $\beta_3$ , но после ИПДК он содержал значительное количество выделений фазы  $\gamma_1$ . Содержание Al в фазе  $\gamma_1$  выше, чем средняя концентрация Al в сплаве, составляющая 14.4 вес.% Al. Его состав показан на рисунке 4.9, а открытым треугольником вверх. Это означает, что ИПДК способствовала перераспределению атомов Al из матрицы в новые выделения фазы  $\gamma_1$ . В результате оставшаяся матрица содержала меньше Al (незакрашенные кружки на рисунке 4.9 а, б), чем до ИПДК (закрашенные кружочки на рисунке 4.9, а, б). Незакрашенный кружок на рисунке 4.9, а расположен на границе между однофазной  $\beta_1$  областью и двухфазной ( $\beta_1 + \gamma_1$ ) областью. По снимкам ПЭМ весовая доля фазы  $\gamma_1$  не может быть количественно оценена совершенно достоверно, но, по приблизительным оценкам, она может быть близка к 40%. Это позволяет определить эффективную температуру как  $T_{eff-diff} \approx 620 \pm 20$  °С (горизонтальная пунктирная линия на рисунке 4.9, а). По логике, это значение должно обязательно совпадать с эффективной температурой, наблюдаемой для сплава А при ИПДК, что обсуждается в следующем параграфе, поскольку процесс ИПДК проводился в одинаковых условиях для обоих сплавов.

Действительно, в сплаве А лишь небольшое количество выделений стабильной фазы  $\alpha_1$  появилось в матрице (рисунок 4.8, а). Его состав перед ИПДК показан закрашенным квадратом на фазовой диаграмме (рисунок 4.9, а). Закрашенный квадратик находится в двухфазной ( $\beta_1 + \alpha_1$ ) области, но очень близко к однофазной области  $\beta_1$ , потому что наблюдалось очень небольшое количество фазы  $\alpha_1$ . Составы фаз  $\beta_1$  и  $\alpha_1$  в двухфазной ( $\beta_1 + \alpha_1$ ) смеси после ИПДК показаны незакрашенными квадратом и треугольником, соответственно. Опять же, из изображений ПЭМ точная весовая доля фазы  $\alpha_1$  не может быть дана абсолютно достоверно, но она может быть приблизительно оценена в 4-6 %. Это согласуется с эффективной температурой  $T_{eff-diff} \approx 620 \pm 20$  °С (горизонтальная пунктирная линия на рисунке 4.9, а), упомянутой в предыдущем абзаце. Значение  $T_{eff-diff}$  не может быть выше 640 °С, поскольку сплав А содержит только одну фазу выше 640 °С. В то же время, значение  $T_{eff-diff}$  не может быть ниже, чем 600 °С, потому что в этом случае сплав А будет

содержать достаточно фазы  $\alpha_1$ , чтобы выявить это с помощью рентгеновской дифракции (не только с помощью ПЭМ), что не имело место. Следовательно, можно сделать вывод, что оба сплава А и Б претерпели диффузионное фазовое превращение при эффективной температуре  $T_{eff-diff} \approx 620 \pm 20$  °С.

Это значение  $T_{eff}$  хорошо вписывается в линейную зависимость между  $T_{eff}$  и энтальпией активации диффузии легирующего элемента в различных сплавах на основе Cu [106]. Здесь следует подчеркнуть, что эффективная температура  $T_{eff}$  отличается от температуры  $T_{ИПДК}$  в экспериментах, которая в нашей работе составляет около 40-50 °С. Чтобы существенно изменить  $T_{ИПДК}$ , необходимо использовать специальную печь или охладитель вокруг наковален для ИПДК, чтобы нагревать или охлаждать их [14], в противном случае температура остается около приведенных значений. Конечно, если используется такая специальная печь или холодильник, это также существенно влияет на фазовые переходы в образце. Это связано с тем, что скорость релаксации в динамическом равновесии существенно увеличивается при внешнем нагреве наковален или уменьшается при их охлаждении, как было показано в работе [14].

Теперь можно перейти к количественным оценкам диффузионной активности во время ИПДК сплавов Cu-Al-Ni. 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  $D_{ИПДК} \approx 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с. Разумно полагать маловероятным, что объемная самодиффузия ответственна за распад во время обработки ИПДК. Действительно, диапазон коэффициентов объемной диффузии в сплавах Cu-Al и Cu-Ni 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  $D^{Al}_{Cu} = 5 \times 10^{-37}$  м<sup>2</sup>/с [242, 280] и  $D^{Ni}_{Cu} = 4.8 \times 10^{-44}$  м<sup>2</sup>/с [242, 281]. Данные по диффузии также существуют для бинарной интерметаллической  $\beta$ -фазы Cu-Al, которая наиболее близка к рассматриваемым сплавам [282]. Экстраполируя их до комнатной температуры, получим также:  $D^{Al}_{\beta} = 3.8 \times 10^{-34}$  м<sup>2</sup>/с,  $D^{Cu}_{\beta} = 3.8 \times 10^{-36}$  м<sup>2</sup>/с и  $D = 7.3 \times 10^{-36}$  м<sup>2</sup>/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 [283], можно оценить максимальную диффузионную активность при комнатной температуре как  $D^{Ni}_{Cu} = 3 \times 10^{-27} \text{ м}^2/\text{с}$ . Это значение все еще на 10 порядков ниже нашей оценки  $D_{ИПДК} \approx 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ . Возможно, что приложенное давление может дополнительно замедлить диффузию [245, 284]. В то же время, экстраполяция коэффициентов диффузии вдоль «сверхбыстрых» границ зёрен, измеренных недавно в чистом Ni [285] и сплаве Cu-Zr [286], полученных равноканальным угловым прессованием (РКУП), позволяет получить значения зернограничной диффузии при комнатной температуре в диапазоне  $3 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ , что значительно ближе к нашей оценке  $D_{ИПДК} \approx 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$  с оставшейся разницей в три порядка, которая, возможно, может быть связана с неопределенностью в определении  $D$ , различиями между процессами РКУП и ИПДК, а также с тем фактом, что диффузионные измерения в работах [285, 286] были выполнены после процесса РКУП, и поэтому существенная часть неравновесных дефектов имела время для их аннигиляции. В заключение, простые оценки, представленные выше, по-видимому, подтверждают гипотезу о том, что зернограничная, а не объемная самодиффузия, контролирует процесс распада в сплавах А и Б в системе Cu-Al-Ni. Таким образом, массоперенос во время ИПДК (а именно частичный распад в сплавах А и Б) происходит очень быстро. Этот факт коррелирует с предыдущими наблюдениями чрезвычайно высокой кинетики массопереноса и контролируемых диффузией фазовых превращений в сплавах Al-Zn [262], Cu-Ni [32], Cu-Co [25], Cu-Ag [12], Cu-In [157] и Cu-Sn [287] во время ИПДК. Однако, необходимо отметить, что в данной работе впервые наблюдаются одновременные диффузионные и сдвиговые фазовые превращения, вызванные ИПДК.

#### 4.3.3 АНАЛИЗ ВКЛАДА БЕЗДИФФУЗИОННЫХ СДВИГОВЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В данном параграфе рассмотрим сдвиговые или мартенситные превращения, которые можно объяснить с помощью диаграммы для прямого и обратного мартенситных

превращений, экспериментально полученных для монокристаллических сплавов Cu-Al-Ni (рисунок 4.9, б) [279]. В сплаве Б матрица  $\beta_1$  обеднена Al из-за образования выделений, богатых Al, в  $\gamma_1$ -фазе. Состав матрицы сплава, способной подвергаться мартенситному превращению, изменился с того, который показан закрашенным кружком на рисунке 4.9, а, на тот, который показан закрашенным кружком на том же рисунке. На рисунке 4.9, б этот сдвиг по элементному содержанию показан теми же символами и стрелкой. Заштрихованный кружок находится на рисунке 4.9, б в аустенитной области, тогда как концентрация Al в матрице  $\beta_3$  сплава Б после обеднения Al, вызванного ИПДК, смещена из положения, обозначенного закрашенным кружком, в положение, показанное незакрашенным кружком (рисунок 4.9, а). На рисунке 4.9, б этот композиционный сдвиг обозначен теми же символами и стрелкой. Незакрашенный кружок на рисунке 4.9, б находится в области, где существует смесь мартенситов  $\beta'_3$  и  $\gamma'_3$  (вместе с некоторым количеством оставшегося  $\beta_3$ -аустенита) согласно данным из работы [279]. Действительно, данные рентгеновской дифракции и ПЭМ свидетельствуют о том, что после ИПДК матрица содержит такую смесь мартенситов  $\beta'_3$  и  $\gamma'_3$  (вместе с некоторым оставшимся  $\beta_3$ -аустенитом, см. рисунки 4.6 и 4.7). Все эти аргументы верны только в том случае, если принять, что условный «отжиг» при так называемой эффективной температуре (вызванный воздействием ИПДК) впоследствии сопровождается мгновенной закалкой посредством остановки процесса ИПДК.

В сплаве А процесс ИПДК не сильно изменил содержание Al в матрице, потому что количество  $\alpha_1$ -фазы, появляющейся после ИПДК, мало. По этой причине она может быть обнаружена только в ПЭМ (рисунок 4.8), но не на рентгенограммах (рисунок 4.6). Как следствие, сдвиг от закрашенного квадрата к незакрашенному на рисунке 4.9, а меньше, чем сдвиг, определённый для сплава В. Этот же сдвиг также показан с такими же символами на рисунке 4.9, б. Как наблюдалось, до ИПДК сплав А содержал в основном мартенсит  $\beta'_3$ , с небольшим количеством мартенсита  $\gamma'_3$  (рисунок 4.6, а). Согласно диаграмме, показанной на рисунке 4.9, б, должен появляться только мартенсит  $\beta'_3$ , но, хотя концентрация является основным параметром, влияющим на тип образующегося мартенсита, существуют и другие, такие как размер зерна или повышенный уровень напряжений [288, 289], которые также могут иметь некоторое влияние. Фактически, поликристаллические сплавы с эффектом

памяти формы с УМЗ структурой имеют более низкие температуры превращения, чем монокристаллы, и это также подтверждается в нашем случае, когда температуры  $A_f$ , показанные на рисунке 4.5, *з*, примерно на 15 °С ниже, чем соответствующие температуры для монокристаллов на рисунке 4.9, *б*. Это связано с тем, что в поликристаллах зарождение мартенсита обусловлено сдвигом решетки от внутренних напряжений, создаваемых границами зерен. Поэтому высокий уровень напряжения сжатия во время процесса ИПДК, несомненно, является одним из этих параметров, влияющих на мартенситное превращение. Кроме того, было показано [289], что в сплавах с эффектом памяти формы на основе меди напряжение сжатия способствует зарождению преимущественно мартенсита  $\gamma'_3$  относительно мартенсита  $\beta'_3$ . В представленном анализе данные, показанные на рисунке 4.9, *б*, были определены для монокристаллических образцов, в то время как в данной работе использовались поликристаллические образцы, поэтому наблюдается небольшое расхождение (небольшое количество  $\gamma'_3$  присутствует, в то время как должен иметь место только мартенсит  $\beta'_3$ ). Можно ожидать, что эти второстепенные параметры влияют на тип появляющегося мартенсита. При воздействии ИПДК на сплав А наблюдался в основном мартенсит  $\beta'_3$  (рисунок 4.8), но по сравнению с образцом до ИПДК был получен мартенсит  $\beta'_3$  с более значительным количеством дефектов и структуры, которые хорошо аттестовываются ромбическим мартенситом  $\gamma'_3$ .

Таким образом, из полученных экспериментальных результатов можно определить две эффективные температуры. Одна из них,  $T_{eff-diff}$ , относится к фазовым превращениям, управляемым диффузионным массопереносом, который, в свою очередь, инициирован ИПДК. Она существенно выше температуры обработки ИПДК и может быть оценена как  $T_{eff-diff} = 620 \pm 20$  °С (горизонтальная пунктирная линия на рисунке 4.9, *а*). Во время ИПДК концентрация компонентов была изменена таким образом, как если бы сплав выдерживался при  $T_{eff-diff}$ . Затем за этим изменением следуют мартенситные (бездиффузионные) фазовые превращения, происходящие так, как будто материал будет охлажден от этой температуры  $T_{eff-diff}$  до температуры ИПДК-обработки  $T_{eff-ИПДК} = 25 \pm 5$  °С (горизонтальная пунктирная линия на рисунке 4.9, *б*) или, что то же, до эффективной температуры мартенситного превращения  $T_{eff-mart} = 25 \pm 5$  °С.



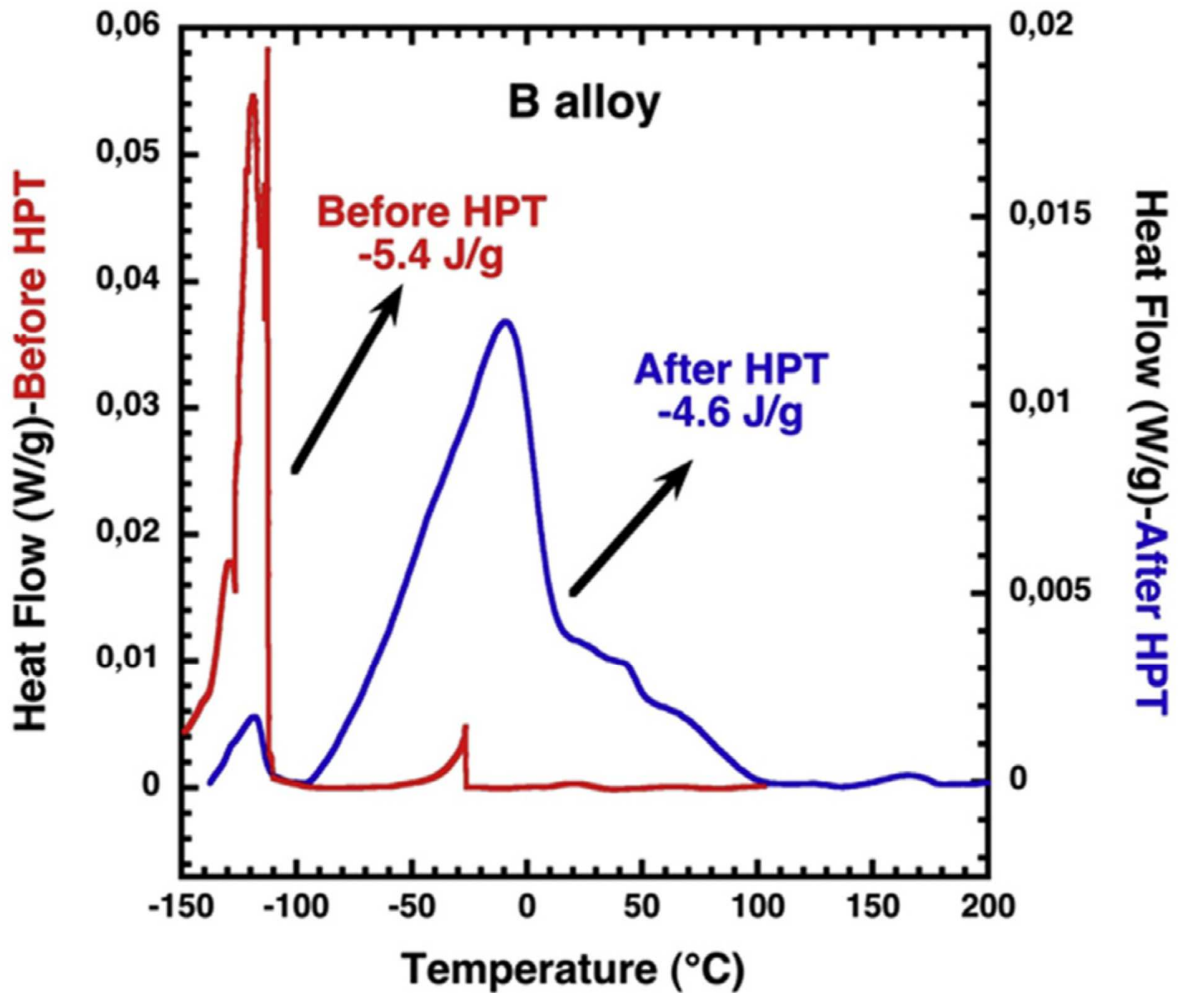


Рисунок 4.10 - Измерения ДСК проводили во время охлаждения (прямое мартенситное превращение) сплава Cu-Al-Ni (B) до (красный график) и после (синий график) ИПДК. Наблюдается четкое смещение температур мартенситного превращения в сторону более высоких температур наряду с сильным уширением максимума тепловыделения

Следовательно, ИПДК инициирует оба вида фазовых превращений: (1) те, которые нуждаются в массопереносе и перераспределении различных атомов на расстояниях, превышающих характерные межатомные расстояния, и (2) те, которые не нуждаются в массообмене и включают в себя относительно небольшие смещения групп атомов на расстояния, меньшие межатомного расстояния. Эти два одновременных процесса имеют две различные эффективные температуры, а именно: (1)  $T_{eff-diff} = 620 \pm 20$  °С и (2)  $T_{eff-mart} = 25 \pm 5$  °С. Таким образом, можно утверждать, что изменения в аустенитной и мартенситной фазах в обоих сплавах А и Б до и после воздействия ИПДК можно объяснить так, как если бы сплавы подвергались старению при  $T_{eff-diff}$ , а затем закаливались до  $T_{eff-ИПДК}$ , способствуя бездиффузионному мартенситному фазовому превращению.

Чтобы подтвердить функциональность сплавов Cu-Al-Ni с эффектом памяти формы, их поведение мартенситного превращения, были выполнены некоторые измерения методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рисунке 4.10 показаны графики, соответствующие сплаву Б системы Cu-Al-Ni до и после ИПДК. Как показано выше, в связи с формированием стабильной фазы  $\gamma_1$  количество трансформирующегося материала уменьшается, и, следовательно, тепловыделение (энтальпия) для образца после ИПДК становится меньше, чем для образца до интенсивной деформации. Кроме того, наблюдается явно выраженное смещение температур мартенситного превращения в сторону более высоких значений наряду с сильным уширением максимума тепловыделения. Эти наблюдения согласуются с обсуждаемым изменением состава и с большим количеством дефектов, вносимых ИПДК. В любом случае, можно сделать вывод, что даже при применении экстремального воздействия интенсивной деформацией функциональность сплава может быть сохранена, по меньшей мере, частично. Тем самым, ожидается, что ИПДК может приводить к УМЗ микроструктуре сплавов Cu-Al-Ni, обладающей эффектом памяти формы с улучшенными механическими и функциональными свойствами. Это является особенно примечательным моментом, поскольку подобные сплавы Cu-Al-Ni не выдерживают холодную прокатку для измельчения зерна (поскольку являются весьма хрупкими при низкой гомологической температуре), а во время горячей прокатки происходит рост зерна путем динамической рекристаллизации. Таким образом, воздействие ИПДК может рассматриваться как единственный метод, позволяющий значительно

уменьшить средний размер зерна, и, следовательно, исключительный подход по улучшению термомеханических и функциональных свойств поликристаллического сплава Cu-Al-Ni с эффектом памяти формы.

#### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

В главе изучены определены и изучены основные закономерности комплексных фазовых превращений, включающих в себя диффузионный массоперенос, который сопровождается бездиффузионными (сдвиговыми) трансформации при воздействии ИПДК. В частности:

1. 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 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 омега-фазы легирующим элементом, вплоть до его номинального содержания в сплаве для максимально высоких фракций омега-фазы.
2. Выявлены закономерности диффузионно-контролируемых превращений в мартенсит-содержащих сплавах на основе титана при воздействии ИПДК. Показано, что сдвиговая  $\alpha/\alpha' \rightarrow \omega$  трансформация сопровождается обеднением  $\alpha/\alpha'$  матрицы с ГПУ структурой от легирующего элемента, что приводит к комплексу фазовых превращений в последовательности  $\alpha' \rightarrow \alpha \rightarrow \omega$ .
3. 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.

4. Продемонстрирована уникальность ИПДК как подхода для формирования наноструктурных состояний в сплавах с эффектом памяти формы системы Cu-Al-Ni, что открывает перспективу их дальнейшего изучения для формирования улучшенных эксплуатационных характеристик.

## ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ИПДК-ИНДУЦИРОВАННЫХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА СВОЙСТВА

Как было показано выше, в наноструктурных состояниях, сформированных посредством интенсивной пластической деформации, происходят диффузионно-контролируемые фазовые превращения, обусловленные экстремально высокой плотностью неравновесных дефектов решётки и характеризующиеся существенным усилением диффузионного массопереноса. Изменения фазового состава, перераспределение концентрации легирующих элементов в сплавах, а также изменение дальнего или ближнего порядка в наноструктурных сплавах значительно влияют на их эксплуатационные свойства. В этой связи особенно важным представляется изучение закономерностей структурно-фазовых превращений при формировании наноструктурных состояний, которые обладают качественно новыми характеристиками и открывают перспективы практического применения объёмных наноструктурных материалов.

Ввиду сверхмалого размера зёрен в УМЗ металлах и сплавах, в первую очередь логично ожидать проявления высоких значений твёрдости и прочности в материалах [6, 30]. Помимо существенного прироста прочностных характеристик в ряде работ опубликованы результаты по достижению комбинации как увеличения прочности, так и повышенной пластичности в металлах и сплавах, полученных ИПД [213, 290, 291]. Особенно ярким примером могут являться проявления сверхпластичности, в том числе и низкотемпературной [292, 293], в УМЗ сплавах, отличающихся своими механическими характеристиками от своих крупнозернистых, а также мелкозернистых аналогов, сформированных, к примеру, традиционной прокаткой. Эти факты свидетельствуют о том, что микроструктурные особенности, а именно сверхмалый размер зерна и специфика дефектной структуры, ответственны за проявление улучшенных механических характеристик.

Другим фактором, определяющим поведение наноструктурных материалов, является изменение фазового состава с использованием методов ИПД. В этом случае наиболее привлекательными становятся наноструктурные металлы и сплавы, проявляющие не только повышенные прочностные свойства, но и различные эксплуатационные характеристики [8, 9, 11, 14, 35, 294, 295]. Подобные состояния могут быть сформированы комбинированным

использованием ИПДК и регламентированных отжигов, позволяющих контролировать структурно-фазовые превращения, включая средний размер зерна, тип дефектной структуры, фазовый состав границ зёрен и другие характеристики микроструктуры. В частности, было показано, что оптимальный подбор концентрации редкоземельного легирующего элемента в алюминии, подвергнутом ИПДК, приводит к повышению как механической прочности, так и электропроводности [295].

Отдельной важной проблематикой современного материаловедения является создание радиационно-стойких сплавов, в связи с чем повысился интерес к наноструктурным состояниям для конструкционных материалов. Действительно, улучшение механических характеристик металлов с разветвлённой дефектной структурой, являющейся потенциальным стоком для точечных дефектов, зарождающихся при радиационном повреждении, несомненно придаёт новый импульс в изучении радиационных эффектов в объёмных УМЗ материалах. Несмотря на значительный объём экспериментальных работ по эффектам радиационного облучения, на данный момент отсутствуют систематические экспериментальные исследования, касающиеся радиационного поведения полностью плотных, на 100%, объёмных нанокристаллических металлов и сплавов. Подобные состояния оказалось возможным сформировать в интерметаллидах, а именно в сплавах TiNi и FeAl, с использованием ИПДК и контролируемых структурно-фазовых превращений [8, 9]. Значительным преимуществом в выборе данного типа материала является формирование сверхупорядоченных структур в TiNi и FeAl, известное как проявление дальнего упорядочения B2-типа. Прецизионный контроль за изменением степени дальнего порядка в процессе ионного облучения позволил изучить радиационные эффекты и, соответственно, провести сравнительный анализ повреждений в nano- и крупнокристаллических состояниях.

В последнее десятилетие особое внимание привлечено к, так называемым, высокоэнтропийным соединениям, представляющим собой твердый раствор, в котором содержатся пять или более основных элементов в равном или почти равном молярном соотношении, т.е. когда их атомные концентрации находятся между 5% и 35% [296]. Целый ряд многообещающих свойств [297-300] этих соединений был обнаружен и активно изучается до настоящего момента. Возможности применения методов ИПД также использовались для измельчения микроструктуры высокоэнтропийных сплавов [301, 302],

однако, к настоящему времени потенциал использования ИПДК оказался нераскрытым в полной мере. В частности, метод ИПДК ранее не использовался для формирования однородного объёмного нанокристаллического состояния при низких гомологических температурах.

В связи с вышесказанным, в настоящей работе ниже 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.

