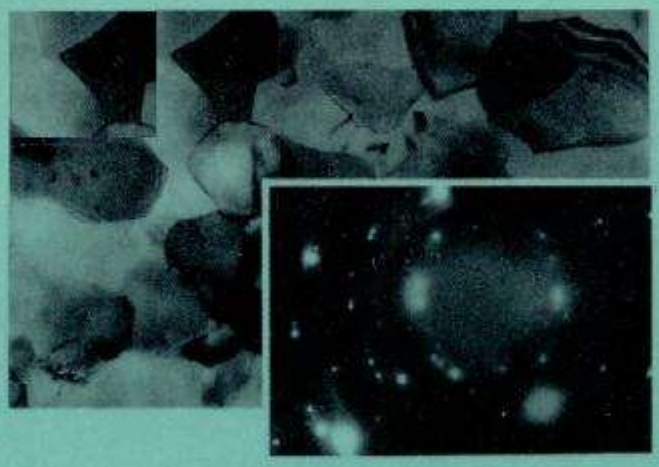
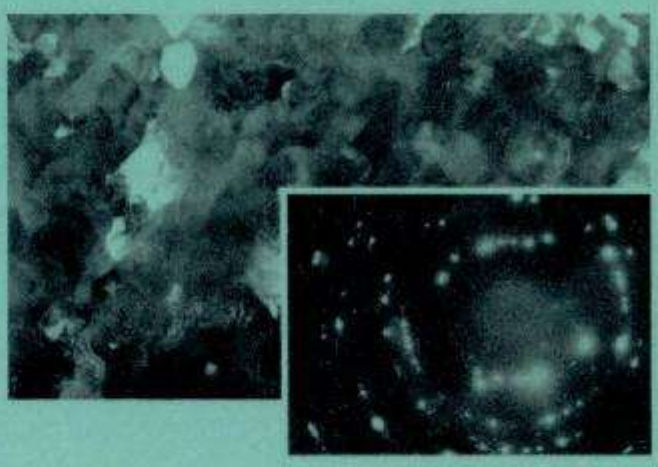


Н. И. НОСКОВА, Р. Р. МУЛЮКОВ

СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

Н. И. Носкова, Р. Р. Мулюков

СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2003

УДК 669.15.3'293'782'781.539:548.4;548.7

Носкова Н. И., Мулюков Р. Р. **Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы.** Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с. ISBN 5—7691—1365—0.

Содержание монографии знакомит читателя со способами получения и с особенностями строения субмикрокристаллических и нанокристаллических металлов и сплавов, которых объединяет одинаковое удивительное поведение их свойств.

Рассмотрены наукоемкие технологии получения новых материалов (субмикрокристаллических и нанокристаллических) с высокими механическими, упругими, антифрикционными, магнитными, а также другими функциональными свойствами. Представлены прочностные и пластические параметры наноструктурных сплавов на основе железа, алюминия, титана и других металлов с пределом текучести, превышающим до 2-х раз предел текучести образцов с обычным размером зерна. Исследованы структурные дефекты, механизмы деформации и разрушения субмикро- и нанокристаллических металлов и сплавов. Показано, что за счет создания субмикро- и нанокристаллической структуры в сплавах алюминия, титана, магния и других можно вызвать эффект сверхпластичности или снизить температурную область, в которой возникает эффект сверхпластичности материалов. В наноструктурных магнитных сплавах на основе железа и кобальта (в магнитомягких и в магнитотвердых сплавах) могут быть достигнуты предельно рекордные характеристики магнитных свойств.

В книге отражены результаты стремительного развития науки и технологии новых материалов. Она будет одинаково интересна и полезна специалистам — физикам и металловедам, работающим в области получения материалов с повышенными свойствами, преподавателям вузов, аспирантам и студентам, специализирующимся в области металлофизики, материаловедения и физики магнитных свойств.

Отв. редактор

докт. физ.-мат. наук **А. С. Ермоленко**

Рецензент

докт. физ.-мат. наук **А. И. Гусев**

ISBN 5—7691—1365—0

М $\frac{\text{ПРП-03—11(03)—63}}{\text{8П6(03)1998}}$ ПВ—2003

© УрО РАН, 2003 г.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в промышленно развитых странах, в том числе и в нашей стране, сформировались новые научно-технические направления, включившие в себя разработку наукоемких технологий получения новых материалов с высокими механическими, антикоррозионными, антифрикционными, жаропрочными, а также другими функциональными свойствами. К представителям материалов с новым структурным состоянием можно отнести достаточно известные (аморфные, ультрадисперсные, композитные, гранулированные, керамические) и пока менее известные (нанокристаллические, фуллерены, наноструктурированные-гетеронанослойные, кластерные) материалы. Новые материалы с уникальными функциональными свойствами (квантовые полупроводниковые, магнитомягкие сплавы, сплавы с термомеханической памятью формы, нанослойные железо-хромовые сверхрешетки с гигантским магнитосопротивлением, катализаторы, биологически активные вещества) привлекают к себе внимание как научных центров, так и известных фирм и корпораций.

Достаточно сказать, что исследования по квантовой наноэлектронике (гетеронанослойные полупроводники) и магнитным свойствам сверхрешеток Fe/Cr, имеющих сверхтонкие слои Fe и Cr (порядка 1 нм) позволили создать новое поколение полупроводниковых и резистивных приборов. В настоящее время получены наноструктурные образцы из сталей и сплавов на основе алюминия, титана и других металлов с пределом текучести, превышающим до 2 раз предел текучести образцов с обычным размером зерен. За счет создания наноструктуры в сплавах алюминия и титана снижена температурная область, в которой возникает эффект сверхпластичности. Получены наноструктурные сплавы с эффектом памяти формы, которые с успехом опробованы в медицине и индикаторной технике.

Содержание этой монографии знакомит читателя с некоторыми результатами стремительного развития науки и техноло-

гии новых материалов. Материаловедение в меньшей мере, чем квантовая механика, готово использовать результаты науки о наноматериалах, поскольку этот раздел деятельности человека связан с созданием и применением крупных изделий и конструкций в той или другой отрасли промышленности, в то время как квантовая механика, например, в совершенствовании компьютеров стремится к минимальным размерам как самих компьютеров, так и элементов памяти, что и позволяют уже сейчас использовать новейшие нанотехнологии, в частности фуллерены в виде нанотрубок, являющихся капиллярами для соединений, выполняющих роль ячеек памяти.

Если обратиться к истории развития вопроса о физике наноструктурных материалов, то, по-видимому, следует указать на работы, проводимые еще в 50—60 годах прошлого столетия по рентгенографическому исследованию структуры сильнодеформированного порошка чистых металлов и сплавов. Это были работы, выполненные B. E. Warren, C. N. J. Wagner, B. L. Averbach за рубежом и В. Иверонової, Ю. Кривоглазом, Л. Лысаком, В. Крицкой, Я. Вишняковым и Н. Носковой в тогда еще Советском Союзе. В тот период методом гармонического анализа профиля дифракционной линии определяли так называемые "области когерентного рассеяния", которые в сильнодеформированных порошинках (микрометровых размеров) были не более 10 нм. Одновременно с этими работами проводились исследования по получению порошка с высокой поверхностной энергией (для создания горючих смесей — топлива), что было реализовано за счет малых размеров порошинок и специального подбора химического состава (Л. Трусов, СССР). Особенно интенсивно начали проводить исследования с 1984 г. (R. W. Siegel, США, R. Birringer, H.-E. Schaefer, Германия) непосредственно на наноструктурном материале, который был получен теплым прессованием наноразмерных порошинок палладия. Одновременно нанокристаллическое состояние получено путем кристаллизации аморфного сплава на основе железа, структура которого была названа "ultrafine grain structure" —ультрамелкая зеренная структура (Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, Япония, H. Gleiter, Германия).

Авторы монографии сочли возможным представить материал в следующей последовательности. В главе 1 проведена классификация поликристаллических металлов и сплавов по величине размера зерна. В ней рассмотрены монокристаллы, поликри-

сталлы (крупно-, микро-, субмикрокристаллические), далее порошки с наноразмерными порошинками, керамики, интерметаллиды, композиты, аморфно-кристаллические сплавы, кластерные материалы. В главе 2 рассмотрены способы получения и методы аттестации субмикро- и нанокристаллических материалов. В главах 3 и 4 обсуждены параметры тонкой структуры наноструктурных материалов и особенности их электронной подрешетки. В главах 5 и 6 приведены прочностные (прочность, пластичность, ползучесть), магнитные и электрические свойства этих материалов. В главах 7 и 8 обсуждаются полиморфные превращения и особенности зернограничной диффузии в наноструктурных материалах.

Глава 1

ОСНОВНАЯ СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАЛЛА — РАЗМЕР ЗЕРНА

1.1. МОНОКРИСТАЛЛЫ: ИХ РАЗНОВИДНОСТЬ ("УСЫ", МОНОКРИСТАЛЛЫ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛИМОРФНЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ) И ИХ ДЕФЕКТЫ

Общепринятым считается, что для поликристаллических материалов максимальное разрушающее напряжение (предел прочности, табл. 1.1) существенно (в 100—1000 раз) меньше теоретически рассчитанного напряжения (теоретической прочности), грубая оценка которого приводит к величине E/10 [1], где E — модуль Юнга материала. Максимальное разрушающее напряжение связано с модулем Юнга как $\sigma_в = \varepsilon_1 \times E$, где ε_1 — упругая деформация до разрушения или коэффициент, показывающий соотношение между E и $\sigma_в$. Показано [2], что наиболее прочными материалами в настоящее время являются нитевидные кристаллы (см. табл. 1.1), которые в двух измерениях (в поперечном сечении) имеют размеры менее 1 мкм и являются в некотором смысле аналогом нанокристаллов. Действительно, у нитевидных кристаллов отношение объема свободной поверхности к внутреннему объему кристалла составляет примерно 50 % на 50 % [3], и их высокие прочностные свойства обусловлены совершенством внутреннего объема материала и свободной поверхности. Прочность нитевидного кристалла обеспечивается отсутствием дислокаций в объеме кристалла. Если дислокации все-таки имеются, например дислокации роста вдоль оси кристалла, то они при деформации растяжением оказываются неподвижны. Деформация, если она возникает в нитевидных кристаллах, развивается в поверхностных слоях [3]. Нитевидные кристаллы непластичны и разрушаются хрупко. Они относятся к монокристаллам, имеющим малые размеры в двух измерениях и характеризуются отсутствием дефектов. Если монокристалл имеет размеры, вы-

Таблица 1.1

Сравнение величины максимального растягивающего напряжения при одноосном растяжении $\sigma_в$ с теоретически рассчитанной прочностью $\sigma_{расч}$* для материалов, находящихся в разном структурном состоянии [12]

Материал	$\sigma_в$, ГПа	$\sigma_{расч}$, ГПа	E, ГПа	ε_1
Нитевидные кристаллы				
Си	2.94	39	192	0.015
Ni	10.0		200	0.05
Fe	13.10	46	260	0.049
Al_2O_3	15.2	46*	460	0.03
Наноструктурные материалы				
Cu	0.8		118	0.007
Cu	0.5		118	0.004
Ni	1.04		201	0.005
Cr	0.9		235	0.004
Ст. 3	1.01		227	0.004
ВТ-6	1.35		110	0.01
Al—Li—Cu—Mg	0.57		75	0.008
Al—Mg—Li—Zr	0.68		75	0.009
$Al_{94}V_4Fe_2$	1.4		74	0.019
$Al_{94}Ti_4Fe_2$	1.18		74	0.016
$Al_{88}Ni_9Ge_2Fe$	1.56		100	0.016
Al_2O_3	3.75		420	0.009
Ni_3Al	1.5		180	0.008
Поликристаллические материалы				
Си	0.24		120	0.002
Ni	0.30		230	0.001
Cr	0.48		235	0.002
Ст. 3	0.43		227	0.002
ВТ-6	1.05		110	0.009
Al—Li—Cu—Mg	0.37		75	0.004
Al + 2.5 % Fe	0.12		73	0.001
Ni_3Al	0.78		180	0.004
Монокристаллы				
Cu	0.12		120	0.001
Ni	0.21		230	0.001
Al_2O_3	0.60		420	0.001

* Расчет теоретической прочности сделан по Френкелю [1].

ражающиеся в единицах и сотнях миллиметров, а внутренняя тонкая структура характеризуется той или иной субструктурой (имеются дислокационные стенки, определенная плотность дислокаций), то у такого монокристалла прочность низкая, а пластичность высокая (см. табл. 1.1). В этом случае прочность монокристаллов значительно возрастает с легированием определенным компонентом или за счет полиморфизма чистого металла [4, 5].

1.2. ПОЛИКРИСТАЛЛЫ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ, МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ, СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ

Монокристалл легко переводится в поликристалл с помощью деформации и рекристаллизационного отжига. В зависимости от степени деформации и температуры рекристаллизации получают поликристаллы с разным размером структурного зерна, т. е. кристаллографически разориентированных объемных областей металла или сплава разного размера. Различный размер зерен можно получить также в материале, кристаллизуя его из расплава с разной скоростью и от высоких или низких температур расплава.

В настоящее время поликристаллы принято характеризовать гистограммой и средним размером зерен, а также спектром разориентировок границ зерен [6]. Поэтому можно все поликристаллы разделить на крупно-, микро-, субмикро- и нанокристаллические (рис. 1.1). Субмикрокристаллические материалы характеризуются размером зерен 1.0—0.1 мкм, нанокристаллические имеют размер зерен < 0.1 мкм (< 100 нм).

В табл. 1.1 приведены данные по прочности для ряда поликристаллических металлов и сплавов без указания размера зе-

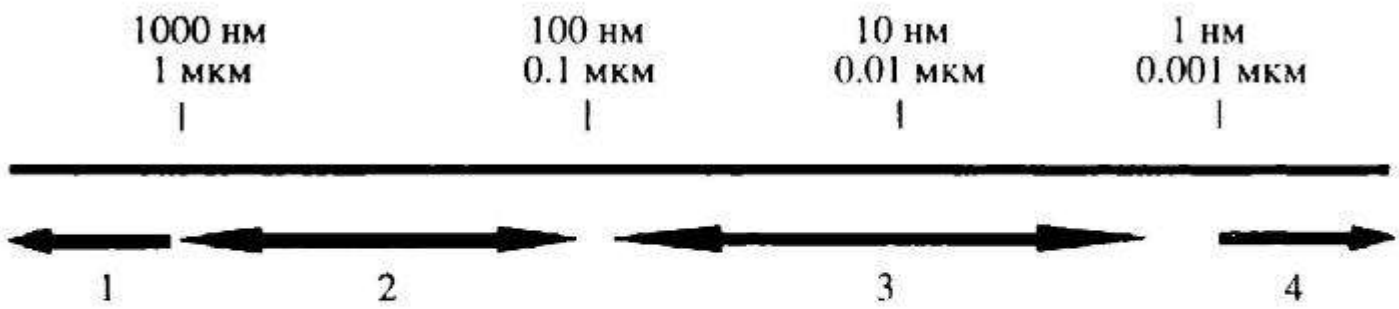


Рис. 1.1. Классификация поликристаллических, нанокристаллических и кластерных материалов по размеру зерен:
1 — микрокристаллические, 2 — субмикрокристаллические, 3 — нанокристаллические, 4 — кластерные

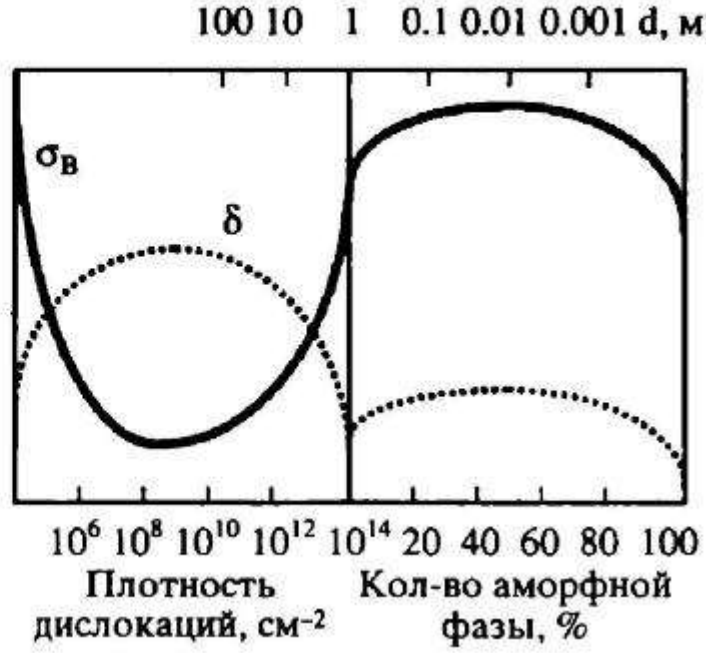


Рис. 1.2. Зависимость прочностных ($\sigma_в$) и пластичных (δ) свойств материала от количества внутренних дефектов (плотности дислокаций, аморфной фазы) и размера зерна

рен в их структуре. Это вызвано тем, что как крупнокристаллическое состояние, так и микрокристаллическое характеризуется более высокой прочностью материала по сравнению с прочностью монокристалла. Эффект размера зерна и наличия внутренних дефектов на прочность поликристаллов показан на рис. 1.2.

1.3. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ, ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ, ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, СПЛАВЫ, ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ, КОМПОЗИТЫ

К наноструктурным материалам относят такие металлы и сплавы, у которых один или несколько структурных параметров: кристаллическое зерно, химическая неоднородность по объему, толщина слоя в многослойных покрытиях, диаметр трубки или жилы в многожильных композитах, имеют размер, не превышающий 100 нм (см. рис. 1.1). Они могут различаться по способу получения, как показано на рис. 1.3, а (сублимация наноразмерных частиц с последующим теплым прессованием [7], механоактивация [8], сверхбыстрая закалка из расплава с последующей кристаллизацией [9], сильная пластическая деформация [10]); быть чистыми металлами, твердыми растворами, многослойными покрытиями, сплавами, композитами и керамиками (рис. 1.3, а, б). Достоинство нанокристаллического материала заключается в том, что он обнаруживает уникальные упругие, прочностные, пластические, магнитные, электрические, электронные, трибологические и другие свойства.

Общепринято считать, что в нанокристаллическом многофазном материале размер нанокристаллического зерна не превышает размера нанофазы. Нанокристаллические многофаз-

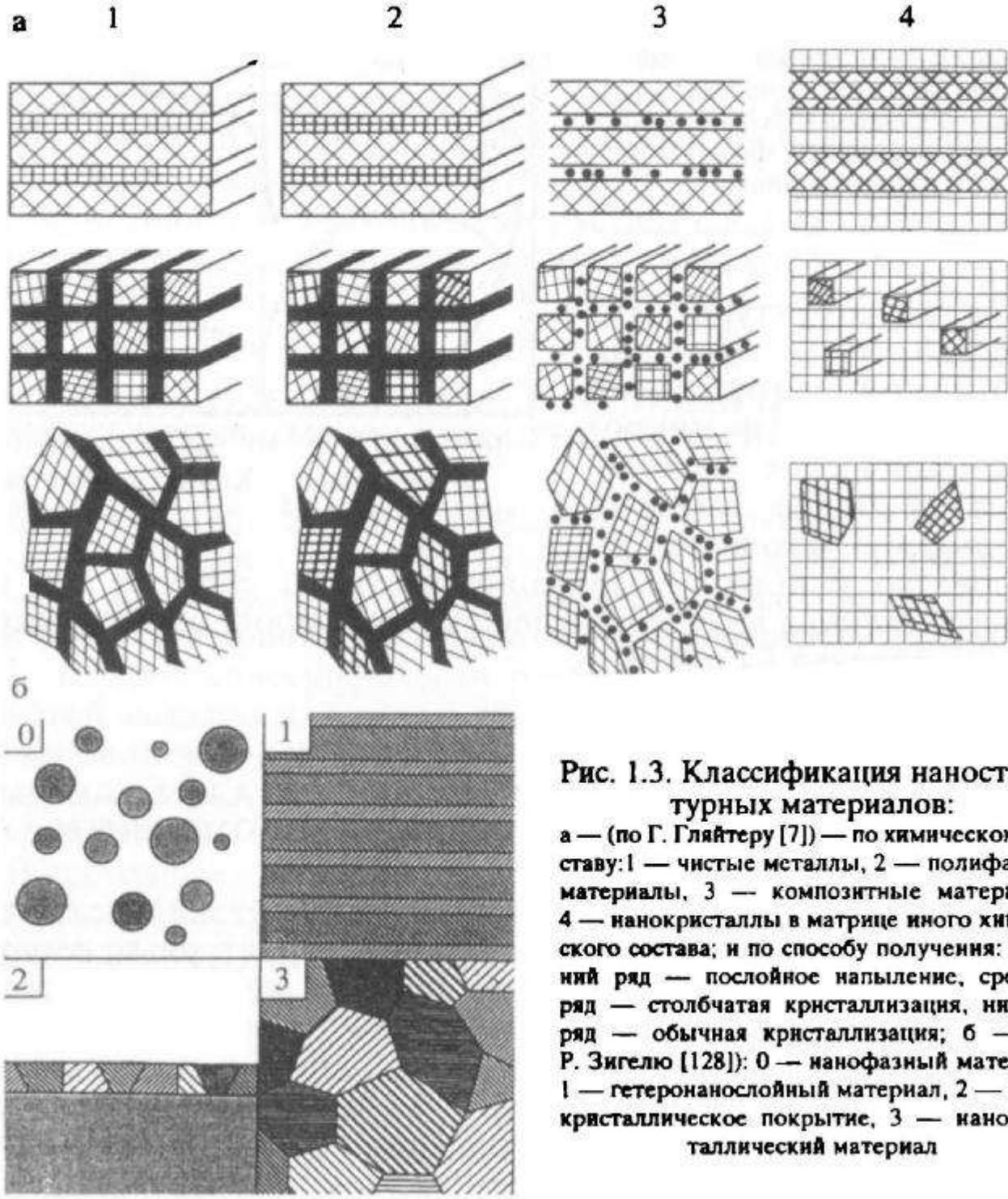


Рис. 1.3. Классификация наноструктурных материалов:
а — (по Г. Гляйтеру [7]) — по химическому составу: 1 — чистые металлы, 2 — полифазные материалы, 3 — композитные материалы, 4 — нанокристаллы в матрице иного химического состава; и по способу получения: верхний ряд — послойное напыление, средний ряд — столбчатая кристаллизация, нижний ряд — обычная кристаллизация; б — (по Р. Зигелю [128]): 0 — нанофазный материал, 1 — гетеронанослойный материал, 2 — нанокристаллическое покрытие, 3 — нанокристаллический материал

ные сплавы в большом семействе наноструктурных материалов оказываются интересными с точки зрения как их функциональных свойств, так и их структуры и электронных свойств. Для нанокристаллических материалов характерно то, что в них отношение объемной доли зернограничных прослоек к объемной доле нанозерен составляет 50 % на 50 % (также как и у нитевидных кристаллов-"усов"). Известно, что дислокаций в объеме нанозерен практически нет, и деформация нанокристаллических материалов реализуется главным образом по границам нанозерен [11]. В связи с этим можно представить нанокристалличес-

кий материал как "упаковку разориентированных частичек нитевидных кристаллов". Однако, если переход от монокристалла к поликристаллу сопровождается увеличением прочности этого материала, то, как это следует из табл. 1.1, переход от нитевидного кристалла к нанокристаллическим материалам (к материалам, состоящим из разориентированных "кусочков" нитевидных кристаллов) сопровождается падением прочности. При этом нанокристаллический материал оказывается прочнее, чем обычный поликристалл и тем более чем монокристалл (см. табл. 1.1). Из большого семейства поликристаллических материалов сейчас принято выделять субмикрокристаллические (СМК) металлы и сплавы с размером зерна 1—0.1 мкм (1000—100 нм). Они являются верхней границей нанокристаллических материалов и по уровню прочностных свойств приближаются к последним.

Из этого с большой вероятностью следует, что повышение прочностных свойств нанокристаллов следует искать по пути нахождения оптимального размера зерна, совершенства внутреннего строения нанозерна и оптимального строения границ нанозерен.

На рис. 1.2 показано изменение прочностных и пластических свойств материала в зависимости от количества внутренних дефектов (дислокаций, аморфной фазы) и размера зерна d. Видно, что в металлах и сплавах с низким и очень высоким уровнем плотности дислокаций предел прочности $\sigma_в$ имеет большую величину, что соответствует нитевидным кристаллам-"усам" и сильно деформированным материалам. При средних значениях плотности дефектов наблюдается относительно невысокое значение предела прочности (как у монокристалла или хорошо отожженного металла). Для материала с разным содержанием количества аморфной фазы, например сильно деформированного, нанокристаллического и аморфного, дополнительное повышение предела прочности можно ожидать в нанокристаллическом состоянии, когда объем внутризеренного материала равен объему, занимаемому материалом зернограничных прослоек (считая состояние последних квазиаморфным). Изменение уровня прочности в этом случае определяется величиной пластичности материала, как и в случае аморфных сплавов.

В 1994 г. сначала осторожно, в дальнейшем все увереннее заговорили о новой модификации молекулы углерода — фуллерене, которая отличалась от известных модификаций углерода,

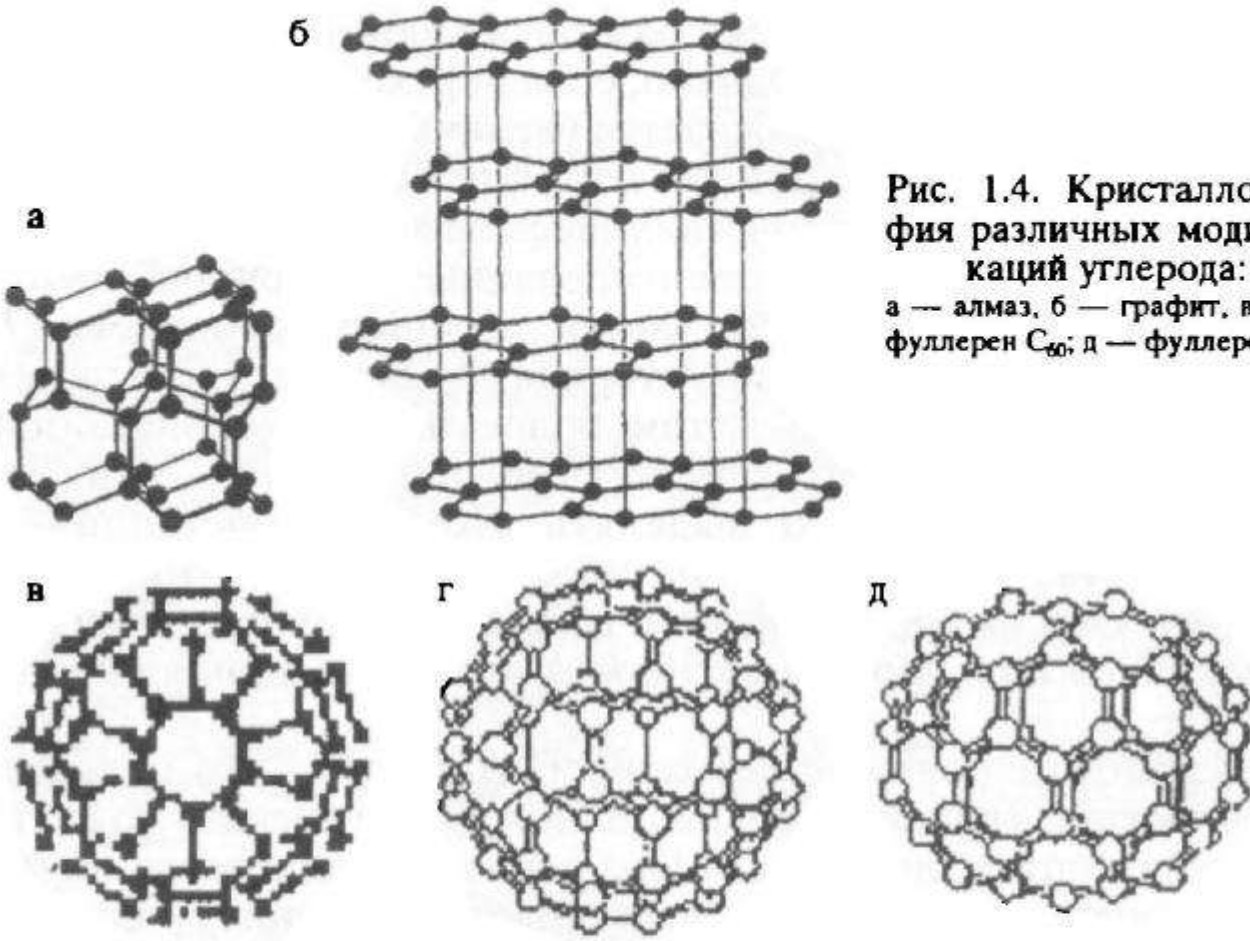


Рис. 1.4. Кристаллография различных модификаций углерода:
а — алмаз, б — графит, в, г — фуллерен C_{60}; д — фуллерен C_{70}

графита и алмаза тем, что у нее не было открытых связей и количество атомов углерода могло быть различным C_{60}, C_{70}, C_{82} (рис. 1.4). Особенность молекул фуллерена обнаружили в способности этих молекул образовывать углеродные трубки (рис. 1.5), которые получили название "фуллереновые нанотрубки". При максимальном размере диаметра нанотрубок 2 нм длина их может достигать доли микрометра. Более того, оказалось возможным получать металлофуллерены (рис. 1.6).

Углеродные и металлоуглеродные нанотрубки представляют собой наиболее перспективный материал для электронной и компьютерной техники. Они, кроме того, имеют очень высокую твердость и прочность и могут, как и нитевидные кристаллы, служить для получения высокопрочных материалов в качестве армирующих присадок.

В эту схему изменения прочности и пластичности не вписывается уровень прочности и пластичности квазикристаллических материалов в любом из рассмотренных структурных состояний. Известно, что квазикристаллические материалы имеют высокую прочность и практически нулевую низкотемпературную пластичность как в монокристаллическом, так и поликристаллическом состояниях [13].

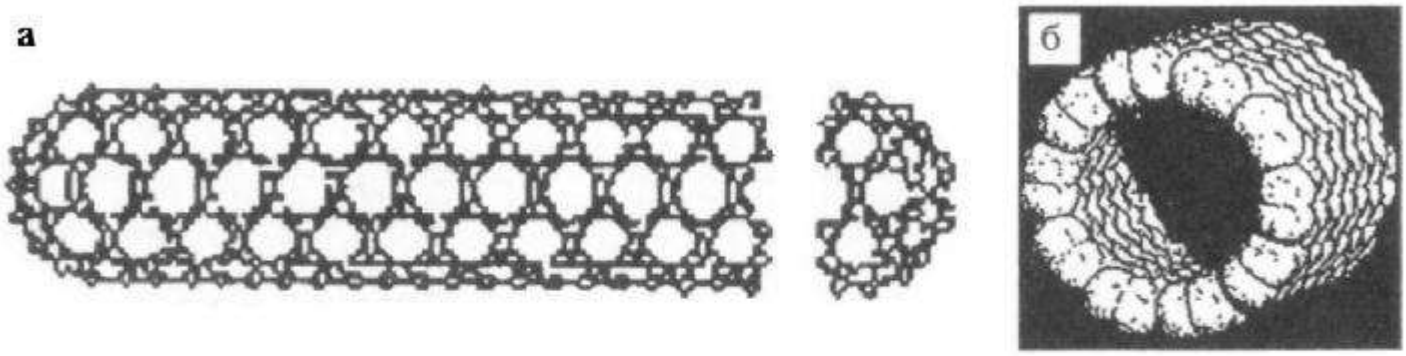


Рис. 1.5. Фуллереновые нанотрубки:
а — кристаллография нанотрубки; б — углеродная нанотрубка, полученная фотокаталитическим способом [128а]

Широкое развитие представления о нанокристаллических материалах получили в 1988 г. От момента получения первой прессовки из нанокристаллических порошинок палладия [7] и нанокристаллической ленты сплава на основе железа путем кристаллизации аморфного состояния [19] прошло только 15 лет, но данное направление за эти годы испытало настолько бурное и стремительное развитие, что в настоящий момент как за рубежом, так и в России проведены не только исследования структуры и свойств, но и организовано производство нанокристаллических материалов и изделий из них. Например, в НПО "Гаммет" (г. Екатеринбург) выпускаются нанокристаллические магнитопроводы (рис. 1.7, а) и трансформаторы согласующие, измерительные трансформаторы с магнитопроводами из нанокристаллической ленты (рис. 1.7, б). Типы трансформаторов — высокочастотные, тока, измерительные трансформаторы напряжения. Большой параллелепипед (рис. 1.7, б) — токоограничивающий реактор, изготовленный из порошка нанокристаллического сплава, работает в трамвае "Спектр".

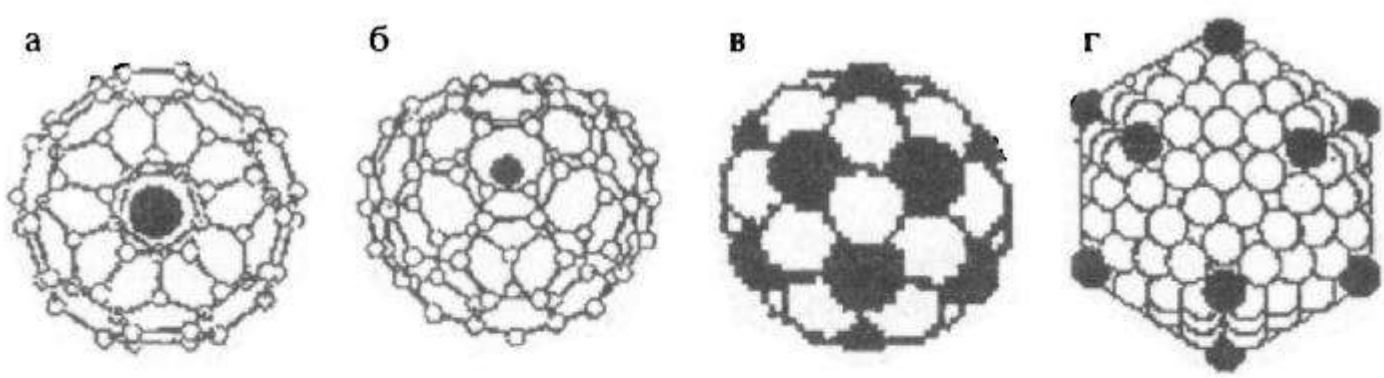


Рис. 1.6. Структурные модели различных металлофуллеренов:
а — MeC_{60} с атомом металла в центре молекулы; б — LaC_{82} с атомом La в центре; в — атомы Ca в первом слое вокруг молекулы C_{60}, атомы металла находятся в вершинах икосаэдра; г — атомы Ca находятся в первом, во втором и третьем слоях вокруг молекулы C_{60}

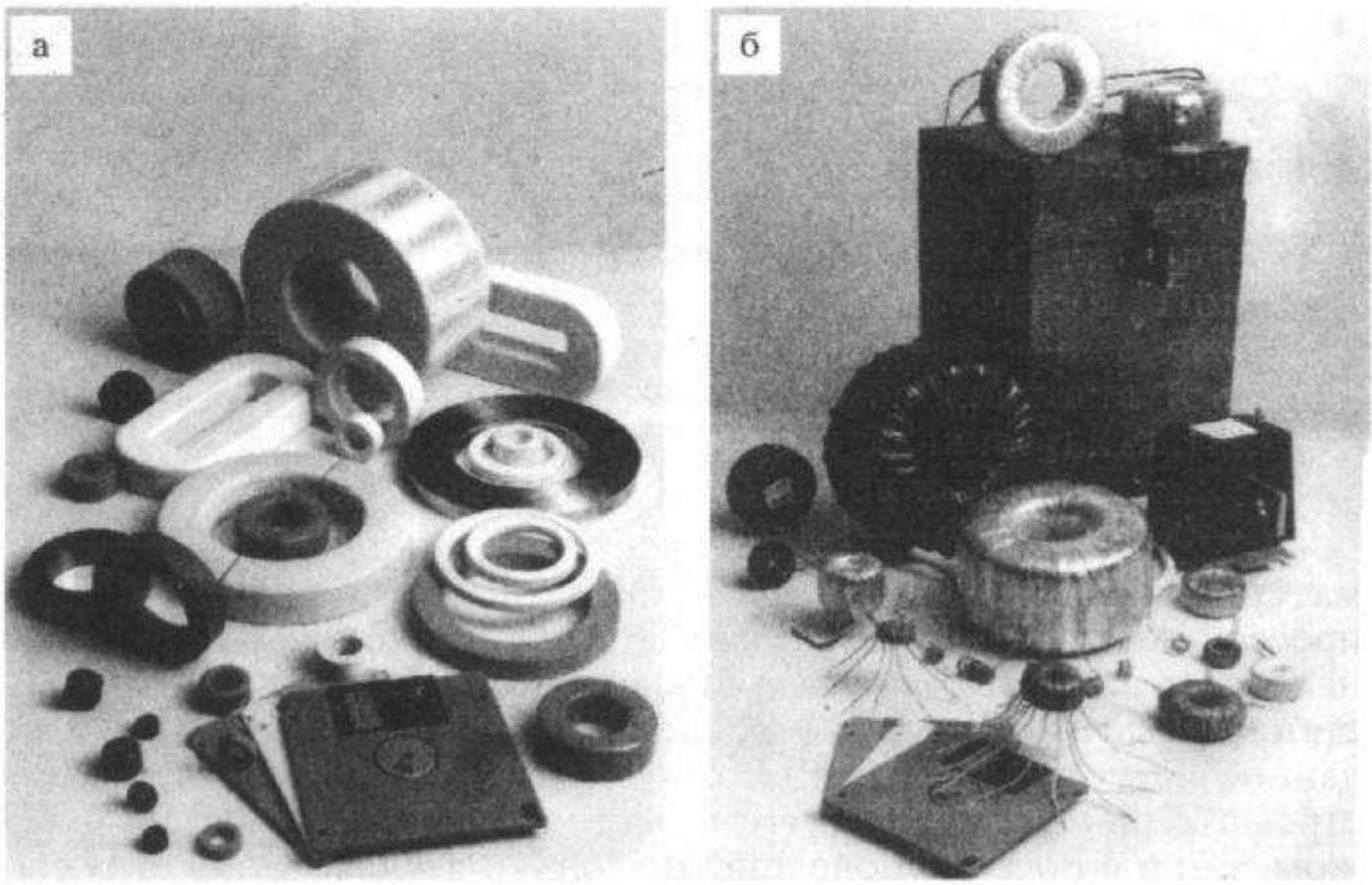


Рис. 1.7. Различные типы магнитопроводов из аморфных и нанокристаллических сплавов.

Типы магнитопроводов — кольцевые, прямоугольные и разрезные (а) и различные типы трансформаторов и реакторов с магнитопроводами из аморфных и нанокристаллических сплавов (б) [20а]. Дискеты приведены для масштаба

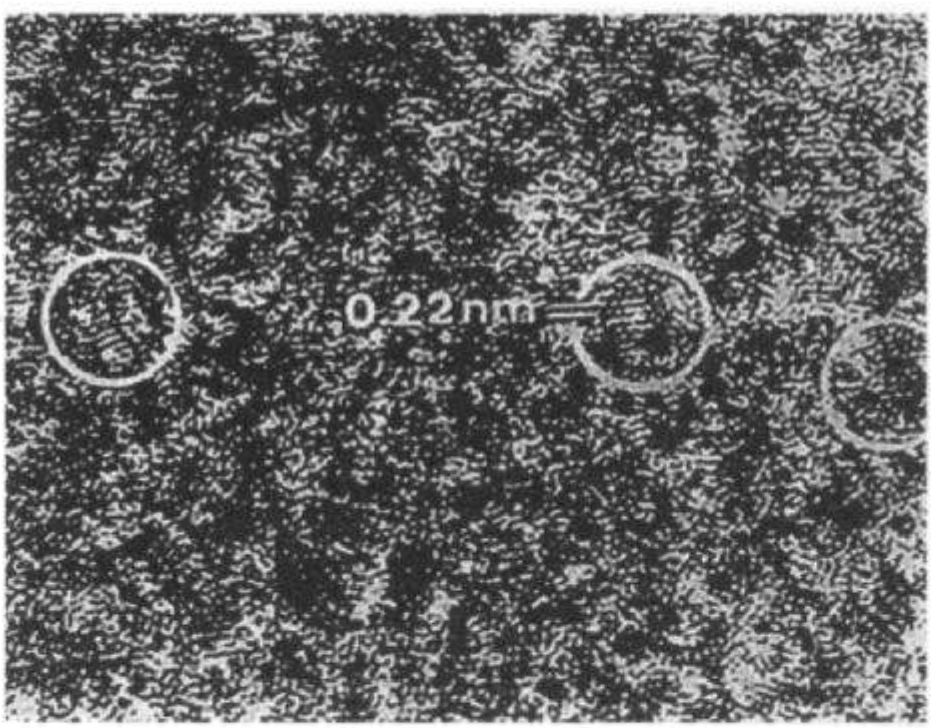


Рис. 1.8. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения кластеров (выделены окружностями) в аморфном сплаве Pd—Cu—Si [13а]

1.4. КЛАСТЕРНЫЕ И АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Кластерные и аморфно-кристаллические металлы и сплавы представляют собой материал с аморфной матрицей и с включениями в ней кристаллической фазы, размеры которой не превышают 100 нм для аморфно-кристаллического материала и 2 нм для кластерных материалов (рис. 1.8).

Аморфно-кристаллические материалы часто исследователи относят к разновидности нанокристаллических материалов. В общем случае такое состояние является неравновесным и характеризуется неустойчивым уровнем физических и прочностных свойств. Класс кластерных материалов интересен своими функциональными свойствами. Такие материалы называют наноструктурированными, и они проявляют удивительные квантово-электронные свойства. В последнее время кластерное строение обнаружено во многих жидких (некристаллических) веществах . Оказалось, что молекулы этих веществ обладают способностью выстраиваться в ту или иную композицию, образуя при этом кластеры. Кластерное строение в настоящее время обнаружено у воды. В связи с этим вода под влиянием внешних воздействий (магнитного или электрического полей) может изменить характер кластерного строения и нести в себе в этом смысле память о таком воздействии.

Глава 2

СИНТЕЗ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЪЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время в таких промышленно развитых странах мира, как США, Англия, Германия, Япония, Франция, Россия, Швеция, Италия и др., активно развивается производство порошков и лент субмикрокристаллических, наноструктурных и аморфных сплавов. Порошки и ленты получают методами быстрого охлаждения из жидкого состояния со скоростями 10^4—10^6 К/с, что позволяет все эти материалы объединить под одним общим названием быстрозакаленные.

2.1. КОМПАКТИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

Рассмотрим получение наноразмерных и микрокристаллических порошков. Разработано большое количество методов получения таких материалов. Это сублимационные способы [7, 14]. Например, два из них показаны на рис. 2.1, 2.2. Сублимационный способ требует проведения процесса испарения и последующей конденсации (главным образом металлов и сплавов) в глубоком вакууме или в достаточно чистой инертной атмосфере, что сопряжено со сложным оборудованием. Производительность такого способа невелика, и в лучшем случае получаемого порошка оказывается достоточно для прессования таблетки размером в диаметре 6—8 и толщиной 2—4 мм.

Более производительным оказывается способ импульсного электрического разряда, в результате которого металл проволоки разбрызгивается в ультрамелкие капли и быстро кристаллизуется. На рис. 2.3 представлена схема такой установки для производства наноразмерного порошка оксидов. Производительность такой установки до 2 кг порошка за рабочую смену.

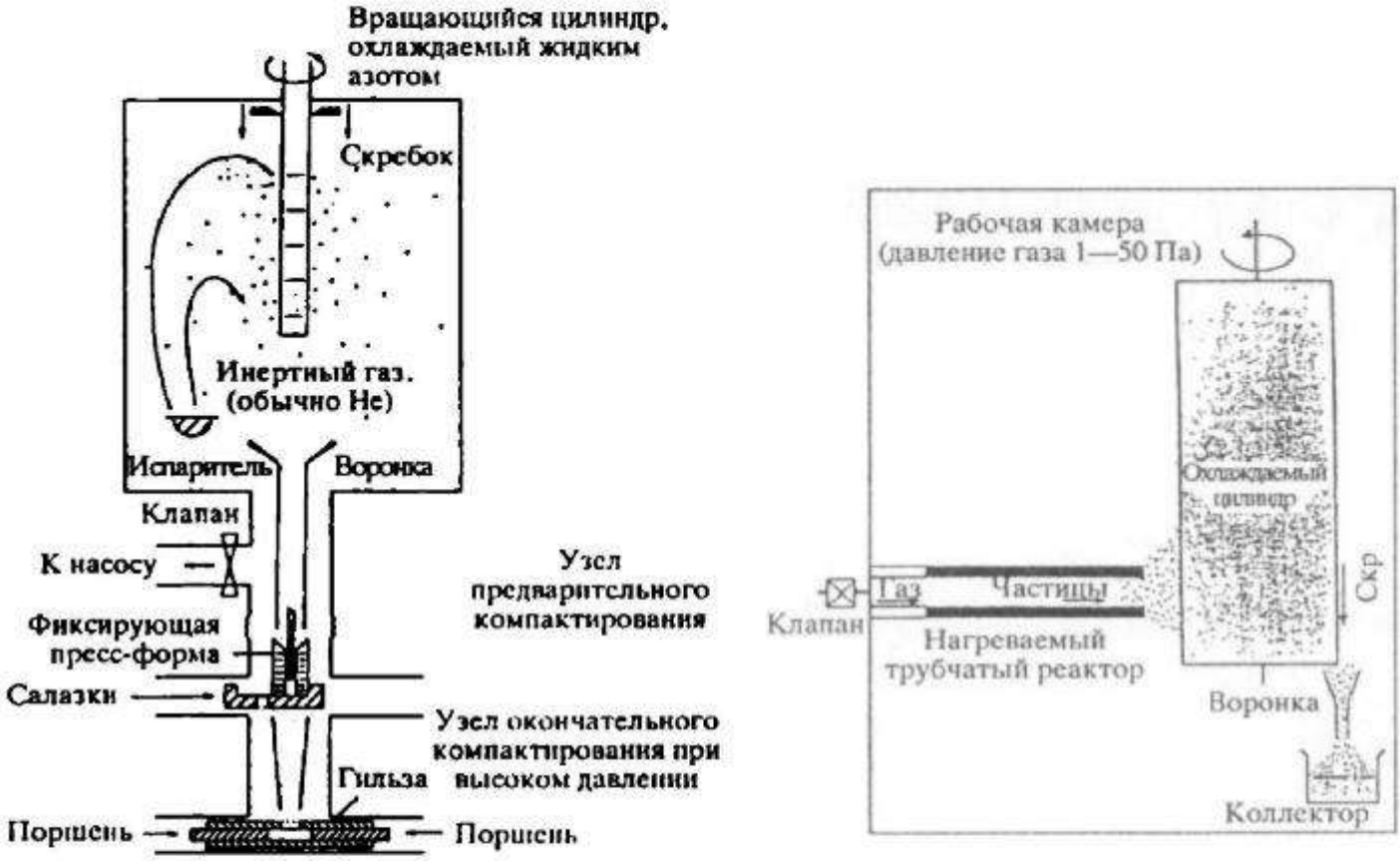


Рис. 2.1. Схема установки для получения наноразмерных порошков способом сублимации паров металла с последующим теплым прессованием [7, 15]

Рис. 2.2. Схема установки для получения наноразмерных порошков металлов и сплавов [14, 15]

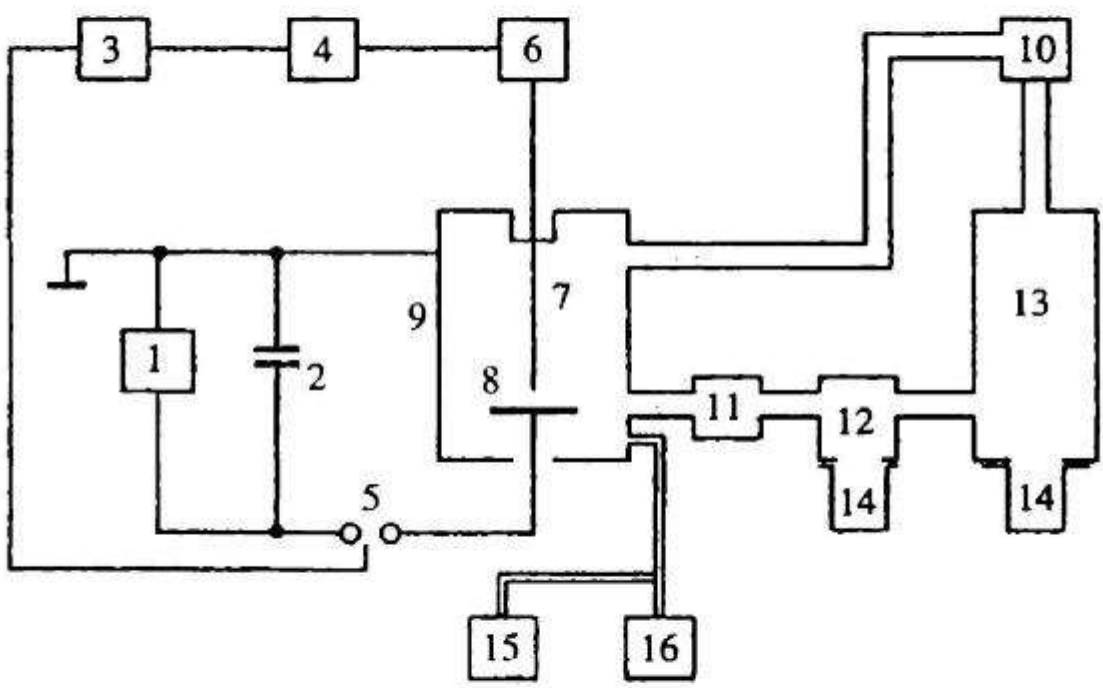


Рис. 2.3. Функциональная схема установки для получения порошков способом высоковольтного разряда:

1 — генератор, 2 — конденсатор, 3—6 — электрические и механические блоки образца-проволоки, 7 — распыляемый образец, 8 — катод, 9 — камера, 10 — вакуумная откачка, 11—13 — отсос порошка, 14 — накопители порошка, 15, 16 — подача инертного газа [16]

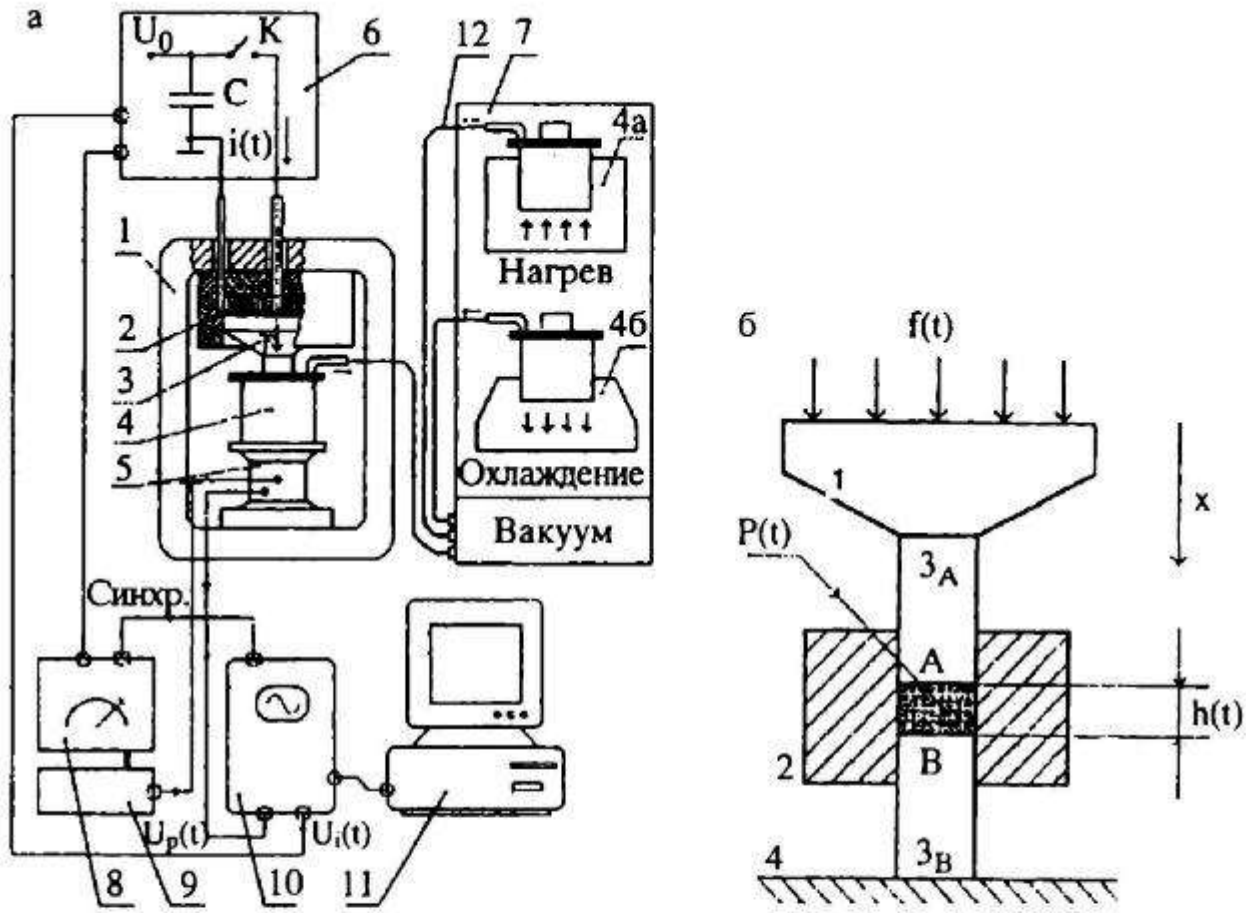


Рис. 2.4. Схемы установки для магнитоимпульсного прессования порошков (а) и камеры, где размещается форма с порошком (б).

а: 1 — камера, 2 — устройство для подачи импульса тока, 3 — устройство для подачи импульсного давления на форму, 4, 5 — соленоид, 6 — опора, 7 — конденсатор и разрядник, 8—12 — блоки, обеспечивающие технологический режим [17, 18]; б: P(t) — порошок, f(t) — устройство для подачи импульсного давления; 2 — форма для порошка, 3_A — подвижный пуансон; 3_B — неподвижный пуансон

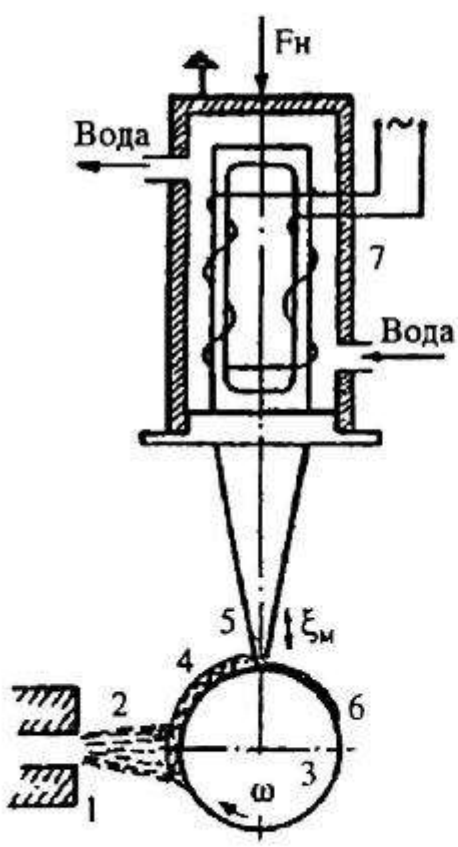


Рис. 2.5. Схема плазменного напыления с ультразвуком:

1 — плазматрон, 2 — струя, 3 — деталь, 4 — монослой, 5 — инструмент, 6 — обработанный слой, 7 — магнитострикторы

Прессование порошков в большинстве случаев производят статическим нагружением формы, в которую помещается порошок. Имеются и динамические способы приложения нагрузки, например магнитоимпульсное прессование [17, 18]. Схема такой установки показана на рис. 2.4. В этом случае, как и для рассмотренных выше способов, предусмотрен подогрев формы с порошком, т. е. прессование осуществляется при средних температурах. Основная задача для этих способов получения нанокристаллических материалов — добиться максимальной плотности прессовки-образца, не допустив роста зерна.

Способ сублимации (способ быстрой закалки) реализуется при плазменном напылении поверхностных слоев обычно температурно стойких или высоко твердых материалов. На рис. 2.5 показан один из вариантов плазменного напыления. Структура покрытия, полученная таким способом, является аморфно-кристаллической, размер кристаллов не превышает 40 нм.

2.2. ЗАКАЛКА ИЗ РАСПЛАВА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Аморфные металлические сплавы (АМС) на основе переходных металлов вызывают повышенный интерес, обусловленный сочетанием ряда их уникальных свойств. Один из основных вопросов исследований таких сплавов, связанный с получением нанокристаллической структуры, — изучение особенностей их перехода из аморфного состояния в нанокристаллическое. Например, для аморфного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ранее установлено [19], что кристаллизация при 823 К в течение 0.5 ч приводит к возникновению нанокристаллической структуры со средним размером зерна 10 нм. Однако в работе [20] показано, что средний размер зерна этого сплава после нанокристаллизации можно уменьшить, если сплав быстро нагреть на более высокую температуру 933 К и выдержать только 5—10 с при этой температуре. В этом случае образуется зерно, средний размер которого не более 8 нм. Подобная обработка (923 К, 10 с) проделана на аморфном сплаве $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ [21], которая позволила получить размер зерна от 15 до 50 нм, в отличие от закристаллизованного сплава, полученного при 873 К в течение 1 ч, у которого размер зерна колебался от 50 до 200 нм. Показано также, что если предварительно деформировать аморфный сплав или провести низкотемпературный отжиг [22], то после быстрой кристаллизации [23] можно получить еще более мелкое зерно (6 нм).

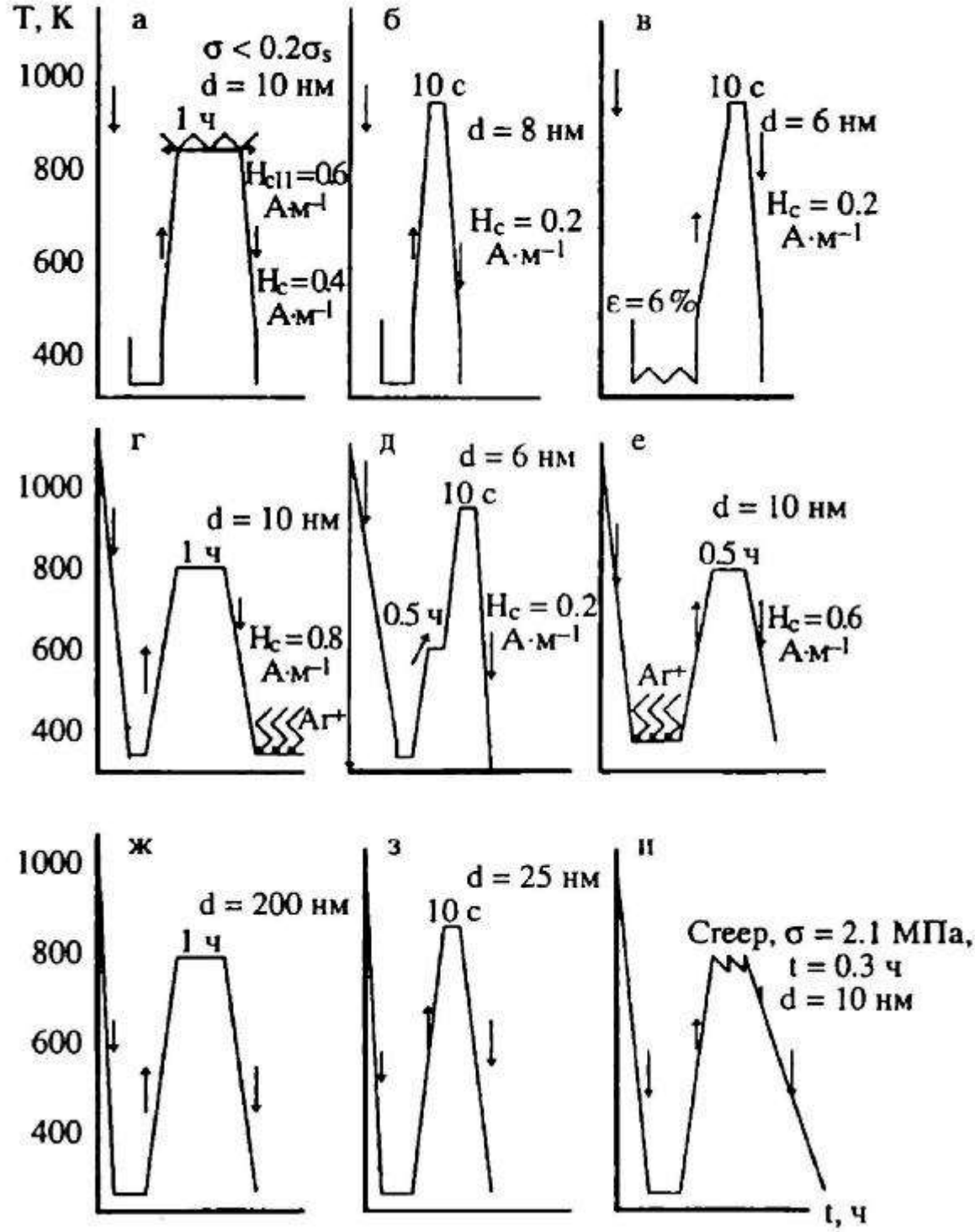


Рис. 2.6. Схемы технологических приемов получения нанокристаллических многофазных сплавов способом кристаллизации АМС:

а — при теплой активной деформации; б, в, д, з — быстрая при повышенной температуре; г, е — под облучением ионами аргона; ж — обычная для сплава на основе Со; и — в условиях ползучести [19—23, 25—27]

Процесс нанокристаллизации аморфных сплавов может быть связан не только с кристаллизацией при определенных температуре и временной выдержке, но также с сильной пластической деформацией (внешним трением, сдвигом под высоким давлением, растяжением). Авторы [24] обнаружили, что сильная пластическая деформация аморфного состояния при-

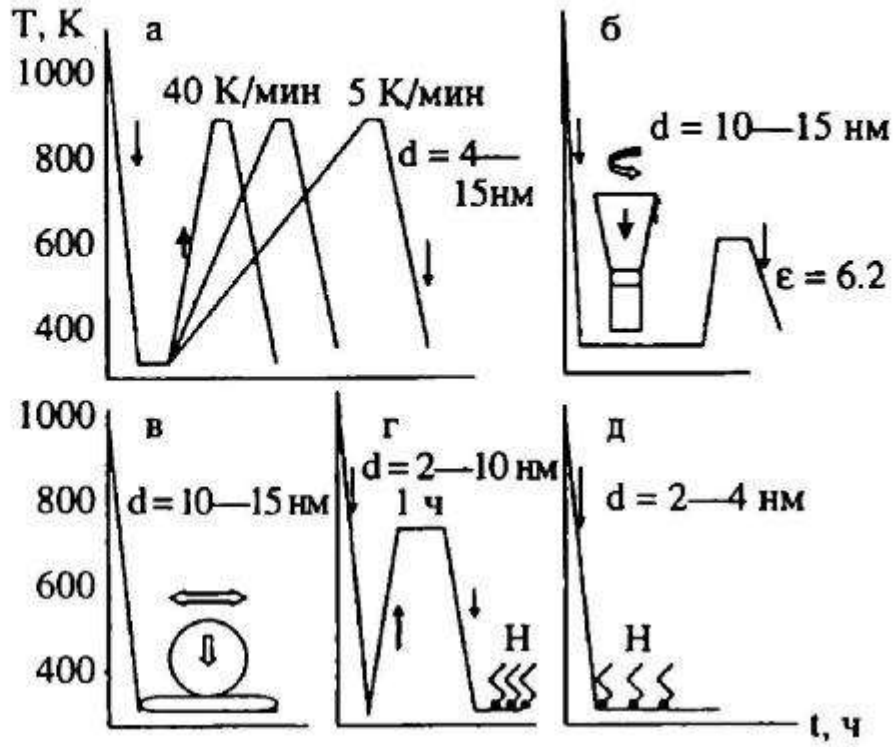


Рис. 2.7. Схемы технологических приемов получения нанокристаллических структур сплавов:
а — изменение скорости нагрева и охлаждения; б, в — под действием сильной пластической деформации (сдвиг под давлением, сухое трение); г, д — наводороживание

водит к возникновению в аморфной матрице зародышей кристаллизации и может вызвать развитие процесса кристаллизации при деформировании. В работах [25, 26] реализована нанокристаллизация аморфного сплава $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$ в условиях ползучести при 773 К, в результате которой в сплаве средний размер зерна не превышал 10 нм, в то время как закристаллизованный такой сплав при 823 К — 10 с имел зерно со средним размером 50 нм.