## 5.1 ПРОЯВЛЕНИЕ ПОВЫШЕННОЙ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ TiNi и FeAl

Нанокристаллические металлы и сплавы, благодаря потенциалу зернограничного дизайна микроструктуры, являются привлекательными материалами для современных конструкционных изделий с повышенной радиационной устойчивостью. Недавно было опубликовано несколько экспериментальных и теоретических исследований радиационных эффектов в нанокристаллических структурах [303-306]. Моделирование ионного облучения методами молекулярной динамики продемонстрировало, что структура границ зерен в наноразмерном масштабе сильно влияет на первичные повреждения структуры, причем граница зерен действует как сток для точечных дефектов [304, 305]. Например, с помощью ПЭМ наблюдали повреждения микроструктуры в нанокристаллических (НК) Pd и ZrO<sub>2</sub> после ионного облучения [306]. Обнаружилось, что плотность кластеров точечных дефектов уменьшилась в 3–4 раза, когда размер зерна уменьшился со 100 до 40 нм, и дефекты не были обнаружены, если размер зерна был менее 20 нм [303]. В НК Ni и НК Cu-0.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных в результате ИПД и облученных протонами в больших дозах, не было обнаружено никаких радиационных дефектов, за исключением тетраэдрических дефектов упаковки. Эти результаты являются явным свидетельством того, что нанокристаллические материалы могут проявлять повышенную стойкость к облучению.

В данном разделе представлено исследование интерметаллидов TiNi и FeAl. Эти интерметаллиды, помимо своей практической значимости [307, 308], 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 от Intrinsic Devices Incorporation (Сан-Франциско, Калифорния). Сплав TiNi, первоначально отожжённый при 800 °С в течение 1 часа, а затем закаленный в ледяную воду, стабильно сохраняет B2-фазу при комнатной температуре [308, 309]. Диски для образцов, вырезанные из закаленного стержня TiNi, подвергались семи оборотам ИПДК при приложенном давлении 6 ГПа при комнатной температуре. Термостабильность образцов до и после ИПДК изучали с использованием дифференциального сканирующего калориметра Perkin-Elmer DSC-7 при скорости нагрева 10 К/мин. Эксперименты методами ПЭМ проводились с использованием JEOL-2000EX, работающего при 120 кВ. РСА выполняли с использованием Pan Analytical X'Pert (Philips) в геометрии Брэгга-Брентано с Cu K-альфа излучением и позиционно-чувствительным детектором (Philips X'Cellerator). Профили пиков были проанализированы с помощью программного обеспечения ProFit (Philips). Интегральные интенсивности пиков и аморфного фонового гало были использованы для оценки степени кристалличности. Степень дальнего порядка оценивалась по интенсивностям сверхрешеточных ( $I_{100}$ ) и фундаментальных ( $I_{200}$ ) отражений как функция  $(I_{100} / I_{200})^{(1/2)}$  [310]. Модифицированный метод Уильямсона – Холла использовался для анализа нанокристаллических структур [133] и для получения среднего размера кристаллитов и значений микродеформации решётки.

Образцы TiNi для облучения вырезали, исключая центральную часть (диаметром 3 мм) ИПДК-обработанных дисков, чтобы избежать микроструктурных неоднородностей [311]. Облучение НК TiNi проводили при комнатной температуре пучком ионов Ar<sup>+</sup> энергией 1.5



МэВ с использованием ускорителя Ван-де-Граафа. Использовался поток ионов  $6.4 \times 10^{12}$  (ионов) $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Ток пучка составлял 200 нА, и образцы были прикреплены к металлическому держателю образца с водяным охлаждением, чтобы избежать нагрева при облучении. Время облучения было выбрано между 60 и 536 с, что привело к 0.2-5.6 смещений на атом (*сна*). Значения смещения были рассчитаны с использованием кода SRIM-2003 [312] с использованием энергии смещения 25 эВ для Ti и Ni. ИПДК применялась для получения объемных аморфных образцов TiNi с последующей термообработкой, в результате чего формировалась нанокристаллическая структура. На рисунке 5.1, *а*, *б* показаны рентгенограммы как исходного закаленного состояния, так и после ИПД. Исходный образец со средним размером зерна 80 мкм имеет структуру аустенита В2 (типа CsCl) (рисунок 5.1, *а*), в то время как рисунок 5.1, *б* явно указывает на аморфизацию сплава, вызванную ИПДК.

Измерения ДСК проводились для установления температурного интервала кристаллизации. Рисунок 5.2 показывает существенное тепловыделение в диапазоне температур от 300 до 400 °С. Очевидно, что температура 400 °С является достаточной для начала кристаллизации аморфной матрицы, чтобы сформировать желаемую нанокристаллическую структуру в объеме образцов сплава TiNi.

Как видно на рентгеновской дифрактограмме на рисунке 5.1, *в*, аморфное гало, наблюдаемое после ИПДК (рисунок 5.1, *б*), полностью исчезает после отжига при 400 °С в течение 1 часа. Значительно уширенные (110) и (200) пики В2-фазы TiNi указывают на образование ультрамелкозернистой микроструктуры. Рентгеновский анализ профиля дает размер кристаллитов и значения микродинамики  $31 \pm 6$  нм и  $1.8 \pm 0.4$  % соответственно. Одновременно присутствие (100) пика сверхрешетки демонстрирует, что в отожженной структуре достигнуто дальнейшее упорядочение. Установлено, что параметры дальнего порядка составляют 0.92 и 0.87 для исходной крупнозернистой и нанокристаллической структур сплава TiNi соответственно. Это указывает на то, что подобный уровень упорядочения может быть достигнут для разных размеров зерна. Более низкая степень упорядоченности в нанокристаллическом состоянии обусловлена низкой температурой отжига и / или коротким временем отжига или вызвана дополнительным разупорядочением, вносимым границами зерен. Более высокие температуры отжига не использовались, чтобы избежать дополнительного роста зерна.

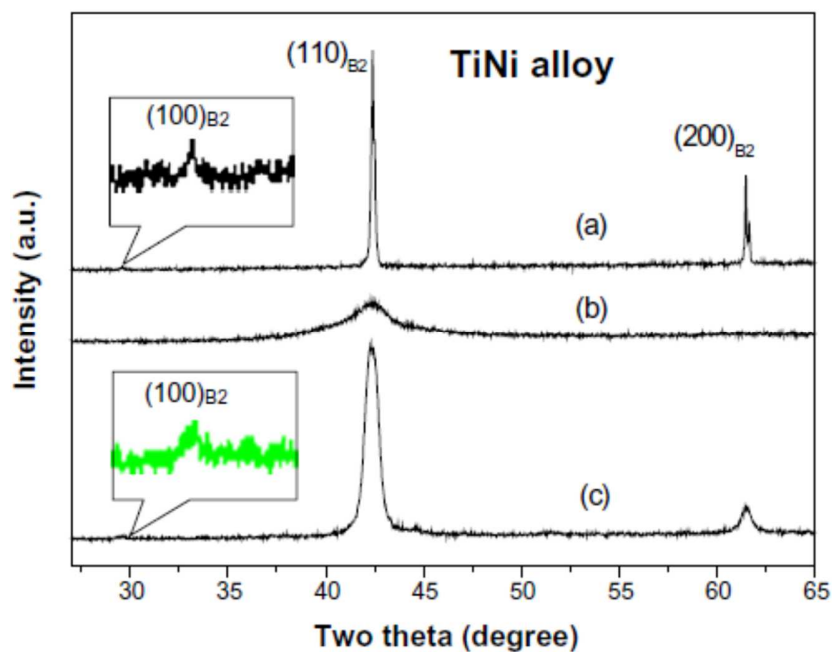


Рисунок 5.1 - Рентгеновские дифрактограммы сплава TiNi (а) в исходном состоянии, (б) после кручения под высоким давлением и (в) после отжига при 400 °С в течение 1 часа. Увеличенные вставки для пика (100)<sub>B2</sub> указывают на дальний порядок для обеих кристаллических структур

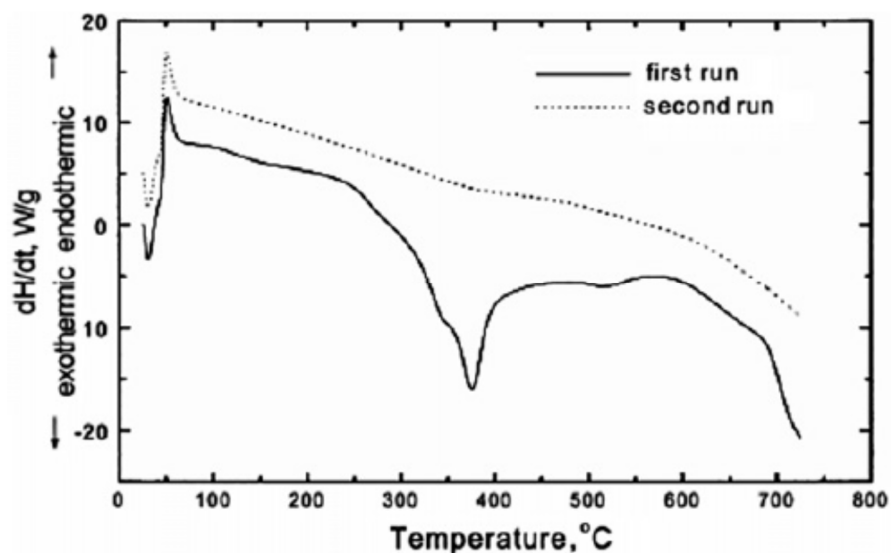


Рисунок 5.2 - Дифференциальная сканирующая калориметрия образца TiNi после кручения под высоким давлением

ПЭМ наблюдения представляют четкие доказательства аморфной (рисунок 5.3, *a*) и нанокристаллической (рисунок 5.3, *b*) структур сплава TiNi после ИПДК-обработки и отжига. По результатам ПЭМ средний размер зерна и стандартное отклонение для НК TiNi рассчитывали из логнормального распределения, согласно которому они составили 23 и 9 нм, соответственно, что согласуется с результатами рентгеновских измерений,  $(31 \pm 6)$  нм. Для экспериментов по ионному облучению использовали два объемных образца TiNi с крупнозернистой и нанокристаллической микроструктурой, оба демонстрировали дальний порядок, но разные размеры зерен (80 мкм и 23 нм). На рисунках 5.4 и 5.5 показаны рентгеновские дифрактограммы крупнозернистого и НК TiNi после облучения ионами  $Ag^+$  1.5 МэВ с суммарными дозами повреждения до 5.6 *сна*. На обоих рисунках верхняя дифрактограмма является репрезентативной для необлученного состояния и служит эталоном. На рисунке 5.4 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*. Однако следует отметить, что в дополнение к частичной аморфизации, развитие текстуры наблюдается за счет изменения относительных интенсивностей пиков. Интенсивность пика (110) увеличивалась в 1.7 раза при дозе 0.4 *сна*, а затем резко снижалась при 2.5 *сна* с увеличением аморфизации. 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. 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.

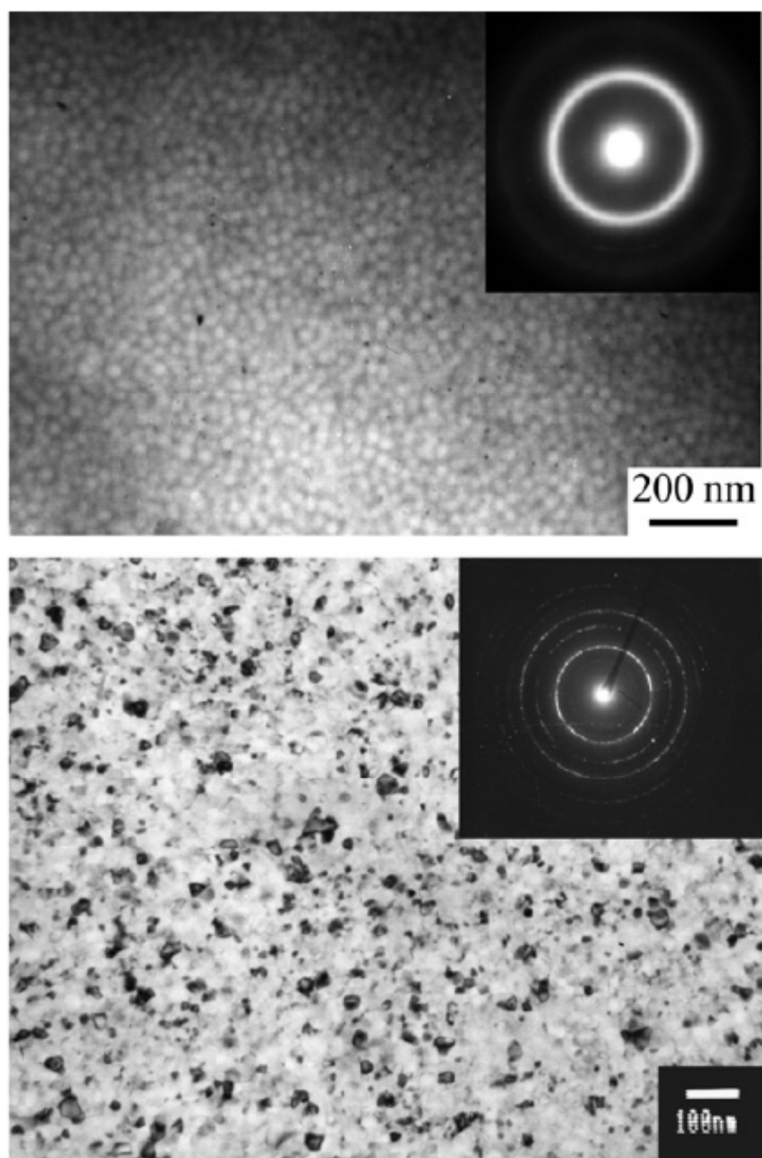


Рисунок 5.3 - Изображения ПЭМ сплава TiNi (а) после ИПДК и (б) после ИПДК и отжига при 400 °С в течение 1 часа

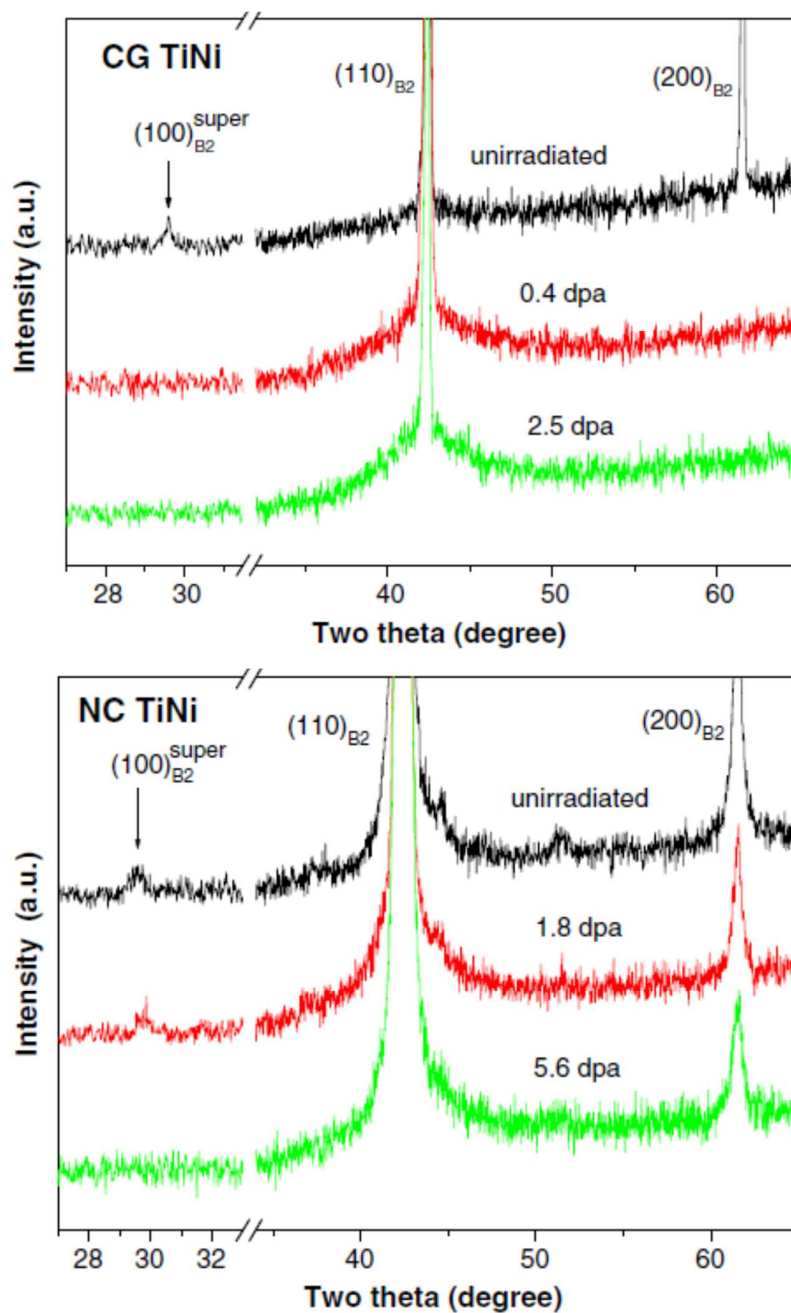


Рисунок 5.4 - Рентгенограммы (а) крупнозернистого TiNi в необлученном состоянии и после ионного облучения двумя различными дозами, что приводит к повреждениям 0.4 и 2.5 смещения на атом (*сна*); (б) нанокристаллического TiNi в необлученном состоянии и после ионного облучения двумя различными дозами, что приводит к повреждениям 1.8 и 5.6 *сна*

Таким образом, существование (100) пика сверхрешетки относительно низкой относительной интенсивности хорошо видно даже при дозе 1.8 *сна*. В случае обычного TiNi развитие текстуры, вызванное облучением, которое предполагает повышенную подвижность границ зерен, не противоречит хорошо известным опубликованным результатам [107]. В то же время наличие пика (100) сверхрешетки после облучения до дозы 1.8 *сна* (рисунок 5.4) демонстрирует, что решетка НК TiNi все еще имеет существенную степень дальнего порядка, в то время как крупнозернистая структура демонстрирует значительную аморфизацию уже при четверти этой дозы повреждения. Исчезновение пика сверхрешетки (100) и уширение фундаментального пика (200) при самой высокой дозе повреждения (5.6 *сна*), показанной на рисунке 5.4, указывает на существенное накопление дефектов решетки в НК TiNi, также вызванное облучением, хотя при значительно более высоких дозах. Пик (110), который становится шире в НК TiNi из-за влияния размера зерна, показывает умеренное изменение в облученных образцах. В отличие от существенного роста аморфного фона в диапазоне  $35^\circ < 2\theta < 50^\circ$  в облученном крупнозернистом образце (рисунок 5.4) изменения фона в этом диапазоне менее выражены, что указывает на меньшую тенденцию аморфизации в НК TiNi.

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. Поэтому разумно сделать вывод, что общая доза облучения для повреждения, необходимого для разрушения дальнего порядка в сплаве НК TiNi, выше, по меньшей мере, на один порядок по сравнению с поликристаллическим TiNi, который уже частично аморфизуется при дозе 0.4 *сна*. Механизмы аморфизации металлических сплавов, вызванные ионным облучением, были тщательно изучены в последние десятилетия [313],[314],[315-318]. Хотя кинетика аморфизации напрямую зависит от природы материала и используемого облучения, общепринято, что механизмы аморфизации контролируются большой концентрацией радиационных дефектов, прежде всего точечными дефектами. Эти дефекты образуют особые дефектные комплексы, такие как дислокационные петли, посредством диффузионных процессов [316],[318]. В интерметаллических соединениях, включая TiNi, аморфизация при облучении имеет ряд особенностей. Например, Grimhall и др. в работе [313] показали с помощью ПЭМ, что аморфизация при облучении ионами Ni<sup>+</sup>

энергией 2.5 МэВ возникает в результате механизма каскадного перекрытия и что аустенитный сплав TiNi (B2-фазы) не становится полностью разупорядоченным до аморфизации. Было показано, что значимым параметром для аморфизации является энергия осаждения. Кроме того, сообщалось, что пороговая доза для начала аморфизации в TiNi составляет всего лишь 0.05 *сна* [313]. Эти литературные данные находятся в хорошем согласии с настоящей работой.

Хотя не совсем ясно, какие именно процессы управляют кристаллическим превращением аморфных сплавов TiNi при ионном облучении, сообщается, что аморфизация происходит локальным перераспределением атомов и что диффузия на большие расстояния не требуется [318]. Скорость накопления повреждений зависит от степени рекомбинации первичных образовавшихся дефектов. Температурная зависимость дозы критического повреждения для аморфизации была проанализирована в работах [319],[320]. Было показано, что обычный B2-упорядоченный сплав TiNi полностью устойчив к аморфизации при облучении тяжелыми ионами при температурах выше 300 °С. В настоящей работе сплав НК TiNi, полученный методом ИПДК и последующим отжигом при 400 °С, показал явно выраженную стабильность размера зерен в диапазоне 23–31 нм даже после отжига в течение 1 ч. Эта высокотемпературная стабильность полностью плотного НК TiNi является перспективной для будущих экспериментов по облучению в зависимости от мощности дозы и / или температуры.

Внутренние поверхности раздела считаются эффективными поглотителями ионно-индуцированных дефектов [318]. Недавно сообщалось об улучшении радиационной стойкости наноматериалов, полученных с использованием уплотнения частиц нанометрового размера, что приводит к остаточной пористости [303, 321]. Как следствие, остаточная пористость вносит существенный вклад в наблюдаемую радиационную стойкость наноструктурного Pd [303]. Недавно компакты НК MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, обработанные измельчением в шаровой мельнице, подвергались воздействию дозы ионов 96 *сна* без каких-либо структурных изменений [321]. Напротив, в крупнозернистых компактах MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, со средним размером зёрен в 10 мкм, аморфизация наблюдалась после облучения приблизительно при 12 *сна* [321]. Из этих экспериментов можно сделать вывод, что объемные кристаллические образцы с остаточной пористостью проявляют значительную

устойчивость к облучению. В настоящей работе впервые было показано, что полностью плотные НК образцы сплава TiNi обладают повышенной стойкостью к ионному облучению. Это свидетельствует о важной роли внутренних границ раздела для уменьшения или даже предотвращения радиационных повреждений.

### 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.

В качестве исходного материала для получения соединений НК FeAl монокристаллы Fe-45 ат.% Al выращивали из высокочистых Fe (99.99%) и Al (99.9997%) в атмосфере аргона в тиглях из оксида алюминия с использованием технологии Бриджмена [322] при скорости роста около 10 мм/ч с последующим отжигом в течение 1 недели при 400 °С. Эта обработка использовалась для достижения дальнего порядка структуры в исходном состоянии [307]. Образцы дисков (диаметром 8 мм, толщиной 0.8 мм) были вырезаны из монокристалла искровой эрозией и подвергнуты ИПДК до трех оборотов под давлением 8 ГПа. Деформацию проводили при комнатной температуре, соответствующей 0,18  $T_m$  ( $T_m$  - температура плавления). Термическая стабильность образцов после ИПДК была изучена с помощью ДСК с использованием аппарата Netsch DSC 204 Phoenix в алюминиевых тиглях под потоком аргона при скорости нагрева 20 К/мин. Образцы нагревали до максимальной температуры 500 °С. Каждый образец подвергался двум последующим прогревам, второй из которых использовался в качестве базового уровня. Для ДСК и последующих исследований ПЭМ диски с диаметром 2.3 мм были подготовлены с внешнего края образцов ГПТ с использованием искровой эрозии.

Мессбауэровские спектры конверсионных электронов были получены с использованием источника  $^{57}\text{Fe}$  с обычным спектрометром с постоянным ускорением при комнатной температуре. Все спектры подбирались с использованием интегральной



аппроксимации формы линий Лоренца с помощью программного обеспечения WinNormos [323].

Объемные нанокристаллические и ультрамелкозернистые (УМЗ) образцы FeAl облучали пучком  $\text{Ag}^+$  ионов энергией 1.5 МэВ в ускорителе Ван-дер-Граафа. Использовался поток ионов  $6.4 \times 10^{12}$  (ионов) $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Ток пучка составлял 200 нА, и образцы были прикреплены к металлическому держателю образца с водяным охлаждением, чтобы избежать нагрева при облучении. Давление в камере облучения было ниже  $2 \times 10^{-6}$  мбар. Значения смещения были рассчитаны с использованием кода SRIM-2003 [312] с использованием энергии смещения 25 эВ как для Fe, так и для Al.

ИПДК использовали для получения сильно искаженных нанокристаллических образцов для последующей термообработки, чтобы получить желаемую нанокристаллическую структуру с дальним порядком. На рисунке 5.5, а показано изображение светлого поля ПЭМ в деформированном состоянии с высокой плотностью дефектов в зернах и нерегулярными фрагментированными границами зёрен. Измерения ДСК проводились для установления температурного интервала переупорядочения. На рисунке 5.6 показано значительное тепловыделение в интервале температур от 130 до 220 °С, а также два широких экзотермических пика с центрами примерно при 320° С и 410 °С. Процесс, соответствующий основному пику ДСК, идентифицирован как химическое упорядочение, которое предшествует росту зерна при более высоких температурах. Изображения ПЭМ, полученные на образцах, нагретых до 370 °С (рисунок 5.5, в и 5.5, г), показывают, что большинство зерен практически не имеют дефектов, границы зёрен чётко определяются. Соответствующий рисунок микродифракции показывает выраженные дифракционные кольца. На рисунке 5.7 показаны рентгенограммы сильно искаженного состояния, соответствующего ОЦК-структуре типа *A2*, и состояния после последующего нагревания до 370°С. Появление дифракционного кольца (100) (рисунок 5.5, г) и уширенного (100) пика сверхрешетки на рентгенограмме (рисунок 5.7) указывает на наличие структуры типа *B2*, обладающей дальним порядком с нанокристаллической структурой после нагрева до 370 °С. Как видно из смещения пиков на рентгенограммах, преобразование из разупорядоченного состояния в упорядоченное при нагреве сопровождается уменьшением параметра решетки.

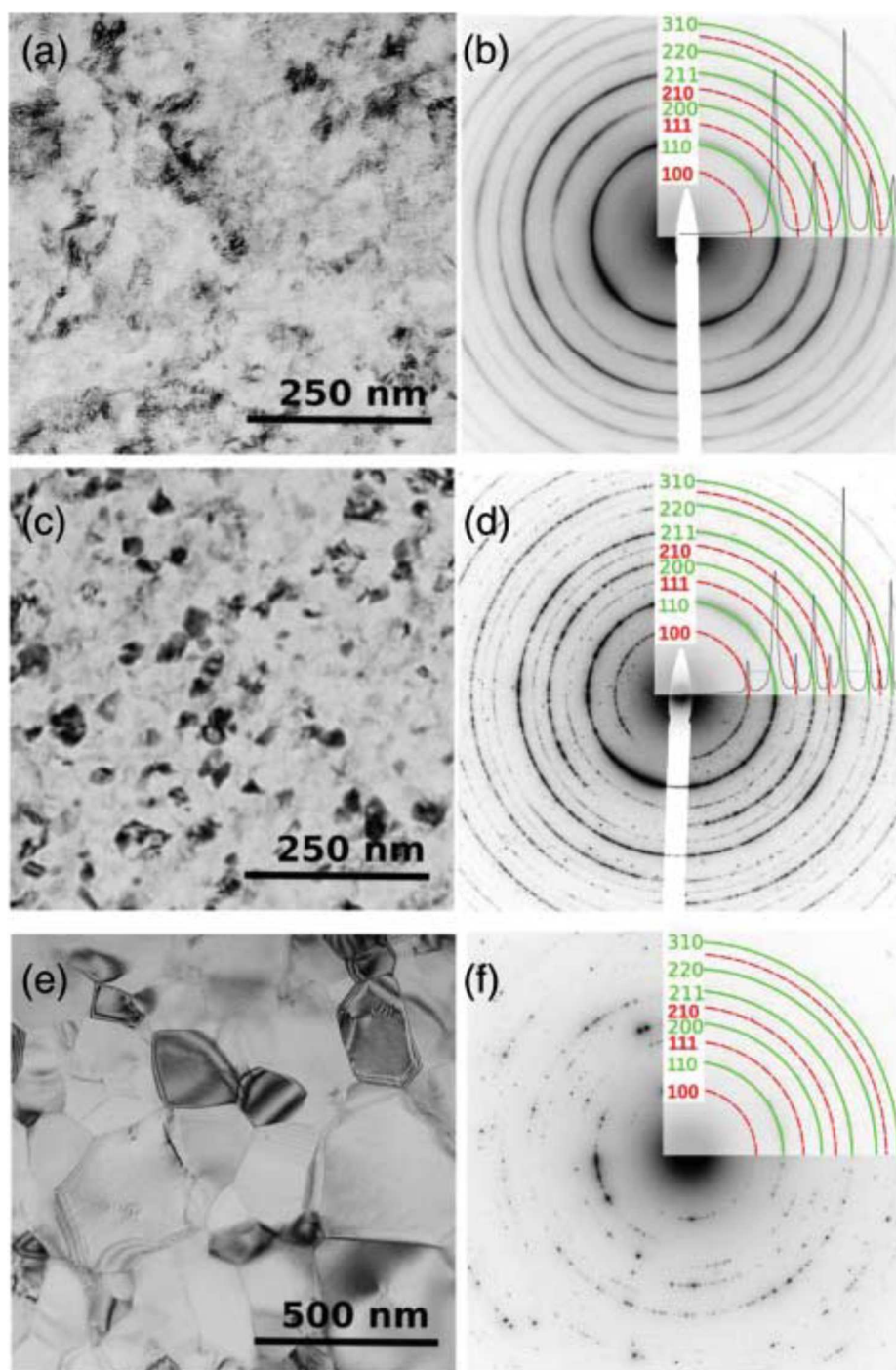


Рисунок 5.5 - Изображения ПЭМ FeAl и микродифракции: (а, б) после ИПДК; (в, г) после ИПДК и нагрева до 370 °С; (д, е) после ИПДК и нагрева до 500 °С

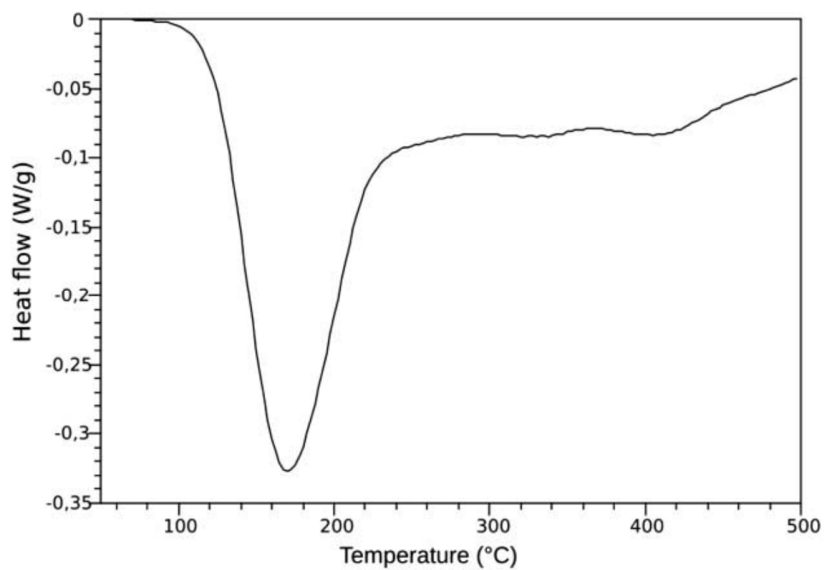


Рисунок 5.6 - Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для образца FeAl после ИПДК

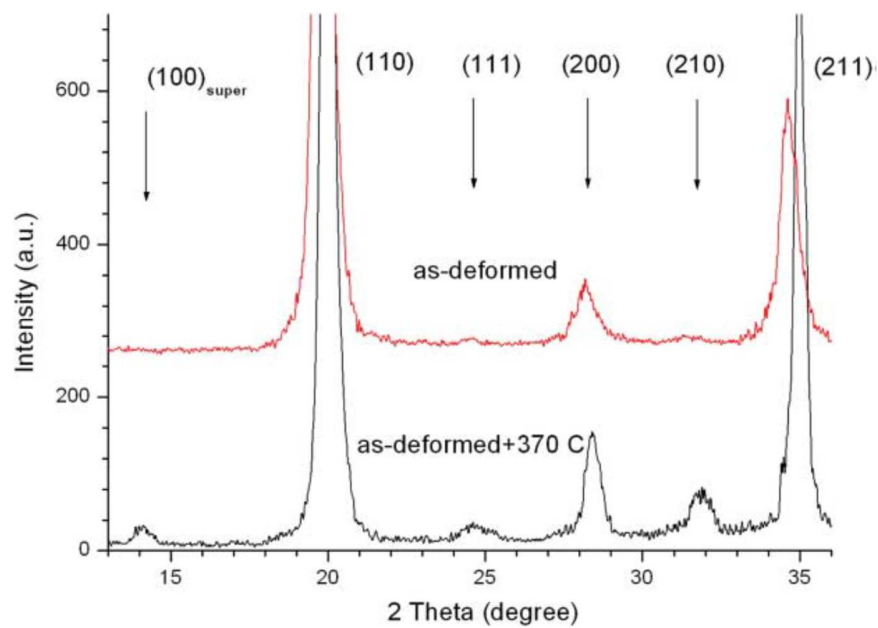


Рисунок 5.7 - Рентгеновские дифрактограммы сплава FeAl: в деформированном состоянии (вверху) и после нагрева до 370 °C (B2-упорядоченное нанокристаллическое состояние)

Оценка значений параметров решетки показала разницу, равную  $0.034 \div 0.037 \text{ \AA}$ , что коррелирует с данными, полученными для преобразования фаз из структуры *A2* в *B2* [324]. Как видно на светлпольном изображении ПЭМ и дифракционной картине после нагревания до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 5.5, *d* и 5.5, *e*), рост зерна приводит к появлению более крупных зерен, свободных от дислокаций. По изображениям ПЭМ были определены распределения зерен по размерам. Таким образом, для экспериментов по облучению были получены два состояния объемного FeAl со средними размерами зерен 35 и 160 нм, оба из которых демонстрируют дальний порядок.

На рисунке 5.8 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. Наличие сильной кристаллографической  $\langle 100 \rangle$  текстуры обнаружено в крупнозернистом FeAl до облучения (рисунок 5.8, *a*). В крупнозернистом 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. Заметное расщепление пика (200) указывает на высокий уровень повреждения, вызванного облучением, сопровождаемого расширением межплоскостных расстояний. Такой эффект может иметь место, если ионное облучение вызывает не только потерю дальнего порядка, но также частичное фазовое превращение  $A2 \rightarrow B2$  в УМЗ структуре. Оценка различия в положении пиков при расщеплении составляет примерно  $0.02 \text{ \AA}$  и хорошо согласуется с изменениями параметра решетки при преобразовании *A2* в *B2* (рисунок 5.7) при нагревании. В то же время нормальная рентгеновская дифракция выявила эффект расщепления, аналогичный пику (200) на рисунке 5.8, *a*, но для всех пиков облученного крупнозернистого образца, кроме (100) пика сверхрешетки. Этот факт вызван наложением (интерференцией) дифракционного рассеяния на разупорядоченной структуре типа *A2* в приповерхностной области и упорядоченной структуре типа *B2*, расположенной глубже от поверхности и не подвергшейся воздействию ионного облучения. Напротив, НК FeAl демонстрирует улучшенную радиационную стойкость, что хорошо видно по

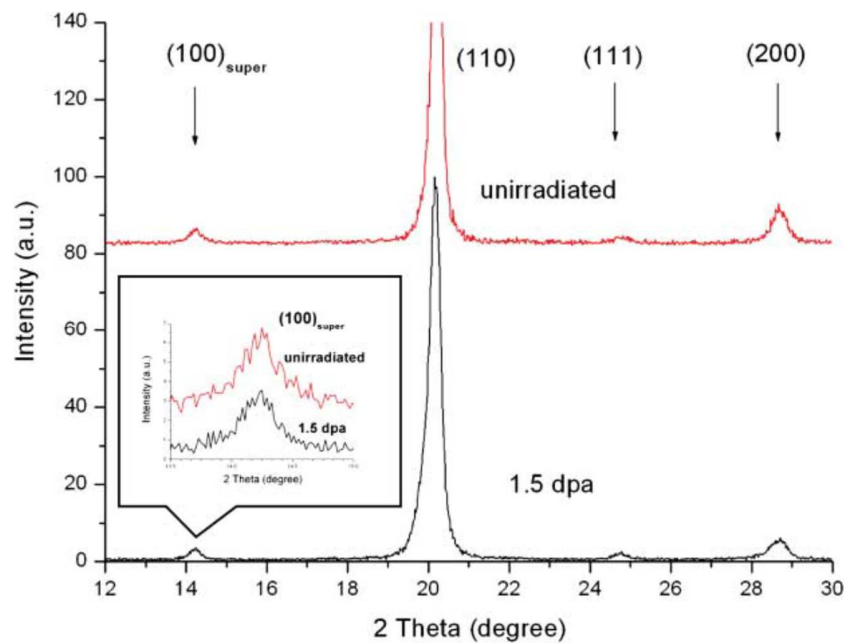
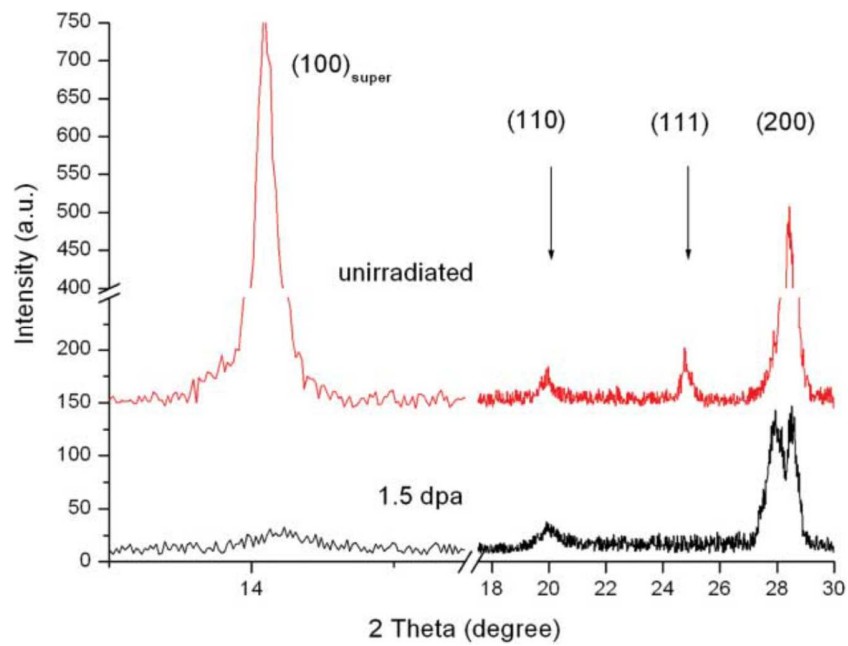


Рисунок 5.8 - Рентгенограмма в геометрии скользящего пучка: (а) для крупнозернистого FeAl до (вверху) и после (внизу) ионного облучения; (а) для нанокристаллического FeAl до (вверху) и после (внизу) ионного облучения

незначительным изменениям интенсивностей (100) пика от сверхрешетки и (200) пика после той же дозы облучения (рисунок 5.8, б). Рентгеновские пики облученного НК FeAl несколько уширены и демонстрируют некоторую асимметрию формы профиля пиков. Было обнаружено, что значения полной ширины на половине максимумов изменяются от 0.33, 0.32, 0.29 до 0.36, 0.34, 0.48 градусов для дифракционных пиков (100), (110) и (200) соответственно. Логично предположить, что эти особенности обусловлены повышенной плотностью дефектов, внесённых в результате ионного облучения. В заключение, настоящие результаты с использованием методов рентгеновской дифракции для объемных НК и УМЗ FeAl хорошо согласуются с эффектами, наблюдаемыми в объемном сплаве НК TiNi [8]. Показано, что НК TiNi и FeAl сохраняют дальний порядок и кристаллическую структуру, даже в разупорядоченном состоянии, вплоть до гораздо более высоких доз повреждения, по сравнению с крупнозернистыми аналогами.

Для получения более подробной информации об атомной структуре в облученных образцах использовалась мессбауэровская спектроскопия. В этом методе измеряется локальное атомное окружение вокруг пробного атома Fe, которое дает информацию о степени беспорядка, плотности дефектов и т.д. Поскольку эффекты облучения изменяют достаточно тонкий приповерхностный слой, использовалась конверсионная электронная мессбауэровская спектроскопия. Выбранные мессбауэровские спектры НК и УМЗ FeAl до и после ионного облучения представлены на рисунке 5.9. 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. Изменение интенсивности дублетного субспектра является важным фактором для анализа первичного повреждения при ионном облучении материала. Из рисунков 5.9, а и 5.9, б видно, что начальная интенсивность дублета до облучения в НК FeAl выше, чем для крупнозернистого. Этот факт, скорее всего, вызван большей объемной долей границ зёрен в НК FeAl и, следовательно, более выраженными нарушениями в окружении атомов Fe. После облучения наблюдается значительное увеличение интенсивности дублетной линии для крупнозернистого образца, тогда как

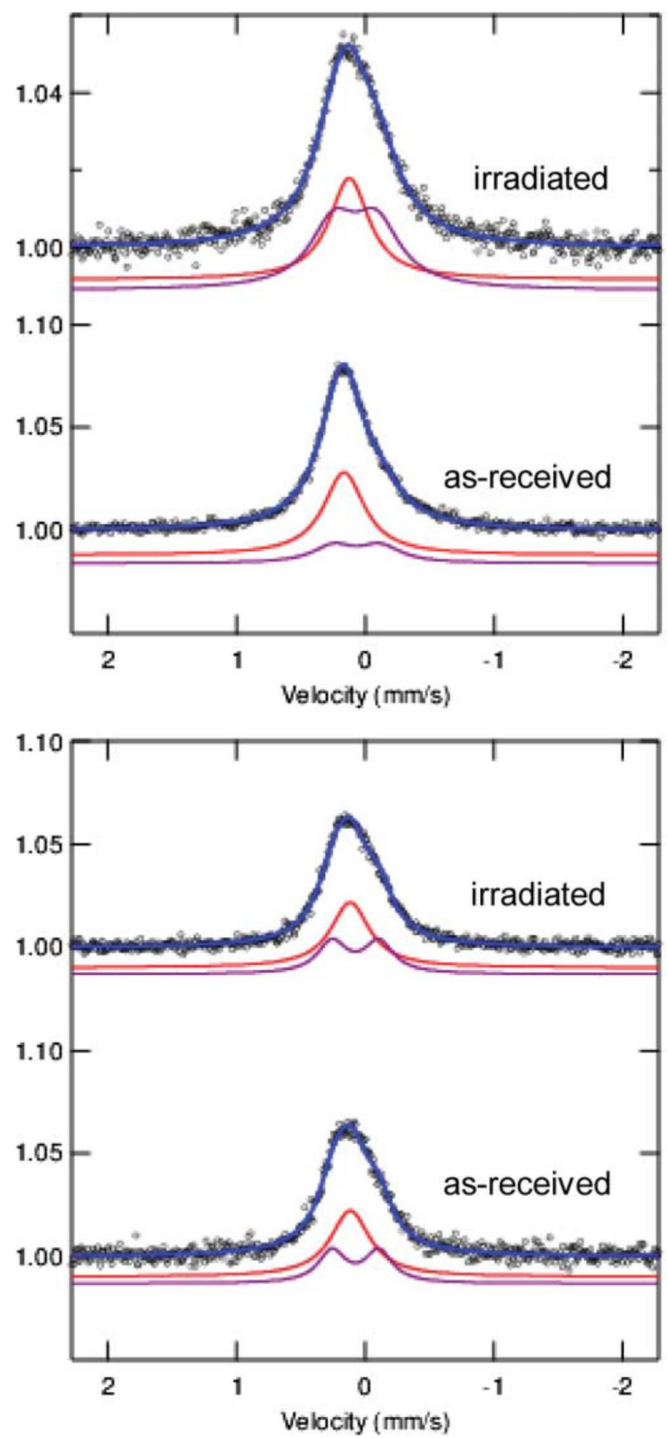


Рисунок 5.9 - Мессбауэровские спектры для: (а) крупнозернистого FeAl до (нижнего) и после (верхнего) ионного облучения; (б) нанокристаллического FeAl до (нижнего) и после (верхнего) ионного облучения

Таблица 5.1 - Рассчитанные параметры мессбауэровской спектроскопии при 300 К для ультрамелкозернистых и нанокристаллических сплавов FeAl до и после ионного облучения

		As-received			Irradiated		
		IS (mm s <sup>-1</sup> )	QS (mm s <sup>-1</sup> )	A (%)	IS (mm s <sup>-1</sup> )	QS (mm s <sup>-1</sup> )	A (%)
Coarse-grained FeAl	Singlet	0.14	–	82	0.13	–	61
	Doublet	0.06	0.36	18	0.07	0.34	39
Nanocrystalline FeAl	Singlet	0.14	–	47	0.14	–	46
	Doublet	0.07	0.36	53	0.07	0.36	54

никаких видимых изменений для суб-спектра наноструктурного FeAl не наблюдается. Полученные параметры сверхтонкой структуры суммированы в таблице 5.1, где IS и QS являются значениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, соответственно, и значение A является субспектральной площадью в виде относительной доли.

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. Следует отметить, что усредненный размер зерна более крупнозернистого аналога составлял приблизительно 160 нм, что находится в диапазоне УМЗ материалов, для которых объемная доля границ зёрен существенно ниже, чем НК состояниях. 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.



## 5.2 ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ FeAl ПРИ ФАЗОВОМ A2 → B2 ПРЕВРАЩЕНИИ

Как отмечалось выше, формирование нанокристаллического состояния в металлах и сплавах может изменять фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные, характеристики материалов [2, 6], благодаря развитой системе внутренних границ раздела. Помимо изменений сил межатомного взаимодействия, в наноструктурном состоянии может меняться электронная структура материалов, что приводит, в частности, к изменениям магнитного состояния. Недавно было обнаружено, что в металлических стёклах, обладающих характерным размером структурных элементов в 5-8 нм, проявляется переход от их обычного парамагнитного состояния к ферромагнитному в наноструктурном материале, называемом «наностёклами» (от *англ.* nanoglasses - наностёкла) [325, 326]. Это явление авторы объясняют как наличием значительного вклада внутренних границ раздела, так и специфическим окружением атома, обладающего магнитным моментом, другими атомами разного сорта и вакансионными дефектами. В результате исследований наноструктурных состояний в металлических стёклах было показано, что изменения в них фазового состава и дефектной структуры приводят к проявлению новых физических и механических свойств [326-329].

В разделе 5.1 настоящей работы были рассмотрены особенности формирования нанокристаллического интерметаллида FeAl, полученного комбинацией ИПДК и регламентированных отжигов. В данном разделе представлены изменения магнитного поведения в результате фазового превращения A2 → B2 при усилении степени дальнего порядка в нанокристаллическом 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 [330] с использованием высокоэнергетичного синхротронного излучения на синхротроне SPring-8 (префектура Хиого, Япония) [331].

Поскольку соединения FeAl являются *3d*-переходными сплавами, их магнитное 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) [332]. В общем, комптоновское рассеяние относится к рассеянию рентгеновских лучей в глубоко неупругом режиме, поскольку рентгеновские лучи взаимодействуют не только с зарядом электрона, но и со спином электрона. Поэтому МКП может быть получен путем измерения двух комптоновских сечений рассеяния: одно в направлении намагниченности образца, параллельного вектору рассеяния, а другое в антипараллельном направлении намагниченности. Магнитное комптоновское рассеяние [333] оказалось мощным методом для характеристики различных наноструктур, включая кристаллические наноструктуры [334] и наностекла [327, 335]. Поэтому магнитное комптоновское рассеяние было использовано для понимания поляризации электронов из-за изменений размера зерна, расположения атомов, включая вакансии и параметр решетки в сплавах FeAl. Детальное понимание изменений в распределении плотности электронного спина открывает перспективу применения таких сплавов для целей спинтроники.

Эксперимент по магнитному комптоновскому рассеянию проводился на линии луча BL08W синхротрона SPring-8. 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 MCS были разделены путем взятия разности между энергетическими спектрами при +2,5 Тл и -2,5 Тл. Измерение было повторено с использованием последовательности магнитных полей АВВАВААВ, где А означает + 2.5 Тл и В означает -2,5 Тл, с накоплением данных продолжительностью 60 с на каждое измерение. Энергетические спектры рентгеновских лучей магнитного комптоновского рассеяния были преобразованы в МКП с использованием стандартного метода обработки данных [336].