Кристаллизация аморфного сплава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$, вызванная сильной пластической деформацией при сухом трении, связана с началом кристаллизации участков аморфного образца в нанофазы α-Fe, α-Co и β-Co. Кристаллизация аморфного сплава $Fe_{81}Si_7B_{12}$, вызванная сильной деформацией при сдвиге под давлением, определяется образованием нанофаз α-Fe—B, α-Fe—Si твердых растворов в аморфной матрице. При последующем низкотемпературном отжиге в таком сплаве развивается кристаллизация с возникновением нанофаз α-Fe—Si твердого раствора и Fe_2B. Деформация аморфных сплавов $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ и $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ растяжением до разрыва в области разрушения вызывает в аморфной структуре образование нанофаз.

Нанокристаллическая структура, возникшая при ползучести в сплаве $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$, также включала в себя различные нанофазы [25, 26]. Более детально состав и размер выделяющихся фаз при нанокристаллизации будет рассмотрен в гл. 3. Различные варианты получения нанокристаллической структуры показаны на рис. 2.6 и рис. 2.7.

2.3. ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Для формирования СМК-структуры в материале используют различные методы его обработки: деформацию в шаровой мельнице; деформацию ударной волной, создаваемую взрывом; деформационно-термические методы с использованием всесторонней ковки или продольно-поперечной прокатки; интенсивную пластическую деформацию сдвига. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Например, в образцах, изготавливаемых с помощью взрыва, до СМК-состояния удается проработать только приповерхностные слои. Основным достоинством деформационно-термических методов является то, что они позволяют получать СМК-образцы без пор и дополнительных примесей. Однако использование при этом традиционных методов (многосторонней ковки, продольно-поперечной прокатки) не всегда позволяет получить СМК-структуру по всему объему заготовки и требует большой трудоемкости. Более перспективны методы, основанные на интенсивной пластической деформации сдвига, позволяющие получать образцы различных габаритов с однородной СМК-структурой.

Основной принцип деформационно-термической обработки материалов для получения в них СМК-структуры состоит в реализации больших пластических деформаций (до истинных логарифмических деформаций $e = 4—7$). Перспективно получение СМК-структуры в материалах способом равноканального углового (РКУ) прессования [10, 32, 33]. Так называется процесс продавливания заготовки через два пересекающихся под углом 2Φ канала одинакового сечения (рис. 2.8). На плоскости пересечения каналов сосредотачивается однородная локализованная деформация простого сдвига $\Delta\Gamma$, величина которого может быть выражена через угол Φ:

$$\Delta\Gamma = 2\,\mathrm{ctg}\Phi. \qquad (2.1)$$

Этот процесс достигает установившейся стадии через 8—10 проходов и обеспечивает, или почти обеспечивает, однородную деформацию во всем объеме образца. При повторных N циклах деформирования в образцах накапливается очень большая сдвиговая деформация Γ и происходит измельчение структуры:

$$\Gamma = 2N\,\mathrm{ctg}\Phi. \qquad (2.2)$$

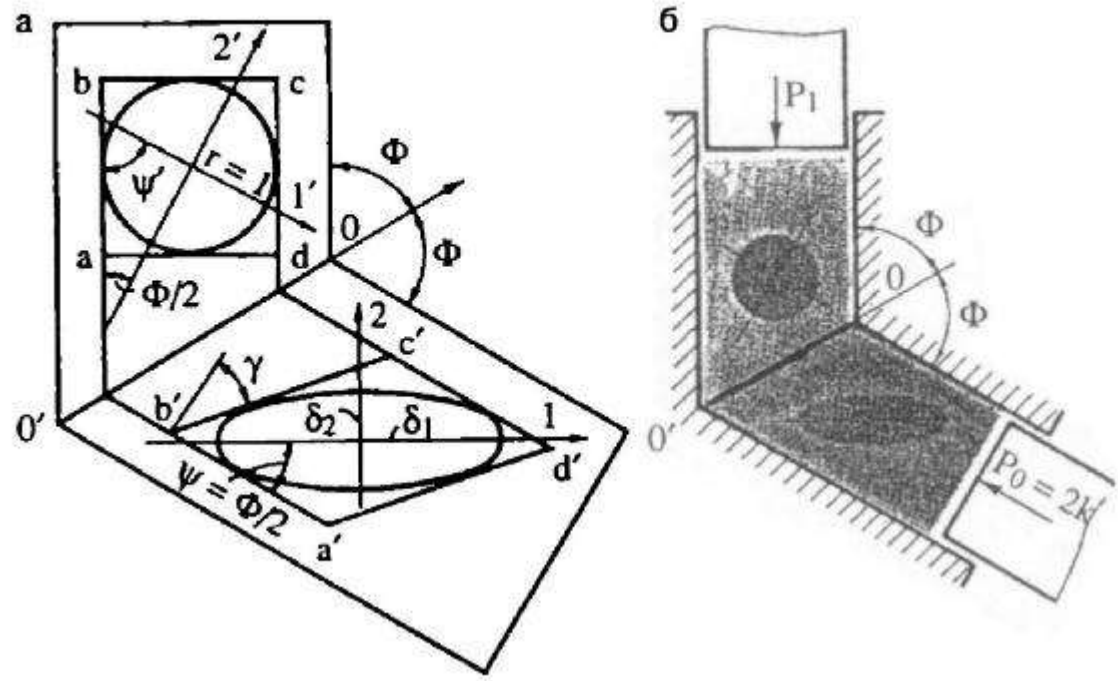


Рис. 2.8. Главные оси деформации при простом сдвиге в процессе РКУ-прессования: а — теоретическое описание; б — эксперимент [10]

Соответствующая величина истинных деформаций вычисляется по формуле

$$e = \text{arcsh}\ \Gamma/2. \qquad (2.3)$$

Образцы для равноканального углового прессования могут иметь размеры, позволяющие осуществить деформацию прессованием. Обычно эти размеры ненамного превышают размеры образца длиной 100 мм и сечением 20 мм. Размеры образца зависят от пластичности материала и температуры деформации.

Больших степеней деформации можно достигнуть при деформации сдвигом под высоким давлением (СГД), что успешно использовано для получения СМК- и нанокристаллических структур в различных материалах [31, 34, 35]. В этом случае образец помещается между верхней неподвижной и нижней вращающейся наковальнями Бриджмена (рис. 2.9), и большие степени деформации достигают на образце за счет поворота подвижной наковальни на соответствующий угол.

Поворачивая подвижную наковальню на определенный угол, можно получить степень деформации γ для равноотстоящих точек от центра образца на величину r. Деформация в виде чистого сдвига равна

$$\gamma = 2\pi rn/l, \qquad (2.4),$$

где n — количество оборотов наковальни, l — толщина образца.

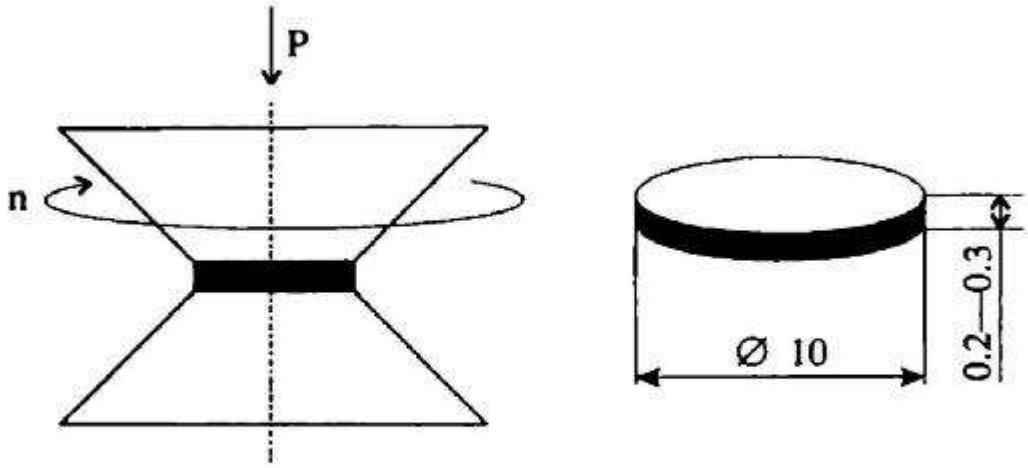


Рис. 2.9. Схема установки и размеры образца для деформирования в наковальнях Бриджмена [31, 34, 35]

Истинную степень деформации оценивают по уравнению

$$e = \ln(2\pi n \cdot r/l). \qquad (2.5)$$

Деформацию сдвигом проводят под давлением 5—10 ГПа, осуществляя кручение на 5 и более оборотов. Это позволяет достигать степени деформации e = 5...7.

При поиске оптимальных режимов деформации методом РКУ- прессования можно выбирать наиболее "жесткий", т. е. наиболее интенсивный режим деформации. При этом образцы квадратного сечения кантуют, т. е. поворачивают вокруг продольной оси прутка, используя два варианта плоскостей сдвига. Оценку интенсивности деформации на каждом цикле обработки проводят по усилию прессования.

По режиму, условно названному режимом А, деформирование осуществляют по одной системе плоскостей сдвига при неизменной плоскости течения образца. Особенность данного режима состоит в восстановлении исходной геометрии структурных составляющих деформируемого образца после каждого четного цикла обработки. При деформировании по режиму Б прессование проводят также при неизменной плоскости течения, но по пересекающимся под углом 90° системам плоскости сдвига. Смену их в этом режиме производят в каждом последующем цикле обработки. В отличие от режимов А и Б прессование по режиму В производят с кантовкой плоскостей течения образца, совмещая это с прессованием по режиму А (после двух циклов прессования по режиму А проводят прессование по режиму В). Это приводит к значительному "ужесточению" условий деформирования образца. В отличие от режима В по режиму Д кантовку

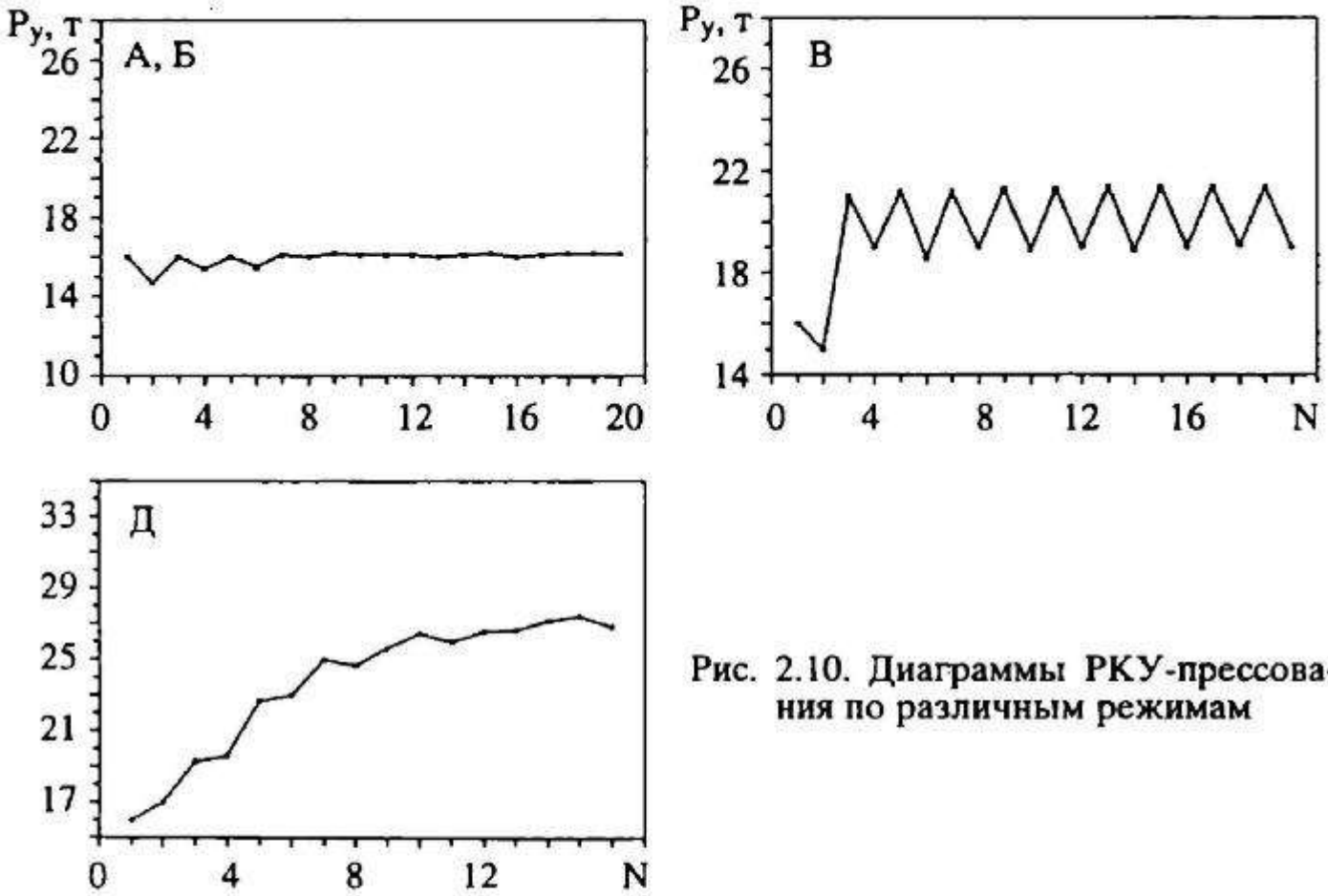


Рис. 2.10. Диаграммы РКУ-прессования по различным режимам

плоскостей течения производят после каждого цикла деформирования. Режим Д является наиболее "жестким".

На рис. 2.10 показаны диаграммы прессования для этих режимов. Деформирование по режимам А и Б сопровождается стабилизацией усилия деформирования после второго цикла обработки. При деформировании по режиму В наблюдается периодическое изменение усилия около среднего значения. Средний уровень усилия при этом оказывается на 25 % выше, чем при предыдущих режимах. Прессование по режиму Д приводит к монотонному росту усилия деформирования при увеличении циклов обработки до насыщения и последующего его небольшого снижения. Причем максимальное усилие превысило величину усилия при деформировании по режиму В приблизительно на 30 %.

2.4. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ (ЦИКЛИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, РАЗМОЛ, ЭМУЛЬСИИ, НАПОЛНИТЕЛИ, МУЛЬТИСЛОЙНОЕ НАПЫЛЕНИЕ)

При необходимости получения массивных образцов с СМК-структурой для некоторых сплавов приходится отказываться от применения РКУ-прессования. Это относится к сплавам, содер-

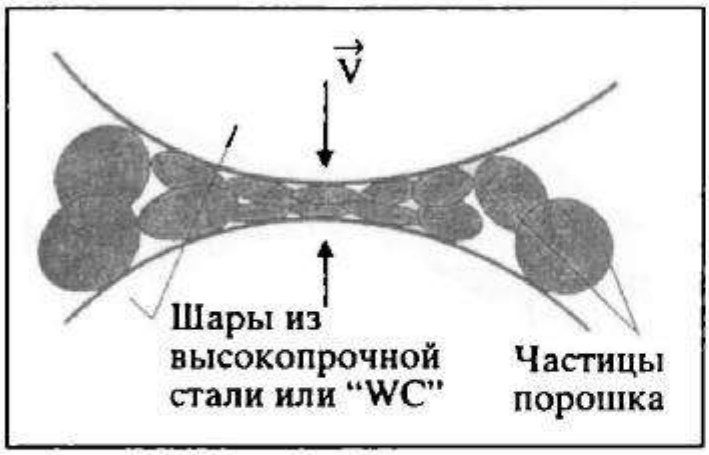


Рис. 2.11. Схема размола порошинок стальными шарами в мельнице [40]

жащим выделения вторых фаз, и хрупким материалам, поскольку образец либо претерпевает изменение соотношения количества фаз, либо разрушается еще на ранних стадиях деформирования. В этих случаях можно использовать деформационно-термическую обработку или термоциклирование. В первом случае деформацию проводят многоступенчатой прокаткой [36—38], во втором используют эффект фазовой перекристаллизации, приводящий к измельчению структуры [39]. Эти способы наиболее оптимальны по отношению к сталям и сплавам, претерпевающим фазовые превращения при температурах 0.3—0.5 $T_{пл.}$, что позволяет совмещать интенсивную деформацию и фазовые процессы.

Кроме описанных выше, исходя из потребностей исследования и возможностей исследователей используют и другие методы: размол, эмульсии, наполнители, мультислойное напыление. Метод размола материала в шаровых мельницах (аттриторах) [40, 41] (рис. 2.11) в последнее время получил широкое распространение. Исходные порошинки, обычно диаметром 50—100 мкм, помещаются в контейнер вместе с набором металлических шаров, изготовленных из твердого сплава. Наиболее эффективное соотношение между массами порошка и шаров составляет 10:5. Контейнер вращается или вибрирует с высокой частотой. Время размола составляет несколько часов (вплоть до суток). В результате размола удается снизить средний размер порошинок, а в них — размер зерен до предельно малых величин 5—10 нм. К недостаткам можно отнести большие энергозатраты метода и значительное загрязнение получаемых субмикрокристаллических порошинок.

Этот процесс используется в порошковой металлургии под названием "механическое легирование". Он позволяет получать сплавы и композиты, которые не могут быть изготовлены обычными способами из-за низкой растворимости компонентов. Получение порошков нанометрических размеров может быть осуществлено разными способами: химическим [42], методом электроискровой эрозии [43]. Наноразмерные порошки, напри-

мер золота, используются для приготовления имульсий или как наполнители во всевозможных мазях в фармакологической и парфюмерной промышленности. Для создания объемных мультислойных нанокристаллических и субмикрокристаллических металлов и сплавов используют технику электронного напыления, когда катодом является материал, распыляемый на подложку. Меняя материал катода и регулируя толщину осажденного слоя, можно получать гетеронанослойные структуры.

2.5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аттестация структурных параметров (размер зерна, ширина границы зерна, спектр разориентаций зерен, размер фаз) субмикрокристаллических и, особенно, наноструктурных материалов требует более чувствительных (с высоким разрешением) приборов. На рис. 2.12 показана область применения тех или других экспериментальных методов для исследования различных по размеру структурных элементов.

Остановимся на наиболее распространенном статистическом методе исследования — рентгенографии. Рентгеновский дифракционный анализ субмикрокристаллических материалов был разработан в 50-х гг. прошлого столетия в работах [44—48 и др.]. В настоящее время основные возможности этого метода — определение размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских

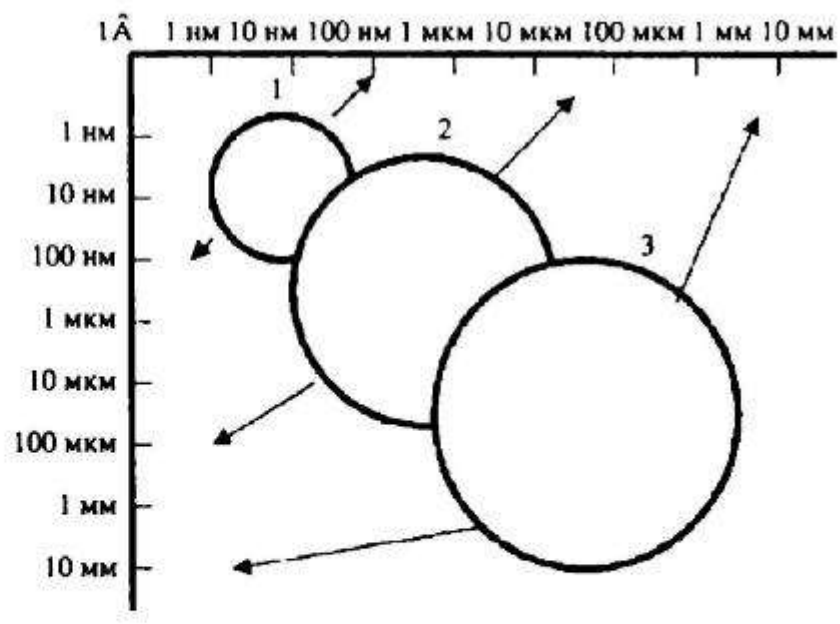


Рис. 2.12. Применение различных методов исследования для наноструктурных (1) и субмикрокристаллических (2) материалов:
1 — туннельный микроскоп, полевая ионная микроскопия, полевая электронная микроскопия, полевая электронная спектроскопия, просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), высокоразрезрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВПЭМ), растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, ядерный магнитный резонанс, EXAFS; 2 — ПЭМ, ВПЭМ, EXAFS, рентгеновская дифракция, ядерный магнитный резонанс, электронная спектроскопия; 3 — световой микроскоп, сканирующая оптическая микроскопия, рентгеновская дифракция

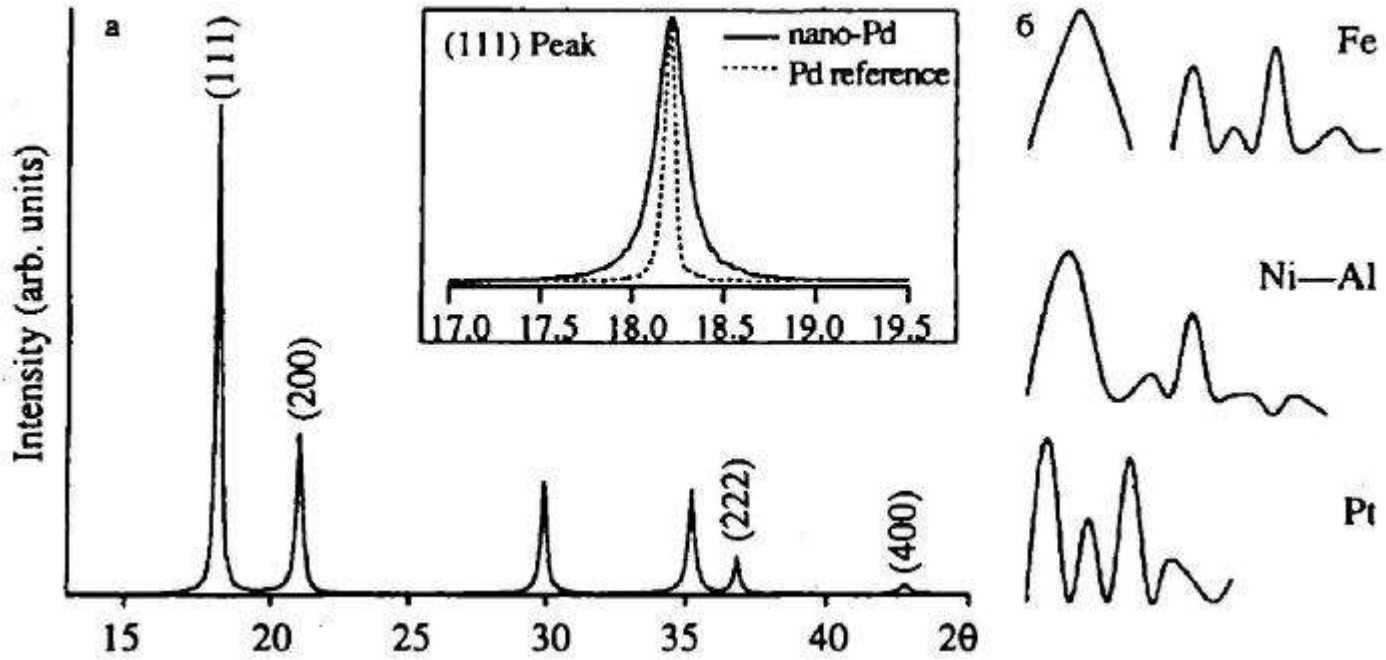


Рис. 2.13. Дифрактограммы нанокристаллических материалов:
а — Pd [52]; б — Fe, Ni—Al, Pt

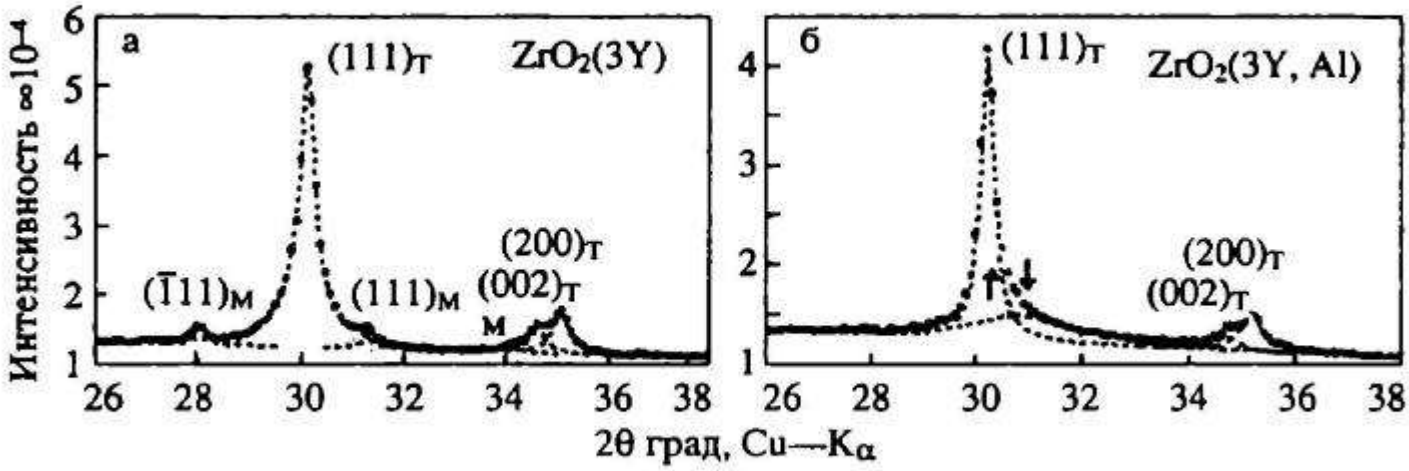


Рис. 2.14. Рентгенограммы порошков $ZrO_2(3Y)$ (а) и $ZrO_2(3Y, Al)$ (б) и условное разделение (пунктирная линия) каждого максимума на "узкий" и "широкий" составляющие [51]

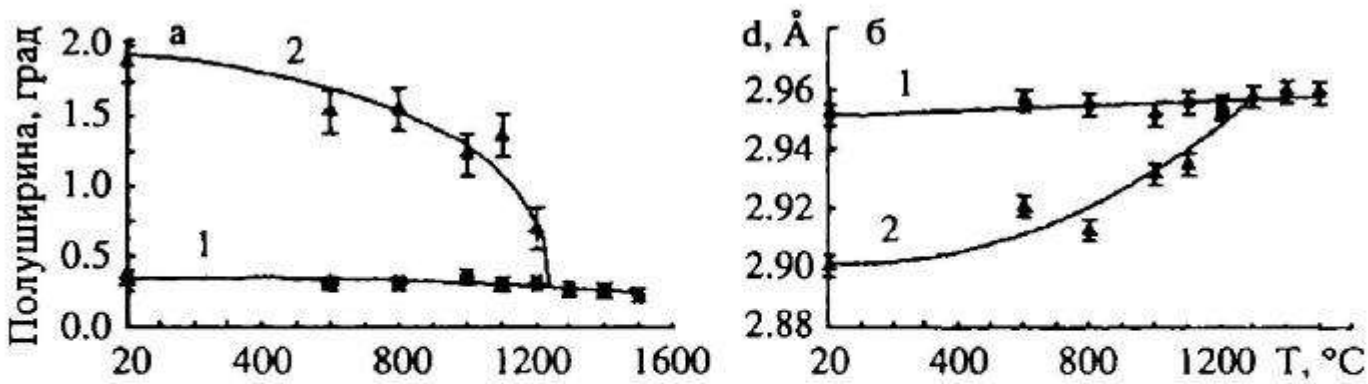


Рис. 2.15. Изменение уширения (а) и межплоскостных расстояний (б) "узкой"(1) и "широкой" (2) составляющих асимметричного профиля (111) Т-фазы при отжиге

Таблица 2.1

Средние значения среднеквадратичных смещений атомов $\langle U^2\rangle^{1/2}$, нанозерен (области когерентного рассеяния) $\langle d\rangle$, упругих микроискажений $\langle \varepsilon^2\rangle^{1/2}$, определенных методом гармонического анализа профиля дифракционных линий нанокристаллических материалов [45, 46, 52]

Материал	$\langle U^2\rangle^{1/2}$, Å	$\langle d\rangle$, нм	$\langle \varepsilon^2\rangle^{1/2}$
Fe	0.0100	35	0
Ni—Al	0.0100	28	1.6
Pt	0.0045	45	0.4

лучей и среднеквадратичных смещений атомов от узла решетки из анализа физического уширения дифракционных линий рентгеновского спектра — остаются неизменными. Однако следует указать, что применение этих методов в исследованиях наноструктурных материалов вызвало дополнительное их развитие: усовершенствованы методы расчета [49—52], сделаны программы для компьютерной обработки эксперимента [50], введены дополнительные способы обработки "хвостов" дифракционной линии [51]. На рис. 2.13 показаны рентгеновские дифрактограммы различных нанокристаллических материалов [52], в табл. 2.1 приведены результаты их расчета. Более детальный анализ профиля дифракционной линии может быть проведен с учетом ее асимметрии и "хвостов" [51]. На рис. 2.14 и 2.15 показан пример такого анализа дифрактограмм наноразмерных порошков ZrO_2(3Y) и ZrO_2(3Y, Al).

Менее статистическим, но также широко применяемым для аттестации структуры субмикрокристаллических и нанокристаллических материалов является метод просвечивающей электронной микроскопии. В последнее время метод высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии используется для исследования строения объема и границ нанозерен. Например, исследование методом ВПЭМ нанокристаллического Pd с размером зерна 5—10 нм (рис. 2.16), полученного прессованием наноразмерного порошка в атмосфере He [53], позволило аттестовать некоторые параметры наноструктуры. Установлено следующее: 1 — границы имеют периодичность в расположении атомов; 2 — контрастность их составляет 0.6 контраста от границ поликристалла; 3 — искажения объема нанозерна выражаются в виде наличия внутренних упругих напряжений; 4 — наблюдаются изолированные дислокационные диполи; 5 — мало-

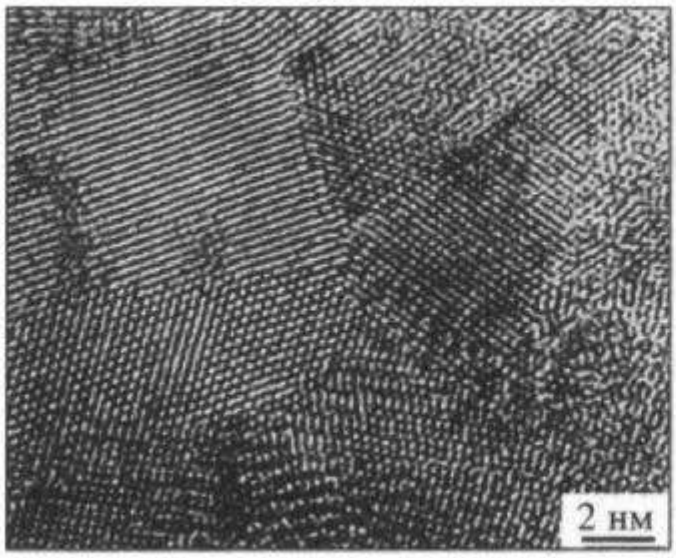


Рис. 2.16. Структура нанокристаллического палладия, полученного методом сублимации с последующим прессованием. Снимок получен в просвечивающем электронном микроскопе в режиме высокого разрешения [53]

угловые границы имеют краевые дислокации; 6 — не искаженной площади нанокристаллического палладия — 40 %, аморфных граничных областей — 25 %, области с высокими внутренними напряжениями составляют 35 % всей площади нанокристаллического палладия.

В [54—60], проведены исследования методом ВПЭМ на нанокристаллических чистых металлах и сплавах, наноразмерных мультислоях, состоящих из разных элементов, тонких напыленных пленках и т. п. Используются и другие методы: внутреннего трения [61], сканирующей электронной микроскопии [62], синхротронного излучения [63, 64], ядерного магнитного резонанса [65], EXAFS [66], туннельного микроскопа [67].

Глава 3

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. СТРОЕНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАЛЛА

В данном разделе представлены результаты исследований [68—81] структуры субмикрокристаллических материалов, ее эволюции при нагреве и деформации. СМК-материалы получены тремя способами: интенсивной пластической деформацией (деформацией сдвигом под высоким квазигидростатическим давлением и равноканальным прессованием), поперечно-продольной прокаткой и прессованием наноразмерных порошков (магнитоимпульсным прессованием, сдвигом под высоким давлением, теплым прессованием).

3.1.1. МИКРОСТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГОМ ПОД КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Оптимальные режимы метода деформации сдвигом под давлением (ДСД) установлены в многочисленных работах [31, 68—76]. Показано, что при давлении 6 ГПа установившаяся стадия пластической деформации наступает при истинной деформации образца $e = 4—7$. По таким режимам получены СМК-структуры в металлах Cu, Co, Fe, Ni, Pd, Cr, а также в сплавах на основе железа, алюминия и титана. На рис. 3.1 показаны электронно-микроскопические снимки СМК-структуры образцов меди (чистотой 99.99 %), деформированных до $e = 7$, и ее изменение после отжига [32]. Оказалось, что в СМК-структуре меди 80—90 % общего объема материала составляют зерна со средним размером 1.17 мкм и имеющие форму, близкую к равноосной. Плотность дислокаций внутри зерен не превышает 10^{10} см$^{-2}$. Остальной объем проявляет себя как область с повышенной плотностью

Рис. 3.1. Электронно-микроскопические снимки СМК-структуры меди (а) и ее изменения после отжигов в течение 1 ч при температурах 200 °С (б) и 250 °С (в)

дислокаций, которые отдельно неразрешимы. Двойники в структуре не наблюдаются. При электронно-микроскопических исследованиях на границах полосчатый фазовый контраст, характерный для равновесных наклонных границ зерен, не отмечается. Большинство границ имеет сложный дифракционный контраст, вызываемый, по-видимому, повышенной плотностью зерно-граничных дислокаций. Плотность дислокаций, находящихся в границах, составляет 10^{11} $см^{-2}$. Внутри зерен наблюдаются контуры экстинкции, что указывает на внутренние упругие напряжения, вызывающие упругую деформацию (изгиб, сжатие или растяжение) кристаллической решетки зерна. Рассмотрим СМК-структуру железа, полученную после деформации сдвигом (n = 5) под давлением 5 ГПа [77]. Электронно-микроскопические снимки СМК-структуры железа и картина микродифракции показаны на рис. 3.2. На светлопольном снимке (рис. 3.2, а) сложный дифракционный контраст затрудняет выявить особенности структуры. На темнопольном снимке (рис. 3.2, б) легко обнару-

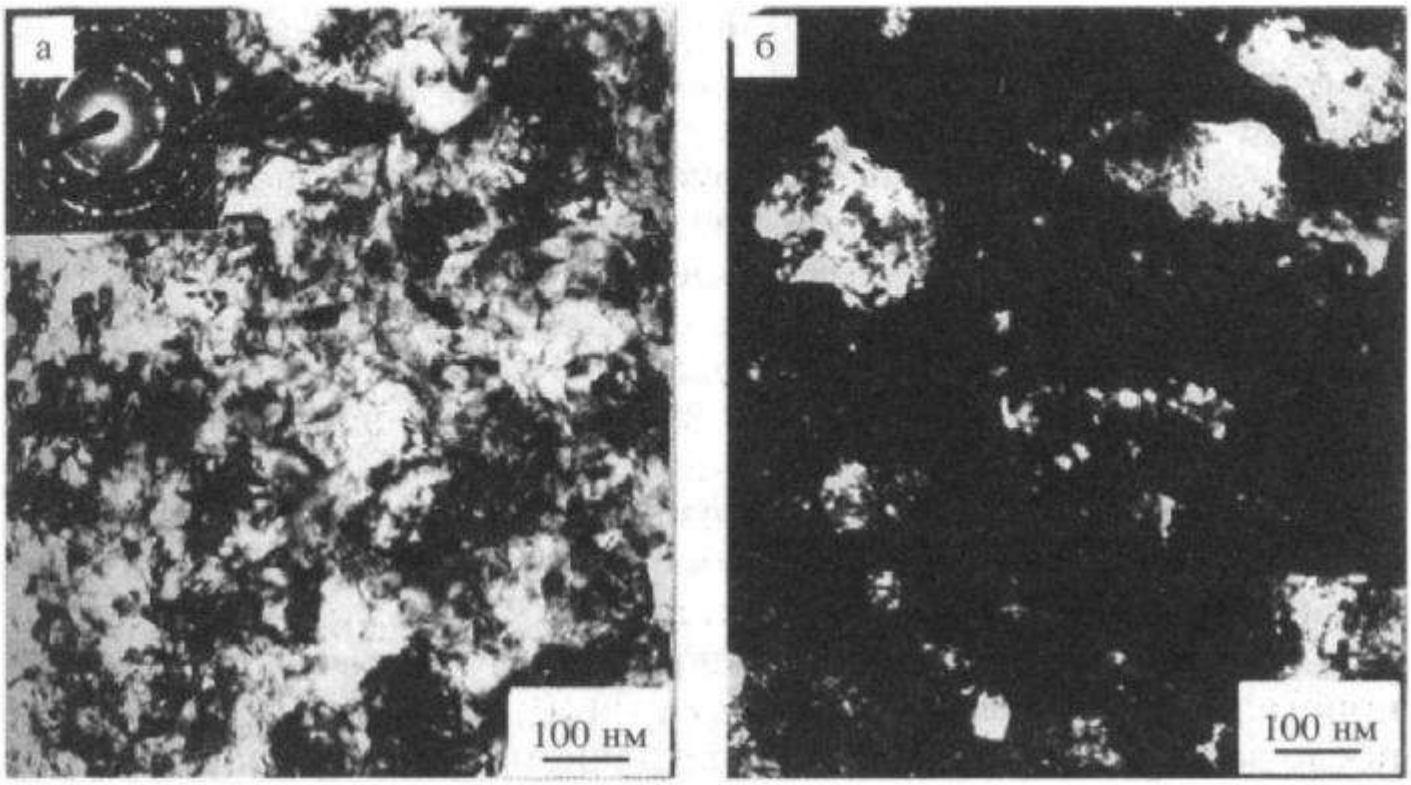


Рис. 3.2. Электронно-микроскопические снимки СМК-структуры деформированного железа, полученные в режиме светлого (а) и темного (б) поля, и картина микродифракции [77]

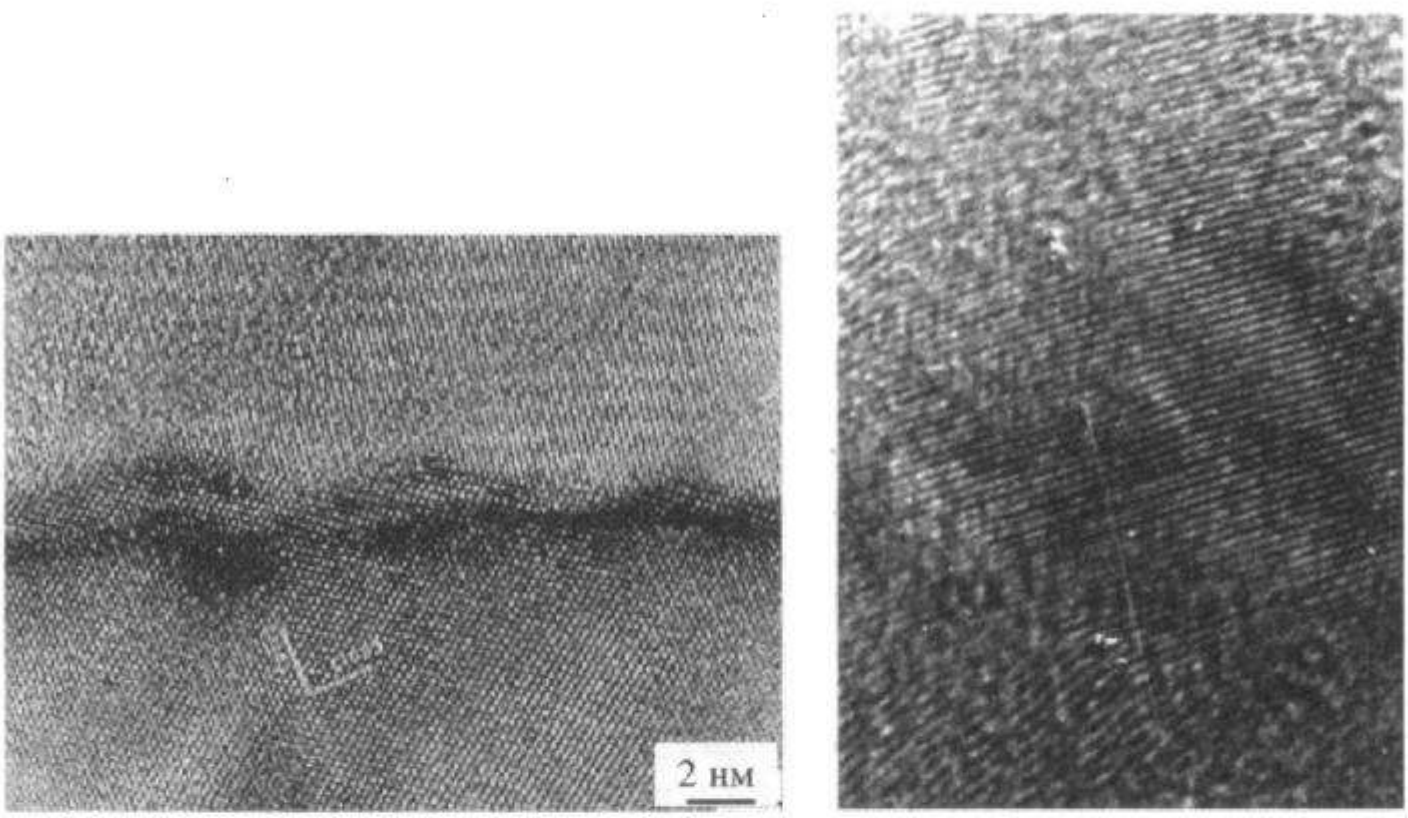


Рис. 3.3. Электронно-микроскопические снимки прямого разрешения кристаллографических плоскостей {110} одного из зерен и межзеренной границы СМК-структуры сплава Al + 3 % Mg [51] (а) и армко-Fe [35, 77] (б) после деформации сдвигом под давлением 5 ГПа (n = 10)

жить микрокристаллиты размером от 100 нм и меньше. На картине микродифракции видны дифракционные кольца, образованные рефлексами от кристаллитов с большеугловой разориентацией друг относительно друга. Такие электронограммы характерны для дисперсных и разориентированных структур. На фоне описанной выше структуры присутствуют микрокристаллиты, имеющие типичный полосчатый контраст на границах и не содержащие дислокаций. Доля таких зерен не превышает 5 %.

Рентгеноструктурный анализ показал, что если оценивать внутренние упругие напряжения, возникающие в СМК-структуре, полученной способом ИПД, по физическому уширению дифракционных линий, то среднеквадратичные микродеформации, вызываемые этими напряжениями, достигают 0.3 %. Методом высокоразрешающей просвечивающей микроскопии удалось показать, что кристаллографические плоскости {110}решетки армко-железа после деформации сдвигом под давлением искривлены (рис. 3.3, б)

Аналогичная СМК-структура формируется в образцах Ni (чистотой 99.99 %) [78] (рис. 3.4, б), Pd [79, 80], Mo, W [80], Cr [82], Ti [83] (рис. 3.5), Co (99.98 %) [84] и Fe (см. рис. 3.4, а, в, г).

Остановимся на нанокристаллической структуре меди, молибдена, вольфрама и титана, полученной интенсивной пластической деформацией (сдвигом под высоким давлением). На рис. 3.6 показано значение микродеформаций $\Delta a/a$ (a — параметр кристаллической решетки) в молибдене после деформации сдвигом под давлением и изменение этой величины после различных температур отжига.

Как видно из рисунков, нанокристаллический Mo [80, 85—88], полученный методом ИПД (сдвигом под давлением), имеет в объеме нанозерен высокий уровень микроискажений (см. рис. 3.6) при среднем размере зерна 60 нм (рис. 3.7). Как следует из рис. 3.6 и 3.7, величина микроискажений монотонно уменьшается с температурой отжига, тогда как микротвердость и средний размер зерна сохраняют свое значение практически до температуры рекристаллизации 1050 °С. Данные экспериментов по электронной дифракции указывают на то, что границы зерен имеют высокоугловые разориентировки. Электронограмма снимается с участка фольги площадью около 0.5 мкм^2. Она состоит из большого числа рефлексов, распределенных по дифракционному кольцу. Такая дифракционная картина типична для нанокристаллических металлов, у которых нанозерна характеризуются высокоугловыми разориентировками. Необходимо также отметить, что многочисленные рефлексы обычно имеют азимуталь-

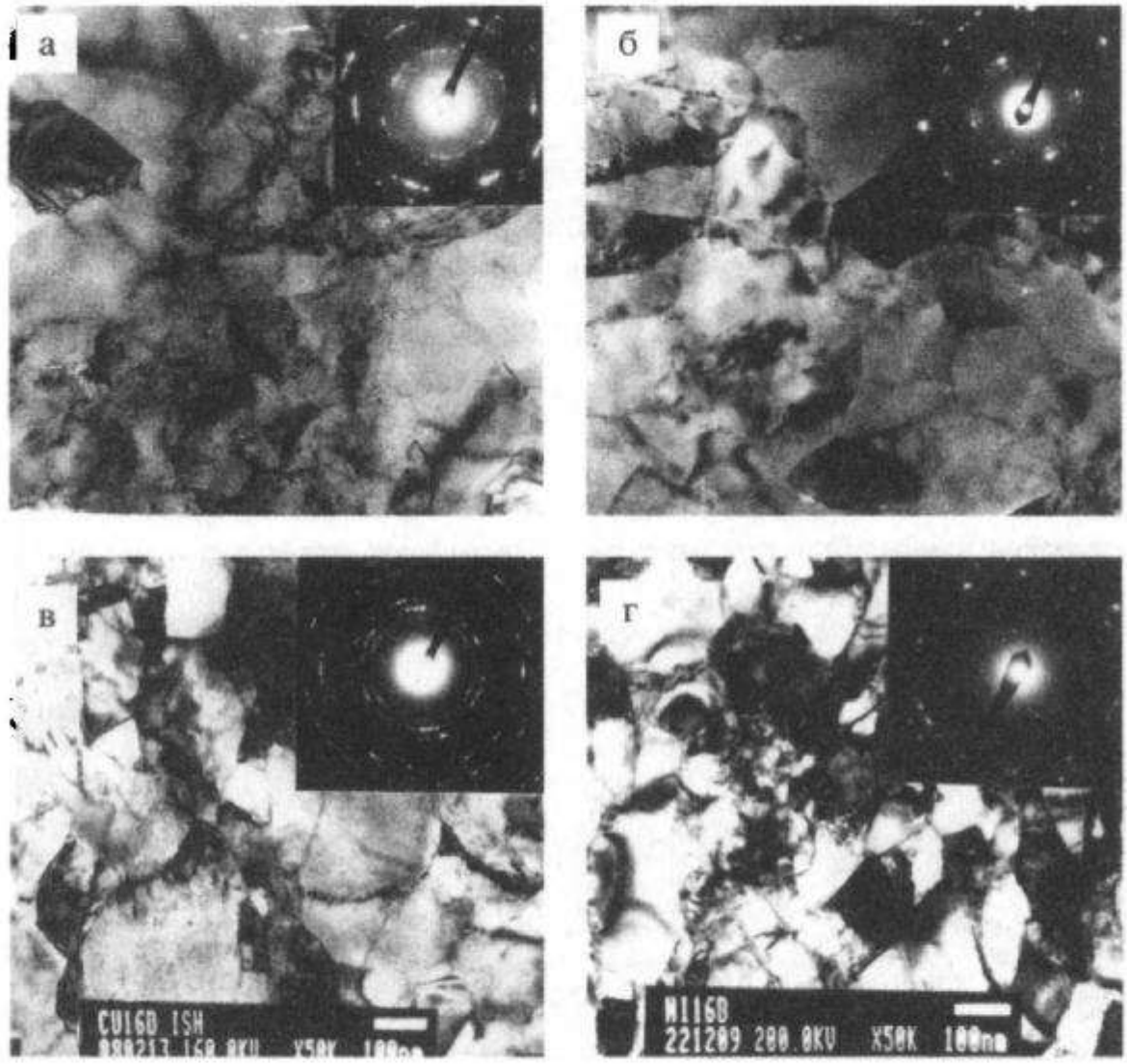


Рис. 3.4. Электронно-микроскопические снимки деформированной сдвигом под давлением и отожженной при 400 °С структуры Co (а), Ni (б) и Fe (в, г) с картиной микродифракции

ное размытие, что также свидетельствует о значительных упругих напряжениях внутри зерен [31, 90].

Спектры угловых разориентаций зерен в нанокристаллических материалах (рис. 3.8) смещаются в сторону меньших углов по сравнению с крупнозеренным состоянием этого же металла, оставаясь по величине характерными для зерен (порядка 10—20 угл. град.).

Электронно-микроскопические исследования структуры нанокристаллических металлов с разной кристаллической решеткой (ГЦК, ОЦК, ГПУ) не выявили существенного различия в дефектности объема и границ нанозерен, однако обнаружено некоторое изменение в соотношении и распределении плотности дислокаций в объеме и границах нанозерен в разных кристаллических структурах (Cu, Mo, W, Ti) (рис. 3.1, а, 3.2, 3.4, а, 3.5, а—г), а также в спектре разориентировок нанозерен чистых металлов Zr, Mo, Ti (см. рис. 3.8) [91] и Ni (рис. 3.9, 3.10) [92]. Это различие

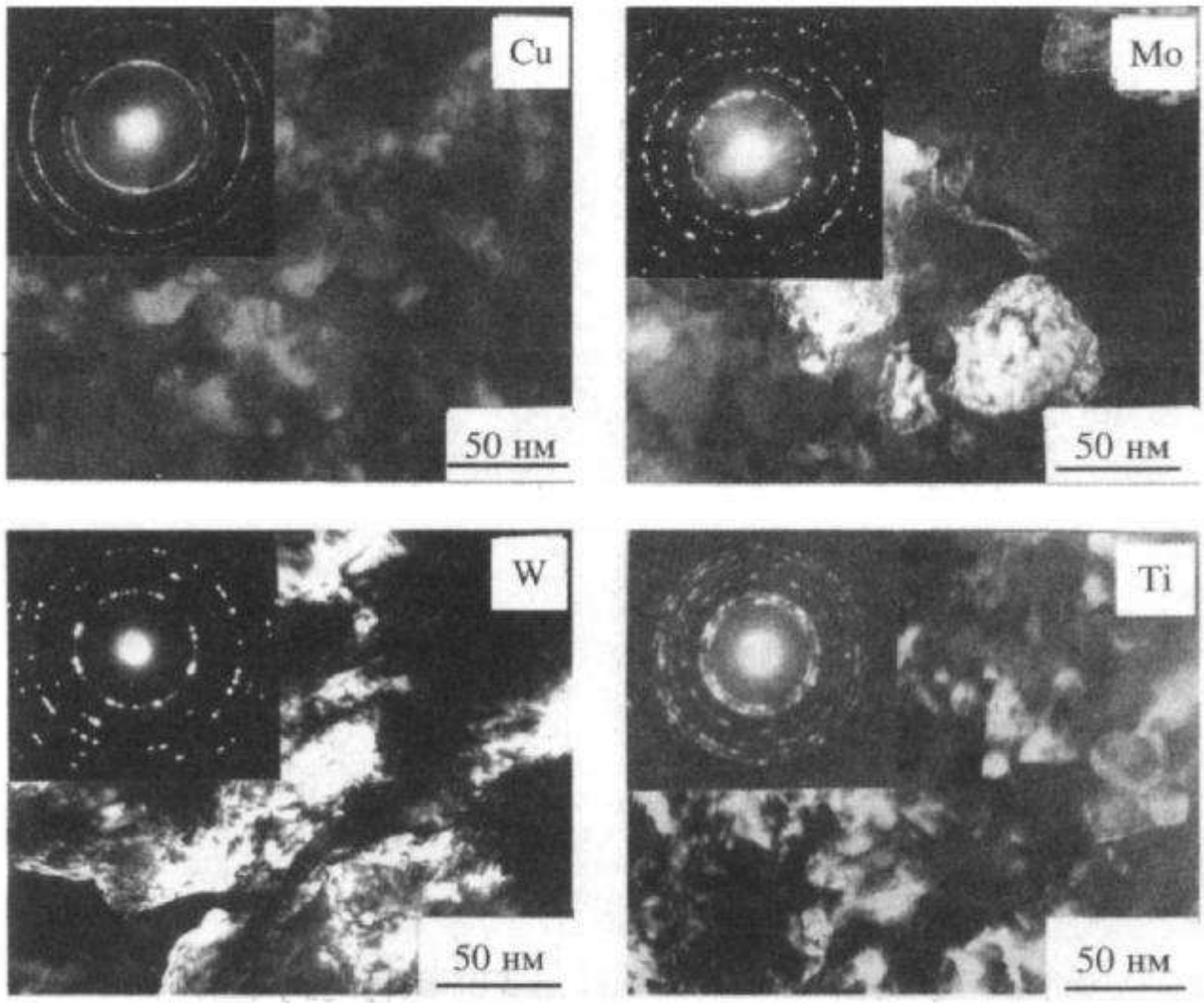


Рис. 3.5. Электронно-микроскопические снимки структуры, полученные в режиме темного поля (в рефлексах первого дифракционного кольца) и картины микродифракций нанокристаллических металлов [80, 83, 85]

можно объяснить за счет разной подвижности дислокаций и различного количества систем скольжения в ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-кристаллических структурах [89]. В этом случае углы разориентаций зерен более значительны, чем на рис. 3.8, что, по-видимому, связано не только с самим материалом, но и с получившимся более крупным зерном (270—210 нм). Нужно отметить, что разница в размере зерна, наблюдаемая в центре образца и на его краю, характерна для деформации сдвигом под давлением, поскольку степень деформации в этом случае является функцией радиуса образца (2.4) и (2.5). Размер зерен в разных металлах при этом может быть получен несколько меньше или больше. Это связано, по-видимому, со значением (более или менее высоким) гомологической температуры данных материалов в условиях проведения деформации сдвигом под высоким давлением при комнатной температуре. К некоторому исключению можно отнести интенсивно деформированные образцы кобальта, фраг-

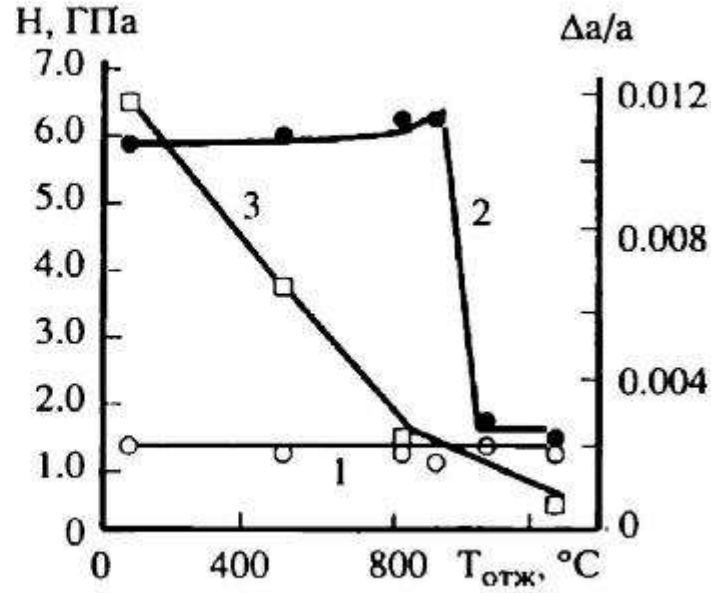


Рис. 3.6. Изменение величины микротвердости (1, 2) и микроискажений (3) в нанокристаллическом молибдене от температуры отжига:
1 — исходное состояние; 2, 3 — после ИПД и отжига

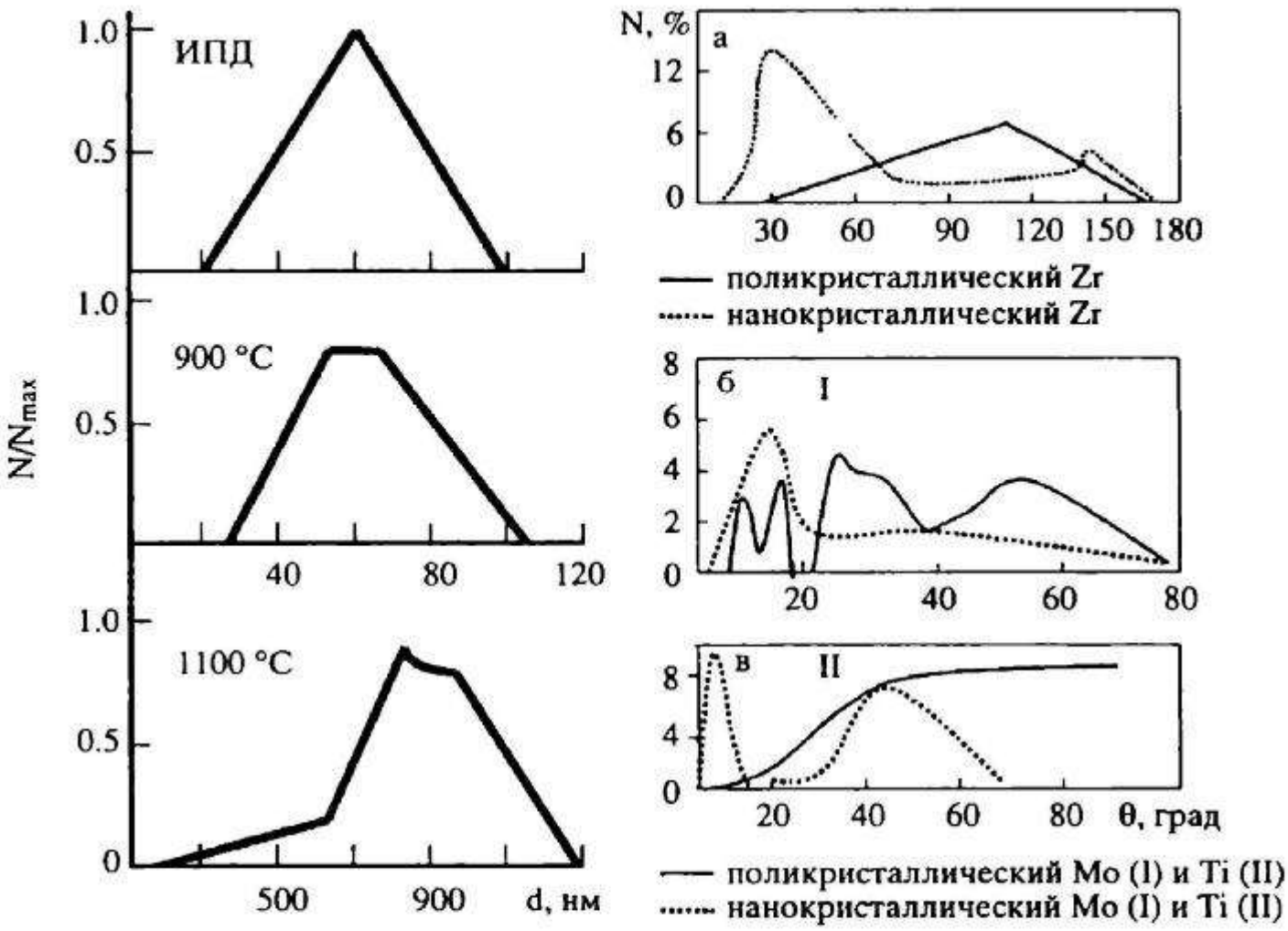


Рис. 3.7. Характер распределения по размерам нанозерен в Mo после ИПД и последующих отжигов при 900 и 1100 °C

Рис. 3.8. Спектры угловых разориентировок зерен в крупнокристаллических и нанокристаллических металлах.
Сплошная линия — поликристаллические *Zr* (а), Mo (I), Ti (II) (б), штриховая — нанокристаллические

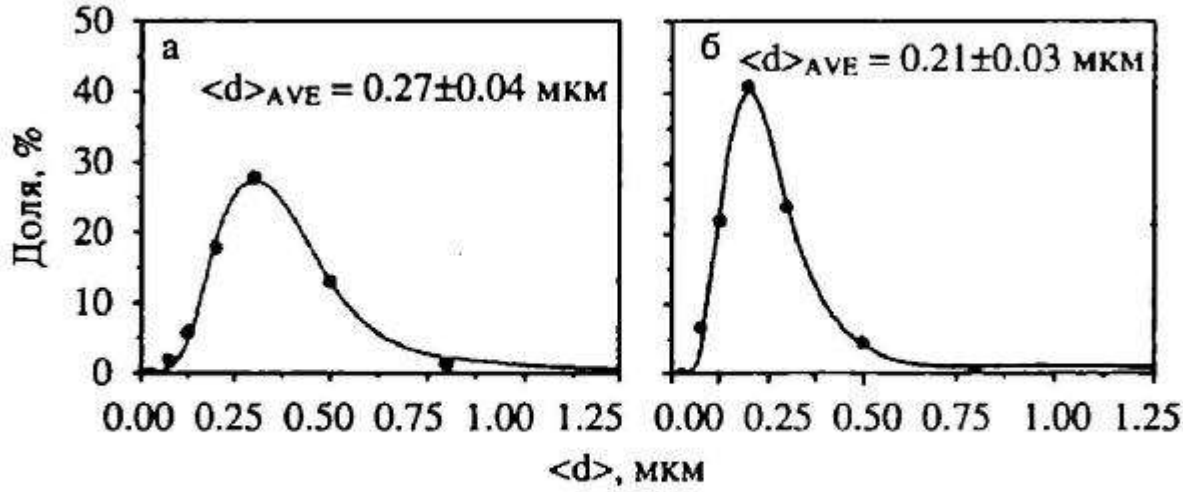


Рис. 3.9. Распределение зерен по размерам и микроструктура в образцах никеля после деформации сдвигом под давлением (P = 6 ГПа, n = 5):
а — центральная часть образца; б — его край [92]

ментированная структура которых содержит повышенную плотность решеточных дислокаций.