Как было показано в разделе 5.1 настоящей работы, методами ПЭМ и рентгеновской дифракции установлено, что НК и УМЗ состояния сплава FeAl, полученные ИПДК и последующими отжигами при температурах 643 и 773 К соответственно, характеризовались средним размером зерна 35 и 160 нм. На рисунке 5.10 показаны изменения параметра

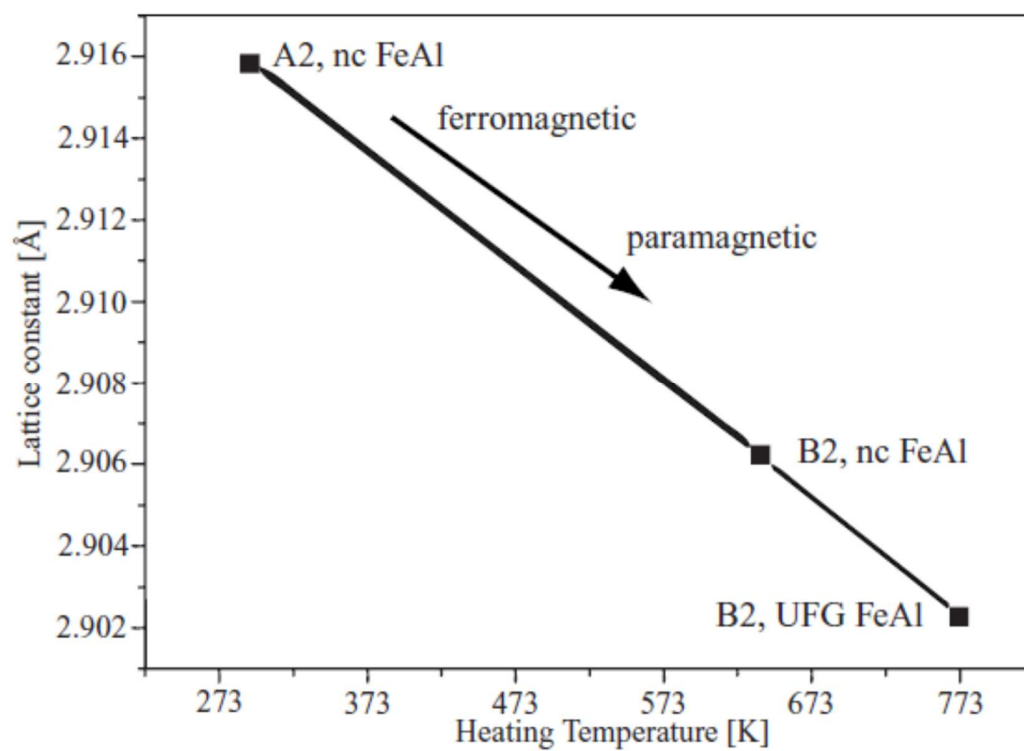


Рисунок 5.10 - Значения параметра решетки сплавов FeAl в зависимости от температуры термообработки после ИПДК.  $T = 293$  К соответствует исходному деформированному состоянию

решетки, рассчитанные для деформированного и впоследствии отожжённых состояний. Видно, что в результате фазового превращения A2 → B2 увеличение степени дальнего порядка приводит к уменьшению параметра решетки.

На рисунке 5.11 и 5.12 представлены экспериментальные МКП, полученные при 300 и 10 К для сплавов НК-FeAl и упорядоченного УМЗ-FeAl. Ордината данных была преобразована из энергии в импульс в атомных единицах (а.е.) и приведена вблизи области  $p_z = 0$ . Атомная единица импульса ( $1.9929 \times 10^{-24}$  кг м/с) относится к первой боровской орбите водорода. Форма МКП была определена по измеренным энергетическим спектрам рентгеновского излучения, а площадь под МКП была нормализована к моменту спина путем сравнения его со стандартным образцом Fe с известным моментом спина. Следовательно, интеграл нормализованного МКП от  $-10$  до  $+10$  а.е. прямо пропорционален числу магнитных электронов или величине спинового магнитного момента на атом.

Как видно из рисунков 5.11 и 5.12, налицо существенная разница в форме профиля между данными для 300 и 10 К. Ожидаемое уменьшение намагниченности образца 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 5.13).

Экспериментальные данные МКП для НК и УМЗ сплавов FeAl были аппроксимированы с помощью функции Лоренца, и ее параметры представлены в таблице 5.2. Все изменения, выявленные для поведения кривой МКП, особенно провал в области низкой плотности импульса  $0 < p_z < 1$ , обусловлены особенностями электронной структуры и заслуживают более подробного рассмотрения ниже.

Таблица 5.2 - Рассчитанные параметры магнитных комптоновских профилей для 10 К

Samples	Area	Center	Width	Height
nc-FeAl	0.033 792	1.2622	2.4646	0.008 7287
UFG-FeAl	0.029 765	0.881 88	3.1680	0.005 9815

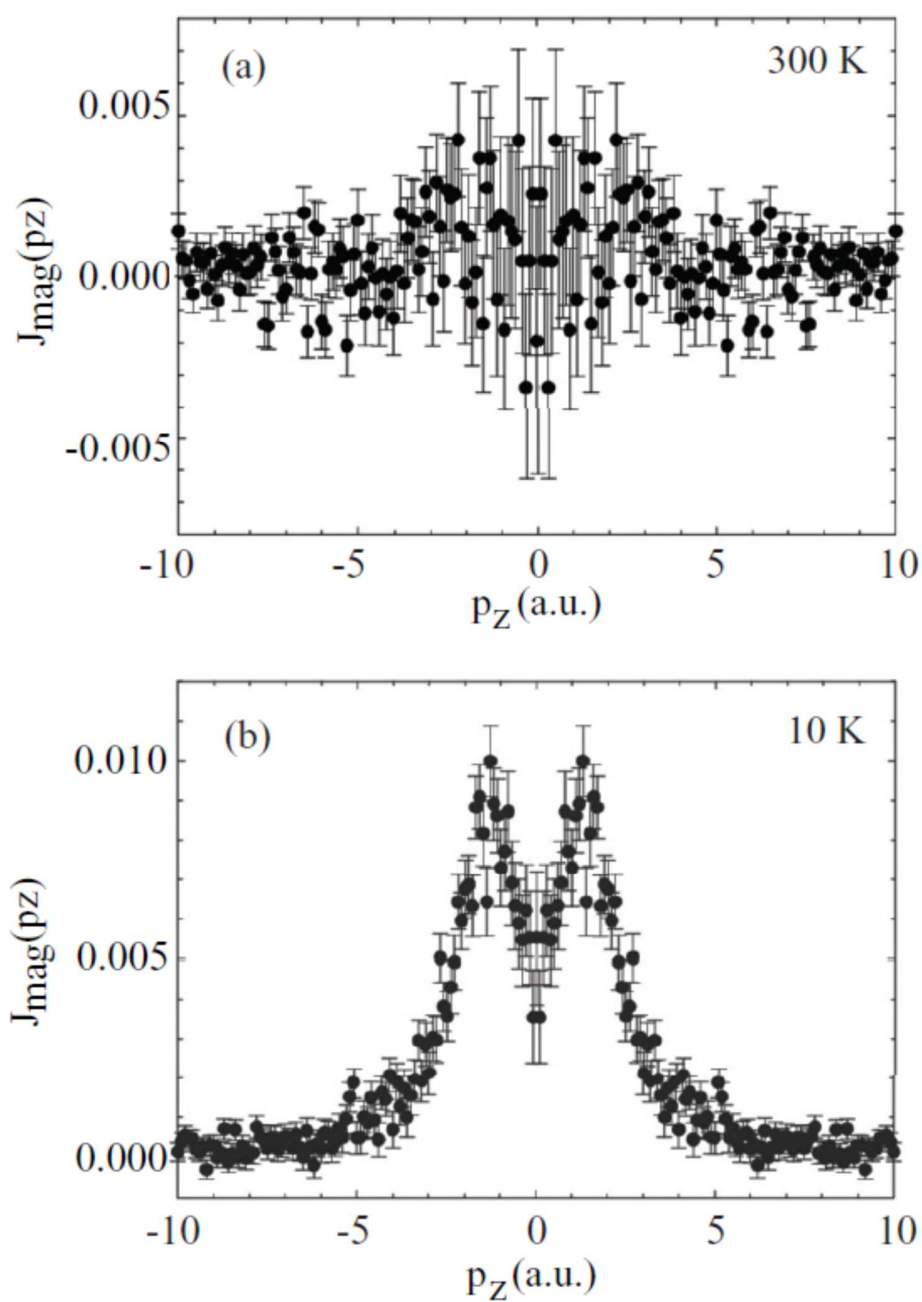


Рисунок 5.11 - Магнитный комптоновский профиль нанокристаллического образца FeAl с размером зерна 35 нм при комнатной температуре (вверху) и при 10 К (внизу)

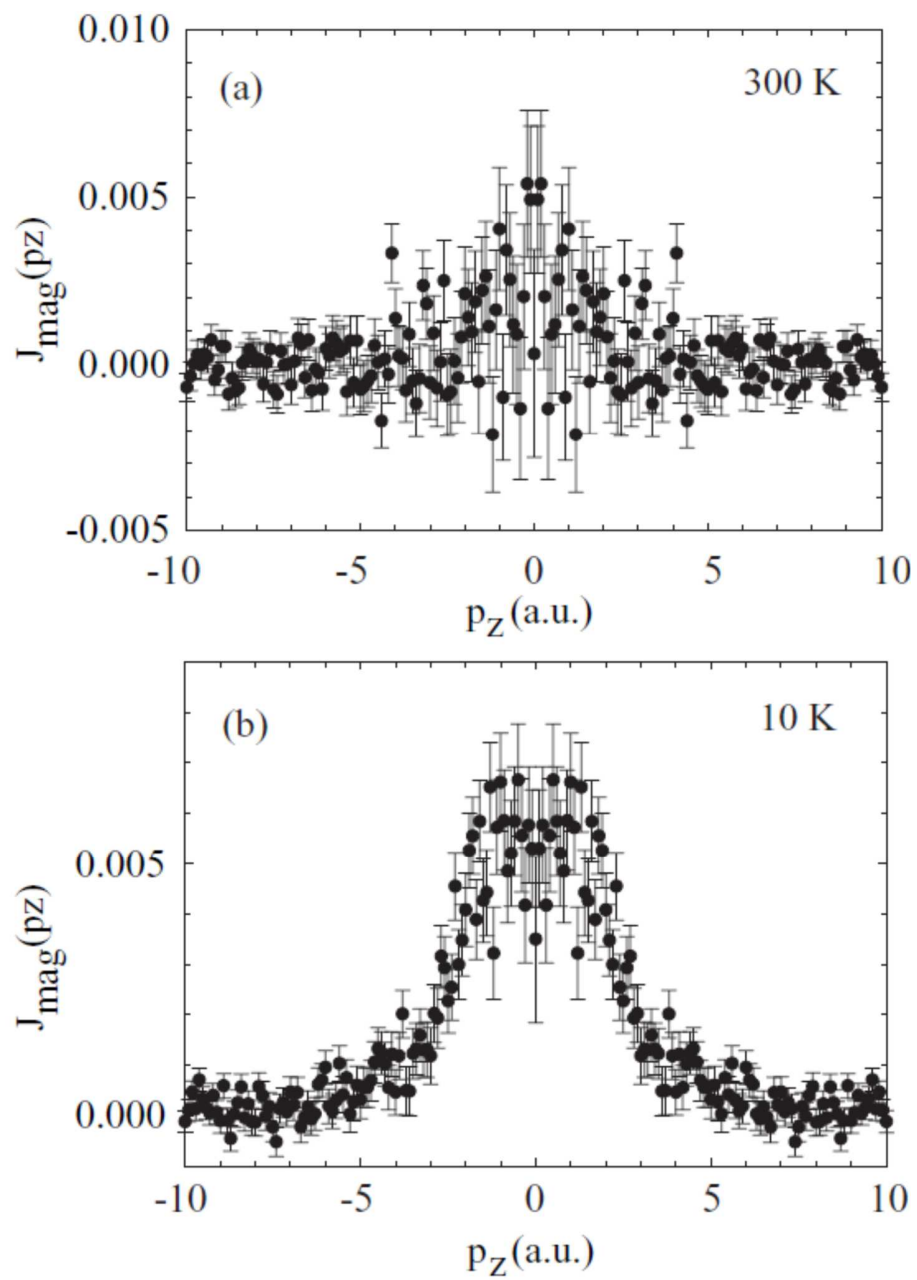


Рисунок 5.12 - Магнитный комптоновский профиль ультрамелкозернистого образца FeAl с размером зерна 160 нм при комнатной температуре (вверху) и при 10 К (внизу)

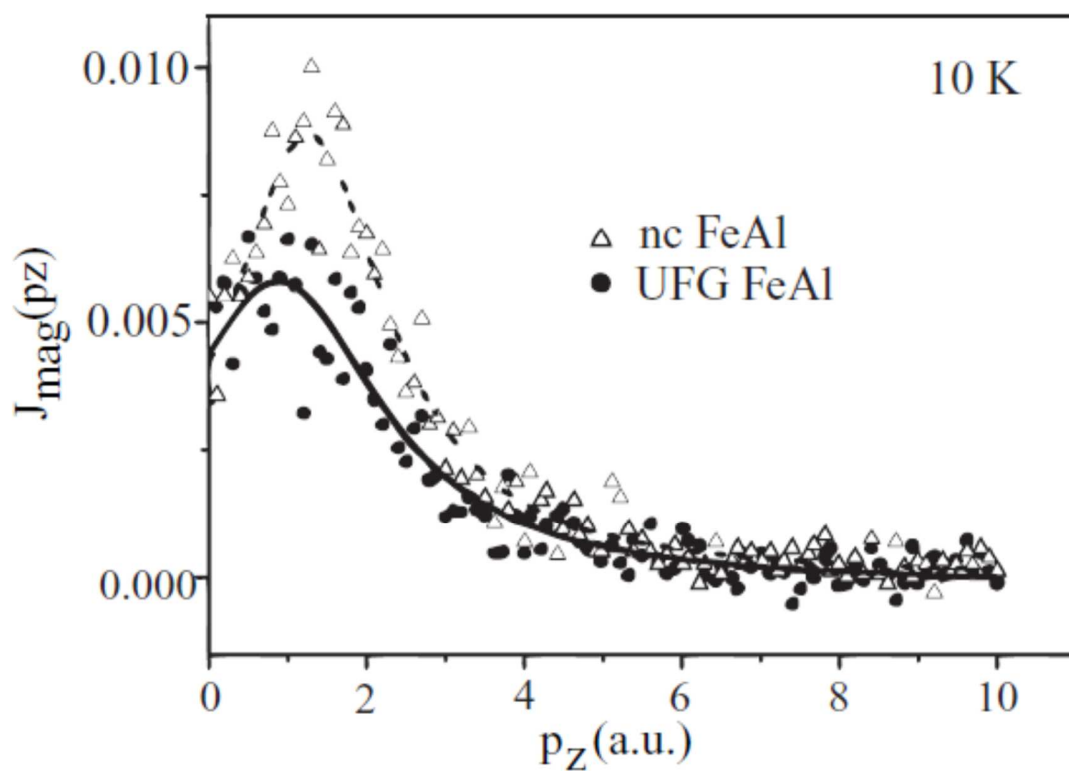


Рисунок 5.13 - Магнитный комптоновский профиль обоих (нанокристаллического и ультрамелкозернистого) образцов FeAl, полученные при 10 К. Пунктирная и сплошная кривые, соответственно, соответствуют лоренцевской аппроксимации экспериментальных данных

Как установлено, непосредственно использование метода ИПД для приготовления образцов FeAl имеет ключевое значение, поскольку дефекты решетки существенно влияют на структуру и магнитные свойства. Ранее сообщалось, что в сплавах FeAl после воздействия ИПДК происходит увеличение числа пар ближайших соседей Fe – Fe, которое определяется высокой плотностью дефектов решетки и, в особенности, разломами антифазных границ, что приводит к ферромагнитному основному состоянию сплавов [337]. Последующий нагрев приводит к перестройке дефектной структуры, сопровождаемой дальним упорядочением или, другими словами, образованием сверхструктуры типа B2, которая проявляет парамагнитное поведение, но все же содержит дефекты. На рисунке 5.10 показаны изменения параметров решетки из-за термообработки после ИПДК. Нагрев до 643 К соответствует наиболее интенсивному процессу переупорядочения [338], поэтому соответствующая микроструктура (рисунок 5.5, в и 5.5, з) уже претерпела преобразование из ферромагнитного в парамагнитное основное состояние, что также было подтверждено спектроскопией Мессбауэра [9]. Согласно теоретическим расчетам с использованием спин-поляризованного подхода и эмпирических результатов [339], изменения значения параметра решетки после деформации составляли не менее 0.70–0.75%. В нашем случае снижение на 0.3% свидетельствует о переходе от структуры типа A2 к типу B2 (рисунок 5.10). Эта разница может быть объяснена относительно более высокой свободной энергией, внесённой ИПДК, и, следовательно, более низкой энергией активации термически индуцированного упорядочения. Обратная зависимость между параметром решетки и температурой отжига (рисунок 5.10) демонстрирует непрерывное дальнейшее упорядочение, которое совпадает с аннигиляцией плотности дефектов и ростом зерен в УМЗ-FeAl сплаве (рисунок 5.5, д, е). Тем не менее, уменьшение параметра решетки на 0.1% между образцами НК и УМЗ образцами FeAl слишком мало [324], чтобы вызвать характерное изменение МКП в области низких значений импульса. Принимая во внимание результаты расчетов по базисным принципам [340–342], можно предположить, что возникновение локального беспорядка и высокой плотности дефектов решетки, включая границы зерен и тройные стыки в НК-FeAl, оказывают влияние на измерения магнитного комптоновского рассеяния. Фактически, сравнение значений интегральной площади под кривыми МКП (таблица 5.2), которые непосредственно связаны со средним магнитным моментом на атом для данного состояния,



показывает заметно более высокую намагниченность для состояния НК-FeAl по сравнению с УМЗ-FeAl. Эта экспериментально наблюдаемая разница достигает 13.5%, хотя оба сплава являются парамагнитными. Это хорошо согласуется с указанными теоретическими расчётами.

МКП связаны с электронной зонной структурой и плотностью состояний (DOS), широко используемыми для анализа магнетизма в В2-сплавах FeAl. На первый взгляд разумно предположить, что в нанокристаллических образцах границы зерен вносят существенный вклад в этот эффект за счет увеличения объемной доли дефектов ближнего порядка. Недавно было обнаружено, что наблюдаемая величина провала на МКП наностекла FeSc [325] выше, чем для обычного аморфного сплава того же состава, что объясняется более высокой плотностью поляризованных электронов в межфазных областях [335]. В наших образцах, из-за относительно больших размеров зёрен и, следовательно, меньшей доли атомов границ раздела, менее вероятно, что подобные атомы могут быть ответственны за характеристики МКП. С другой стороны, эксперимент, выполненный на монокристалле и на химически разупорядоченном сплаве FePt [343], показал, что МКП не чувствителен к степени упорядоченности в образце. Важно отметить, что упомянутый сплав FePt демонстрирует аномально низкое (почти нулевое) тепловое расширение в широком интервале температур, известном как эффект Инвара. Как и ожидалось,  $3d$ -электроны атомов Fe определяют магнитное поведение FeAl, поскольку высокая локализация электронных  $d$ -зон Fe способствует гибридизации посредством сильного взаимодействия с более протяженными  $s$ - и  $p$ -зонами соседних атомов Al [6, 39]. Предполагая большее 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 малых  $p_z$  на профилях МКП (рисунок 5.11, б). Как было показано в работах [333, 344], отрицательный спин-поляризационный вклад приводит к сильному провалу для малых импульсов на МКП.

В последние несколько лет индуцированный вакансиями магнетизм интенсивно изучался в различных системах [345-350]. В работе Song и др. [348] было показано, что кислородная вакансия в  $\text{CeO}_2$  приводит к понижению электронных  $d$ - и  $f$ - состояний Ce до

уровня Ферми,  $E_f$ , причем  $f$ -состояния частично пересекают  $E_f$ . Они пришли к выводу, что удаление нейтрального кислорода возвращает два электрона для пополнения  $4f$ - и  $5d$ -орбит ионов Ce, что привело к изменению электронного состояния Ce, и возникновению индуцированного магнитного момента в немагнитном CeO<sub>2</sub>. Saini и др. [347] изучали CeO<sub>2</sub>, легированный Fe, и исследовали влияние кислородной вакансии на электронные и магнитные свойства этой системы. Они пришли к подобному выводу, что два электрона, как следствие удаления кислорода, остаются локализованными на  $4f$ -состояниях двух соседних атомов Ce, что приводит к модификации их электронного и магнитного состояний. Кроме того, согласно этим исследованиям существует сильная гибридизация между  $d$ -состояниями Fe и  $p$ -состояниями кислорода, что приводит к спиновой поляризации  $p$ -состояний кислорода. Магнитные моменты, индуцированные вакансиями, исследовались в полупроводниках, таких как Si, Ge и C [345]. Было показано, что вакансия создает четыре оборванные связи, в результате чего изменения электронных конфигураций приводят к моменту спина  $2\mu_B$ . Эта же модель была использована для описания ферромагнетизма в нелегированных наночастицах GaN [350]. В нашем исследовании основным отличием в двух состояниях является количество вакансий. Существенный провал в МКП для образца НК-FeAl обусловлен сильной отрицательной поляризацией обобщенных электронов. Логично предположить, что повышенная концентрация вакансий 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.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что температурно-зависимое магнитное комптоновское рассеяние очень чувствительно к основному магнитному состоянию парамагнитных НК и УМЗ сплавов FeAl. Метод ИПДК в сочетании с последующим нагревом использовался для получения образцов сплава FeAl с размерами зерен от 35 до 160 нм. Термоиндуцированная перестройка дефектов решетки и последовательное увеличение степени дальнего порядка после ИПДК привели к заметным различиям в форме МКП, полученных при 10 К, в частности интенсивности провала в

области низкой плотности импульса. Предполагается, что изменения общего магнитного момента и силы отрицательной спиновой поляризации обобщённых электронов вызваны вакансиями. Несмотря на некоторое локальное разупорядочение из-за межфазных областей и отклонений в совершенности стехиометрии В2-структуры, поляризация *s*- и *p*-электронов, вызванная вакансиями, является основной причиной в различиях основного магнитного состояния. Тем самым показано, что, изменяя размер зерна конкретной наноструктуры, можно контролировать степень спиновой поляризации электронной структуры вследствие изменения концентрации вакансий. Кроме того, 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.

### 5.3 ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОМ СПЛАВЕ CoCrFeMnNi

За последнее десятилетие огромный интерес в материаловедении привлекли высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) из-за их многообещающих свойств [296-298]. 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% [296]. Их превосходная стойкость к окислению и коррозии [351-353], усталостная и износостойкость [353-355], высокая твердость и прочность при достаточно хорошей пластичности [356-358] и другие индивидуальные свойства зависят от элементного состава и особенностей микроструктур данного ВЭС. Образование наноструктур в ВЭС различными способами изготовления приводит к значительным изменениям их физико-механических свойств. О суперпарамагнитных свойствах [359, 360] сообщалось из-за образования наночастиц, температуры сверхпроводящего перехода оказались чувствительными к частично упорядоченным наноструктурам [361]. В сильно деформированном ВЭС наноструктурное состояние

продемонстрировало исключительное упрочнение и превосходную стабильность в условиях больших нагрузок [362], а также даже сверхпластичность при повышенных температурах [299, 300].

Для ВЭС механическое легирование было описано в ряде публикаций [301, 363] как довольно сложный и трудоемкий способ обработки. В настоящей работе ИПДК как технологический приём впервые применяется для получения объемных наноструктурированных ВЭС из исходной смеси многокомпонентного порошка [29]. Для этой цели для механического сплавления, индуцированного ИПДК, был выбран сплав Кантора [364], а именно сплав  $\text{CoCrFeMnNi}$ , 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 компании Alfa Aesar GmbH&Co смешивали в эквимольных пропорциях в атмосфере аргона. Приблизительно 150 мг многокомпонентной смеси порошков использовали для каждого ИПДК эксперимента по изготовлению дисков диаметром 10 мм под давлением 5 ГПа с угловой скоростью 5 оборотов в минуту и до 100 оборотов. 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 (Sensor Therm GmbH). Наблюдения с помощью ПЭМ и СЭМ выполняли с использованием микроскопа TITAN 80-300 с коррекцией аберраций. Образцы были вырезаны на половине радиуса диска и затем утончены в двухлучевой установке FEI Strata 400S. Рентгенограммы были получены в симметричной геометрии Брэгга – Brentano с использованием дифрактометра Philips X'Pert с анодом  $\text{Cu-K}\alpha$ . Оценка параметров решетки была выполнена с помощью программного обеспечения Fituk для анализа полного дифракционного профиля [134]. Твердость измеряли с помощью индентора Виккерса, используя тестер Buehler Micromet 5104. Плотности образцов измеряли по принципу Архимеда с использованием прибора Sartorius YDK. Для атомно-зондовой пространственной томографии (АПТ) образцы готовили с использованием двухлучевого SEM / FIB Zeiss Auriga с использованием стандартного метода подъема на купоне с микрочипом и измеряли с помощью LEAP (локальный электродный атомный зонд) 4000X

HR (Cameca) при температурах 60 К с долей импульсов 20% и частотой импульсов 200 кГц. Для оценки результатов АПТ использовалось программное обеспечение Cameca IVAS 3.6.14.