Подобный характер субмикрокристаллической структуры формируется в α-титане. Более того, в зависимости от того, какой фазовый состав имел титан в исходном состоянии (α-, (α + β)-, β-фаза) после деформации сдвигом под давлением, можно получить субмикрокристаллическую или даже нанокристаллическую структуру [83]. В последнем случае структура имеет высокую плотность дислокаций, когда при просмотре структуры в просвечивающем электронном микроскопе не разрешаются отдельные дислокации. Если использовать для исследования методику высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, то можно обнаружить, что у границ субмикроскопических зерен внутренние упругие напряжения повышаются [32, 54]. Высокая плотность дислокаций в границах зерен и увеличенный, по сравнению с объемом зерна, уровень упругих напряжений у границы дает основание считать, что границы субмикро- и нанокристаллических зерен находятся в неравновесном состоянии [32, 54, 85].

Результаты рентгенографических и электронно-микроскопических исследований дают основание считать, что основными особенностями СМК-структуры, сформированной в металлах интенсивной пластической деформацией методом ДСД, являются наличие большеугловых границ зерен и дальнодействующих полей упругих напряжений. Можно утверждать, что высокие внутренние напряжения вызваны границами зерен, содержащими большую плотность беспорядочно расположенных дислокаций, которые и создают дальнодействующие поля упругих напряжений [93].

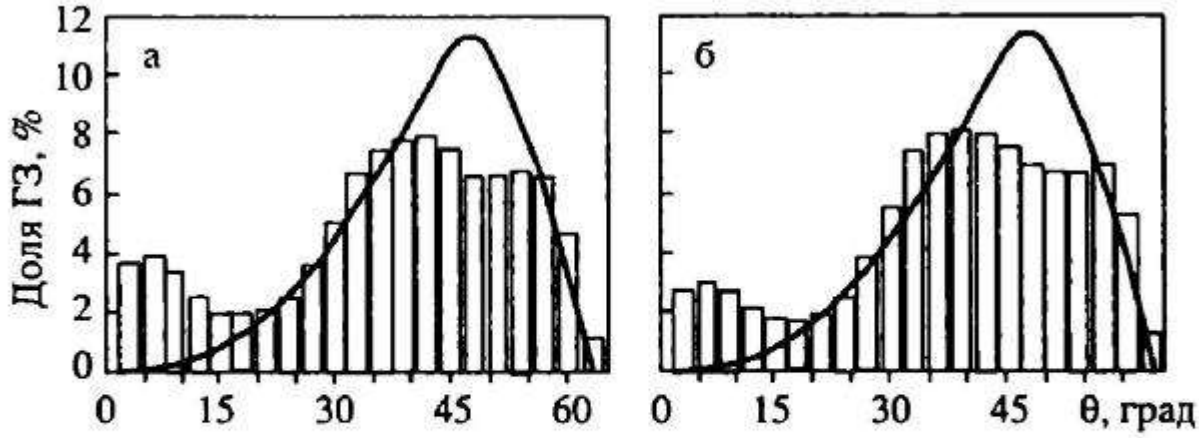


Рис. 3.10. Распределение углов разориентаций в субмикрокристаллическом никеле:
а — центральная часть образца; б — его край [92]

Средний размер зерен интенсивно деформированных образцов Pd находили наряду с электронно-микроскопическим методом также и рентгенографическим способом по уширению дифракционных пиков. Ширину $K_{\alpha_{1,2}}$-линий рентгеновского дифракционного спектра без точной численной аппроксимации формы линии определить трудно из-за нерасщепленности $\alpha_{1,2}$-дублета. Поэтому для улучшения точности определения ширины пиков использовали K_β-линию. Оценка размеров зерен производилась по формуле, взятой из работы [94]:

$$d = \frac{k\lambda}{\cos(\theta)\sqrt{(B_h)^2 - (B_g)^2}}, \qquad (3.1)$$

где k — форм-фактор кристаллитов (был принят равным единице, что соответствует сферической форме кристаллитов); B_h, B_g — ширины линий в субмикрокристаллическом и обычном поликристаллах, соответственно, выраженные в радианах; λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол Вульфа—Брегга.

В рентгеновских исследованиях при расчете среднего размера зерен проводили усреднение по четырем K_β-линиям (111), (200), (220) и (222). Получили, что величина d для интенсивно деформированного палладия находится в пределах 0.12—0.15 мкм. По существу, в данном случае d является средним размером областей когерентного рассеяния материала. Хорошее согласие этой величины и величины d = 0.17, найденной из электронно-микроскопических исследований, указывает на кристаллическое совершенство тела зерен. В то же время формирование субмикрокристаллического зерна в процессе деформации сдвигом под давлением может

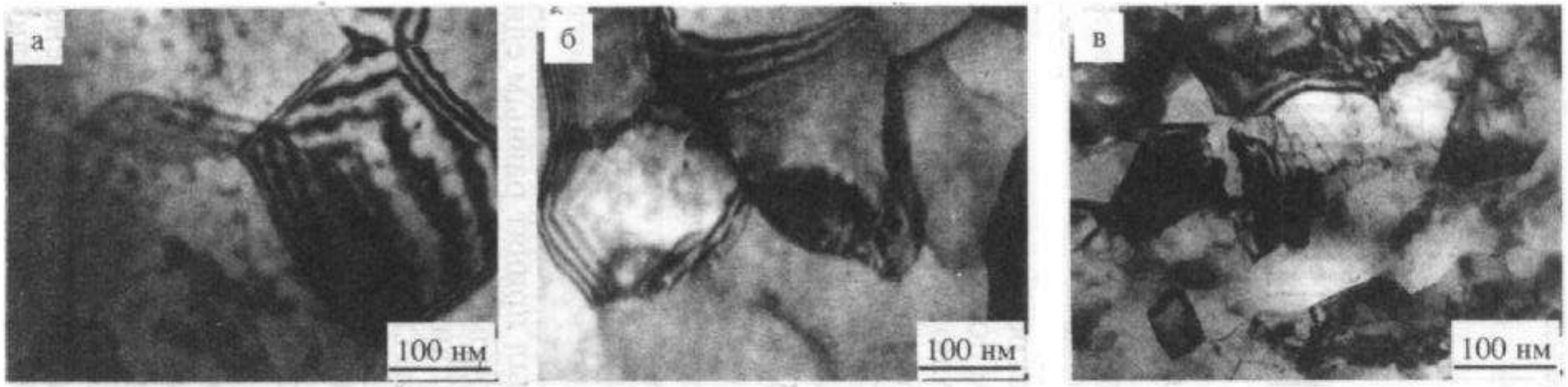


Рис. 3.11. Электронно-микроскопические снимки структуры сплава Al + 1 % Hf, деформированного сдвигом под давлением 5 ГПа на разные степени деформации.
n: а — 2; б — 4; в — 6 [95, 96]

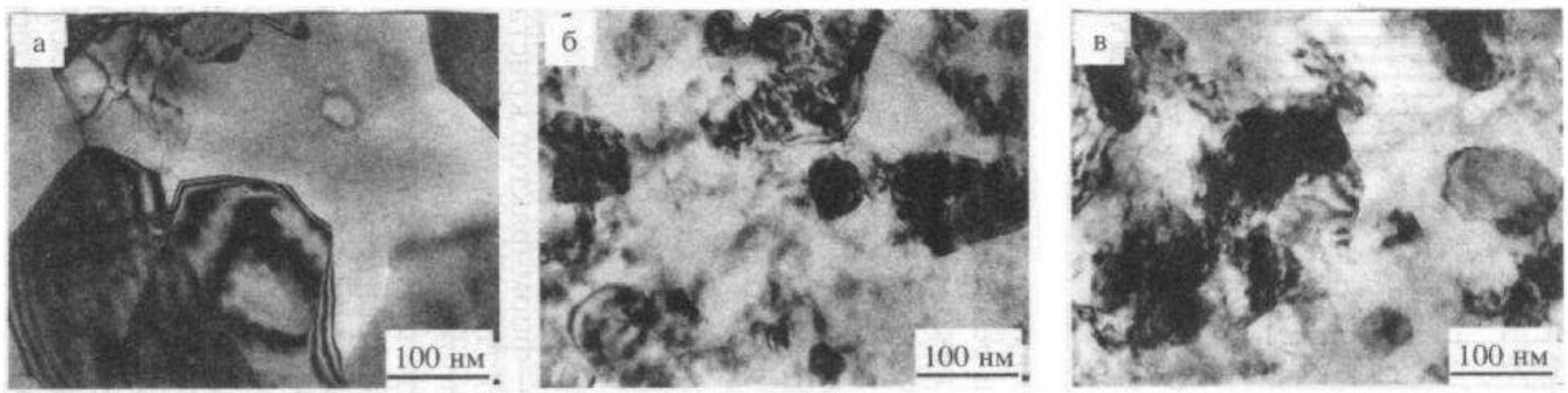


Рис. 3.12. Электронно-микроскопические снимки структуры сплава Al + 10 % Mg (условия рис. 3.11)

происходить как с одновременным измельчением и очищением от дислокаций самого зерна и с накоплением дислокаций в границах зерен (рис. 3.11), так и с одновременным измельчением зерна и накоплением дислокаций в объеме и на границе зерна (рис. 3.12).

Таким образом, в результате интенсивной пластической деформации методом ДСД до e = 7 (n = 10) в металлах (Co, Cu, Fe, Ni, Mo, W, Ti и Pd) формируется СМК-структура с неравновесными границами зерен и разным уровнем плотности дислокаций в объеме зерен.

3.1.2. МИКРОСТРУКТУРА СМК-ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

Структурные изменения в зависимости от степени деформации наиболее подробно изучались при "жестком" режиме деформации Д (см. гл. 2). Деформацию производили при комнатной температуре. Были исследованы образцы Cu (чистотой 99.98 %) и Ni (99.98 %), подвергнутые 4, 8, 12 и 16 циклам обработки, что соответствовало истинным степеням деформации e = 2; 2.5; 3; 3.5.

На рис. 3.13, а—в, представлены характерные светлопольные изображения структуры меди после 4—16 циклов обработки. Из рис. 3.13 а можно видеть, что структура частично субмикрокристаллическая, средний размер зерен составляет около 0.3 мкм. Границы зерен широкие с высокой плотностью дислокаций, многие из которых отдельно не разрешимы. Внутренняя область зерен заполнена дислокациями с заметно меньшей плотностью, около 10^{10} $см^{-2}$. Общая площадь, занимаемая субмикрокристаллической структурой, равна примерно 60 %, остальная часть образца заполнена структурой с высокой плотностью хаотически распределенных дислокаций. На электронограмме, снятой с СМК-участка диаметром 0.75 мкм, обнаружены расположенные на концентрических окружностях азимутально уширенные рефлексы, часть из которых сливается в дуги. Значительное количество рефлексов прямо свидетельствует о большеугловых разориентировках соседних зерен, а уширение рефлексов — о значительных внутренних упругих напряжениях. Слияние рефлексов по дифракционному кольцу гово-рит о том, что часть зерен имеет малые и средние разориентировки [97]. Увеличение степени деформации до e = 2.5 при увеличении циклов обработки до 8 приводит к незначительным изменениям. Происходит

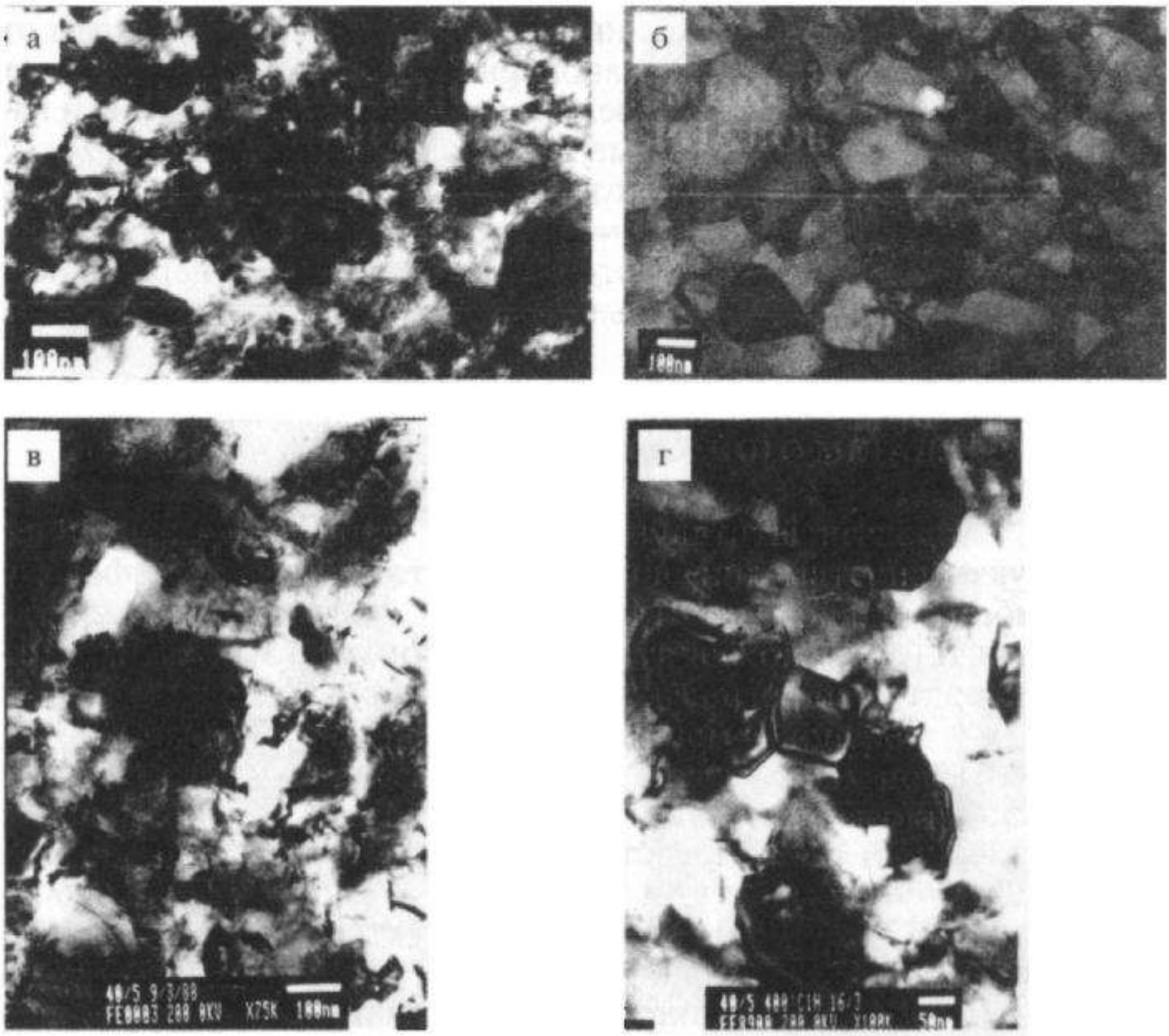


Рис. 3.13. Электронно-микроскопическое светлопольное изображение микроструктуры меди после 4 (а), 12 (б) и 16 (в) циклов и никеля после 16 циклов (г) РКУ-прессования по режиму Д

лишь некоторое увеличение площади, занимаемой зеренной структурой.

Дальнейшее увеличение деформации до e = 3 при росте числа циклов деформационной обработки меди до 12 привело к более заметным изменениям (рис. 3.13, б). Площадь, занимаемая фрагментированной структурой, увеличилась до 80 %. Появились зерна, полностью очищенные от дислокаций и окруженные тонкими прямыми границами. Доля этих зерен составляет около 10 %. Средний размер зерен уменьшился и составил 0.2—0.3 мкм. На электронограмме также видны некоторые изменения. Стало несколько больше рефлексов. Хотя часть из них и имеет азимутальное размытие, уже нет их сливания в дуги. Сле-

довательно, разориентировки между зернами стали в основном большеугловыми.

Характерный участок структуры меди, деформированной до e = 3,5 (до 16 циклов обработки), показан на рис. 3.13, в. Видно, что в результате деформации образовалась однородная зеренная структура. Зерна с широкими границами почти полностью исчезли. 70—80 % обьема образца занимают равноосные зерна с тонкими прямыми границами, внутренняя область которых практически очищена от дислокаций, а их плотность не превышает 10^{10} $см^{-2}$. Некоторые тройные стыки имеют угол 120°. На фоне описанной выше структуры появляются кристаллиты, полностью свободные от дислокаций, с характерным полосчатым контрастом на границах. Доля этих микрокристаллитов не превышает нескольких процентов. Средний размер зерен уменьшился до 0.20 мкм. Для этого структурного состояния характерно также наличие контуров экстинкции внутри большинства зерен, что свидетельствует о больших внутренних напряжениях. По сравнению с электронограммами от предыдущих состояний азимутальное уширение рефлексов практически исчезло, общее их число на электронограмме увеличилось и в то же время наблюдается более равномерное распределение их по дифракционному кольцу.

Средний размер зерен интенсивно деформированных образцов Cu находили наряду с электронно-микроскопическим методом также и рентгенографическим способом, описанным выше для Pd. Получили, что величина d для интенсивно деформированной меди находится в пределах 0.13—0.16 мкм. По существу, в данном случае d является средним размером областей когерентного рассеяния материала. Хорошее согласие этой величины и величины d = 0.20 мкм, найденной из электронно-микроскопических исследований, указывает на кристаллическое совершенство тела зерен.

Отметим, что при РКУ-прессовании по режимам А, Б и В также была получена СМК-структура, однако при этом не удалось достичь дисперсности и однородности структуры, полученным по режиму Д.

Аналогичные описанным выше изменения структуры при деформации происходят и в никеле. Для примера на рис. 3.13, г, представлены светлопольное изображение и электронограмма типичного участка структуры никеля, деформированного до e = 3.5 (до 16 циклов). Незначительные различия, связанные с более низкой гомологической температурой деформации, при-

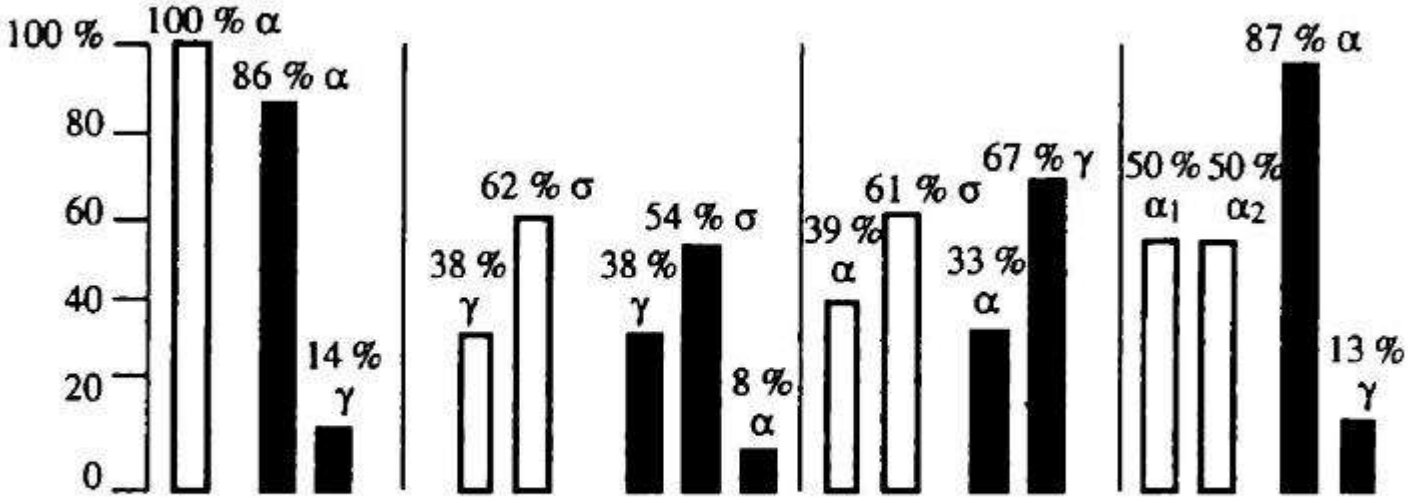


Рис. 3.14. Зависимость фазового состава в сплаве 30Х23К после ИПД (сдвиг под давлением) от исходного [98, 99]: Светлое — до деформации, темное — после деформации

водят к уменьшению среднего размера зерен (до 0.1 мкм), большинство из которых не полностью очищены от дислокаций.

Выше показаны возможности образования СМК-структуры в чистых металлах. Некоторые особенности возникают при получении ее в сплавах и твердых растворах, когда используется способ ИПД. Особенности структуры в СМК-состоянии сплавов вызваны главным образом двумя причинами: перераспределением компонентов в процессе пластической деформации; фазовыми превращениями, сопровождающими интенсивные пластические деформации. Приведем некоторые примеры. На рис. 3.11 и 3.12 приведены электронно-микроскопические снимки формирования СМК-структуры в сплаве Al + 1 % Hf и Al + 10 % Mg. Если 1 % Hf представляется малой примесью в алюминии и трудно ожидать существенного его влияния на формирование зерна в алюминии, то 10 % Mg преимущественно воздействует на накопление дислокаций в процессе деформации и образование зерна из-за уменьшения подвижности решеточных дислокаций. Еще сильнее оказывается влияние ИПД на конечный фазовый состав СМК-структуры сплава. Так, в сплаве 30Х23К [98, 99] при получении СМК- или нанокристаллической структуры способом ДСД в зависимости от исходного фазового состояния структура характеризуется наноразмерным зерном и фазовым составом, отличным от исходного (рис. 3.14). Закономерности структурообразования металла, подвергнутого интенсивным пластическим деформациям, качественно отличаются от закономерностей на начальных этапах пластической деформации [30, 97, 100]. Полученная методом РКУ-прессования СМК-структура материалов близка по многим парамет-

рам (плотности дислокаций в границах зерен, общему высокому уровню упругих микроискажений, размеру зерна, спектру разориентации зерен) к деформированным методом сдвига под высоким давлением и отождествляется как структура предельно деформированного металла. Действительно, приведенные результаты согласуются с данными исследований структуры меди, полученной деформацией волочения [101]. При увеличении степени деформации от e = 1.8 до e = 4.3 происходило постепенное уменьшение плотности дислокаций. Структуру, похожую на структуру, полученную при РКУ-прессовании до e = 3.5, наблюдали после волочения до e = 4.3. Однако плотность дислокаций, по оценкам авторов [101], оказалась равной 10^8 $см^{-2}$.

Следовательно, можно утверждать, что формирование СМК-структуры с неравновесными границами зерен в меди закономерно при достижении больших пластических деформаций. Достижение установившейся стадии деформационного упрочнения при интенсивной пластической деформации сопровождается образованием зерен с высокоугловой разориентацией. На этом этапе с увеличением деформации происходит непрерывный рост углов разориентировки зерен при незначительном уменьшении их размеров и очищении внутренних областей от дислокаций, а также преобразование широких рыхлых границ в "тонкие", более типичные для зеренной структуры границы.

На примере меди, подвергнутой РКУ-прессованию, можно проследить этапы формирования СМК-структуры при интенсивной пластической деформации. Уже при e = 2 в образцах формировалась сильнодисперсная структура с низкой плотностью дислокаций внутри зерен, имеющих средний размер около 0.3 мкм и обладающих рыхлыми широкими границами. Для такой структуры характерны мало- и среднеугловые разориентировки и значительные поля напряжений внутри зерен. Видимо, на этой стадии деформации в аттестуемой структуре релаксация внутренних напряжений происходит в основном за счет взаимодействия решеточных дислокаций с зернограничными, что приводит к уширению границ, повышению плотности дислокаций в них и ее уменьшению внутри зерен. Повышение степени деформации до e = 3 способствует увеличению разворота зерен и появлению большеугловых разориентаций. При критическом угле разориентировки становится возможен сдвиг вдоль границ, что может приводить к формированию тонких границ зерен [11]. Происходит локализация высоких внутренних напряжений вдоль границ

и дальнейшее очищение внутренних областей зерен от дислокаций. Размер зерен уменьшается до 0.2 мкм.

С увеличением деформации до e = 3.5 формируется структура, напоминающая обычную зеренную. Зерна представляют собой полностью очищенные от дислокаций микрокристаллиты, имеющие тонкие и прямые границы, часть из которых образуют стыки, близкие к 120°. На электронограмме видно равномерное расположение рефлексов по окружностям, при этом размытие рефлексов практически отсутствует, что свидетельствует о дальнейшем уменьшении напряжений внутри зерен и локализации их на границах. Для этой структуры характерно появление микрокристаллитов, полностью свободных от дислокаций и имеющих типичный полосчатый контраст на границах. Последний, как известно [11], свидетельствует о начале развития процессов возврата в границах и переходе их в более равновесное состояние с меньшими полями напряжений. Однако большинство границ все еще имеют повышенную плотность дислокаций. Согласно [11], они являются "внесенными" зернограничными дислокациями, а соответствующие границы — неравновесными.

По-видимому, при интенсивной пластической деформации доминирующим механизмом структурообразования становятся ротационные моды пластической деформации, поэтому в процессе деформации вероятно вращение зерен относительно друг друга в условиях, близких к режиму сверхпластичности [102]. Видимо, это вращение возникает при отсутствии напряжений внутри зерен, и в какой-то мере аналогично релаксации напряжений во время деформации по границам зерен вследствие развития процессов возврата.

Таким образом, на примере использования деформации сдвига под квазигидростатическим давлением и равноканального углового прессования установлено, что интенсивная пластическая деформация металлов до истинных логарифмических степеней e = 4—7 позволяет получить в них однородную зеренную структуру со средним размером зерен 0.1—0.4 мкм и неравновесными границами зерен.

3.2. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Получение нанокристаллических материалов, характеризующихся размером зерен 0.1—0.002 мкм, может быть реализова-

но разными способами, рассмотренными в гл. 2. В данном разделе будут рассмотрены особенности структуры нанокристаллических материалов, получаемых методами кристаллизации аморфного состояния (закалка из расплава с последующим рекристаллизационным отжигом), теплого прессования наноразмерных порошков и комплексного использования разного вида ИПД.

3.2.1. ЗАКАЛКА ИЗ РАСПЛАВА И НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Структура нанозерен и зернограничных областей нанокристаллических многофазных сплавов, полученных кристаллизацией аморфного состояния, исследована в ряде работ [20, 21, 65, 103—105] (рис. 3.15 и 3.16).

Изменяя условия получения нанокристаллических металлов и сплавов, можно существенно (на порядок) изменять размер нанозерна (рис. 3.17). При этом в сплавах может измениться сорт и соотношение количества выделяющихся фаз, строение межфазовых прослоек и межзеренных границ. Размер зерна при нанокристаллизации в условиях ползучести также зависит от температуры, величины приложенного напряжения и времени испытания. На рис. 3.18 приведены гистограммы распределения по размеру зерен. Состав выделяющихся при нанокристаллизации фаз в зависимости от условий нанокристаллизации приведен в табл. 3.1. При определенных химических составах сплава быстрая закалка приводит к получению наноквазикристаллической структуры (рис. 3.19).