Многокомпонентные смеси порошка в молярном количестве 20% на каждый элемент были подвергнуты стадии предварительного уплотнения с последующей ИПДК при том же давлении 5 ГПа. Контроль температуры показал незначительный нагрев зоны деформации после одного оборота. Впоследствии температура не превышала 160 °С 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 5.14. 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 для данных кубических систем. Следует отметить, что перераспределение интегральных 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 [83]. Верхняя кривая на рисунке 5.14 показывает, что после ИПДК на 100 оборотов остается только однофазная ГЦК структура со смещением дифракционных пиков в сторону более низких углов дифракции. Эти изменения ясно указывают на увеличение межплоскостных расстояний  $\Delta d$  для ГЦК решетки и, следовательно, увеличение параметра решетки по сравнению с более низкой степенью деформации при воздействии ИПДК.

Изображения ПЭМ в светлом и темном полях сплава  $\text{CoCrFeMnNi}$ , показанные на рисунке 5.15, представляют собой микроструктуру при обработке ИПДК после 100 оборотов. Никаких признаков пористости на изображениях не обнаружено. Зерна вытянуты вдоль направления сдвига со средним размером зерна 50 нм. Выбранная область микродифракции также подтверждает образование ГЦК фазы. Однако некоторые дополнительные пики наблюдаются на дифракционной картине. На рисунке 5.16

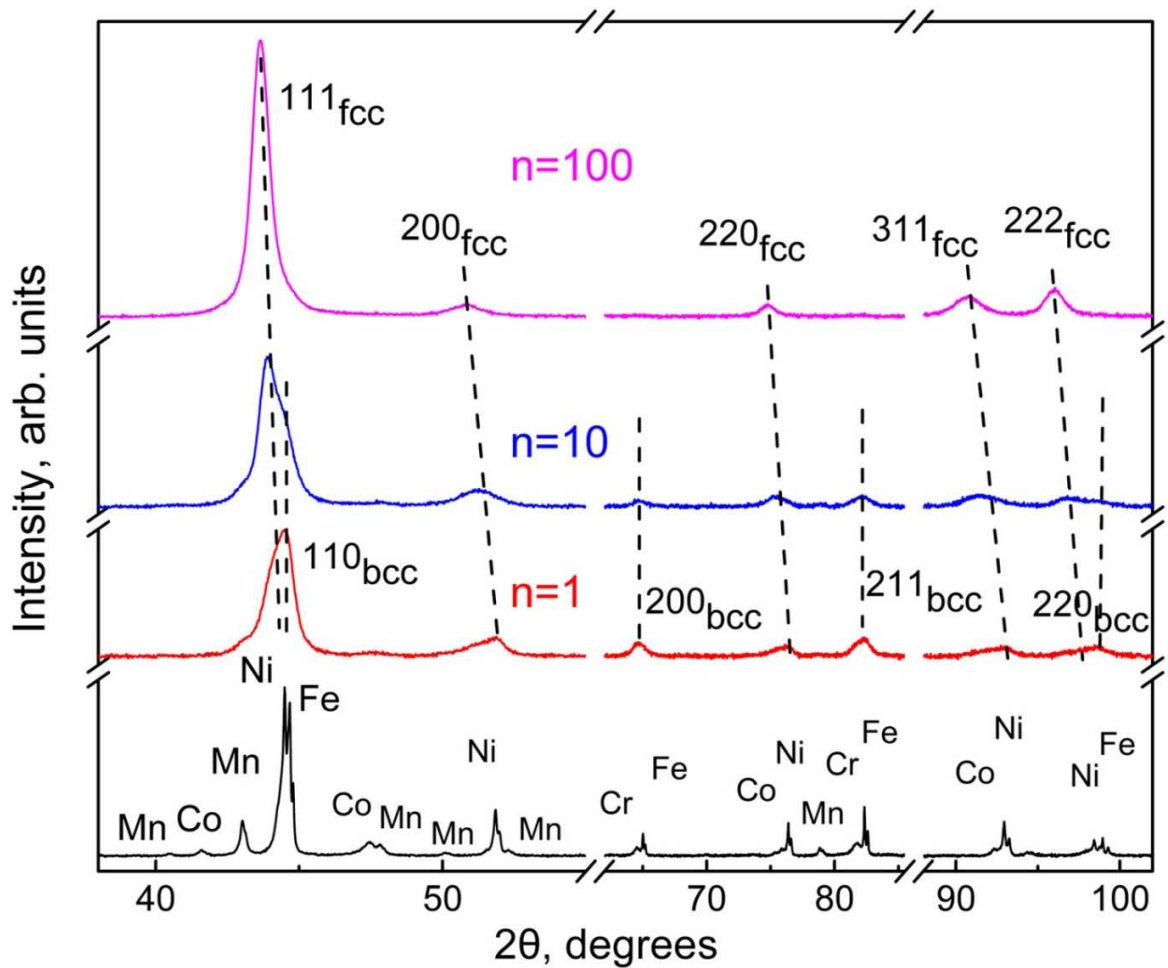


Рисунок 5.14 - Рентгенограммы многокомпонентного порошка в виде исходной смеси (нижняя кривая) и сплавов CoCrFeNiMn после ИПДК после 1, 10 и 100 оборотов (от нижней к верхней кривой). Наклонные пунктирные линии показывают изменения положения пиков для ГЦК фазы твердого раствора [29]

изображение ПЭМ с высоким разрешением показывает большое количество двойников внутри зерен с ГЦК структурой.

Индексирование соответствующего стандарта при Фурье-преобразовании также показало, что большинство отражений относится к ГЦК фазе. Кроме того, наблюдались частицы с размерами в диапазоне 7–10 нм. Исходя из изображений СЭМ (рисунок 5.17), объемная доля этих частиц оценивается примерно в 5% образца. Рассчитанная карта элементов указывает, что частицы богаты Cr и O и, скорее всего, являются оксидом хрома. 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. Индексация дополнительных отражений, наблюдаемых после Фурье-преобразования (рисунок 5.16, б), а также на электронограмме (рисунок 5.15), свидетельствует о том, что частицы являются ромбоэдрической фазой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

АПТ-анализ был выполнен, чтобы выявить однородность элементов в нанометровом масштабе и исследовать частицы оксида. Масс-спектрометрия выявила пики, которые можно было отнести к основным элементам Co, Cr, Fe, Mn и Ni. Кроме того, были идентифицированы пики атомов внедрения кислорода, а также пики, соответствующие CrO, CrO<sub>2</sub>, FeO, MnO, CoO, NiO и CrN. На рисунке 5.18 показана реконструкция пяти основных элементов Co, Cr, Fe, Mn и Ni, а также распределение ионов CrO и O в острие исследованной образца-иглы. Основные элементы не показали больших колебаний по концентрации. Одна обогащенная Mn граница зерна может быть идентифицирована в реконструкциях. Из распределения CrO и O при реконструкции можно сделать вывод о формировании многочисленных оксидов Cr размером в несколько нанометров. По всей видимости, 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. Кроме того, обнаружено значительное содержание кислорода 1.1 ат.%.

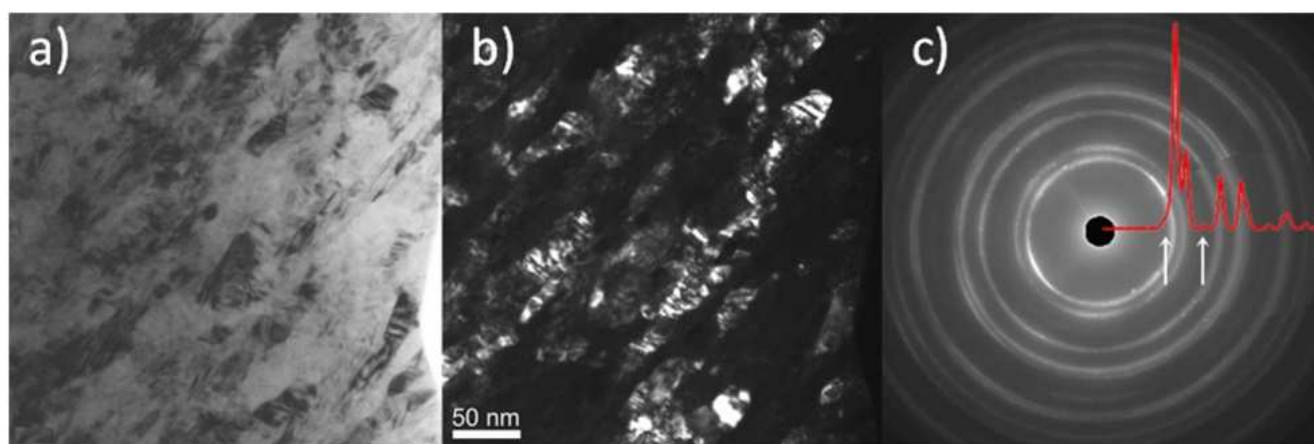


Рисунок 5.15 - (а) Светлопольное и (б) темнопольное изображения в ПЭМ и (в) электронограмма сплава  $\text{CoCrFeMnNi}$  после ИПДК в течение 100 вращений; кольцевая электронограмма картины микродифракции (вставка красного цвета) показывает наличие твердого ГЦК раствора; стрелки указывают на положение слабых дополнительных отражений

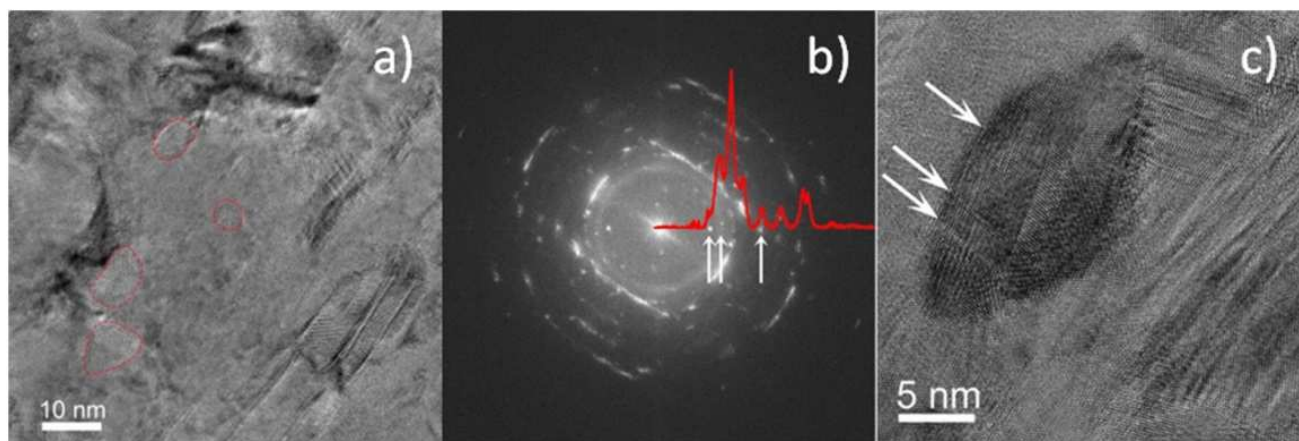


Рисунок 5.16 - (а) ПЭМ изображение высокого разрешения сплава  $\text{CoCrFeMnNi}$  после ИПДК в течение 100 оборотов, частицы, обогащённые Cr, выделены красными кружками; (б) Фурье-преобразование области (а) показывает отражения от ГЦК твердого раствора, отражения от частиц оксида помечены стрелками; (в) Двойники в зернах ГЦК твердого раствора



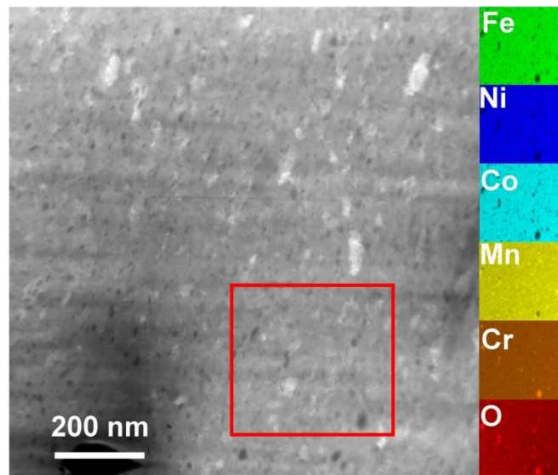


Рисунок 5.17 - Карта распределения элементов сплава CoCrFeMnNi после НРТ в течение 100 оборотов для выделенной красным квадратом области на СЭМ изображении

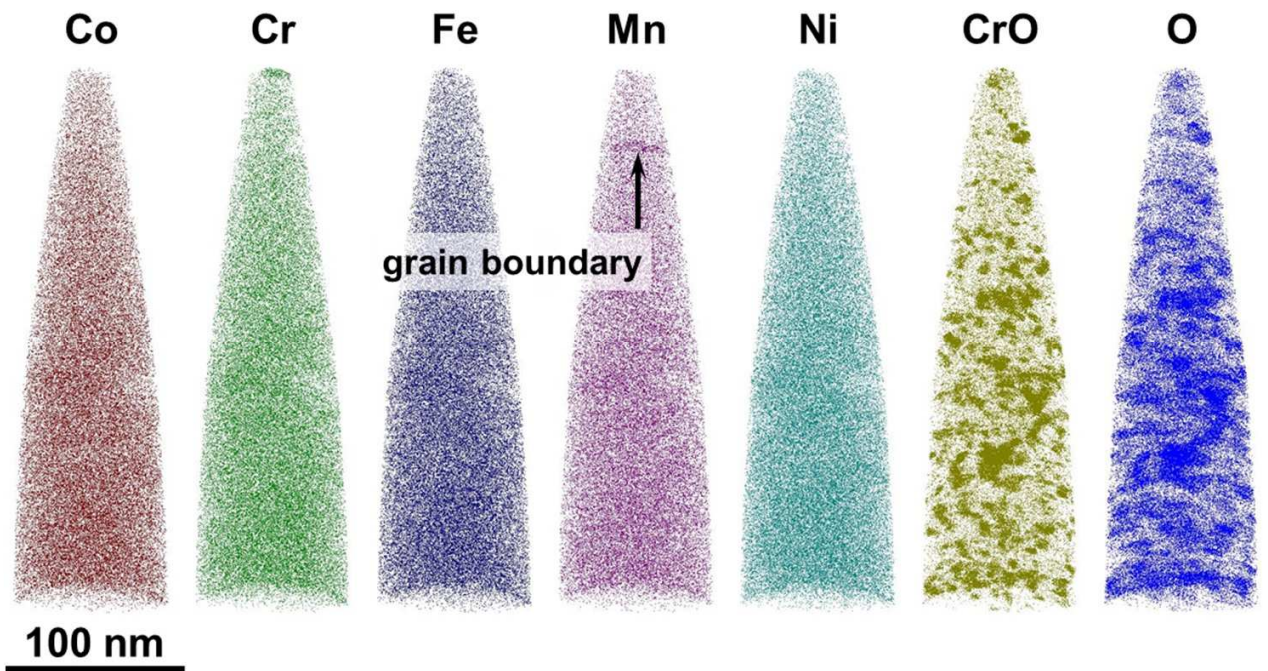


Рисунок 5.18 - Реконструкция распределения атомов с помощью атомно-зондовой пространственной томографии в сплаве CoCrFeMnNi после ИПДК в течение 100 оборотов [29]. Показан только 1% всех обнаруженных ионов Co, Cr, Fe, Mn и Ni. Справа показаны все обнаруженные ионы CrO и O, что приводит к четкому представлению наноразмерных оксидов хрома. Реконструкция Mn обнаруживает обогащенную Mn границу зерна

Обогащённые хромом оксиды составили примерно 4 ат.%. Установлено, что средний размер этих оксидов составляет 6 нм, что хорошо согласуется с размером частиц, полученным из анализа ПЭМ.

На рисунке 5.19, *а* показано изменение твердости при воздействии ИПДК с увеличением степени деформации. Как и ожидалось, градиент твердости по радиусу наблюдается для всех образцов. После одного оборота ИПДК значения твердости показывают большие отклонения, особенно в центре образца, вызванные 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 5.19, *б* показана твердость как функция деформации сдвига. Вставка на рисунке 5.19, *б* 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. Как было ранее опубликовано, сплавы CoCrFeMnNi, изготовленные литьём или электродуговым плавлением, подвергали ИПДК с использованием различных параметров обработки [300, 302, 362, 365]. Для однофазных наноструктурных состояний было установлено, что размер зерна на стационарной стадии деформации составляет 10–50 нм при значениях твердости в диапазоне 4900–5380 МПа. Кроме того, оказалось, что при ИПДК канторовских сплавов, сформированных электродуговым плавлением, было невозможно получить полностью однородное распределение твердости после 10 оборотов [300]. Термически активированное разложение сплава, которое, как известно, начинается при температуре выше 450 °С, сопровождается выделением фаз, обогащенных NiMn, FeCo или Cr, может увеличить твердость до 6300–9000 МПа [365]. Результаты, представленные в

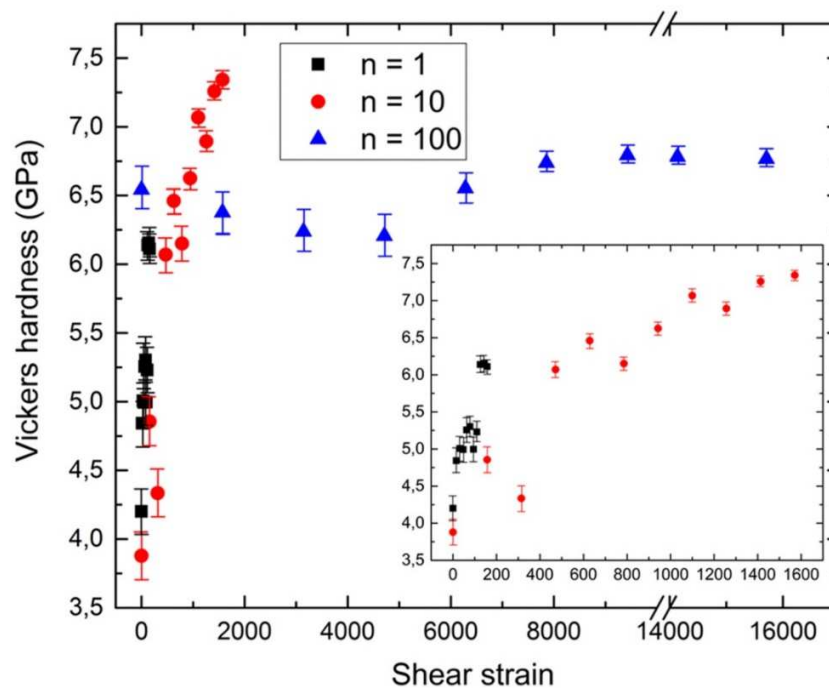
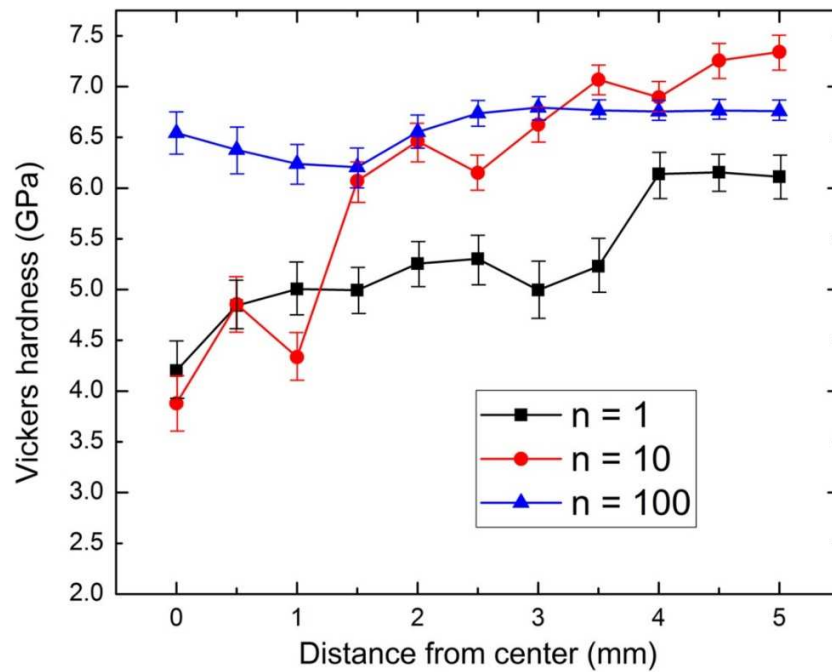


Рисунок 5.19 - Зависимость твердости по Виккерсу от (а) расстояния от центра и (б) степени сдвиговой деформации для дисков CoCrFeNiMn после ИПДК [29]

настоящей работе, хорошо согласуются с предыдущими данными для ВЭС CoCrFeMnNi, подвергнутых ИПДК. Действительно, максимум твердости соответствует микроструктуре на основе смеси ГЦК и ОЦК фаз. Формирование однофазной нанокристаллической структуры сопровождалось выпадением оксида хрома. Полное растворение фазы ОЦК с увеличением степени деформации приводило к наблюдаемому разупрочнению фазы ГЦК, что, в свою очередь, характеризуется увеличением параметра решетки (рисунок 5.14). Значение параметра решетки составляет 0.3591 нм, что хорошо согласуется с данными для литого сплава CoCrFeMnNi, представленными ранее [302, 366].

Недавно сообщалось о выделении вторичных фаз для ВЭС типа сплавов Кантора. Возможность выделения наноразмерных фаз интерметаллидной природы [367, 368] или карбидов (сообщается как  $M_{23}C_6$ ) [369] приводит к значительному увеличению прочности сплава. Оксид хрома хорошо известен как один из самых твердых типов керамики. К примеру, твердость покрытия  $Cr_2O_3$  с плазменным напылением толщиной 50 мкм составляла около 14.7 ГПа, в то время как покрытие из напыленного оксида хрома толщиной 200 нм показало твердость 30 ГПа [370]. В настоящей работе формирование однофазного наноструктурного состояния выявило, насколько известно, самое высокое значение твердости, около 6700 МПа, для объемных CoCrFeMnNi сплавов, благодаря исключительной твердости наночастиц оксида хрома. Следует отметить, что хорошо известные способы обработки, то есть спекание, дуговое плавление или литье, требуют сравнительно намного более высоких температур, по меньшей мере, в диапазоне 1000-1200 °С, для достижения полностью плотной структуры сплава. Недавно статическое уплотнение элементарных порошков привело к увеличению плотности (~ 85–88%) с увеличением давления (1–3 ГПа), а ударное уплотнение привело к высокой относительной плотности (~ 95%) при наличии относительно мелких и изолированных пор в ВЭС CoCrFeMnNi. Однако для достижения практически полного уплотнения сплава было необходимо дополнительное спекание при 1100 °С [371].

Высокая плотность дефектов, а также нагрев до 150–160 °С при осуществлении ИПДК в течение 100 оборотов привели к установившемуся состоянию в образцах CoCrFeMnNi с механическим сплавом. Как известно, ИПДК-индуцированные фазовые превращения позволили создать полностью плотные нанокристаллические композиты из порошковых

смесей [28, 372, 373]. Это подразумевает ускоренный массообмен, подобный тому, который наблюдается, например, при ИПДК несмешивающейся системы Fe-Cu [27, 28] и сплавов на основе Cu [374-377].

Недавно для измерения коэффициентов диффузии в сплавах CoCrFeMnNi с размером зерна 250 мкм была применена методика радиоактивного (Ni) маркера [378]. Было обнаружено, что диффузия не является априори медленной, в отличие от более ранних сообщений. Существенное измельчение микроструктуры обычно усиливает вклад диффузии по границам зерен и, очевидно, может обеспечить кинетику, приводящую к выпадению наноразмерных частиц. Причиной более высокого, на много порядков, коэффициента диффузии является не только вызванная сдвигом миграция дефектов решетки, но и чрезвычайно высокая концентрация неравновесных вакансий [19, 27, 31]. Величины последних оценивались для воздействия ИПДК как близкие к значениям равновесных концентраций вакансий вблизи температур плавления (см. раздел 1.4). С другой стороны, повышенная подвижность дислокаций приводит к «сверхдиффузионному» перемешиванию, вызванному сдвигом [374], при котором скорость растворения частиц может контролироваться скоростью скольжения дислокаций через границы раздела между частицами и матрицей. Нестабильность пластического течения, образованного в многофазной системе, также может привести к интенсивному массообмену при сильной деформации [379]. Поэтому представляется разумным предположить, что механизмы усиленной диффузии и введения дефектов могут быть ответственными за наблюдаемое механическое сплавление для случая ВЭС. Однако необходимы дополнительные подробные систематические исследования, чтобы получить полное представление о механизмах образования ВЭС в условиях ИПДК с использованием измененных параметров обработки, таких как общая деформация сдвига, угловая скорость и температура.