Структура нанозерен и зернограничных областей нанокристаллических многофазных сплавов, полученных кристаллизацией аморфного состояния, исследованы в ряде работ [54, 59, 103] (рис. 3.20—3.23). Как указано в гл. 2, предложены различные схемы технологического процесса нанокристаллизации и процесса фазовыделения при нанокристаллизации таких сплавов: с предварительным низкотемпературным отжигом; кратковременная высокотемпературная; в условиях действия упругого поля; в условиях наводораживания; кратковременная высокотемпературная с предварительным облучением ионами аргона; при внешнем трении; при ползучести. Получение нанокристаллического многофазного состояния за счет быстрой кристаллизации (в течение нескольких секунд) при повышенных температурах 923...943 К [20, 21] по сравнению с длительным отжигом (от 0.5 до 1 ч) при 813 К сопровождается созданием более мелкого (меньше 10 нм) и совершенного нанозерна [54]. Более мелкое нанозерно можно полу-

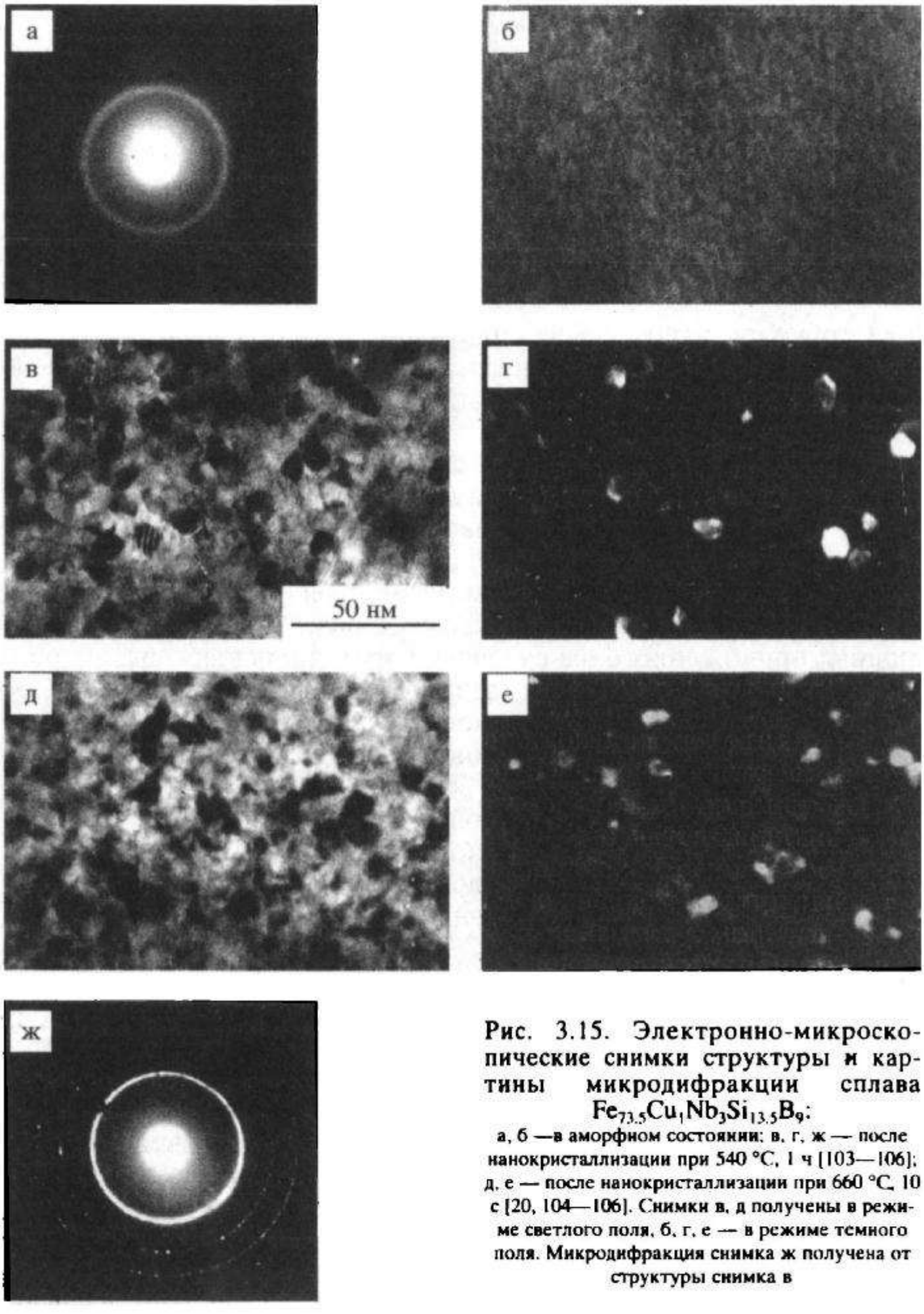


Рис. 3.15. Электронно-микроскопические снимки структуры и картины микродифракции сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$:

а, б —в аморфном состоянии; в, г, ж — после нанокристаллизации при 540 °С, 1 ч [103—106]; д, е — после нанокристаллизации при 660 °С, 10 с [20, 104—106]. Снимки в, д получены в режиме светлого поля, б, г, е — в режиме темного поля. Микродифракция снимка ж получена от структуры снимка в

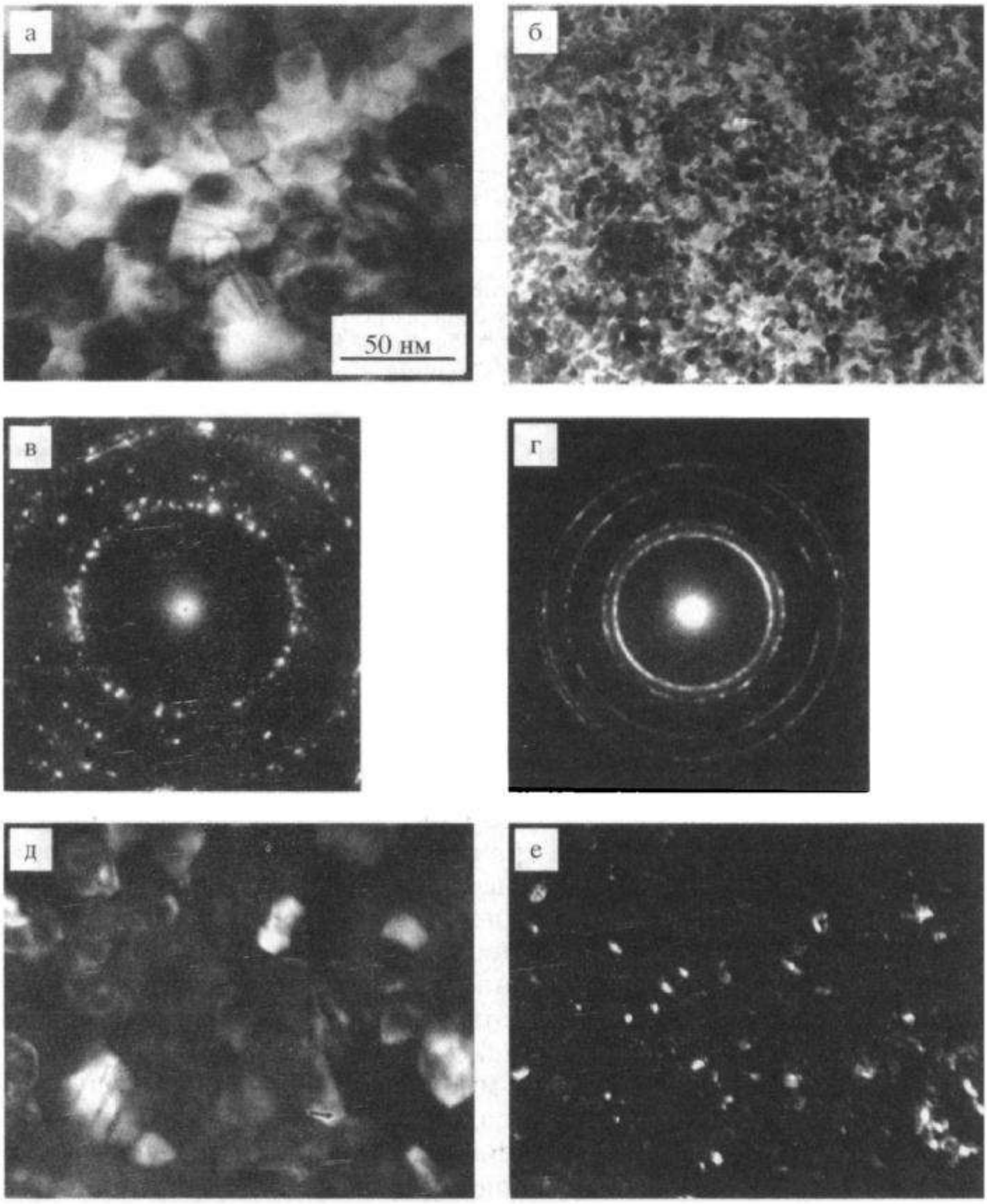


Рис. 3.16. Электронно-микроскопические снимки и картины микродифракции (в, г) нанокристаллической структуры сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ после нанокристаллизации при 650 °С, 10 с (а, в, д) [21, 104—107] и сплава $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$ после нанокристаллизации в условиях ползучести (500 °С, напряжение 2.1 МПа, 20 мин) (б, г, е) [25, 26, 108, 109]. Снимки а, д получены в режиме светлого поля, б, е — темного

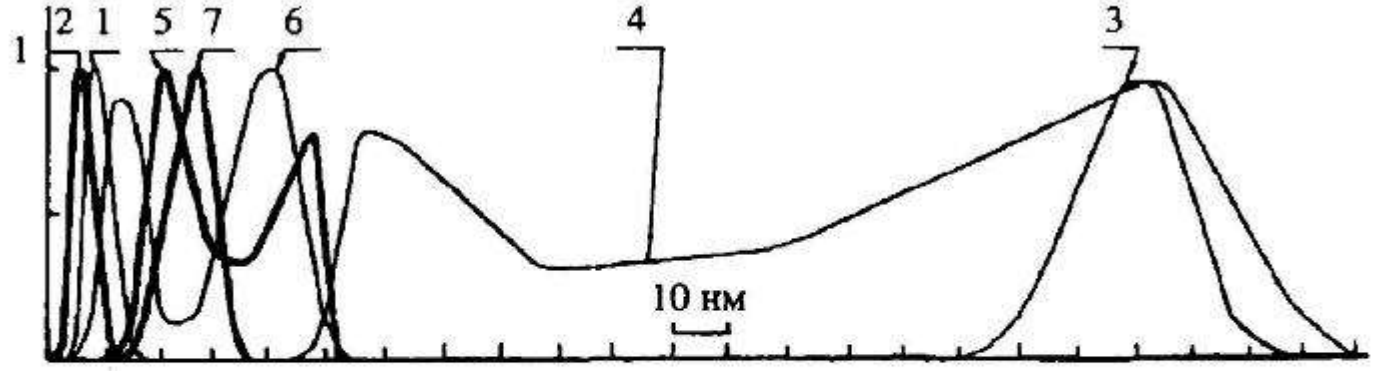


Рис. 3.17. Кривые распределения размера нанозерен (нанофаз) в различных нанокристаллических сплавах после отжига:
1 — $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, 813 К, 1 ч; 2 — $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, 923 К, 0.003 ч; 3 — $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, 1123 К, 1 ч; 4 — $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$, 873 К, 1 ч; 5 — $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$, 923 К, 0.003 ч; 6 — $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$, 773 К, 1 ч; 7 — $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$, 823 К, 0.003 ч

чить также, если использовать перед кристаллизационным отжигом аморфной ленты предварительный низкотемпературный отжиг или пластическую деформацию или проводить нанокристаллизацию в условиях активной деформации или ползучести [25, 26, 108, 109].

Работы [54, 57—59], в которых для изучения строения нанозерен привлекался метод НТЕМ, позволяют полагать, что кристаллическая решетка нанофазы может быть бездефектной, с дефектами и упруго напряженной. Согласно этим работам кристаллическая решетка нанозерен сплавов с внутренними упругими искажениями наиболее искажена на границе нанозерен. Бездефектны, по-видимому, только нанофазы наименьшего размера (4—6 нм). Межзеренные границы нанофаз могут иметь различное строение: квазиаморфное, сильно искаженное кристаллическое или с дислокациями несоответствия (рис. 3.20, а) как переходный слой с иным химическим составом (рис. 3.20, г) и даже могут быть границы двойникованного типа. Считают, что имеется широкий спектр особенностей строения нанофаз и границ в нанофазном сплаве. На основании исследований фазового состава нанокристаллических многофазных сплавов получено (см. табл. 3.1), что аморфный сплав после нанокристаллизации, как правило, имеет основную фазу, определяющую физические свойства сплава, и фазы, проявляющие себя как метастабильные или сопутствующие. В настоящее время процесс нанокристаллизации и фазовыделения рассмотрен многими исследователями [108, 109, 113, 114].

Исследования кристаллизации аморфного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ непосредственно в колонне электронного ми-

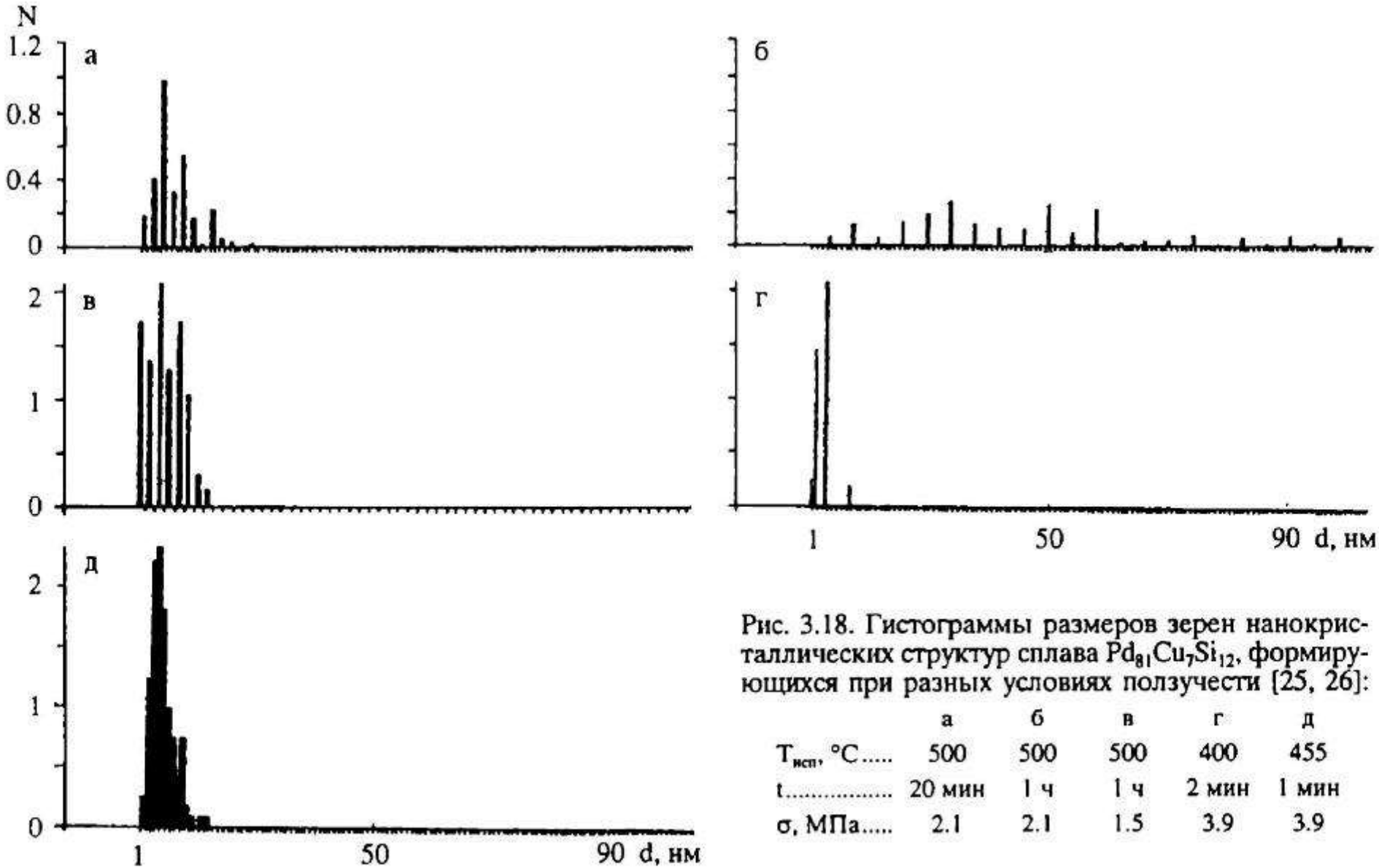


Рис. 3.18. Гистограммы размеров зерен нанокристаллических структур сплава $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$, формирующихся при разных условиях ползучести [25, 26]:

	а	б	в	г	д
$T_{исп}$, °С.....	500	500	500	400	455
t.....	20 мин	1 ч	1 ч	2 мин	1 мин
σ, МПа.....	2.1	2.1	1.5	3.9	3.9

Таблица 3.1

Температура отжига (T), продолжительность отжига (t) нанокристаллизации, средний размер нанофаз (d) и состав фаз в сплавах [20—26, 103—106]

Состав сплава	T, K	t, ч	d, нм	Фаза
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	—	—	—	Аморфный
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	623	1	4	α-(Fe + 13 % Si)-
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	723	1	11	α-(Fe + 13 % Si), $(FeNb)_2B$, FeNbB
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	813	1	10	α-(Fe + 13—15 % Si), $(FeNb)_2B$, FeNbB, Fe_2B
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	813	0.5	10	α-(Fe + 13—15 % Si), $(FeNb)_2B$, FeNbB
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	853	0.5	12	α-(Fe + 13—15 % Si), $(FeNb)_2B$, FeNbB, Fe_2B
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	923	0.003	6	α-(Fe + 13—18 % Si), $(FeNb)_2B$, FeNbB, Fe_3Si
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	723 + 923	0.5 + 0.003	5	α-(Fe + 13—18 % Si), $(FeNb)_2B$, FeNbB
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	Деформ. + 813	1	8	α-(Fe + 13 % Si), $(FeNb)_2B$, FeNbB, Fe_2B
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	1033	1	40	α-(Fe + 18 % Si), $(FeNb)_2B$, FeNbB
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	1123	1	200	α-(Fe + 18 % Si), Fe_2B, FeNbB
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	—	—	—	Аморфный
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	873	1	125	α-Co, β-Co, Co_2Si, Co_2B, CoB
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	923	0.003	30	α-Fe, α-Co, β-Co, Fe_3Si, Co_2Si, $(FeCo)_2B$
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	Деформ. + 723	0.5	8	α-Fe, α-Co, β-Co, Fe_3Si, Co_2Si, $(FeCo)_2B$
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	—	—	—	Аморфный
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	623	1*	—	Аморфный
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	723	0.01*	2	Pd, Pd—Cu (γ), аморфная матрица
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	773	1	30	Pd, Pd—Cu (γ), Pd_5Si, Pd_9Si_{12}
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	773	0.3*	10	Pd, Pd—Cu (γ), Pd_5Si
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	773	1*	22	Pd, Pd—Cu (γ), Pd_5Si, Pd_9Si_{12}
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	823	0.6*	30	Pd, Pd—Cu (γ), Pd_5Si, Pd_9Si_{12}
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	823	0.003	25	Pd, Pd—Cu (γ), Pd_5Si, i-Pd_xSi
$Pd_{81}Cu_7Si_{12}$	873	1	100	Pd, Pd—Cu (γ), Pd_5Si, Pd_9Si_{12}
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	573	1	4	Pd, аморфная матрица
$Fe_{64}Co_{21}B_{15}$	573	0.5	2	α-Fe, α-Co, β-Co, аморфная матрица
$Fe_{64}Co_{21}B_{15}$	673	0.5	20	α-Fe, β-Co, FeB, CoB
$Fe_{64}Co_{21}B_{15}$	823	0.17	10	α-Co, CoB, Fe_3B, Fe_2B
$Zr_{60}Al_{10}Cu_{20}Pd_{10}$	726	0.5	8	Zr_2Cu, аморфная матрица
$Zr_{60}Al_{10}Cu_{20}Pd_{10}$	726	1.0	25	Zr_2Cu, аморфная матрица
$Zr_{60}Al_{10}Cu_{20}Pd_{10}$	808	0.1	4—10	Zr_2Cu, Zr_3Al

* Нанокристаллизация сплава в условиях ползучести.

** Расшифровка фаз сделана по межплоскостным расстояниям, определенным из картин микродифракции и затем сопоставленным с известными табличными данными. Таблицы межплоскостных расстояний фаз приведены в Приложении.

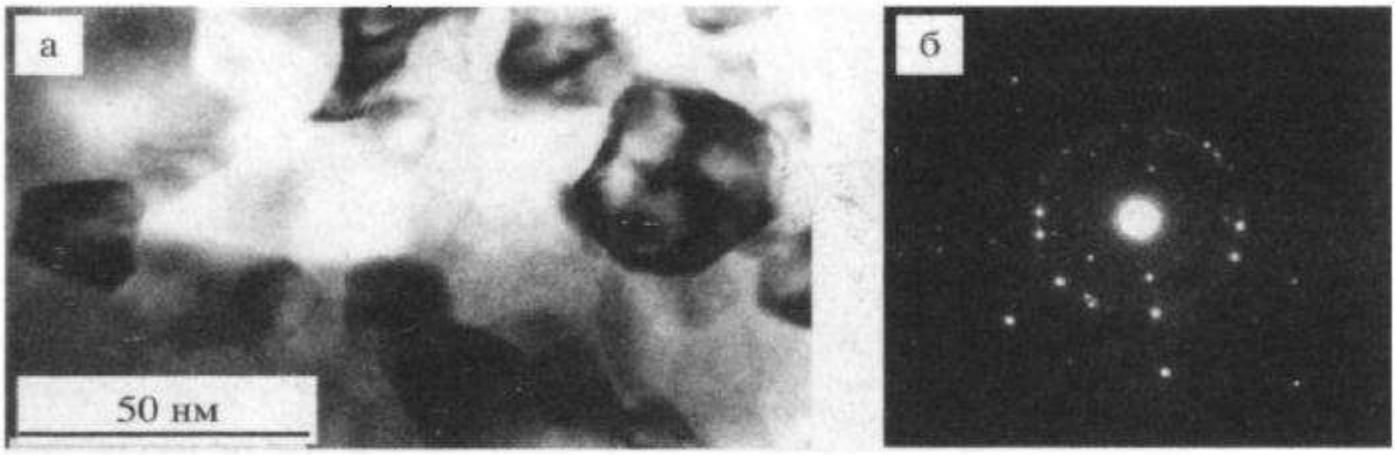
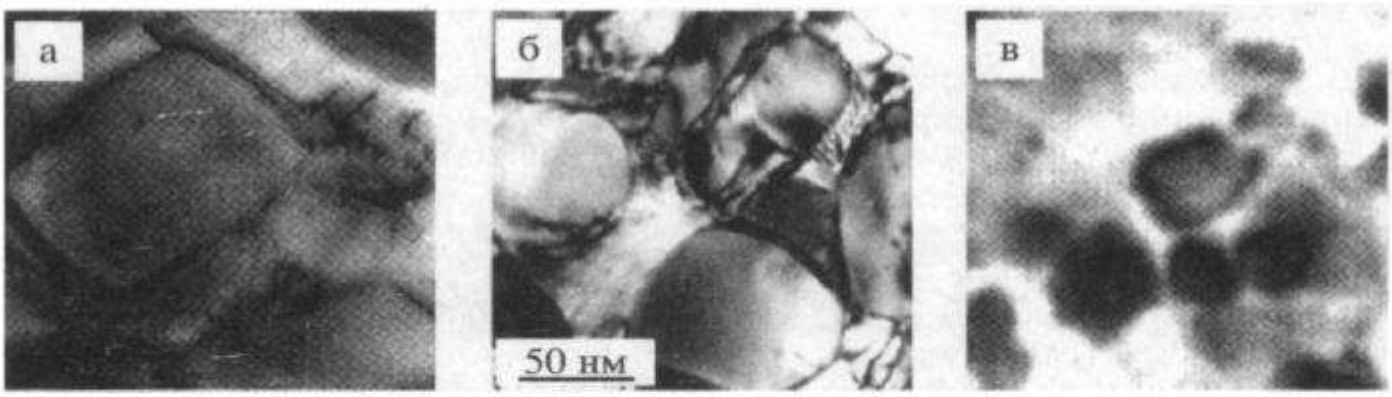


Рис. 3.19. Электронно-микроскопический снимок наноквазикристаллической структуры сплава $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$, полученной быстрой закалкой из расплава (питингованием) [110, 111]. Квазикристаллы



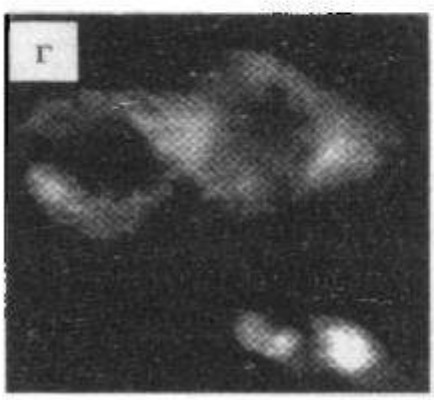


Рис. 3.20. Электронно-микроскопические снимки границ зерен и зернограничных прослоек в нанокристаллических сплавах, полученных кристаллизацией аморфного состояния:
а, б — в сплаве $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$, ×200 000; в, г — в сплаве $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, ×450 000. а—в — светлопольное изображение, г — темнопольное

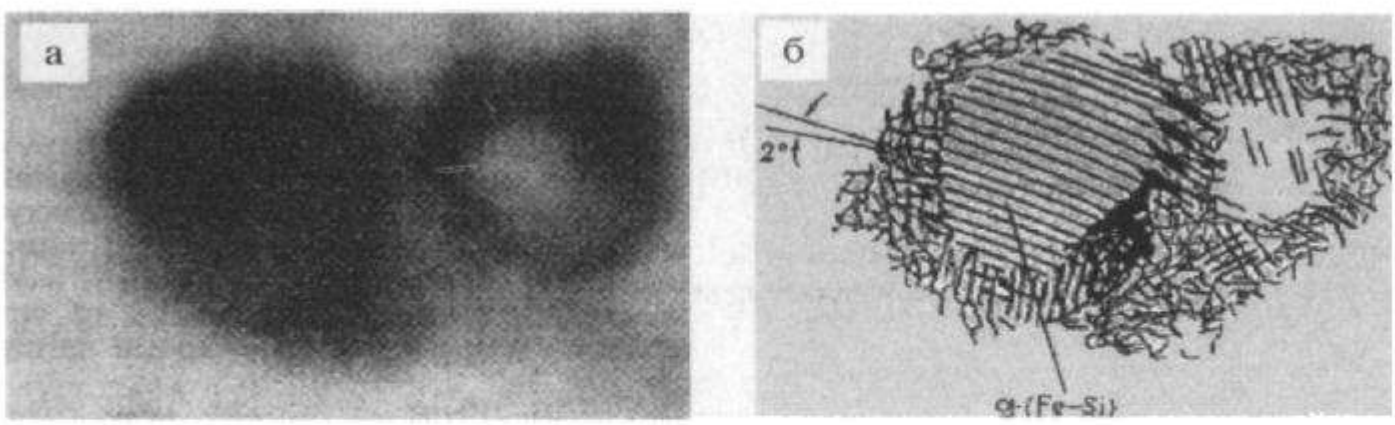


Рис. 3.21. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения нанокристаллической нанофазы (а) размером 6 нм сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ и его схема (б) [54], × 650 000

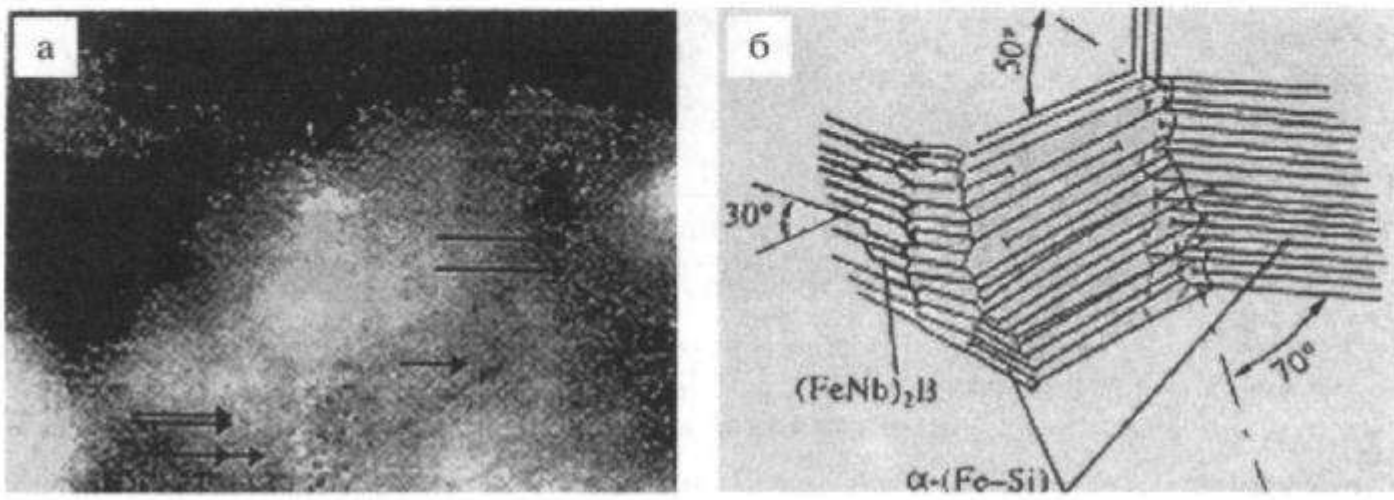


Рис. 3.22. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения нанокристаллической нанофазы (а) размером 18 нм сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ и его схема (б) [54], ×650 000

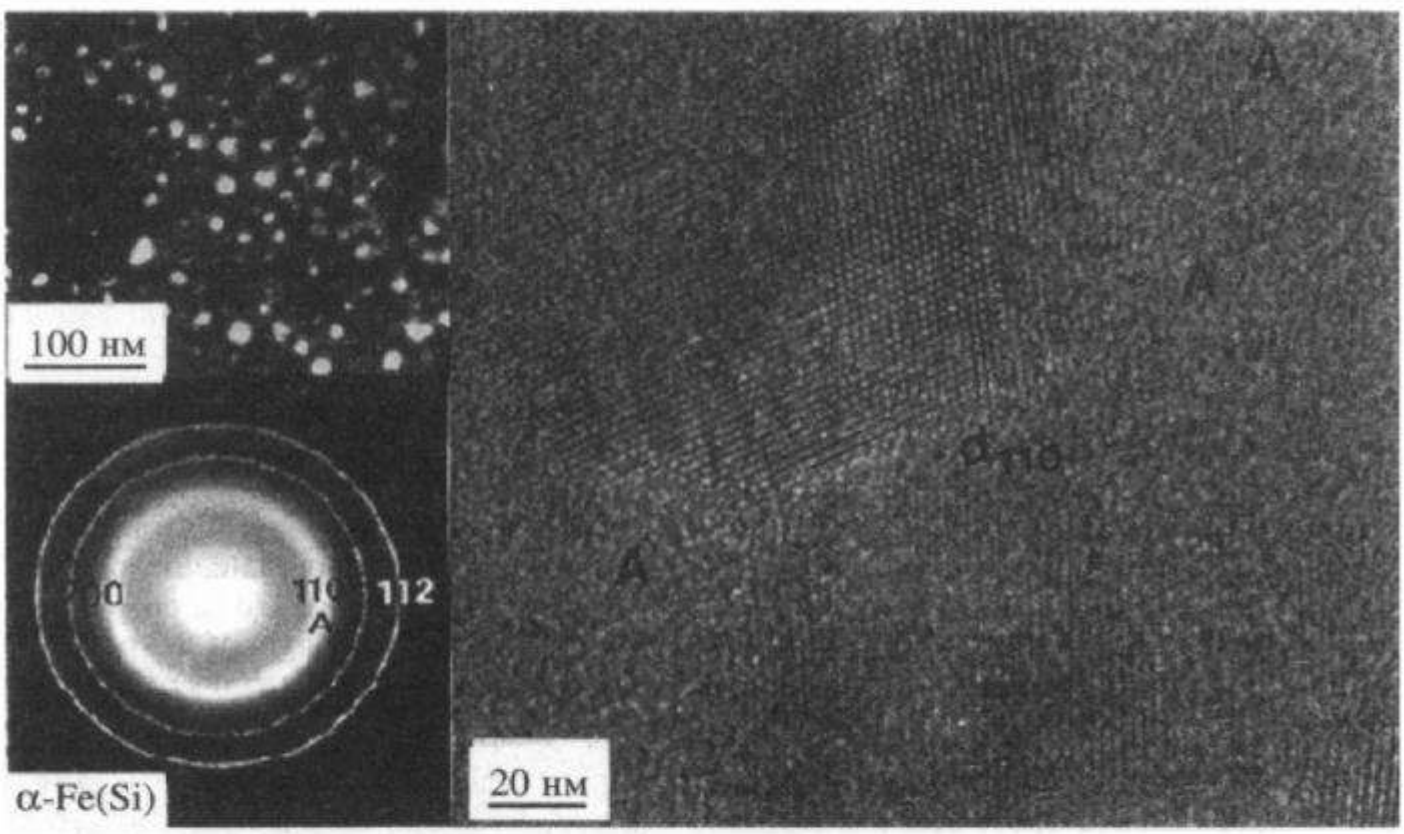


Рис. 3.23. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения нанокристаллической структуры сплава α-$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ [57]

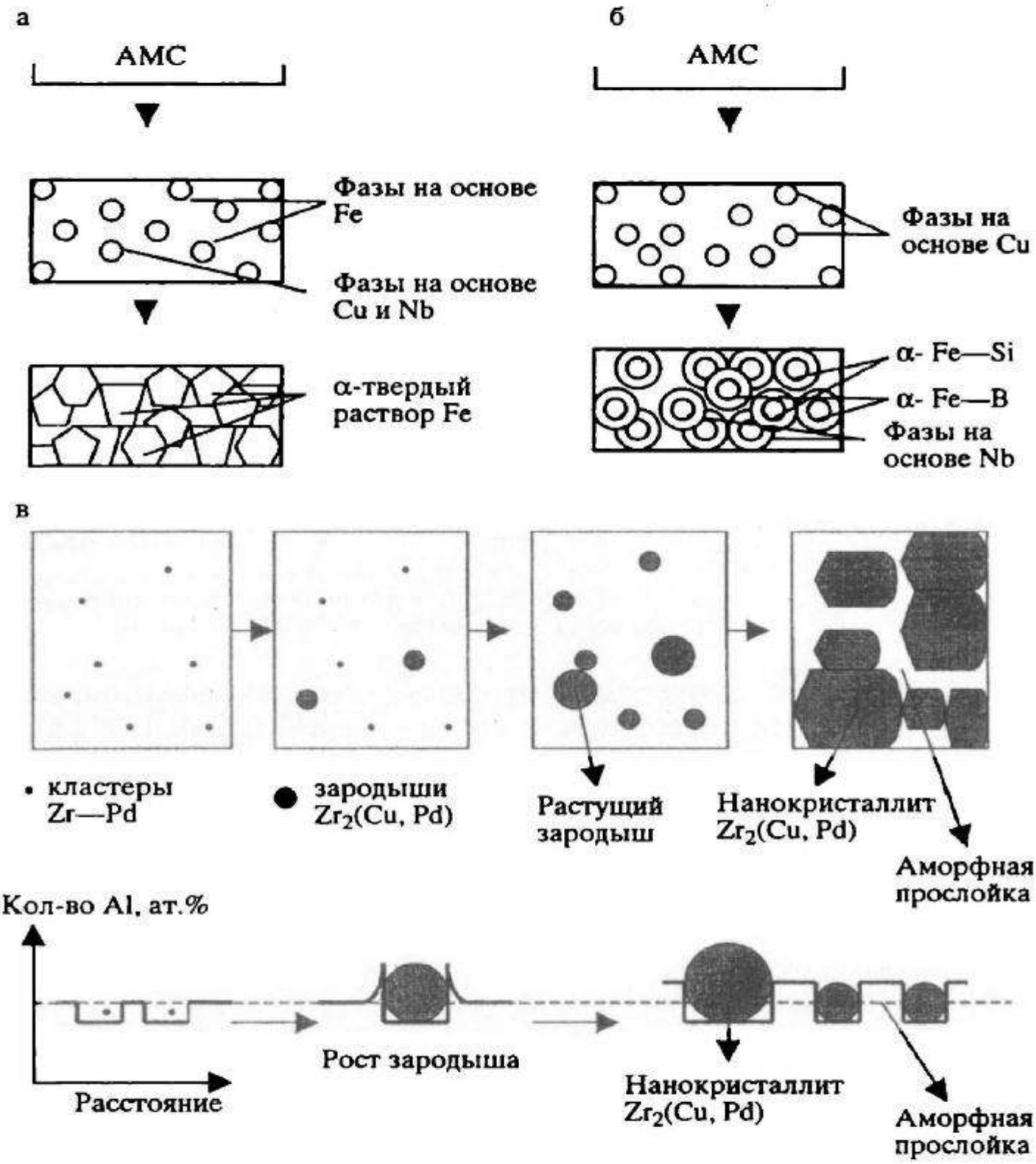


Рис. 3.24. Схемы процесса нанокристаллизации аморфных сплавов:
а — $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ [113]; б — $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ [114]; в — $Zr_{60}Al_{10}Cu_{20}Pd_{10}$ [115]

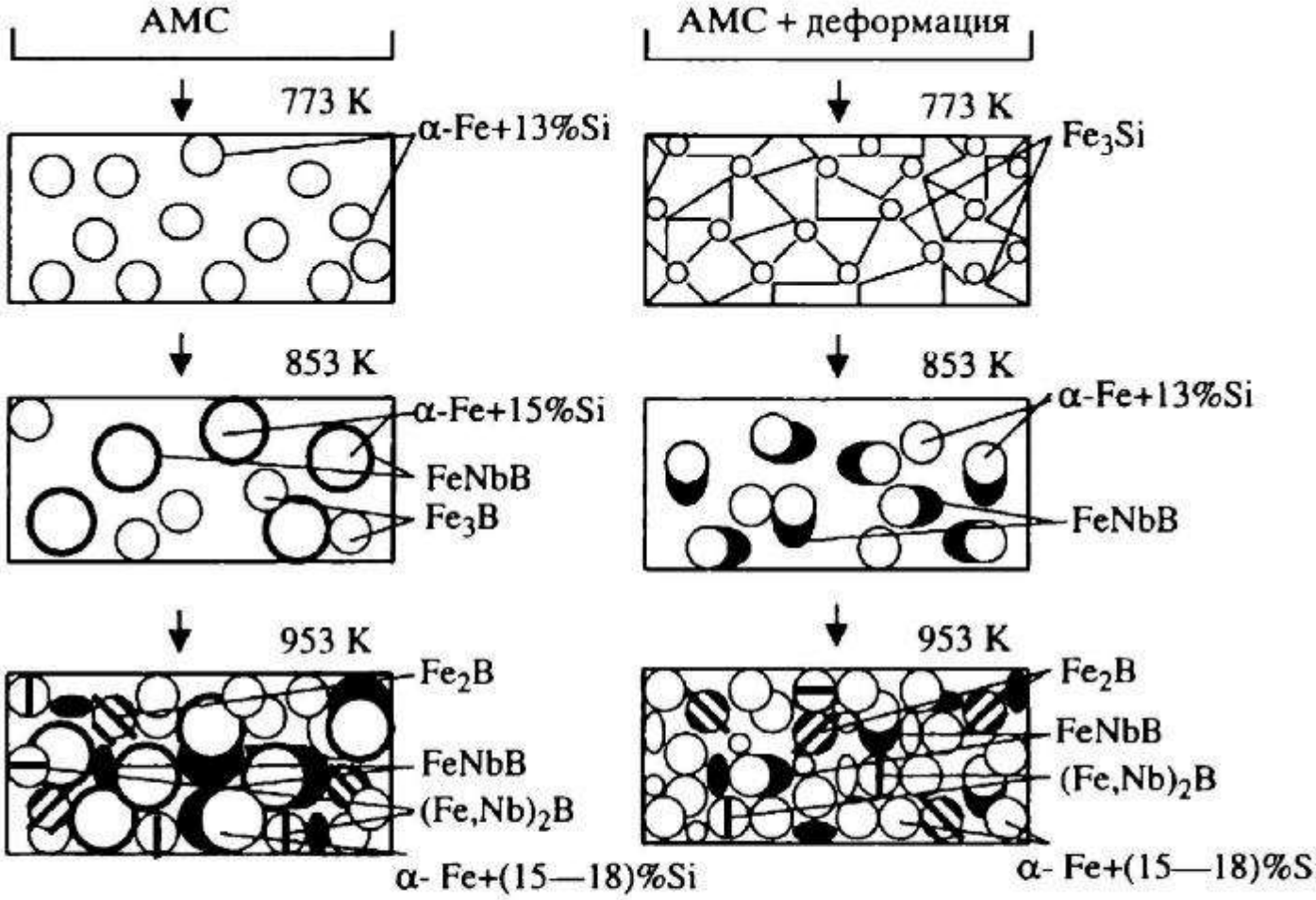


Рис. 3.25. Схемы процесса нанокристаллизации аморфных сплавов по результатам исследования методом in situ [85, 105]

кроскопа (in situ) подтвердили, что наряду со стабильными фазами возникают в процессе кристаллизации метастабильные фазы [108, 109]. Рис. 3.22 и 3.23 отражают представления [113, 114] о процессе фазовыделения при нанокристаллизации аморфного сплава (рис. 3.24) и результаты исследования расстекловывания аморфного сплава непосредственно в колонне электронного микроскопа (рис. 3.25).

Процесс кинетики нанокристаллизации аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ исследован в [116], а сплавов $(Fe, Co)_{78}Si_9B_{13}$ — в [116а], в которой получено следующее.

Для АМС, богатых Fe: АМС $\rightarrow$ α-Fe $\rightarrow$ α-Fe + Fe_3B $\rightarrow$ α-Fe + + Fe_3B + Fe_3Si $\rightarrow$ α-Fe + Fe_2B + Fe_3Si. Для АМС Fe = Co: АМС $\rightarrow$ $\rightarrow$ α-Fe $\rightarrow$ α-Fe + (α + β)Co $\rightarrow$ α-Fe + (α + β)Co + $(FeCo)_3B$ + + $(FeCo)_3Si$ $\rightarrow$ α-Fe + (α + β)Co + $(FeCo)_2B$ + $(FeCo)_3Si$. Для АМС, богатых Co: АМС $\rightarrow$ α-Fe + (α + β)Co $\rightarrow$ (α + β)Co + Co_2B.

Исследования кристаллизации аморфного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ непосредственно в колонне электронного микроскопа (in situ) показали, что наряду со стабильными фа-

зами в процессе кристаллизации возникают метастабильные фазы [85, 105]. Структура нанофазного сплава состоит из фаз и межфазных прослоек, которые могут иметь отличный от исходной матрицы химический состав и высокие упругие микроискажения.

3.2.2. ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ КОМПАКТИРОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

Получение материалов с нанокристаллической структурой способом компактирования наноразмерных порошков имеет одну и ту же проблему с компактированияем мелкокристаллических порошков: получение высокой плотности прессовок. Это относится как к обычному способу, включающему холодное компактирование исходных порошков при высоких давлениях [117—119], так и к горячему прессованию при высоких давлениях и температурах [120]. Получение наноразмерных порошков представляет собой отдельную большую область исследования, и поэтому будут кратко рассмотрены только главные особенности наноразмерных порошков, получаемых испарением-конденсацией металла [121, 122] или химико-металлургическим способом [121, 122]. На рис. 3.26 показаны снимки нанопорошинок никеля, а на рис. 3.27 снимки высокого разрешения структуры нанопорошинок меди. Как видно, структура наночастиц имеет достаточно высокое совершенство с присутствием двойниковых дефектов (рис. 3.26), а межзеренные границы внутри частиц (рис. 3.27) являются тонкими и кристаллографически упорядоченными.

Для нанокристаллических порошков теплое компактирование (при температурах $< 0.5\ T_{пл}$) сопровождается дополнительной опасностью более легкого, чем в мелкокристаллическом порошке, возникновения процесса укрупнения зерна. На рис. 3.28 приведены электронно-микроскопические снимки сканирования структуры изломов прессовок нитрида титана, полученных из наноразмерных порошков (20—40 нм) при разных температурах прессования.

При использовании одноосного сжатия при статических давлениях 5—7 ГПа была достигнута [117] плотность прессовок УДП TiN 0.85. На рис. 3.29, а, б представлены результаты компактирования наноразмерных порошков нитрида титана [17, 18]

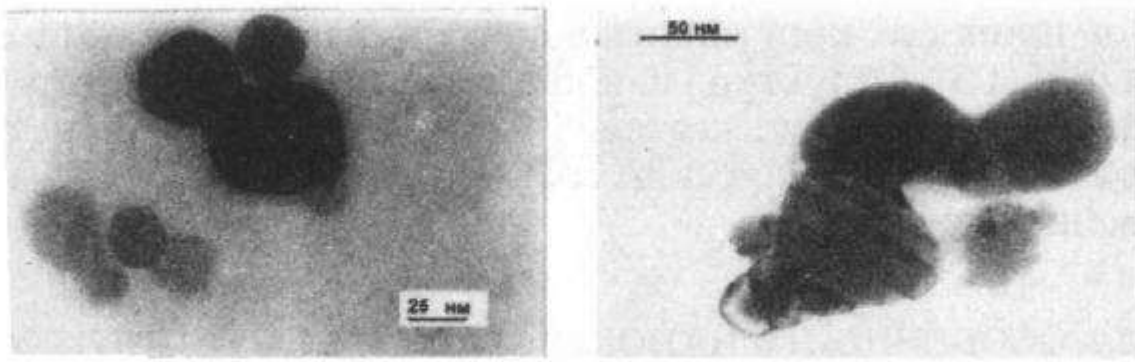


Рис. 3.26. Электронно-микроскопический снимок наночастиц Ni, полученных методом испарения-конденсации [121, 122]

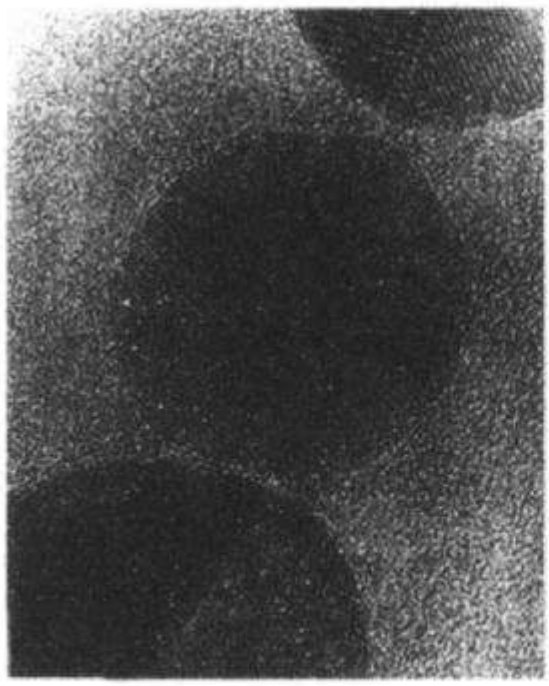


Рис. 3.27. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения структуры наночастиц Cu, полученных химико-металлургическим методом [121, 122]

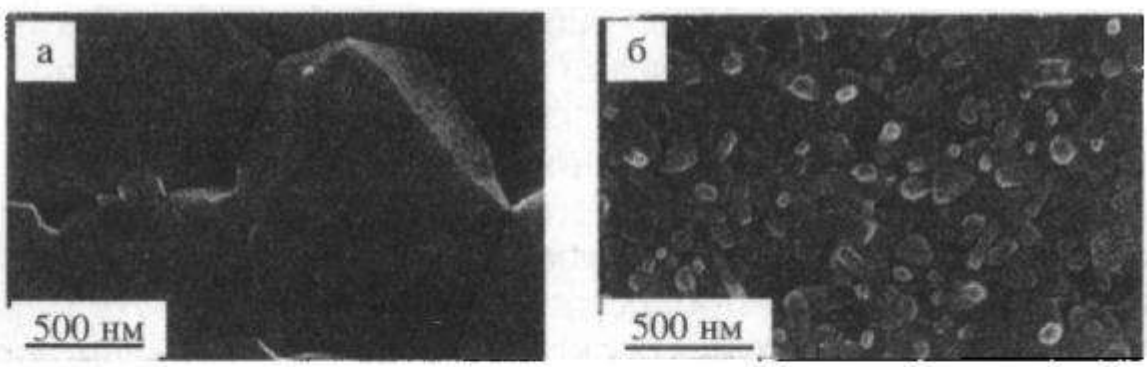


Рис. 3.28. Электронно-микроскопические снимки сканирования структуры изломов прессовок нитрида титана, полученных компактированием при 1550 °С (а) с размером зерен от 15 до 800 нм и при 1300 °С (б) с размером зерен от 15 до 100 нм [119]

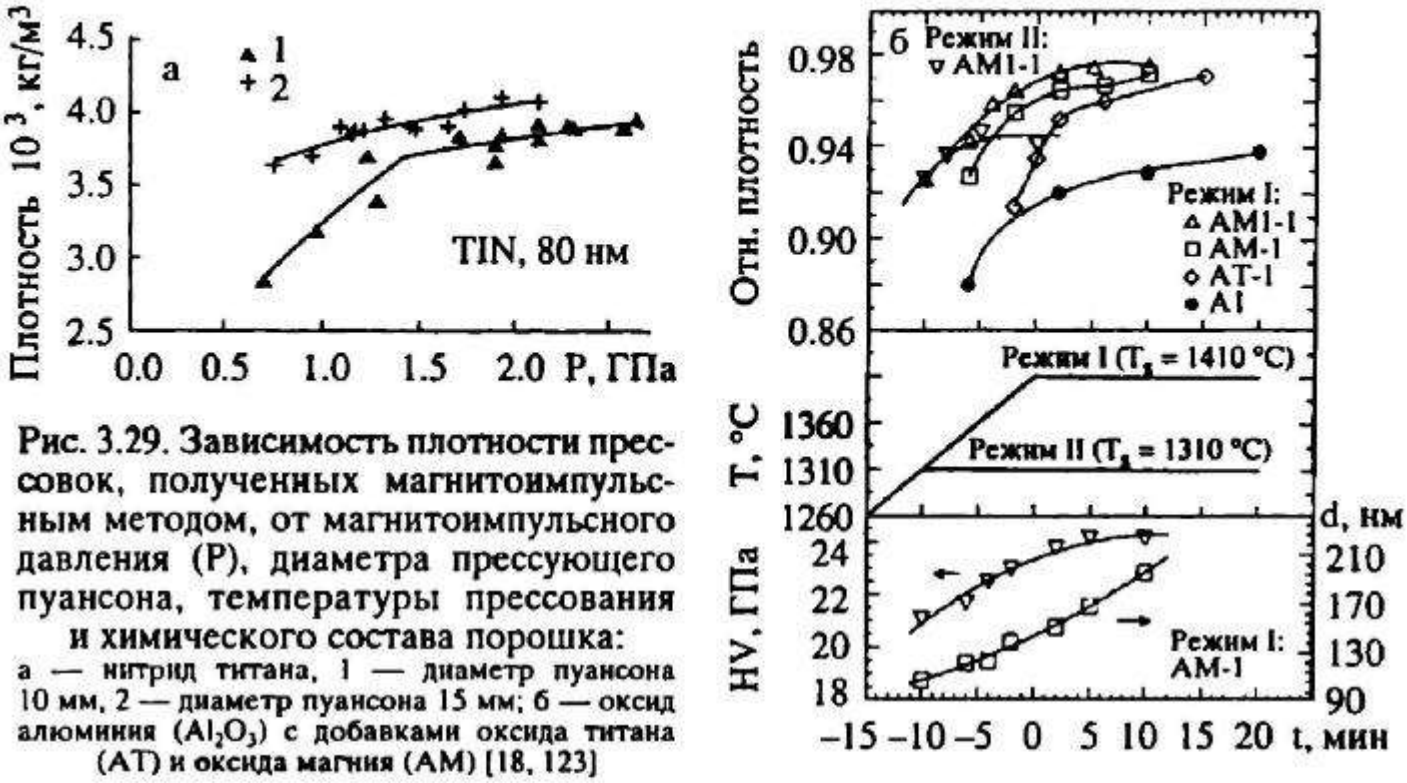


Рис. 3.29. Зависимость плотности прессовок, полученных магнитоимпульсным методом, от магнитоимпульсного давления (P), диаметра прессующего пуансона, температуры прессования и химического состава порошка:
а — нитрид титана, 1 — диаметр пуансона 10 мм, 2 — диаметр пуансона 15 мм; б — оксид алюминия (Al_2O_3) с добавками оксида титана (AT) и оксида магния (AM) [18, 123]

магнитоимпульсным прессованием при комнатной температуре и при 450 °С (а) и оксида алюминия (б).

Структура нанокристаллических материалов, получаемых методом напыления [124] или механоактивационными способами [125] в большинстве своем характеризуется теми же параметрами, как и структура нанокристаллических прессовок: плотностью, размером зерна, уровнем внутренних упругих напряжений. В гл. 5 и 6 при рассмотрении прочностных, пластических и магнитных свойств нанокристаллических материалов будут дополнительно указаны эти параметры в сочетании со свойствами.

В заключении подразделов 3.1 и 3.2 напомним схемы строения нанозерен (нанофаз) и зернограничных областей (см. рис. 3.21, б и 3.22, б), а также приведем имеющиеся в литературе модельные представления о структуре нанокристаллических материалов, полученных разными способами (рис. 3.30 и 3.31).

3.3. ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

При изучении термостабильности СМК и наноструктуры, полученной в металлах интенсивной пластической деформацией, исследуют эволюцию структуры образцов металлов, отожженных в течение 20—60 мин при различных температурах. Для каж-

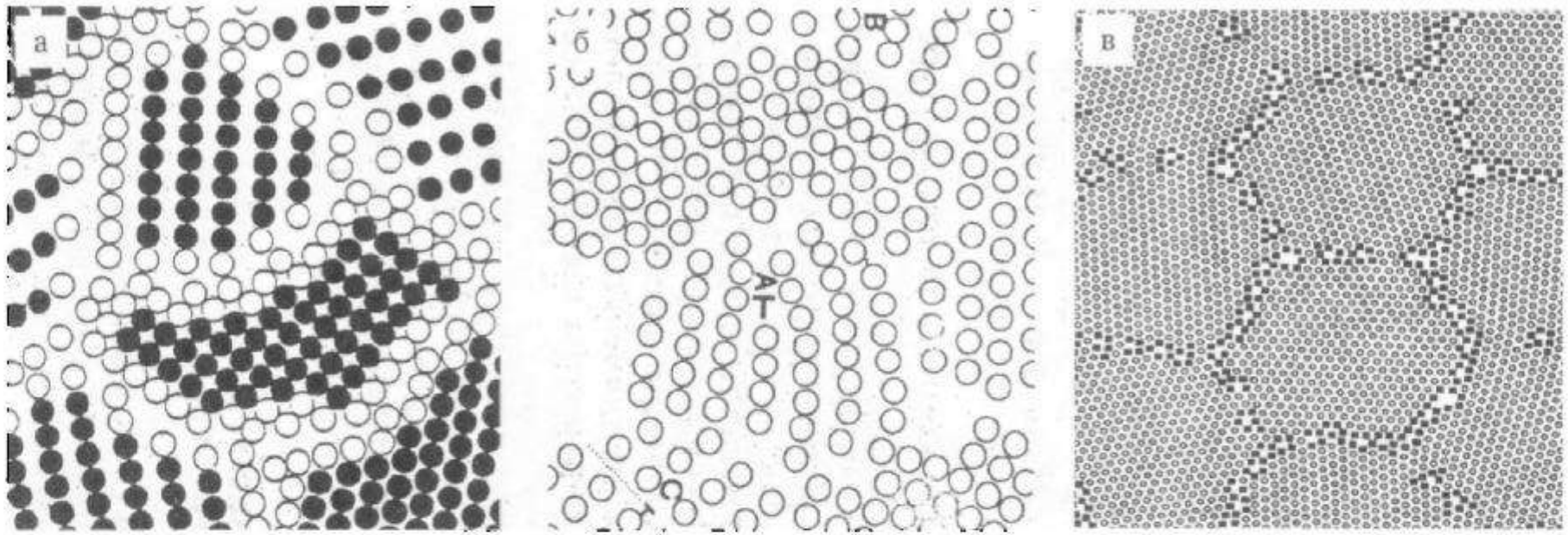


Рис. 3.30. Модельные представления наноструктурных чистых металлов, полученных сублимацией [127] (а), прессованием наноразмерных порошков [128] (б) и компьютерное моделирование [129] (в)

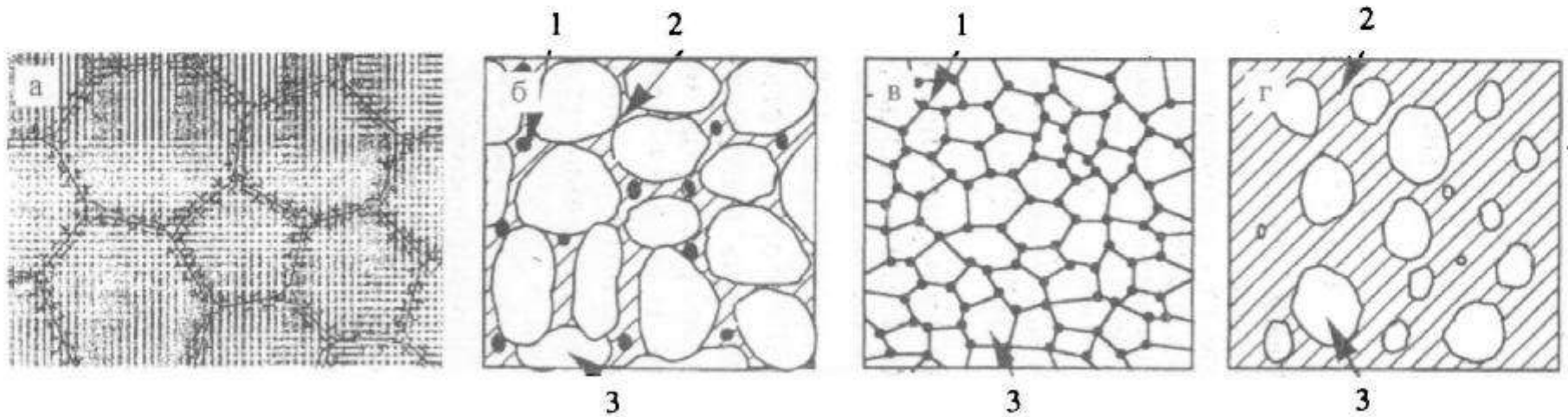


Рис. 3.31. Модели различных возможных субмикро- и нанокристаллических материалов:
а — СМК-структура сплава Al + 3 % Mg [51]; б — сплава FeCuNbSiB (1 — Cu кластеры, 2 — аморфная фаза, 3 — нанозерно Fe—Si) [113]; в — Fe—M—C—N (1 — карбиды или нитриды, 3 — нанозерно Fe—B (–M)) [113]; г — Fe—M—O (2 — аморфная фаза, 3 — нанозерно Fe—O (-M)) [113]

дой температуры отжига проводят электронно-микроскопические исследования и измерения микротвердости.

3.3.1. ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ СМК-ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СДВИГОМ ПОД КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Медь. Измерения, выполненные на СМК-образцах меди (чистотой 99.98 %), полученных деформацией СГД до $e = 7$, показали, что их микротвердость HV (рис. 3.32, а) превышает соответствующую величину для обычной крупнозернистой меди [130] почти в 3 раза. Отжиг образцов при температуре ниже 175 °С не приводит к существенным изменениям величины HV. Микротвердость резко уменьшается (приблизительно на 40 %) в результате отжига при 200 °С. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к плавному снижению микротвердости и к приближению ее к постоянной величине, характерной для крупнозернистой меди.

Электронно-микроскопическими исследованиями обнаружено, что отжиг при температуре не выше 100 °С не приводит к заметным изменениям структуры. Средний размер зерен остается равным 0.17 мкм. В результате отжига при температурах 150 и 175 °С происходит некоторое увеличение доли микрокристаллитов с границами, имеющими полосчатый контраст, их доля доходит до 10 %, и несколько (на 20—30 %) уменьшается количество зерен, содержащих изгибные контуры экстинкции. Средний размер зерен также несколько увеличивается и составляет 0.25 и 0.30 мкм в результате отжига при 150 и 175 °С соответственно.

После отжига при 200 °С в структуре произошли качественные изменения (см. рис. 3.1, б). Доля зерен с полосчатым контрастом на границах увеличилась до 50 %. Средний размер зерен немного увеличился (до 0.40 мкм) за счет появления на фоне однородной структуры отдельных зерен размером до 0.5 мкм. Кроме того, уменьшилось число зерен, содержащих линии экстинкции, что свидетельствует о снижении внутренних напряжений. Изменения видны и на электронограмме, которая сохранила вид колец, но азимутальное размытие образующих их рефлексов почти полностью исчезло. Это также свидетельствует об уменьшении внутренних напряжений. Для меди температура 200 °С соответствует гомологической температуре $T/T_{пл} = 0.35$.

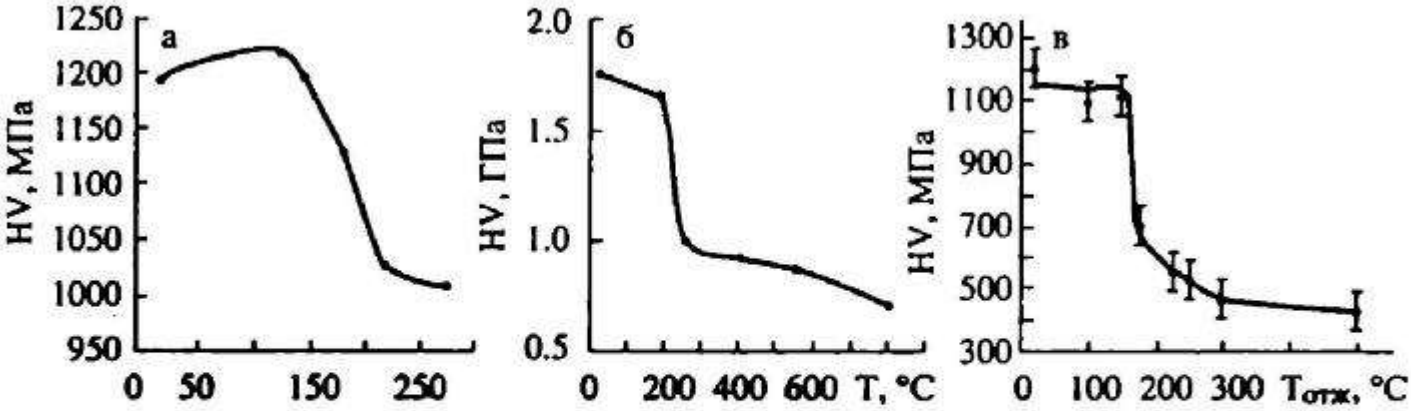


Рис. 3.32. Зависимость микротвердости СМК-образцов меди (а) и палладия (б), полученных деформацией СГД, и меди, полученной РКУ-прессованием (в), от температуры отжига

Снижение микротвердости с увеличением температуры отжига можно связать с ростом среднего размера зерен. Такая связь обычно хорошо описывается с помощью соотношения Холла—Петча [131]:

$$\sigma_s = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2}, \qquad (3.2)$$

где σ_s — предел текучести; σ_0 — напряжение решеточного трения; K — постоянная для данного структурного состояния, характеризующая сопротивление межзеренных границ движению дислокаций. В данном случае соотношение Холла—Петча можно записать для микротвердости СМК-меди:

$$H = H_0 + K \cdot d^{-1/2}, \qquad (3.3)$$

где H_0 и H — микротвердость крупнозернистой и СМК-меди. Расчет показывает, что для микротвердости исследованных образцов меди соотношение (3.3) выполняется в пределах погрешности эксперимента при температурах отжига выше 200 °С, т. е. для образцов с равновесными границами зерен. Резкое падение микротвердости в результате отжига образца при 200 °С не удается описать с помощью соотношения Холла—Петча. Соответствующее превышение микротвердости относительно ожидаемого по уравнению (3.3) для образцов СМК-меди, отожженных при температуре не выше 200 °С, равно приблизительно 20 %. Наличие превышения может служить подтверждением наличия в структуре СМК металла полей высоких упругих напряжений и косвенным подтверждением неравновесности границ зерен.