Таким образом, впервые сплавы CoCrFeMnNi были сформированы непосредственно механическим сплавлением в процессе ИПДК из многокомпонентной смеси порошков чистых элементов. Порошки были взяты в эквимоллярных пропорциях, затем подвергнуты компактированию и ИПДК при 5 ГПа до степени деформации, эквивалентной 100 оборотам наковальни. 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. При этом также образовалось примерно 5% выделений оксида хрома в диапазоне размеров 7–10 нм. 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. Таким образом, формирование уникального высокопрочного состояния в сплаве CoCrFeMnNi демонстрирует новые возможности метода ИПДК для механического сплавления высокоэнтропийных соединений при относительно низких гомологических температурах [29]. 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 [29, 380].

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

В данной главе приведены результаты исследования взаимосвязи структурно-фазовых превращений и формирования перспективных свойств наноструктурных сплавов, полученных с помощью ИПДК. В частности:

1. Показано, что использование метода ИПДК позволяет сформировать в интерметаллидах TiNi и FeAl беспористые нанокристаллические состояния со средним размером зерна в диапазоне 23-35 нм. Исследование радиационных эффектов методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии выявило повышенную радиационную устойчивость наноструктурных состояний 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.

2. 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 рентгеновского 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.
3. Впервые высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi был сформирован механическим сплавлением непосредственно в процессе ИПДК из многокомпонентной смеси порошков чистых элементов, взятых в эквимольных 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 около 6700 МПа, ранее в подобных сплавах не наблюдавшейся.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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, близких к преплавиельным 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 эквивиальность 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 Cu-Co, Cu-Ag, Cu-Ni, Cu-Al-Ni, Cu-Cr, Cu-Hf, 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 эквивалента 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  $\omega$ -фаза высокого давления при воздействии ИПДК. Величина давления, необходимая для зарождения  $\omega$ -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  $\omega$ -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  $\beta$ -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 альфа- и  $\omega$ -фаз, необходимые для сдвигового  $\alpha \rightarrow \omega$  фазового перехода. Выявлены параметры кристаллической решётки и величин атомной плотности элементарных ячеек для  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз при легировании титана  $\beta$ -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  $\alpha/\alpha'$  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  $\omega$ -фазы легирующим элементом, вплоть до его номинального содержания в сплаве для максимально высоких фракций  $\omega$ -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 эквимольных 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 ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. Nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science*. – 1989. – Т. 33, № 4. – С. 223-315.
2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Materialia*. – 2000. – Т. 48, № 1. – С. 1-29.
3. Нанокристаллические материалы. / Гусев А.И. Р. А. А.: М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
4. Прочность сплавов. Часть II. Деформация: Учебник для вузов. / А. Ш. М.: М.: МИСИС, 1997. – 527 с.
5. Valiev R. Z., Korznikov A. V., Mulyukov R. R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: A*. – 1993. – Т. 168, № 2. – С. 141-148.
6. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progress in Materials Science*. – 2000. – Т. 45, № 2. – С. 103-189.
7. Объемные наноструктурные металлические материалы. / Валиев Р. З. А. И. В.: М: ИКЦ Академкнига, 2007. – 397 с.
8. 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. – Т. 59, № 10. – С. 1027-1030.
9. 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. – Т. 167, № 8. – С. 631-639.
10. 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. – Т. 125. – С. 274-285.
11. Ivanisenko Y., Lojkowski W., Valiev R. Z., Fecht H. J. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion // *Acta Materialia*. – 2003. – Т. 51, № 18. – С. 5555-5570.
12. 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. – Т. 122. – С. 60-71.

13. Stolyarov V. V., Gunderov D. V., Popov A. G., Gaviko V. S., Ermolenko A. S. Structure evolution and changes in magnetic properties of severe plastic deformed Nd(Pr)–Fe–B alloys during annealing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – T. 281, № 1. – C. 69-71.
14. Prokoshkin S. D., Khmelevskaya I. Y., Dobatkin S. V., Trubitsyna I. B., Tatyatin E. V., Stolyarov V. V., Prokofiev E. A. Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti–Ni based shape memory alloys // *Acta Materialia*. – 2005. – T. 53, № 9. – C. 2703-2714.
15. Valiev R. Z., Enikeev N. A., Murashkin M. Y., Kazykhanov V. U., Sauvage X. On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation // *Scripta Materialia*. – 2010. – T. 63, № 9. – C. 949-952.
16. Belyakov A., Kimura Y., Tsuzaki K. Microstructure evolution in dual-phase stainless steel during severe deformation // *Acta Materialia*. – 2006. – T. 54, № 9. – C. 2521-2532.
17. 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.
18. Kilmametov A. R., Ivanisenko Y., Straumal B. B., Gornakova A. S., Mazilkin A. A., Hahn H. The alpha  $\rightarrow$  omega Transformation in Titanium-Cobalt Alloys under High-Pressure Torsion // *Metals*. – 2018. – T. 8, № 1.
19. 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.
20. Zehetbauer M. Cold work hardening in stages IV and V of F.C.C. metals—II. Model fits and physical results // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – T. 41, № 2. – C. 589-599.
21. 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.

22. Pippan R., Scheriau S., Taylor A., Hafok M., Hohenwarter A., Bachmaier A. Saturation of Fragmentation During Severe Plastic Deformation // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – Т. 40, № 1. – С. 319-343.
23. Zhilyaev A. P., Swaminathan S., Pshenichnyuk A. I., Langdon T. G., McNelley T. R. Adiabatic heating and the saturation of grain refinement during SPD of metals and alloys: experimental assessment and computer modeling // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Т. 48, № 13. – С. 4626-4636.
24. Straumal B. B., Baretzky B., Mazilkin A. A., Phillipp F., Kogtenkova O. A., Volkov M. N., Valiev R. Z. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al–Zn and Al–Mg alloys // *Acta Materialia*. – 2004. – Т. 52, № 15. – С. 4469-4478.
25. 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. – Т. 118. – С. 111-114.
26. 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. – Т. 106, № 7. – С. 657-664.
27. Sauvage X., Wetscher F., Pareige P. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite // *Acta Materialia*. – 2005. – Т. 53, № 7. – С. 2127-2135.
28. Bachmaier A., Kerber M., Setman D., Pippan R. The formation of supersaturated solid solutions in Fe–Cu alloys deformed by high-pressure torsion // *Acta Materialia*. – 2012. – Т. 60, № 3. – С. 860-871.
29. 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. – Т. 158. – С. 29-33.
30. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. / Валиев Р. З. А. И. В.: М.: Логос, 2000.

31. Ungár T., Schafler E., Hanák P., Bernstorff S., Zehetbauer M. Vacancy production during plastic deformation in copper determined by in situ X-ray diffraction // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – T. 462, № 1. – C. 398-401.
32. Straumal B. B., Protasova S. G., Mazilkin A. A., Rabkin E., Goll D., Schütz G., Baretzky B., Valiev R. Z. Deformation-driven formation of equilibrium phases in the Cu–Ni alloys // *Journal of Materials Science*. – 2012. – T. 47, № 1. – C. 360-367.
33. Sauvage X., Jessner P., Vurpillot F., Pippan R. Nanostructure and properties of a Cu–Cr composite processed by severe plastic deformation // *Scripta Materialia*. – 2008. – T. 58, № 12. – C. 1125-1128.
34. Sauvage X., Renaud L., Deconihout B., Blavette D., Ping D. H., Hono K. Solid state amorphization in cold drawn Cu/Nb wires // *Acta Materialia*. – 2001. – T. 49, № 3. – C. 389-394.
35. Sergueeva A. V., Song C., Valiev R. Z., Mukherjee A. K. Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – T. 339, № 1. – C. 159-165.
36. Glezer A. M., Plotnikova M. P., Shalimova A. V., Dobatkin S. V. Severe plastic deformation of amorphous alloys: I. Structure and mechanical properties // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2009. – T. 73, № 9. – C. 1233.
37. S. Hóbor Á. R., A. P. Zhilyaev, Zs. Kovács. Different Nanocrystallization Sequence during High Pressure Torsion and Thermal Treatments of Amorphous Cu<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub> Alloy // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2008. – T. 18, № 7. – C. 590-592.
38. 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.
39. Ivanisenko Y., MacLaren I., Sauvage X., Valiev R. Z., Fecht H. J. Shear-induced  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation in nanoscale Fe–C composite // *Acta Materialia*. – 2006. – T. 54, № 6. – C. 1659-1669.
40. Pérez-Prado M. T., Zhilyaev A. P. First Experimental Observation of Shear Induced hcp to bcc Transformation in Pure Zr // *Physical Review Letters*. – 2009. – T. 102, № 17. – C. 175504.
41. Edalati K., Horita Z., Mine Y. High-pressure torsion of hafnium // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – T. 527, № 7. – C. 2136-2141.

42. Bridgman P. W. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure // *Physical Review*. – 1935. – Т. 48, № 10. – С. 825-847.
43. Жорин В.А. Ш. Д. П., Еникопонян Н.С. Дробление кристаллов в процессе пластического течения при высоком давлении // *Доклады АН СССР*. – 1984. – Т. 278. – С. 144-147.
44. Пластическая деформация твердых тел под давлением. / Кузнецов Р.И. Б. В. И., Чернышев В.П., Пилюгин В.П., Ефремов Н.А., Пошеев В.В. – Свердловск: ИФМ УНЦ РАН, 1985.
45. R.Z V. Approach to nanostructured solids through the studies of submicron grained polycrystals // *NanoStruct. Mat.* – 1995. – Т. 6. – С. 73-82.
46. Stüwe H. P. Equivalent Strains in Severe Plastic Deformation // *Advanced Engineering Materials*. – 2003. – Т. 5, № 5. – С. 291-295.
47. Hebesberger T., Stüwe H. P., Vorhauer A., Wetscher F., Pippan R. Structure of Cu deformed by high pressure torsion // *Acta Materialia*. – 2005. – Т. 53, № 2. – С. 393-402.
48. Wetscher F., Vorhauer A., Pippan R. Strain hardening during high pressure torsion deformation // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Т. 410-411. – С. 213-216.
49. Valiev R. Z., Gertsman V. Y., Kaibyshev O. A. The role of non-equilibrium grain boundary structure in strain induced grain boundary migration (recrystallization after small strains) // *Scripta Metallurgica*. – 1983. – Т. 17, № 7. – С. 853-856.
50. Valiev R. Z., Gertsman V. Y., Kaibyshev O. A. Non-equilibrium state and recovery of grain boundary structure. II. Energetic Analysis // *physica status solidi (a)*. – 1983. – Т. 78, № 1. – С. 177-186.
51. Конева Н.А. К. Э. В. Физическая природа стадийности пластической деформации // *Изв. вузов. Физика*. – 1990. – Т. 2. – С. 89-108.
52. Horita Z., Smith D. J., Nemoto M., Valiev R. Z., Langdon T. G. Observations of grain boundary structure in submicrometer-grained Cu and Ni using high-resolution electron microscopy // *Journal of Materials Research*. – 1998. – Т. 13, № 2. – С. 446-450.
53. И.В. Александров А. Р. К., М.М. Мышляев, Р.З. Валиев. Особенности структуры нанокристаллических материалов, полученных интенсивной пластической деформацией // *Сб. научн. трудов «Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов»* – Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. – С. 57-69.



54. Н.А Красильников Г. И. Р., А.Р. Кильмаметов, И.В. Александров, Р.З. Валиев. Получение и исследование высокопрочной и термостабильной наноструктурной меди // *Физика металлов и металловедение*. – 1998. – Т. 86, № 5. – С. 106-114.
55. И.В. Александров А. Р. К., В.В. Столяров, Л.О. Шестакова. Структурные особенности высокопрочного титана, полученного интенсивной пластической деформацией // *Сб. трудов «Структура и свойства нанокристаллических материалов»* – Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1999. – С. 185-195.
56. Kil'mametov A. R., Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Nurislamova G. V. Structural features of nanocrystalline nickel subjected to high-pressure torsion // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Т. 101, № 1. – С. 75-82.
57. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Progress in Materials Science*. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 893-979.
58. Mohamed F. A. A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling // *Acta Materialia*. – 2003. – Т. 51, № 14. – С. 4107-4119.
59. Cao Y., Ni S., Liao X., Song M., Zhu Y. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2018. – Т. 133. – С. 1-59.
60. Dalla Torre F., Van Swygenhoven H., Victoria M. Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties // *Acta Materialia*. – 2002. – Т. 50, № 15. – С. 3957-3970.
61. McFadden S. X., Mishra R. S., Valiev R. Z., Zhilyaev A. P., Mukherjee A. K. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys // *Nature*. – 1999. – Т. 398, № 6729. – С. 684-686.
62. Yang K., Ivanisenko Y., Caron A., Chuvilin A., Kurmanaeva L., Scherer T., Valiev R. Z., Fecht H. J. Mechanical behaviour and in situ observation of shear bands in ultrafine grained Pd and Pd–Ag alloys // *Acta Materialia*. – 2010. – Т. 58, № 3. – С. 967-978.
63. Ivanisenko Y., Tabachnikova E. D., Psaruk I. A., Smirnov S. N., Kilmametov A., Kobler A., Kübel C., Kurmanaeva L., Csach K., Mishkuf Y., Scherer T., Semerenko Y. A., Hahn H. Variation of the deformation mechanisms in a nanocrystalline Pd–10at.% Au alloy at room and cryogenic temperatures // *International Journal of Plasticity*. – 2014. – Т. 60. – С. 40-57.

64. Jin M., Minor A. M., Stach E. A., Morris J. W. Direct observation of deformation-induced grain growth during the nanoindentation of ultrafine-grained Al at room temperature // *Acta Materialia*. – 2004. – Т. 52, № 18. – С. 5381-5387.
65. Eastman J. A., Fitzsimmons M. R. On the two-state microstructure of nanocrystalline chromium // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Т. 77, № 2. – С. 522-527.
66. Eastman J. A., Thompson L. J., Marshall D. J. Synthesis of nanophase materials by electron beam evaporation // *Nanostructured Materials*. – 1993. – Т. 2, № 4. – С. 377-382.
67. Ebrahimi F., Ahmed Z., Li H. Effect of stacking fault energy on plastic deformation of nanocrystalline face-centered cubic metals // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Т. 85, № 17. – С. 3749-3751.
68. Bobylev S. V., Gutkin M. Y., Ovid'ko I. A. Transformations of grain boundaries in deformed nanocrystalline materials // *Acta Materialia*. – 2004. – Т. 52, № 13. – С. 3793-3805.
69. Zhilyaev A. P., Nurislamova G. V., Kim B. K., Baró M. D., Szpunar J. A., Langdon T. G. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion // *Acta Materialia*. – 2003. – Т. 51, № 3. – С. 753-765.
70. Krasilnikov N., Lojkowski W., Pakielna Z., Valiev R. Tensile strength and ductility of ultra-fine-grained nickel processed by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Т. 397, № 1. – С. 330-337.
71. McFadden S. X., Mukherjee A. K. Sulfur and superplasticity in electrodeposited ultrafine-grained Ni // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Т. 395, № 1. – С. 265-268.
72. Birringer R., Gleiter H., Klein H. P., Marquardt P. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? // *Physics Letters A*. – 1984. – Т. 102, № 8. – С. 365-369.
73. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. / Klug H. P. A. L. E. – 2nd изд. – New York: Wiley, 1974.
74. X-ray Diffraction. / E. W. B. – New York: Dover, 1990. – 253 с.
75. В. А. И. Развитие и применение методов рентгеноструктурного анализа для исследования структуры и свойств наноструктурных материалов.: Дис. на соискание учёной степени д. ф.-м. н. – Уфа, 1997. – 350 с.

76. 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. – Т. 234. – С. 331-334.
77. 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. – Т. 30, № 21. – С. 3008-3015.
78. И.В. Александров Р. М. М., А.Р. Кильмаметов, К. Джанг, К. Лу, Р.З. Валиев. Рентгеноструктурный анализ термического поведения наноструктурной меди, полученной интенсивной пластической деформацией // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – Т. 90, № 2. – С. 77-82.
79. 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. – Т. 378-381, № Epcd 7: European Powder Diffraction, Pts 1 and 2. – С. 457-462.
80. Kilmametov A.R. A. I. V., Dubravina A.A. Texture analysis of nanostructured metals produced by severe plastic deformation // *Mater. Sci. Forum*. – 2004. – Т. 443-444. – С. 243-246.
81. 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. – Т. 114. – С. 329-335.
82. Ungár T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening // *Scripta Materialia*. – 2004. – Т. 51, № 8. – С. 777-781.
83. 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. – Т. 9, № 2. – С. 151-156.
84. Александров И.В. К. А. Р., Валиев Р.З. . Рентгеноструктурные исследования ультрамелкозернистых металлов, полученных интенсивной пластической деформацией // *Металлы*. – 2004. – Т. 1. – С. 8.
85. Ungar T., Gubicza J., Ribarik G., Borbely A. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals // *Journal of Applied Crystallography*. – 2001. – Т. 34, № 3. – С. 298-310.

86. Ungar T., Dragomir I., Revesz A., Borbely A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice // *Journal of Applied Crystallography*. – 1999. – Т. 32, № 5. – С. 992-1002.
87. А.Р. К. Рентгеноструктурный анализ меди и титана, подвергнутых интенсивной пластической деформации. – Уфа, 2004. – 138 с.
88. Ungár T., Borbély A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Т. 69, № 21. – С. 3173-3175.
89. Ungár T. Size Distribution of Grains or Subgrains, Dislocation Density and Dislocation Character by Using the Dislocation Model of Strain Anisotropy in X-Ray Line Profile Analysis // *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation / Lowe T. C., Valiev R. Z.* – Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. – С. 93-102.
90. Dinda G. P., Rösner H., Wilde G. Synthesis of bulk nanostructured Ni, Ti and Zr by repeated cold-rolling // *Scripta Materialia*. – 2005. – Т. 52, № 7. – С. 577-582.
91. Schafner E., Zehetbauer M., Ungár T. Measurement of screw and edge dislocation density by means of X-ray Bragg profile analysis // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Т. 319-321. – С. 220-223.
92. Scardi P., Leoni M. Whole powder pattern modelling // *Acta Crystallographica Section A*. – 2002. – Т. 58, № 2. – С. 190-200.
93. Ungt'ar T., Mughrabi H., Wilkt'ens M. An X-Ray line-broadening study of dislocations near the surface and in the bulk of deformed copper single crystals // *Acta Metallurgica*. – 1982. – Т. 30, № 10. – С. 1861-1867.
94. Muller M. Z. M., Borbely A., Ungar T. Dislocation density and long range internal stresses in heavily cold worked Cu measured by x-ray line broadening // *Zeitschrift Fur Metallkunde* –1995. – Т. 86. – С. 827-831.
95. Nazarov A. A., Romanov A. E., Valiev R. Z. On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – Т. 41, № 4. – С. 1033-1040.
96. Zhang K., Alexandrov I. V., Valiev R. Z., Lu K. Structural characterization of nanocrystalline copper by means of x-ray diffraction // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Т. 80, № 10. – С. 5617-5624.

97. Nilsson G., Rolandson S. Lattice Dynamics of Copper at 80 K // *Physical Review B*. – 1973. – Т. 7, № 6. – С. 2393-2400.
98. International Tables for X-ray Crystallography III // *Book International Tables for X-ray Crystallography III* / Editor. – Birmingham, 1974.
99. Таблицы физических величин. Справочник. / Кикоин И. К. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
100. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. / Лейбффрид Г. Л. В. – М.: ИЛ, 1963. – 231 с.
101. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. / А. К. М. – Киев: Наукова думка, 1983.
102. Физика твердого тела. / Р. В. – М.: Атомиздат, 1968. – 456 с.
103. Akhmadeev N. A., Kobelev N. P., Mulyukov R. R., Soifer Y. M., Valiev R. Z. The Effect of Heat-Treatment on the Elastic and Dissipative Properties of Copper with the Submicrocrystalline Structure // *Acta Metallurgica Et Materialia*. – 1993. – Т. 41, № 4. – С. 1041-1046.
104. The optical principles of the diffraction of X-rays. / W. J. R. – Ithaca, New York: Cornell University Press, 1965. – 360 с.
105. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. / Колобов Ю.П. В. Р. З., Грабовецкая Г.П. и др. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
106. Straumal V. 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. – Т. 707. – С. 20-26.
107. Fundamentals of Radiation Materials, Metals and Alloys. / G.S. W. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. – 815 с.
108. ESRF Beamline ID11, <[www.esrf.fr](http://www.esrf.fr)>. –
109. Yavari A.R. B. F. W. J., Le Moulec A., Graafsma H., Kvik Å. Mechanically Activated State of Nanograins during and Just after In-Situ Deformation Using Synchrotron Radiation // *Mater. Sci. Forum*. – 1997. – Т. 235. – С. 507-516.
110. Handbuch der Physik III. / Seeger A. – Berlin: Springer-Verlag, 1955.

111. Valiev R. Z., Kozlov E. V., Ivanov Y. F., Lian J., Nazarov A. A., Baudelet B. Deformation behaviour of ultra-fine-grained copper // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1994. – Т. 42, № 7. – С. 2467-2475.
112. Spingarn J. R., Nix W. D. A model for creep based on the climb of dislocations at grain boundaries // *Acta Metallurgica*. – 1979. – Т. 27, № 2. – С. 171-177.
113. Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data. / I. Kaur W. G., L. Kozma – Stuttgart: Ziegler Press, 1989. – 386 с.
114. Physical Metallurgy. / Cahn R.W. Н. Р. – 3rd изд. – Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1983. – 385 с.
115. Sato K., Yoshiie T., Satoh Y., Xu Q., Kiritani M. Simulation of vacancy migration energy in Cu under high strain // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – Т. 350, № 1. – С. 220-222.
116. Kiritani M., Yasunaga K., Matsukawa Y., Komatsu M. Plastic Deformation of Metal Thin Films without Involving Dislocations and Anomalous Production of Point Defects // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2002. – Т. 157, № 1-2. – С. 3-24.
117. Kiritani M. Dislocation-free plastic deformation under high stress // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – Т. 350, № 1. – С. 1-7.
118. Barbu A. M. G. Radiation effects in metals and alloys // *Solid State Phenom.* – 1993. – Т. 30–31. – С. 179-228.
119. Edalati K., Horita Z. High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness // *Acta Materialia*. – 2011. – Т. 59, № 17. – С. 6831-6836.
120. Huang C. X., Hu W., Yang G., Zhang Z. F., Wu S. D., Wang Q. Y., Gottstein G. The effect of stacking fault energy on equilibrium grain size and tensile properties of nanostructured copper and copper–aluminum alloys processed by equal channel angular pressing // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Т. 556. – С. 638-647.
121. Bruder E., Braun P., Rehman H. u., Marceau R. K. W., Taylor A. S., Pippan R., Durst K. Influence of solute effects on the saturation grain size and rate sensitivity in Cu-X alloys // *Scripta Materialia*. – 2018. – Т. 144. – С. 5-8.

122. Lu S., Hu Q.-M., Delczeg-Czirjak E. K., Johansson B., Vitos L. Determining the minimum grain size in severe plastic deformation process via first-principles calculations // *Acta Materialia*. – 2012. – T. 60, № 11. – C. 4506-4513.
123. Ivanisenko Y. V., Korznikov A. V., Safarov I. M., Valiev R. Z. Formation of submicrocrystalline structure in iron and its alloys after severe plastic deformation // *Nanostructured Materials*. – 1995. – T. 6, № 1. – C. 433-436.
124. Senkov O. N., Froes F. H., Stolyarov V. V., Valiev R. Z., Liu J. Microstructure of Aluminum-Iron Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation // *Scripta Materialia*. – 1998. – T. 38, № 10. – C. 1511-1516.
125. Cepeda-Jiménez C. M., García-Infanta J. M., Zhilyaev A. P., Ruano O. A., Carreño F. Influence of the thermal treatment on the deformation-induced precipitation of a hypoeutectic Al-7wt% Si casting alloy deformed by high-pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – T. 509, № 3. – C. 636-643.
126. Ohsaki S., Kato S., Tsuji N., Ohkubo T., Hono K. Bulk mechanical alloying of Cu–Ag and Cu/Zr two-phase microstructures by accumulative roll-bonding process // *Acta Materialia*. – 2007. – T. 55, № 8. – C. 2885-2895.
127. 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.
128. 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. – T. 12, № 3.
129. Mazilkin A. A., Straumal B. B., Rabkin E., Baretzky B., Enders S., Protasova S. G., Kogtenkova O. A., Valiev R. Z. Softening of nanostructured Al–Zn and Al–Mg alloys after severe plastic deformation // *Acta Materialia*. – 2006. – T. 54, № 15. – C. 3933-3939.
130. Révész Á., Schafler E., Kovács Z. Structural anisotropy in a Zr<sub>57</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>8</sub> bulk metallic glass deformed by high pressure torsion at room temperature // *Applied Physics Letters*. – 2008. – T. 92, № 1. – C. 011910.

131. Edalati K., Emami H., Staykov A., Smith D. J., Akiba E., Horita Z. Formation of metastable phases in magnesium–titanium system by high-pressure torsion and their hydrogen storage performance // *Acta Materialia*. – 2015. – T. 99. – C. 150-156.
132. Edalati K., Horita Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988 // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – T. 652. – C. 325-352.
133. Markmann J., Yamakov V., Weissmüller J. Validating grain size analysis from X-ray line broadening: A virtual experiment // *Scripta Materialia*. – 2008. – T. 59, № 1. – C. 15-18.
134. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // *Journal of Applied Crystallography*. – 2010. – T. 43, № 5 Part 1. – C. 1126-1128.
135. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International. / Massalski T. B.: Metals Park, 1990. ASM International.
136. Straumal B. B., Protasova S. G., Mazilkin A. A., Kogtenkova O. A., Kurmanaeva L., Baretzky B., Schütz G., Korneva A., Zięba P. SPD-induced changes of structure and magnetic properties in the Cu–Co alloys // *Materials Letters*. – 2013. – T. 98. – C. 217-221.
137. Sabramanian P.R. P. J. H. The Ag-Cu (Silver-Copper) System // *Journal of Phase Equilibria* Vol. 14 No. 1 1993. – 1993. – T. 14, № 1. – C. 62-75.
138. Interfaces in Materials: Atomic Structure, Thermodynamics and Kinetics of Solid-vapor, Solid-liquid and Solid-solid Interfaces. / J.M. H. – New York: John Wiley & Sons, 1997.
139. Interfacial phenomena in metals and alloys /L.E. M. – Reading MA: Addison-Wesley Publishing Company, 1975. – 387 c.
140. Straumal B. B., Polyakov S. A., Mittemeijer E. J. Temperature influence on the faceting of  $\Sigma 3$  and  $\Sigma 9$  grain boundaries in Cu // *Acta Materialia*. – 2006. – T. 54, № 1. – C. 167-172.
141. A. G.-P. E. High pressure studies of nanocrystalline silver, nanocrystalline silicon carbide, and bulk zirconium pyrophosphate; University of Missouri, ProQuest Dissertations Publishing. – Kansas City, 2008.
142. Apai G., Hamilton J. F., Stohr J., Thompson A. Extended X-Ray---Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters: Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size // *Physical Review Letters*. – 1979. – T. 43, № 2. – C. 165-169.



143. Yu X. F., Liu X., Zhang K., Hu Z. Q. The lattice contraction of nanometre-sized Sn and Bi particles produced by an electrohydrodynamic technique // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – T. 11, № 4. – C. 937-944.
144. Chatterjee P. P., Pabi S. K., Manna I. An allotropic transformation induced by mechanical alloying // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – T. 86, № 10. – C. 5912-5914.
145. Sheng J., Welzel U., Mittemeijer E. J. Nonmonotonic crystallite-size dependence of the lattice parameter of nanocrystalline nickel // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 97, № 15. – C. 153109.
146. Rane G. K., Welzel U., Meka S. R., Mittemeijer E. J. Non-monotonic lattice parameter variation with crystallite size in nanocrystalline solids // *Acta Materialia*. – 2013. – T. 61, № 12. – C. 4524-4533.
147. Kurmanaeva L., Ivanisenko Y., Markmann J., Kübel C., Chuvilin A., Doyle S., Valiev R. Z., Fecht H. J. Grain refinement and mechanical properties in ultrafine grained Pd and Pd–Ag alloys produced by HPT // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – T. 527, № 7. – C. 1776-1783.
148. Predel B. Cu-Ni (Copper-Nickel) // *Cr-Cs – Cu-Zr / Madelung O.* – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. – C. 1-7.
149. Gente C., Oehring M., Bormann R. Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying // *Physical Review B*. – 1993. – T. 48, № 18. – C. 13244-13252.
150. Fitzner K., Guo Q., Wang J., Kleppa O. J. Enthalpies of liquid–liquid mixing in the systems Cu–Ag, Cu–Au and Ag–Au by using an in-situ mixing device in a high temperature single-unit differential calorimeter // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – T. 291, № 1. – C. 190-200.
151. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys / American Society of Metals, Metals Park –OH, 1973. – 1432 c.*
152. Predel B., Gust W. Die Kinetik der feinlamellaren diskontinuierlichen Ausscheidung in übersättigten Mischkristallen des Systems Cu–In // *Materials Science and Engineering*. – 1975. – T. 17, № 1. – C. 41-50.
153. Gust W., Predel B., Roll U. Untersuchungen zur diskontinuierlichen ausscheidung in synthetischen Cu-In-Zweikristallen mit 4,6 At.-% In // *Acta Metallurgica*. – 1980. – T. 28, № 10. – C. 1395-1405.

154. López G. A., Zieba P., Gust W., Mittemeijer E. J. Discontinuous precipitation in a Cu-4.5 at.-%In alloy // *Materials Science and Technology*. – 2003. – T. 19, № 11. – C. 1539-1545.
155. Subramanian P., Laughlin D. The Cu– In (Copper-Indium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1989. – T. 10, № 5. – C. 554-568.
156. Suryanarayana C., Froes F. H. Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying // *Journal of Materials Research*. – 1990. – T. 5, № 9. – C. 1880-1886.
157. 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.
158. Fecht H. J. Nanostructure formation by mechanical attrition // *Nanostructured Materials*. – 1995. – T. 6, № 1. – C. 33-42.
159. Straumal B., Baretzky B. Grain Boundary Phase Transitions and their Influence on Properties of Polycrystals // *Interface Science*. – 2004. – T. 12, № 2. – C. 147-155.
160. Subramaniam A., Koch C. T., Cannon R. M., Rühle M. Intergranular glassy films: An overview // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – T. 422, № 1. – C. 3-18.
161. Straumal B. B., Protasova S. G., Mazilkin A. A., Myatiev A. A., Straumal P. B., Schütz G., Goering E., Baretzky B. Ferromagnetic properties of the Mn-doped nanograined ZnO films // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – T. 108, № 7. – C. 073923.
162. Hickman J., Mishin Y. Disjoining potential and grain boundary premelting in binary alloys // *Physical Review B*. – 2016. – T. 93, № 22. – C. 224108.
163. Gaertner D., Wilde G., Divinski S. V. Grain boundary diffusion and segregation of  $^{57}\text{Co}$  in high-purity copper: Radiotracer measurements in B- and C-type diffusion regimes // *Acta Materialia*. – 2017. – T. 127. – C. 407-415.
164. 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. – T. 173. – C. 46-50.
165. Heinrich A., Al-Kassab T. a., Kirchheim R. Investigation of the early stages of decomposition of Cu–0.7at.% Fe with the tomographic atom probe // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – T. 353, № 1. – C. 92-98.

166. Miller M., Cerezo A., Hetherington M., Smith G. *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press // New York. – 1996.
167. Butrymowicz D. B., Manning J. R., Read M. E. *Diffusion in Copper and Copper Alloys, Part II. Copper-Silver and Copper-Gold Systems // Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1974. – T. 3, № 2. – C. 527-602.
168. Straumal B., Klinger L., Shvindlerman L. *The influence of pressure on indium diffusion along single tin-germanium interphase boundaries // Scripta metallurgica.* – 1983. – T. 17, № 3. – C. 275-279.
169. Molodov D., Swiderski J., Gottstein G., Lojkowski W., Shvindlerman L. *Effect of pressure on grain boundary migration in aluminium bicrystals // Acta metallurgica et materialia.* – 1994. – T. 42, № 10. – C. 3397-3407.
170. Oberdorfer B., Setman D., Steyskal E.-M., Hohenwarter A., Sprengel W., Zehetbauer M., Pippan R., Würschum R. *Grain boundary excess volume and defect annealing of copper after high-pressure torsion // Acta materialia.* – 2014. – T. 68. – C. 189-195.
171. Oberdorfer B., Steyskal E.-M., Sprengel W., Puff W., Pikart P., Hugenschmidt C., Zehetbauer M., Pippan R., Würschum R. *In situ probing of fast defect annealing in Cu and Ni with a high-intensity positron beam // Physical review letters.* – 2010. – T. 105, № 14. – C. 146101.
172. Čížek J., Janeček M., Srba O., Kužel R., Barnovská Z., Procházka I., Dobatkin S. *Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion // Acta Materialia.* – 2011. – T. 59, № 6. – C. 2322-2329.
173. Kiritani M., Satoh Y., Kizuka Y., Arakawa K., Ogasawara Y., Arai S., Shimomura Y. *Anomalous production of vacancy clusters and the possibility of plastic deformation of crystalline metals without dislocations // Philosophical magazine letters.* – 1999. – T. 79, № 10. – C. 797-804.
174. Wu X., Li B., Ma E. *Vacancy clusters in ultrafine grained Al by severe plastic deformation // Applied physics letters.* – 2007. – T. 91, № 14. – C. 141908.
175. Labisz K., Rdzawski Z., Pawlyta M. *Microstructure evaluation of long-term aged binary Ag-Cu alloy // Archives of Materials Science and Engineering.* – 2011.
176. Balluffi R. *Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies // Journal of Nuclear Materials.* – 1978. – T. 69. – C. 240-263.

177. Halbwachs M., Hillairet J. Assignment of radiation-enhanced ordering to vacancies and self-interstitials, in alpha-AgZn alloys // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1981. – T. 11, № 11. – C. 2247.
178. Aaron H. B., Fainstein D., Kotler G. R. Diffusion-Limited Phase Transformations: A Comparison and Critical Evaluation of the Mathematical Approximations // *Journal of applied physics*. – 1970. – T. 41, № 11. – C. 4404-4410.
179. Quantitative methods in derivatives pricing: an introduction to computational finance. / Tavella D.: John Wiley & Sons, 2003.
180. Schumacher S., Birringer R., Strauß R., Gleiter H. Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K // *Acta Metallurgica*. – 1989. – T. 37, № 9. – C. 2485-2488.
181. Martin G. Phase stability under irradiation: Ballistic effects // *Physical Review B*. – 1984. – T. 30, № 3. – C. 1424.
182. Thomas G., Mori H., Fujita H., Sinclair R. Electron irradiation induced crystalline amorphous transitions in Ni□ Ti alloys // *Scripta Metallurgica*. – 1982. – T. 16, № 5. – C. 589-592.
183. Mazilkin A., Straumal B., Borodachenkova M., Valiev R., Kogtenkova O., Baretzky B. Gradual softening of Al–Zn alloys during high-pressure torsion // *Materials letters*. – 2012. – T. 84. – C. 63-65.
184. Straumal B. B., Mazilkin A. A., Baretzky B., Schütz G., Rabkin E., Valiev R. Z. Accelerated diffusion and phase transformations in Co–Cu alloys driven by the severe plastic deformation // *Materials transactions*. – 2012. – T. 53, № 1. – C. 63-71.
185. Von Bertalanffy L. General system theory, a new approach to unity of science. 5. Conclusion // *Human biology*. – 1951. – T. 23, № 4. – C. 337.
186. Fujikawa S., Hirano K. Bulk self diffusion in copper // *Proc. Of Yamada Vth Conf. on Point Defects, Defect Interactions in Metals*, Univ. of Tokyo Press, Tokyo –, 1982. – C. 554e558.
187. Diffusion in Solid Metals and Alloys,. Landolt-börnstein New Series. Под ред. Mehrer H. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. Landolt-börnstein New Series. – 187 c.
188. Amouyal Y., Divinski S., Estrin Y., Rabkin E. Short-circuit diffusion in an ultrafine-grained copper–zirconium alloy produced by equal channel angular pressing // *Acta Materialia*. – 2007. – T. 55, № 17. – C. 5968-5979.

189. Wang Z., Lu K., Wilde G., Divinski S. Toward the existence of ultrafast diffusion paths in Cu with a gradient microstructure: Room temperature diffusion of Ni // *Applied Physics Letters*. – 2008. – T. 93, № 13. – C. 131904.
190. Wang Z., Lu K., Wilde G., Divinski S. Interfacial diffusion in Cu with a gradient nanostructured surface layer // *Acta Materialia*. – 2010. – T. 58, № 7. – C. 2376-2386.
191. Wegner M., Leuthold J., Peterlechner M., Song X., Divinski S., Wilde G. Grain boundary and triple junction diffusion in nanocrystalline copper // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – T. 116, № 9. – C. 093514.
192. Amouyal Y., Divinski S., Klinger L., Rabkin E. Grain boundary diffusion and recrystallization in ultrafine grain copper produced by equal channel angular pressing // *Acta Materialia*. – 2008. – T. 56, № 19. – C. 5500-5513.
193. Divinski S. V., Ribbe J., Reglitz G., Estrin Y., Wilde G. Percolating network of ultrafast transport channels in severely deformed nanocrystalline metals // *Journal of applied physics*. – 2009. – T. 106, № 6. – C. 063502.
194. Mackliet C. A. Diffusion of iron, cobalt, and nickel in single crystals of pure copper // *Physical Review*. – 1958. – T. 109, № 6. – C. 1964.
195. Banerjee D., Williams J. C. Perspectives on Titanium Science and Technology // *Acta Materialia*. – 2013. – T. 61, № 3. – C. 844-879.
196. Boyer R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry // *Materials Science and Engineering: A*. – 1996. – T. 213, № 1. – C. 103-114.
197. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2003. – T. 4, № 5. – C. 445-454.
198. Schutz R. W., Watkins H. B. Recent developments in titanium alloy application in the energy industry // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – T. 243, № 1. – C. 305-315.
199. Titanium and Titanium Alloys. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH GmbH & Co, 2006.
200. Chapter 6 - Transformations Related to Omega Structures // *Pergamon Materials Series / Banerjee S., Mukhopadhyay P.* Pergamon, 2007. – C. 471-553.
201. Kolli P. R., Devaraj A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys // *Metals*. – 2018. – T. 8, № 7.

202. Singh A., Mohan M., Divakar C. Pressure-induced alpha-omega transformation in titanium: Features of the kinetics data // *Journal of applied physics*. – 1983. – T. 54, № 10. – C. 5721-5726.
203. Singh A., Mohan M., Divakar C. The kinetics of pressure-induced  $\alpha \rightarrow \omega$  transformation in Ti // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – T. 53, № 2. – C. 1221-1223.
204. Patel J. R., Cohen M. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation // *Acta Metallurgica*. – 1953. – T. 1, № 5. – C. 531-538.
205. Jamieson J. C. Crystal Structures of Titanium, Zirconium, and Hafnium at High Pressures // *Science*. – 1963. – T. 140, № 3562. – C. 72-73.
206. Nakayama H., Tsuchiya K., Umemoto M. Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in tiny shape memory alloys // *Scripta Materialia*. – 2001. – T. 44, № 8. – C. 1781-1785.
207. Silcock J. M. An X-ray examination of the  $\omega$  phase in TiV, TiMo and TiCr alloys // *Acta Metallurgica*. – 1958. – T. 6, № 7. – C. 481-493.
208. Trinkle D. R., Jones M. D., Hennig R. G., Rudin S. P., Albers R. C., Wilkins J. W. Empirical tight-binding model for titanium phase transformations // *Physical Review B*. – 2006. – T. 73, № 9. – C. 094123.
209. Usikov M. P., Zilbershtein V. A. The orientation relationship between the  $\alpha$ - and  $\omega$ -phases of titanium and zirconium // *physica status solidi (a)*. – 1973. – T. 19, № 1. – C. 53-58.
210. Errandonea D., Meng Y., Somayazulu M., Häusermann D. Pressure-induced  $\alpha \rightarrow \omega$  transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress // *Physica B: Condensed Matter*. – 2005. – T. 355, № 1. – C. 116-125.
211. Sikka S. K., Vohra Y. K., Chidambaram R. Omega phase in materials // *Progress in Materials Science*. – 1982. – T. 27, № 3. – C. 245-310.
212. Gupta S. C., Joshi K., Banerjee S. Experimental and theoretical investigations on d and f electron systems under high pressure // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2008. – T. 39, № 7. – C. 1593-1601.
213. Valiev R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // *Nature Materials*. – 2004. – T. 3, № 8. – C. 511-516.
214. Valiev R., Sergueeva A., Mukherjee A. The effect of annealing on tensile deformation behavior of nanostructured SPD titanium // *Scripta Materialia*. – 2003. – T. 49, № 7. – C. 669-674.

215. Todaka Y., Sasaki J., Moto T., Umemoto M. Bulk submicrocrystalline  $\omega$ -Ti produced by high-pressure torsion straining // *Scripta Materialia*. – 2008. – T. 59, № 6. – C. 615-618.
216. Hennig R. G., Trinkle D. R., Bouchet J., Srinivasan S. G., Albers R. C., Wilkins J. W. Impurities block the  $\alpha$  to  $\omega$  martensitic transformation in titanium // *Nature materials*. – 2005. – T. 4, № 2. – C. 129.
217. Louzguine D. V., Kato H., Louzguina L. V., Inoue A. High-strength binary Ti-Fe bulk alloys with enhanced ductility // *Journal of Materials Research*. – 2004. – T. 19, № 12. – C. 3600-3606.
218. Koike M., Ohkubo C., Sato H., Fujii H., Okabe T. Evaluation of cast Ti-Fe-O-N alloys for dental applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2005. – T. 25, № 3. – C. 349-356.
219. 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.
220. Dahmen U. Orientation relationships in precipitation systems // *Acta Metallurgica*. – 1982. – T. 30, № 1. – C. 63-73.
221. Moiseev V. N. Properties and heat treatment of Ti-Fe and Ti-Fe-Al alloys // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1969. – T. 11, № 5. – C. 335-339.
222. Murray J. L. Evaluation of titanium phase diagram // *Bull. Alloy Phase Diagr.* – 1981. – T. 2. – C. 32-40.
223. Ray R., Giessen B. C., Grant N. J. The constitution of metastable titanium-rich Ti-Fe alloys: An order-disorder transition // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 1972. – T. 3, № 3. – C. 627-629.
224. Levinger B. W. Lattice Parameter of Beta Titanium at Room Temperature // *Trans. AIME*. – 1953. – T. 197.
225. Hickman B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review // *Journal of Materials Science*. – 1969. – T. 4, № 6. – C. 554-563.
226. Guseva L. N., Dolinskaya L. K. Metastable Phases in Titanium Alloys with Group VIII Elements Quenched from the  $\beta$ -Region // *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* – 1974. – T. 6. – C. 195-202.
227. Huang L.-F., Grabowski B., McEniry E., Trinkle D. R., Neugebauer J. Importance of coordination number and bond length in titanium revealed by electronic structure investigations // *physica status solidi (b)*. – 2015. – T. 252, № 9. – C. 1907-1924.

228. Dobromyslov A. V., Elkin V. A. Martensitic transformation and metastable  $\beta$ -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods // *Scripta Materialia*. – 2001. – T. 44, № 6. – C. 905-910.
229. 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.
230. Panigrahi A., Sulkowski B., Waitz T., Ozaltin K., Chrominski W., Pukenas A., Horky J., Lewandowska M., Skrotzki W., Zehetbauer M. Mechanical properties, structural and texture evolution of biocompatible Ti–45Nb alloy processed by severe plastic deformation // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2016. – T. 62. – C. 93-105.
231. Hu Z.-Y., Cheng X.-W., Zhang Z.-H., Wang H., Li S.-L., Korznikova G. F., Gunderov D. V., Wang F.-C. The influence of defect structures on the mechanical properties of Ti-6Al-4V alloys deformed by high-pressure torsion at ambient temperature // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – T. 684. – C. 1-13.
232. Trinkle D. R., Hennig R. G., Srinivasan S. G., Hatch D. M., Jones M. D., Stokes H. T., Albers R. C., Wilkins J. W. New Mechanism for the  $\alpha$  to  $\omega$  Martensitic Transformation in Pure Titanium // *Physical Review Letters*. – 2003. – T. 91, № 2. – C. 025701.
233. Titan und titanlegierungen. / Zwicker U.: Springer-Verlag, 2013.
234. Trinkle D., Hatch D., Stokes H., Hennig R., Albers R. Systematic pathway generation and sorting in martensitic transformations: Titanium  $\alpha$  to  $\omega$  // *Physical Review B*. – 2005. – T. 72, № 1. – C. 014105.
235. Beausir B., Tóth L. S., Neale K. W. Ideal orientations and persistence characteristics of hexagonal close packed crystals in simple shear // *Acta Materialia*. – 2007. – T. 55, № 8. – C. 2695-2705.
236. Gatina S., Semenova I., Leuthold J., Valiev R. Nanostructuring and Phase Transformations in the  $\beta$ -Alloy Ti-15Mo during High-Pressure Torsion // *Advanced Engineering Materials*. – 2015. – T. 17, № 12. – C. 1742-1747.
237. Sitdikov V., Alexandrov I. Texture analysis of  $\omega$ -phase Ti subjected to high pressure torsion // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2012. – T. 31, № 1. – C. 85-89.



238. Delaey L. Diffusionless transformations // *Material Science and Technology*. – 1991. – T. 5. – C. 339-404.
239. Ren X., Otsuka K. Origin of rubber-like behaviour in metal alloys // *Nature*. – 1997. – T. 389, № 6651. – C. 579-582.
240. Ibarra A., San Juan J., Bocanegra E., Nó M. Thermo-mechanical characterization of Cu–Al–Ni shape memory alloys elaborated by powder metallurgy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – T. 438. – C. 782-786.
241. Von Bertalanffy L. The theory of open systems in physics and biology // *Science*. – 1950. – T. 111, № 2872. – C. 23-29.
242. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. / Mehrer H.: Springer Science & Business Media, 2007.
243. Murdock J. F., Lundy T. S., Stansbury E. E. Diffusion of Ti44 and V48 in titanium // *Acta Metallurgica*. – 1964. – T. 12, № 9. – C. 1033-1039.
244. Nakajima H., Koiwa M., Ono S. Diffusion of iron in single crystal  $\alpha$ -titanium // *Scripta Metallurgica*. – 1983. – T. 17, № 12. – C. 1431-1434.
245. Molodov D. A., Straumal B. B., Shvindlerman L. S. The effect of pressure on migration of  $\langle 001 \rangle$  tilt grain boundaries in tin bicrystals // *Scripta Metallurgica*. – 1984. – T. 18, № 3. – C. 207-211.
246. Molodov D. A., Swiderski J., Gottstein G., Lojkowski W., Shvindlerman L. S. Effect of pressure on grain boundary migration in aluminium bicrystals // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1994. – T. 42, № 10. – C. 3397-3407.
247. Peart R. F., Askill J. The Mechanism of Diffusion in B.C.C. Transition Metals // *physica status solidi (b)*. – 1967. – T. 23, № 1. – C. 263-275.
248. Sanchez J. M., De Fontaine D. Anomalous diffusion in omega forming systems // *Acta Metallurgica*. – 1978. – T. 26, № 7. – C. 1083-1095.
249. Petry W., Flottmann T., Heimig A., Trampenau J., Alba M., Vogl G. Atomistic Study of Anomalous Self-Diffusion in bcc  $\beta$ -Titanium // *Physical Review Letters*. – 1988. – T. 61, № 6. – C. 722-725.

250. Straumal B. B., Gornakova A. S., Mazilkin A. A., Fabrichnaya O. B., Kriegel M. J., Baretzky B., Jiang J. Z., Dobatkin S. V. Phase transformations in the severely plastically deformed Zr–Nb alloys // *Materials Letters*. – 2012. – T. 81. – C. 225-228.
251. Panigrahi A., Bönisch M., Waitz T., Schafner E., Calin M., Eckert J., Skrotzki W., Zehetbauer M. Phase transformations and mechanical properties of biocompatible Ti–16.1Nb processed by severe plastic deformation // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – T. 628. – C. 434-441.
252. Murray J. L. Phase diagrams of binary titanium alloys // *ASM international*. – 1987. – C. 340-345.
253. Stupel M. M., Ron M., Weiss B. Z. Phase identification in titanium-rich Ti-Fe system by Mössbauer spectroscopy // *Journal of Applied Physics*. – 1976. – T. 47, № 1. – C. 6-12.
254. Xu J., Zeng W., Zhao Y., Sun X., Du Z. Influence of cooling rate following heat treatment on microstructure and phase transformation for a two-phase alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – T. 688. – C. 301-309.
255. Dai N., Zhang L.-C., Zhang J., Zhang X., Ni Q., Chen Y., Wu M., Yang C. Distinction in corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy on different planes // *Corrosion Science*. – 2016. – T. 111. – C. 703-710.
256. Dobromyslov A. V., Elkin V. A. The orthorhombic  $\alpha''$ -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – T. 438-440. – C. 324-326.
257. Pitsch W., Schrader A. Die Ausscheidungsform des  $\varepsilon$ -Karbids im Ferrit und im Martensit beim Anlassen // *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. – 1958. – T. 29, № 11. – C. 715-721.
258. Duwez P. Structure and properties of alloys rapidly quenched from the liquid state // *ASM Trans Quart*. – 1967. – T. 60, № 4. – C. 605-633.
259. Davis R., Flower H. M., West D. R. F. Martensitic transformations in Ti-Mo alloys // *Journal of Materials Science*. – 1979. – T. 14, № 3. – C. 712-722.
260. Tarzimoghdam Z., Sandlöbes S., Pradeep K. G., Raabe D. Microstructure design and mechanical properties in a near- $\alpha$  Ti–4Mo alloy // *Acta Materialia*. – 2015. – T. 97. – C. 291-304.
261. Cardoso F. F., Cremasco A., Contieri R. J., Lopes E. S. N., Afonso C. R. M., Caram R. Hexagonal martensite decomposition and phase precipitation in Ti–Cu alloys // *Materials & Design*. – 2011. – T. 32, № 8. – C. 4608-4613.

262. Straumal B., Valiev R., Kogtenkova O., Zieba P., Czeppe T., Bielanska E., Faryna M. Thermal evolution and grain boundary phase transformations in severely deformed nanograined Al–Zn alloys // *Acta Materialia*. – 2008. – T. 56, № 20. – C. 6123-6131.
263. Kerber M. B., Zehetbauer M. J., Schafner E., Spieckermann F. C., Bernstorff S., Ungar T. X-ray line profile analysis—An ideal tool to quantify structural parameters of nanomaterials // *JOM*. – 2011. – T. 63, № 7. – C. 61-70.
264. 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.
265. 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.
266. 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.
267. 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.
268. San Juan J., Pérez-Sáez R., Recarte V., Nó M., Caruana G., Lieblich M., Ruano O. Martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys processed by powder metallurgy // *Journal de Physique IV*. – 1995. – T. 5, № C8. – C. C8-919-C8-924.
269. Recarte V., Pérez-Sáez R. B., Bocanegra E. H., Nó M. L., San Juan J. Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu–Al–Ni shape memory alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – T. 273-275. – C. 380-384.
270. Pérez-Sáez R. B., Recarte V., Nó M. L., Ruano O. A., Juan J. S. Advanced Shape Memory Alloys Processed by Powder Metallurgy // *Advanced Engineering Materials*. – 2000. – T. 2, № 1-2. – C. 49-53.

271. Pérez-Landazábal J. I., Recarte V., Sánchez-Alarcos V., Nó M. L., Juan J. S. Study of the stability and decomposition process of the  $\beta$  phase in Cu–Al–Ni shape memory alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – T. 438-440. – C. 734-737.
272. Ibarra A., San Juan J., Bocanegra E. H., Caillard D., Nó M. L. “In situ” and “Post-mortem” TEM study of the super-elastic effect in Cu–Al–Ni shape memory alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – T. 438-440. – C. 787-790.
273. Ye J., Tokonami M., Otsuka K. Crystal structure analysis of  $\gamma'$ 1 Cu-Al-Ni martensite using conventional X-rays and synchrotron radiations // *Metallurgical Transactions A*. – 1990. – T. 21, № 10. – C. 2669-2678.
274. Pérez-Landazábal J. I., Recarte V., Pérez-Sáez R. B., Nó M. L., Campo J., Juan J. S. Determination of the next-nearest neighbor order in  $\beta$  phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys // *Applied Physics Letters*. – 2002. – T. 81, № 10. – C. 1794-1796.
275. Sun Y. S., Lorimer G. W., Ridley N. Microstructure and its development in Cu-Al-Ni alloys // *Metallurgical Transactions A*. – 1990. – T. 21, № 2. – C. 575-588.
276. Recarte V., Lambri O. A., Pérez-Sáez R. B., Nó M. L., Juan J. S. Ordering temperatures in Cu–Al–Ni shape memory alloys // *Applied Physics Letters*. – 1997. – T. 70, № 26. – C. 3513-3515.
277. Vasilenko A. Y., Sal'nikov V. A., Kosilov A. T. Internal friction in loaded single crystals of Cu–Al–Ni // *Phys. Met. Metallogr.* – 1982. – T. 4. – C. 694-697.
278. Friend C. M. The effect of aluminium content on the martensite phase stabilities in metastable CuAlNi alloys // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – T. 23, № 10. – C. 1817-1820.
279. Recarte V., Pérez-Sáez R. B., San Juan J., Bocanegra E. H., Nó M. L. Influence of Al and Ni concentration on the Martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape-memory alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – T. 33, № 8. – C. 2581-2591.
280. Fogelson R., Ugai Y. A., Pokoev A. Diffusion of aluminum into copper // *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tsvet. Metall.* – 1973. № 3. – C. 143-144.
281. Mackliet C. A. Diffusion of Iron, Cobalt, and Nickel in Single Crystals of Pure Copper // *Physical Review*. – 1958. – T. 109, № 6. – C. 1964-1970.
282. Jr. A. D. R. Interdiffusion in  $\beta$  phase Cu–Al alloys // *Journal of Applied Physics*. – 1983. – T. 54, № 6. – C. 3172-3175.

283. Schaefer H.-E. Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation // *physica status solidi (a)*. – 1987. – T. 102, № 1. – C. 47-65.
284. Straumal B. B., Klinger L. M., Shvindlerman L. S. The influence of pressure on indium diffusion along single tin-germanium interphase boundaries // *Scripta Metallurgica*. – 1983. – T. 17, № 3. – C. 275-279.
285. Divinski S. V., Reglitz G., Rösner H., Estrin Y., Wilde G. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing // *Acta Materialia*. – 2011. – T. 59, № 5. – C. 1974-1985.
286. Amouyal Y., Divinski S. V., Estrin Y., Rabkin E. Short-circuit diffusion in an ultrafine-grained copper–zirconium alloy produced by equal channel angular pressing // *Acta Materialia*. – 2007. – T. 55, № 17. – C. 5968-5979.
287. 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.
288. Mukunthan K., Brown L. C. Preparation and properties of fine grain  $\beta$ -CuAlNi strain- memory alloys // *Metallurgical Transactions A*. – 1988. – T. 19, № 12. – C. 2921-2929.
289. Šittner P., Novák V. Anisotropy of martensitic transformations in modeling of shape memory alloy polycrystals // *International Journal of Plasticity*. – 2000. – T. 16, № 10. – C. 1243-1268.
290. Valiev R., Alexandrov I., Zhu Y., Lowe T. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation // *Journal of Materials Research*. – 2002. – T. 17, № 1. – C. 5-8.
291. Wang Y., Ma E. Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal // *Acta Materialia*. – 2004. – T. 52, № 6. – C. 1699-1709.
292. McFadden S., Mishra R. S., Valiev R., Zhilyaev A., Mukherjee A. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys // *Nature*. – 1999. – T. 398, № 6729. – C. 684.
293. 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.

294. Zhang Y., Jin S., Trimby P. W., Liao X., Murashkin M. Y., Valiev R. Z., Liu J., Cairney J. M., Ringer S. P., Sha G. Dynamic precipitation, segregation and strengthening of an Al-Zn-Mg-Cu alloy (AA7075) processed by high-pressure torsion // *Acta Materialia*. – 2019. – T. 162. – C. 19-32.
295. Medvedev A. E., Murashkin M. Y., Enikeev N. A., Valiev R. Z., Hodgson P. D., Lapovok R. Enhancement of mechanical and electrical properties of Al-RE alloys by optimizing rare-earth concentration and thermo-mechanical treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – T. 745. – C. 696-704.
296. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. – 2014. – T. 61. – C. 1-93.
297. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // *Materials Research Letters*. – 2014. – T. 2, № 3. – C. 107-123.
298. Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. – 2017. – T. 122. – C. 448-511.
299. Reddy S. R., Bapari S., Bhattacharjee P. P., Chokshi A. H. Superplastic-like flow in a fine-grained equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Materials Research Letters*. – 2017. – T. 5, № 6. – C. 408-414.
300. Shahmir H., He J., Lu Z., Kawasaki M., Langdon T. G. Evidence for superplasticity in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – T. 685. – C. 342-348.
301. Koch C. C. Nanocrystalline high-entropy alloys // *Journal of Materials Research*. – 2017. – T. 32, № 18. – C. 3435-3444.
302. Heczal A., Kawasaki M., Lábár J. L., Jang J.-i., Langdon T. G., Gubicza J. Defect structure and hardness in nanocrystalline CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy processed by High-Pressure Torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 711. – C. 143-154.
303. Rose M., Balogh A. G., Hahn H. Instability of irradiation induced defects in nanostructured materials // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1997. – T. 127. – C. 119-122.
304. Samaras M., Derlet P. M., Van Swygenhoven H., Victoria M. Computer Simulation of Displacement Cascades in Nanocrystalline Ni // *Physical Review Letters*. – 2002. – T. 88, № 12. – C. 125505.

305. Voegeli W., Albe K., Hahn H. Simulation of grain growth in nanocrystalline nickel induced by ion irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2003. – T. 202. – C. 230-235.
306. N. N., R. S., M. V., Z. V. R. Effects of irradiation on the microstructure and mechanical properties of nanostructured materials // *Philosophical Magazine.* – 2005. – T. 85, № 4-7. – C. 723-735.
307. Xiao H., Baker I. The relationship between point defects and mechanical properties in Fe $\square$ Al at room temperature // *Acta Metallurgica et Materialia.* – 1995. – T. 43, № 1. – C. 391-396.
308. Shape Memory Materials. / K. Otsuka C. M. W. – London: Cambridge University Press, 1998.
309. Ren X., Miura N., Zhang J., Otsuka K., Tanaka K., Koiwa M., Suzuki T., Chumlyakov Y. I., Asai M. A comparative study of elastic constants of Ti–Ni-based alloys prior to martensitic transformation // *Materials Science and Engineering: A.* – 2001. – T. 312, № 1. – C. 196-206.
310. Morris D. G., Gunther S. The influence of order on the recovery and recrystallization of a Fe<sub>3</sub>Al alloy // *Intermetallics.* – 1995. – T. 3, № 6. – C. 483-491.
311. Zhilyaev A. P., Lee S., Nurislamova G. V., Valiev R. Z., Langdon T. G. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion // *Scripta Materialia.* – 2001. – T. 44, № 12. – C. 2753-2758.
312. J.F. Ziegler J. P. B. Version SRIM-2003 // . – 2003.
313. Brimhall J. L. K., H.E.; Pelton, A.R. The amorphous phase transition in irradiated NiTi alloy // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 1985. – T. 90, № 3-4. – C. 241-258.
314. Moine P., Jaouen C. Ion beam induced amorphization in the intermetallic compounds NiTi and NiAl // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1993. – T. 194, № 2. – C. 373-380.
315. Schulson E. M. The ordering and disordering of solid solutions under irradiation // *Journal of Nuclear Materials.* – 1979. – T. 83, № 2. – C. 239-264.
316. Pedraza D. F., Mansur L. K. The effect of point defects on the amorphization of metallic alloys during ion implantation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 1986. – T. 16, № 2. – C. 203-211.
317. Benyagoub A. T. L. Amorphization mechanisms in ion-bombarded metallic alloys // *Physical Review B.* – 1988. – T. 38, № 15. – C. 10205-10216.

318. Motta A. T. Amorphization of intermetallic compounds under irradiation — A review // *Journal of Nuclear Materials*. – 1997. – T. 244, № 3. – C. 227-250.
319. Maziasz P. J., Pedraza D. F., Simmons J. P., Packan N. H. Temperature dependence of the amorphization of NiTi irradiated with Ni ions // *Journal of Materials Research*. – 1990. – T. 5, № 5. – C. 932-941.
320. *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*. / P.R. Okamoto N. Q. L., L.E. Rehn; Под ред. H. Ehrenreich F. S. – New York: Academic Press 1999. – 137 с.
321. Shen T. D., Feng S., Tang M., Valdez J. A., Wang Y., Sickafus K. E. Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Applied Physics Letters*. – 2007. – T. 90, № 26. – C. 263115.
322. Bridgman P. W. Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. – 1925. – T. 60, № 6. – C. 305-383.
323. Brand R. A., Lauer J., Herlach D. M. The evaluation of hyperfine field distributions in overlapping and asymmetric Mossbauer spectra: a study of the amorphous alloy Pd<sub>77.5</sub>-xCu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>Fe<sub>x</sub> // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1983. – T. 13, № 3. – C. 675-683.
324. Hernando A., Amils X., Nogués J., Suriñach S., Baró M. D., Ibarra M. R. Influence of magnetization on the reordering of nanostructured ball-milled Fe-40 at. % Al powders // *Physical Review B*. – 1998. – T. 58, № 18. – C. R11864-R11867.
325. Fang J. X., Vainio U., Puff W., Würschum R., Wang X. L., Wang D., Ghafari M., Jiang F., Sun J., Hahn H., Gleiter H. Atomic Structure and Structural Stability of Sc<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> Nanoglasses // *Nano Letters*. – 2012. – T. 12, № 1. – C. 458-463.
326. Gleiter H. Nanoglasses: a new kind of noncrystalline materials // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2013. – T. 4. – C. 517-533.
327. 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 Fe<sub>50</sub>B<sub>50</sub> nanoglass // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – T. 116, № 13.
328. 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.



329. Wang C. M., Mu X. K., Chellali M. R., Kilmametov A., Ivanisenko Y., Gleiter H., Hahn H. Tuning the Curie temperature of Fe<sub>90</sub>Sc<sub>10</sub> nanoglasses by varying the volume fraction and the composition of the interfaces // *Scripta Materialia*. – 2019. – T. 159. – C. 109-112.
330. 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.
331. <http://www.spring8.or.jp/en/>. –
332. Sakai N., Ôno K. Compton Profile Due to Magnetic Electrons in Ferromagnetic Iron Measured with Circularly Polarized  $\gamma$  Rays // *Physical Review Letters*. – 1976. – T. 37, № 6. – C. 351-353.
333. Sakai N. Magnetic Compton Scattering and Measurements of Momentum Distribution of Magnetic Electrons // *Journal of Applied Crystallography*. – 1996. – T. 29, № 2. – C. 81-99.
334. Kamali S., Itou M., Kodama A., Stroeve P., Sakurai Y. Orientational order of self-assembled magnetic nanocrystals // *Physical Review B*. – 2012. – T. 85, № 2. – C. 024506.
335. Ghafari M., Hahn H., Gleiter H., Sakurai Y., Itou M., Kamali S. Evidence of itinerant magnetism in a metallic nanoglass // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 101, № 24. – C. 243104.
336. X-Ray Compton Scattering. / Cooper M. M. P., Shiotani N., Sakai N., Bansil A.: Oxford University Press, 2004. – 392 c.
337. Mangler C., Gammer C., Hiebl K., Karnthaler H. P., Rentenberger C. Thermally induced transition from a ferromagnetic to a paramagnetic state in nanocrystalline FeAl processed by high-pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – T. 509. – C. S389-S392.
338. Mangler C., Gammer C., Karnthaler H. P., Rentenberger C. Structural modifications during heating of bulk nanocrystalline FeAl produced by high-pressure torsion // *Acta Materialia*. – 2010. – T. 58, № 17. – C. 5631-5638.
339. Fe-Al Alloys' Magnetism, *Advanced Magnetic Materials*. / F. Plazaola E. A., D. Martin Rodriguez, E. Legarra and J. S. Garitaonandia; Под ред. Malkinski D. L. – Croatia: InTech, 2012. – 230 c.
340. Bogner J., Steiner W., Reissner M., Mohn P., Blaha P., Schwarz K., Krachler R., Ipsier H., Sepiol B. Magnetic order and defect structure of

- $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$  alloys around  $x=0.5$ : An experimental and theoretical study // *Physical Review B*. – 1998. – T. 58, № 22. – C. 14922-14933.
341. Kulikov N. I., Postnikov A. V., Borstel G., Braun J. Onset of magnetism in  $B_2$  transition-metal aluminides // *Physical Review B*. – 1999. – T. 59, № 10. – C. 6824-6833.
342. Reddy B. V., Deevi S. C., Reuse F. A., Khanna S. N. Effect of size, disorder, and impurities on magnetism in FeAl // *Physical Review B*. – 2001. – T. 64, № 13. – C. 132408.
343. Taylor J. W., Duffy J. A., Bebb A. M., McCarthy J. E., Lees M. R., Cooper M. J., Timms D. N. Spin-polarized electron momentum density distributions in the Invar system  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  // *Physical Review B*. – 2002. – T. 65, № 22. – C. 224408.
344. Wakoh S., Kubo Y. Spin-dependent momentum distribution in iron // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1977. – T. 5, № 3. – C. 202-211.
345. Zhang Z., Dai Y., Huang B., Whangbo M.-H. Quantum confinement effect on the vacancy-induced spin polarization in carbon, silicon, and germanium nanoparticles: Density functional analysis // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 96, № 6. – C. 062505.
346. Gao J., Zhang J., Liu H., Zhang Q., Zhao J. Structures, mobilities, electronic and magnetic properties of point defects in silicene // *Nanoscale*. – 2013. – T. 5, № 20. – C. 9785-9792.
347. Saini H. S., Singh M., Reshak A. H., Kashyap M. K. Accounting oxygen vacancy for half-metallicity and magnetism in Fe-doped CeO<sub>2</sub> dilute magnetic oxide // *Computational Materials Science*. – 2013. – T. 74. – C. 114-118.
348. Song Y. Q., Zhang H. W., Yang Q. H., Liu Y. L., Li Y. X., Shah L. R., Zhu H., Xiao J. Q. Electronic structure and magnetic properties of Co-doped CeO<sub>2</sub>: based on first principle calculation // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – T. 21, № 12. – C. 125504.
349. Peng H., Li J., Li S.-S., Xia J.-B. Possible origin of ferromagnetism in undoped anatase  $\text{TiO}_2$  // *Physical Review B*. – 2009. – T. 79, № 9. – C. 092411.
350. Jin H., Dai Y., Huang B., Whangbo M.-H. Ferromagnetism of undoped GaN mediated by through-bond spin polarization between nitrogen dangling bonds // *Applied Physics Letters*. – 2009. – T. 94, № 16. – C. 162505.
351. Lee C. P., Chen Y. Y., Hsu C. Y., Yeh J. W., Shih H. C. The Effect of Boron on the Corrosion Resistance of the High Entropy Alloys  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiB}_x$  // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – T. 154, № 8. – C. C424-C430.

352. Chen S.-T., Tang W.-Y., Kuo Y.-F., Chen S.-Y., Tsau C.-H., Shun T.-T., Yeh J.-W. Microstructure and properties of age-hardenable  $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$  alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – T. 527, № 21. – C. 5818-5825.
353. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2012. – T. 10. – C. 197-205.
354. Chuang M.-H., Tsai M.-H., Wang W.-R., Lin S.-J., Yeh J.-W. Microstructure and wear behavior of  $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$  high-entropy alloys // *Acta Materialia*. – 2011. – T. 59, № 16. – C. 6308-6317.
355. Hemphill M. A., Yuan T., Wang G. Y., Yeh J. W., Tsai C. W., Chuang A., Liaw P. K. Fatigue behavior of  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$  high entropy alloys // *Acta Materialia*. – 2012. – T. 60, № 16. – C. 5723-5734.
356. Otto F., Dlouhý A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E. P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a  $\text{CoCrFeMnNi}$  high-entropy alloy // *Acta Materialia*. – 2013. – T. 61, № 15. – C. 5743-5755.
357. Zhu C., Lu Z. P., Nieh T. G. Incipient plasticity and dislocation nucleation of  $\text{FeCoCrNiMn}$  high-entropy alloy // *Acta Materialia*. – 2013. – T. 61, № 8. – C. 2993-3001.
358. Zhou Y. J., Zhang Y., Wang Y. L., Chen G. L. Solid solution alloys of  $\text{AlCoCrFeNiTi}_x$  with excellent room-temperature mechanical properties // *Applied Physics Letters*. – 2007. – T. 90, № 18. – C. 181904.
359. Ma S. G., Zhang Y. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of  $\text{AlCoCrFeNi}$  high-entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – T. 532. – C. 480-486.
360. Zhang K. B., Fu Z. Y., Zhang J. Y., Shi J., Wang W. M., Wang H., Wang Y. C., Zhang Q. J. Annealing on the structure and properties evolution of the  $\text{CoCrFeNiCuAl}$  high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – T. 502, № 2. – C. 295-299.
361. Vrtnik S., Koželj P., Meden A., Maiti S., Steurer W., Feuerbacher M., Dolinšek J. Superconductivity in thermally annealed Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 695. – C. 3530-3540.
362. Lee D.-H., Choi I.-C., Seok M.-Y., He J., Lu Z., Suh J.-Y., Kawasaki M., Langdon T. G., Jang J.-i. Nanomechanical behavior and structural stability of a nanocrystalline  $\text{CoCrFeNiMn}$  high-

entropy alloy processed by high-pressure torsion // *Journal of Materials Research*. – 2015. – T. 30, № 18. – C. 2804-2815.

363. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – T. 460, № 1. – C. 253-257.

364. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – T. 375-377. – C. 213-218.

365. Schuh B., Mendez-Martin F., Völker B., George E. P., Clemens H., Pippan R., Hohenwarter A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // *Acta Materialia*. – 2015. – T. 96. – C. 258-268.

366. Bhattacharjee P. P., Sathiaraj G. D., Zaid M., Gatti J. R., Lee C., Tsai C.-W., Yeh J.-W. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – T. 587. – C. 544-552.

367. He J. Y., Wang H., Huang H. L., Xu X. D., Chen M. W., Wu Y., Liu X. J., Nieh T. G., An K., Lu Z. P. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties // *Acta Materialia*. – 2016. – T. 102. – C. 187-196.

368. Shahmir H., He J., Lu Z., Kawasaki M., Langdon T. G. Effect of annealing on mechanical properties of a nanocrystalline CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – T. 676. – C. 294-303.

369. Pickering E. J., Muñoz-Moreno R., Stone H. J., Jones N. G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi // *Scripta Materialia*. – 2016. – T. 113. – C. 106-109.

370. Bhushan B., Theunissen G. S. A. M., Li X. Tribological studies of chromium oxide films for magnetic recording applications // *Thin Solid Films*. – 1997. – T. 311, № 1. – C. 67-80.

371. Yim D., Kim W., Praveen S., Jang M. J., Bae J. W., Moon J., Kim E., Hong S.-J., Kim H. S. Shock wave compaction and sintering of mechanically alloyed CoCrFeMnNi high-entropy alloy powders // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – T. 708. – C. 291-300.

372. Korznikov A. V., Safarov I. M., Laptionok D. V., Valiev R. Z. Structure and properties of superfine-grained iron compacted out of ultradisperse powder // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – T. 39, № 12. – C. 3193-3197.
373. Alexandrov I. V., Islamgaliev R. K., Valiev R. Z., Zhu Y. T., Lowe T. C. Microstructures and properties of nanocomposites obtained through SPTS consolidation of powders // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – T. 29, № 9. – C. 2253-2260.
374. Arshad S. N., Lach T. G., Pouryazdan M., Hahn H., Bellon P., Dillon S. J., Averbach R. S. Dependence of shear-induced mixing on length scale // *Scripta Materialia*. – 2013. – T. 68, № 3. – C. 215-218.
375. Straumal B. B., Kilmametov A. R., Korneva A., Mazilkin A. A., Straumal P. B., Zięba P., Baretzky B. Phase transitions in Cu-based alloys under high pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 707. – C. 20-26.
376. Straumal B. B., Kilmametov A. R., López G. A., López-Ferreño I., Nó 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.
377. 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.
378. Vaidya M., Trubel S., Murty B. S., Wilde G., Divinski S. V. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – T. 688. – C. 994-1001.
379. Kulagin R., Beygelzimer Y., Ivanisenko Y., Mazilkin A., Straumal B., Hahn H. Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion // *Materials Letters*. – 2018. – T. 222. – C. 172-175.
380. Edalati K., Li H.-W., Kilmametov A., Floriano R., Borchers C. High-Pressure Torsion for Synthesis of High-Entropy Alloys // *Metals*. – 2021. – T. 11, № 8. – C. 1263.