Проанализируем наблюдаемые изменения. Известно [130, 132], что обычно появление новых зерен при отжиге деформированного металла связано с формированием новых границ на стадии первичной рекристаллизации. Однако in situ исследования при нагреве СМК-материала, полученного СГД-деформацией до e = 7, показали [133], что образование рекристаллизованных зерен с полосчатым контрастом на границе происходит в пределах исходных зерен. Этот процесс объясняется релаксацией упругих напряжений в границах зерен деформационного происхождения во время как деформации, так и отжига. В разделах 3.1 и 3.2 показано, что после интенсивной пластической деформации границы зерен находятся в неравновесном состоянии. В процессе отжига происходит возврат в неравновесных границах, который (см. рис. 3.1, б), приводит их к более равновесному состоянию, благодаря релаксации напряжений в границах и поглощению избыточных (неравновесных) зернограничных дислокаций. Эта релаксация и объясняет усиленное падение микротвердости СМК-меди после отжига при 200 °С.

Последующий отжиг образцов при температуре 250 °С приводит к формированию полностью рекристаллизованной зеренной структуры. Появляются двойники отжига, что свидетельствует о завершении первичной рекристаллизации. На фоне однородной структуры с возросшим до 1.2 мкм средним размером зерен видны отдельные зерна, достигающие 2 мкм (см. рис. 3.1, в). Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к увеличению среднего размера зерен. После отжигов при 300, 400 и 500 °С средний размер зерен составил около 1.7; 5 и 30 мкм соответственно.

Никель. Подобные структурные изменения происходят и при отжиге СМК-образцов никеля. Отличие заключается в разнице характерных температур отжига. Так, заметные изменения в структуре, связанные с переходом границ зерен из неравновесного состояния в равновесное, аналогичные наблюдаемым в меди при 200 °С, в никеле происходят при температуре 250 °С (0.34 $T_{пл}$). Полностью рекристаллизованная структура образуется после отжига никеля при 400 °С. Средний размер зерен при этом составляет 1.5 мкм. После отжигов при 500 и 700 °С средний размер составил 3 и 10 мкм соответственно.

Кобальт. Электронно-микроскопические исследования показали, что образованная в результате интенсивной пластиче-

ской деформации Со фрагментированная структура с повышенной плотностью решеточных дислокаций остается стабильной вплоть до температуры отжига 380 °С. При этой температуре формируется однородная структура со средним размером зерен 0.1 мкм. Электронная дифракционная картина, снятая с участка 0.5 мкм, показывает большое число расположенных по окружности рефлексов, что свидетельствует о большеугловых разориентировках соседних зерен. Отсутствие типичного полосчатого контраста на границе зерен (ГЗ) и наличие контуров экстинкции внутри ряда зерен связано с упругими напряжениями, подтверждающими сильно неравновесное состояние ГЗ. Известно, что такие неравновесные ГЗ с повышенной энергией и дальнодействующими полями напряжений, обусловленными наличием зернограничных дислокаций [11], типичны для ультрамелкозернистых материалов, полученных интенсивной пластической деформацией. Нагрев образцов до 450 °С (0.25 $T_{пл}$) не вызвал заметного изменения в состоянии ГЗ, но средний размер зерен увеличился до 1.5 мкм. Большая часть границ зерен имеют обычный для равновесного состояния контраст. Исчезновение контуров экстинкции внутри зерен свидетельствует об уменьшении упругих напряжений, что ассоциируется с переходом ГЗ в более равновесное состояние.

Железо. Микроструктура образцов Fe после интенсивной деформации до истинной логарифмической степени e = 7 [136] состоит, судя по светлопольным и темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, из фрагментов со средним размером зерен менее 0.1 мкм. Наблюдается большая (более 10^{10} $см^{-2}$) плотность решеточных дислокаций. Электронограммы с площади 0.5 $мкм^2$ представляют собой рефлексы, расположенные в виде концентрических колец, что свидетельствует о сильном диспергировании структуры и большой (на десятки градусов) разориентации соседних фрагментов. Отжиг деформированных образцов [137] при 400 °С в течение 1 ч привел к образованию зеренной структуры с произвольными большеугловыми границами. Средний размер зерен составил 0.12 мкм. Плотность дислокаций уменьшилась и составила не более 10^8 $см^{-2}$. При увеличении температуры отжига до 430 °С величина d увеличилась до 0.22 мкм, а плотность дислокаций в зернах несколько уменьшилась. При отжиге при 500 и 600 °С в течение 1 ч получили образцы со средним размером зерна

0.26 и 0.65 мкм соответственно и плотностью дислокаций не более 10^7 см$^{-2}$.

Палладий. Измерения показали, что микротвердость H палладия после интенсивной пластической деформации приблизительно в 2.5 раза больше, чем у исходного крупнозернистого образца (см. рис. 3.32, б). После отжига при 200 °С величина H незначительно, на 5 %, снижается. Значение микротвердости резко, на 40 %, уменьшается в результате отжига при 230 °С. Резкое снижение H продолжается вплоть до отжига при 250 °С. При дальнейшем увеличении температуры отжига микротвердость асимптотически приближается к значению H для крупнозернистого образца Pd. При этом выше 580 °С наблюдается некоторое усиление снижения микротвердости с увеличением температуры отжига.

Как следует из электронно-микроскопических исследований, в результате интенсивной пластической деформации образцы приобретают субмикрокристаллическую, насыщенную дислокационными клубками структуру со средним размером фрагментов 0.15 мкм. Решеточные дислокации имеют плотность около $3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Плотность дислокаций в отдельных границах зерен достигает $\rho_{GB} = 4 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$. Кольцевое расположение рефлексов на электронограмме с площади 0.5 мкм^2 указывает на большеугловые разориентировки между фрагментами, а небольшое азимутальное размытие отражений говорит о больших упругих напряжениях внутри зерен.

После отжига при 200 °С (рис. 3.33, а) в образце формируется субмикрокристаллическая структура со средним размером зерен 0.26 мкм. Около 40—60 % зерен свободны от решеточных дислокаций, внутри остальных зерен плотность дислокаций значительна и доходит до $\rho = 2.5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. В то же время изгибные контуры экстинкции внутри зерен и диффузный контраст на границах указывают на то, что границы зерен остаются неравновесными [138]. Оценка плотности зернограничных дислокаций дает значение около $\rho_{GB} = 1 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$.

В результате отжига при 230 °С (рис. 3.33, б) средний размер зерен немного возрастает и становится равным 0.32 мкм. Доля зерен, очищенных от решеточных дислокаций, увеличивается и достигает 60—70 %. Появляется большое количество границ с характерным для равновесного состояния полосчатым контрастом. Кроме того, измерения микротвердости показали, что после отжига СМК-образца при 230 °С происходит самое сущест-

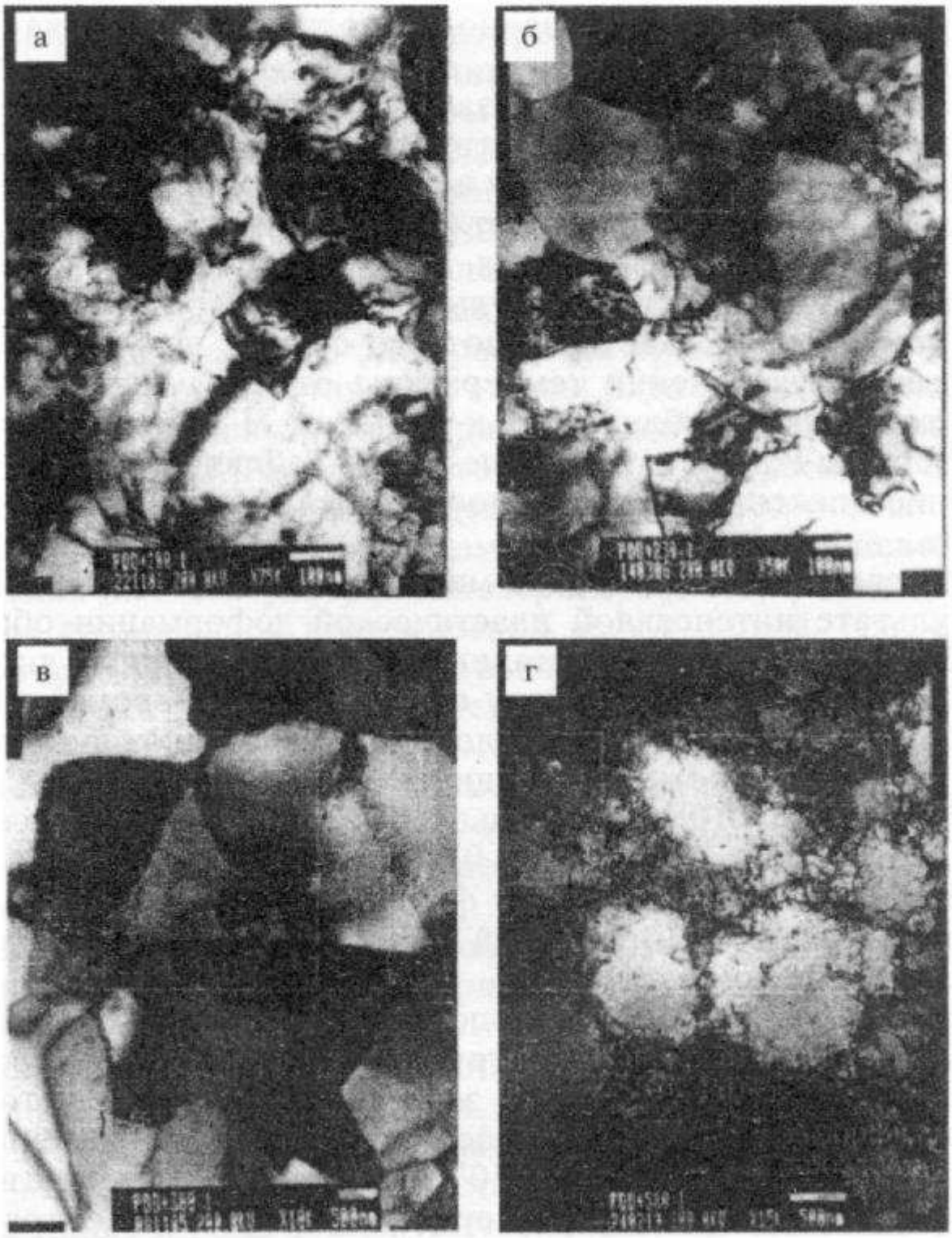


Рис. 3.33. Электронно-микроскопические снимки СМК-структуры палладия после ИПД и дополнительного отжига:
а — при 200; б — 230; в — 300; г — 580 °С

венное уменьшение величины H (см. рис. 3.32, б). Для двух интервалов температур отжига, не выше 200 и не ниже 260 °С снижения микротвердости СМК-образца с ростом температуры отжига и, соответственно, среднего размера зерен отвечает соотношению (3.3). Но в результате отжига при 230 °С имеет место чрезмерное уменьшение величины микротвердости, не согласу-

ющееся с изменением величины $d^{-1/2}$. Исходя из структурных исследований это чрезмерное снижение микротвердости можно связать со снятием внутренних напряжений в результате отжига дислокаций. Причем в первую очередь зернограничных дислокаций, так как, хотя предыдущий отжиг при 200 °С оказался самым эффективным отжигом решеточных дислокаций, он не привел к такому значительному, как в результате последнего отжига, снижению величины микротвердости.

Отжиг при 260 °С (0.28 $T_{пл}$) вызывает неравномерный рост зерен. Распределение по размерам зерен становится бимодальным со средним значением около 0.85 мкм. 30—40 % зерен имеют средний размер 0.35 мкм с неравновесными границами. Средний размер остальных зерен равен 1.1 мкм. Примерно в 50 % от общего количества границ этих зерен имеют характерный для равновесного состояния полосчатый контраст, что указывает на прошедшую в этих границах релаксацию. На неравновесных границах зерен плотность дислокаций составляет $\rho >> 6 \cdot 10^8$ см$^{-2}$.

В результате отжига при 300 °С (рис. 3.33, в) средний размер зерен увеличивается до 2.2 мкм. По-прежнему на границах зерен наблюдаются дислокации. В отдельных зернах (10—20 % от общей доли) плотность решеточных дислокаций составляет $\rho = (0.3—1.5)10^9$ см$^{-2}$, в остальных она невелика и не превышает $= 2 \cdot 10^7$ см$^{-2}$. Отжиг при 520 °С приводит к росту среднего размера зерен до 4.5 мкм. Тело зерен практически очищено от дислокаций. Примерно половина границ зерен остаются неравновесными с плотностью дислокаций $\rho >> 4 \cdot 10^8$ см$^{-2}$.

После отжига при 580 °С (рис. 3.33, г) размер зерен достигает 9 мкм, половина зерен практически не содержит дислокаций. Но в остальных зернах наблюдается резко измененная структура: зерна содержат сплетения решеточных дислокаций плотностью до $3 \cdot 10^8$ см$^{-2}$, которые образуют ячеистую структуру с размером ячеек около 0.5—2 мкм. При дальнейших отжигах тело зерен очищается от дефектов, продолжается рост зерен, при 800 °С их средний размер составляет 20 мкм.

Выше (см. рис. 3.6 и 3.7) представлена термостабильность структуры и микротвердости наноструктурного молибдена, которая оказалась достаточно устойчивой до температур 900 °С.

3.3.2. ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ СМК-ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

Особенности эволюции микроструктуры СМК-образцов меди и никеля, приготовленных РКУ-прессованием, исследованы на образцах, полученных в результате 16 циклов деформирования по режиму Д (см. гл. 2). Для этого образцы отжигали в течении 1 ч при температурах 50; 100; 150; 175; 200; 250; 500 °С.

На рис. 3.32, в, приведена зависимость микротвердости СМК-меди (чистотой 99.98 %), измеренной при комнатной температуре, от температуры отжига. Видно, что отжиг при температурах не выше 150 °С не приводит к существенным изменениям величины Н. В интервале от 150 до 175 °С микротвердость резко падает, а выше 250 °С плавно приближается к фиксированному значению.

Структурные исследования (рис. 3.34) показали, что отжиг при 50 и 100 °С не привел к изменениям структуры. Структура остается субмикрокристаллической со средним размером зерен 0.2 мкм. Внутри большинства зерен видны контуры экстинции, свидетельствующие о больших внутренних напряжениях. Большая часть границ зерен неравновесна, на электронно-микроскопических снимках они имеют вид прямых тонких линий. На электронограммах с площади 0.5 мкм видны рефлексы, расположенные на концентрических окружностях.

После отжига при температуре 150 °С видимых изменений в структуре не происходит. Однако в этом состоянии увеличивается доля границ, имеющих на электронно-микроскопических изображениях полосчатый контраст, типичный для равновесных границ. Доля таких границ в структуре составляет 15—20 %. Другой особенностью является изменение характера контуров экстинкции внутри этих зерен, они становятся заметно шире, что указывает на уменьшение внутренних напряжений. Большое количество четких равномерно расположенных по окружностям рефлексов свидетельствует о формировании более равновесной СМК-структуры.

Отжиг при 175 °С (0.33 $T_{пл}$) приводит к резкому увеличению числа границ с полосчатым контрастом до 70—80 % и появлению областей с более крупным зерном (до 0.5мкм). Для этой же температуры характерен и значительный спад микротвердости. Однако доля областей с крупным размером зерен в общем объеме равнялась примерно 20—30 %, поэтому средний размер зе-

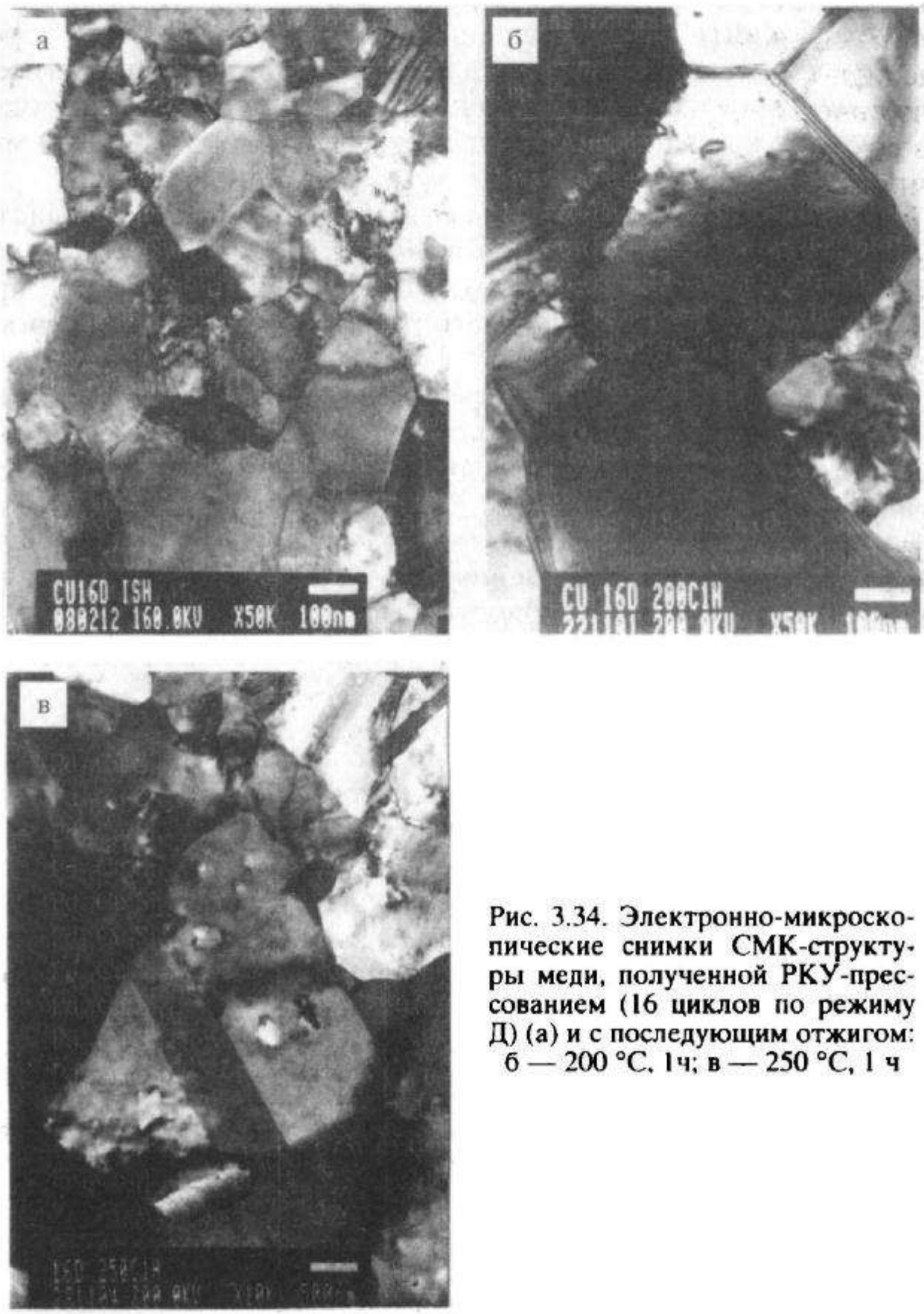


Рис. 3.34. Электронно-микроскопические снимки СМК-структуры меди, полученной РКУ-прессованием (16 циклов по режиму Д) (а) и с последующим отжигом: б — 200 °С, 1ч; в — 250 °С, 1 ч

рен изменился незначительно и составил 0.25—0.30 мкм. Следовательно, резкий спад микротвердости в интервале 150...175 °С нельзя объяснить только увеличением среднего размера зерен. Очевидно, этот спад микротвердости обусловлен прежде всего снижением внутренних напряжений вследствие развития процессов возврата на границах зерен, сопутствующих локальной миграции границ.

С повышением температуры отжига до 200 °С доля областей с более крупным зерном увеличивается до 80 % при среднем размере около 0.5 мкм (рис. 3.34, б). Отжиг при 250 °С и выше привел к полному исчезновению областей с мелким зерном и росту среднего размера зерен.

Анализ корреляции результатов измерений микротвердости и среднего размера зерен позволил сделать вывод, аналогичный сделанному в 3.3.1 для СМК-меди, полученной сдвигом под квазигидростатическим давлением, о том, что резкое падение микротвердости в результате отжига образца при 175 °С не удается описать с помощью соотношения Холла—Петча. Соответствующее превышение микротвердости относительно ожидаемого по уравнению (3.3) для образцов СМК-меди, отожженных при температуре не выше 200 °С, равно приблизительно 20 %.

Исследование эволюции структуры более чистой меди 99.997 %, деформированной РКУ-прессованием, в целях оценки влияния чистоты материала на характерные температуры релаксационных процессов показало следующее. Получено, что в этих образцах уже после отжига при 125 °С образуется структура, подобная описанной для температуры отжига 175 °С. Следовательно, повышение чистоты материла, подвергаемого интенсивной пластической деформации, приводит к снижению температуры активной перестройки структуры и в первую очередь границ зерен.

Исследования эволюции структуры СМК-никеля (чистотой 99.98 %), деформированного РКУ-прессованием до $e = 3.5$, показали, что общая картина эволюции структуры оказалась подобной описанным выше изменениям структуры меди при отжиге. Основное отличие заключалось в росте характерных температур, указывающее, по-видимому, на близость соответствующих гомологических температур в меди и никеле.

Обобщая результаты исследований термостабильности СМК-образцов металлов, полученных интенсивной пластической деформацией методами СГД- и РКУ-прессования, эволю-

цию при последующем отжиге полученной СМК-структуры образцов можно разбить на два основных этапа. Вначале в результате отжига при гомологической температуре 0.3...0.4 происходит переход границ зерен из неравновесного состояния в более равновесное, сопровождающееся незначительным ростом среднего размера зерен. При этом происходит резкое снижение внутренних напряжений. Дальнейшее повышение температуры вызывает обычную собирательную рекристаллизацию.

Кроме этого, отметим существенное снижение температуры начала роста зерен (начала собирательной рекристаллизации) в полученных интенсивной пластической деформацией субмикрокристаллических образцах. В то время как обычно гомологическая температура начала этого процесса для крупнозеренистых образцов равна 0.5 [129], в случае СМК-меди она составляет около 0.35, кобальта — 0.39, никеля и палладия — 0.3.

3.3.3. ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ

Нанозерно в многофазных нанокристаллических сплавах на основе железа и кобальта, полученных нанокристаллизацией аморфного состояния, характеризуется повышенной температурной стабильностью и, практически, мало изменяется до температур нанокристаллизации (рис. 3.35, а, б). Прочностные характеристики нанокристаллических сплавов при испытании в интервале температур 200...350 °С могут даже повыситься из-за проходящих при этом релаксационных процессов (рис. 3.36).

На рис. 3.36, а представлены зависимости величины микротвердости от температуры отжига субмикрокристаллического сплава ВТ1-0 с размером зерна 260 нм (кривая 2) и нанокристаллического ВТ1-0 с размером зерна 60 нм (кривая 1). Не трудно заметить, что падение уровня микротвердости наступает при более низкой температуре отжига в наноструктурном состоянии.

Как показывают температурные зависимости предела прочности рис. 3.36, б, для сплава FeCuNbSiB (кривая 3) уровень прочности сохраняется до 350 °С. Это не согласуется с результатами рис. 3.35, б, согласно которым резкий рост размеров зерен начинается при температурах выше 750 °С при выдержке 1 ч. По-видимому, в сплаве при температурах 500 °С и выше продолжается процесс выделения более высокотемпера-

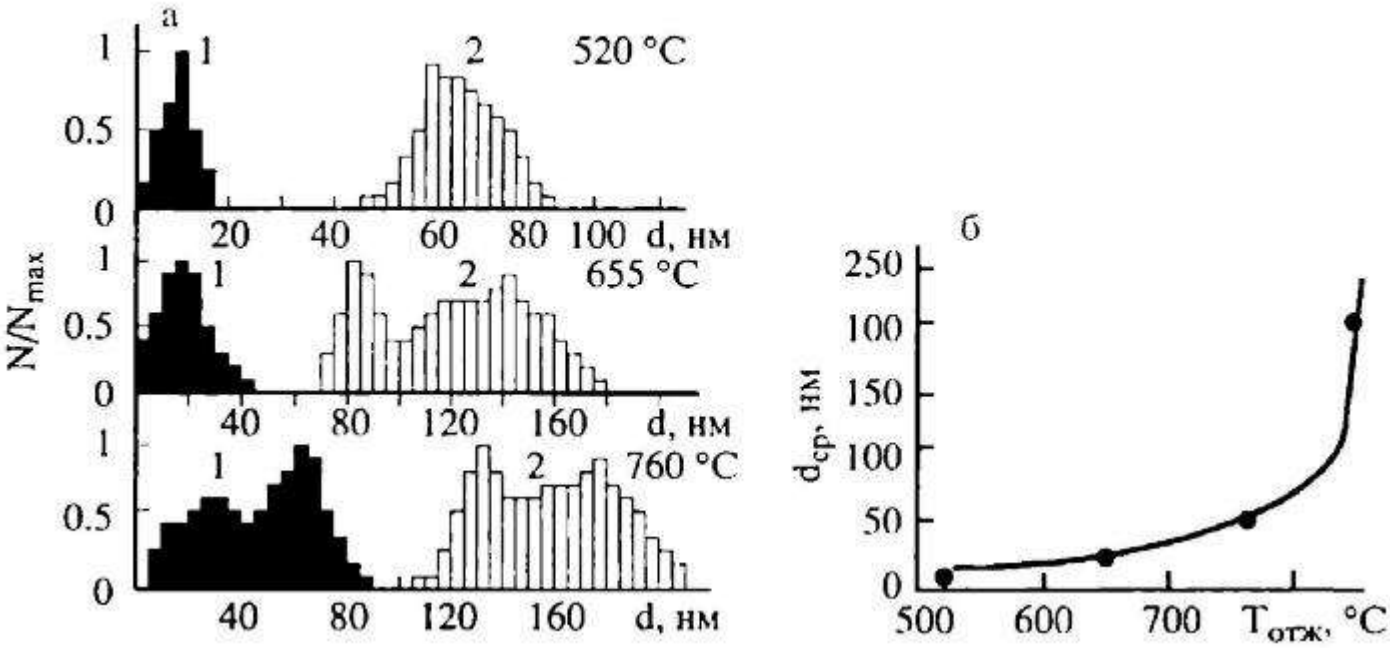


Рис. 3.35. Изменение распределения по размеру нанозерна (а) и среднего размера нанозерна (б) от температуры отжига:
в сплавах а — 1 FeCuNbSiB, 2 —FeSiB; б — FeCuNbSiB

турных фаз (см. рис. 3.25), вызывающих охрупчивание материала и потерю прочности. Для наноструктурных сплавов FeCoSiB и FeSiB температурная зависимость предела прочности (кривые 1, 2 на рис. 3.36, б) слабо выражена, поскольку размеры зерен не столь малы, как в сплаве FeCuNbSiB (см. рис. 3.35, а). Однако и в этом случае при температуре выше 350 °C наблюдается провал прочности. Следует отметить, что все три сплава в крупнокристаллическом состоянии имеют нулевую пластичность и низкую прочность.

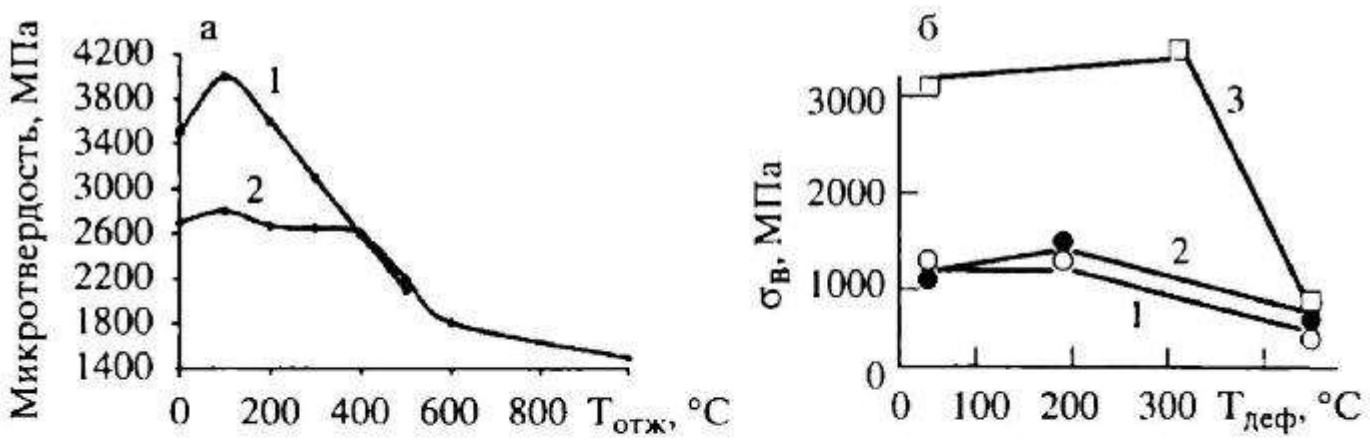


Рис. 3.36. Зависимость величины микротвердости в субмикро- и нанокристаллическом сплаве ВТ1-0 (1 — СГД, 2 — РКУП) от температуры отжига (а) [83] и температурная зависимость предела прочности в нанокристаллических сплавах (б) [108]:
1 — FeCuNbSiB, 2 — FeCoSiB, 3 — FeSiB

3.4. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ НАГРЕВЕ. ИЗБЫТОЧНЫЙ ОБЪЕМ И СТЕПЕНЬ НЕРАВНОВЕСНОСТИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

3.4.1. ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ НАГРЕВЕ СМК-МЕДИ

Специфика субмикрокристаллических материалов определяется не только малым размером зерен и большой долей границ зерен, но и особым неравновесным состоянием границ зерен ГЗ (см. раздел 3.1.2). Будучи неравновесными системами, такие границы должны иметь избыточную, по сравнению с равновесными границами, энергию. Следовательно, при нагреве сверхмелкозернистого образца должна выделяться энергия, связанная с переходом ГЗ из неравновесного состояния в равновесное.

Исследования в этом направлении выполненны методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) на нанокристаллических образцах Pt, полученных газовой конденсацией с последующим компактированием нанопорошков [140] и нанокристаллических образцах Ru [141] и Fe [142], полученных шаровым размолом. Они показали, что при нагреве в образцах выделяется тепловая энергия. Причем эта энергия (избыточная энтальпия) состоит из двух частей и около половины ее выделяется в ходе первого по температуре релаксационного процесса, не сопровождаемого заметным изменением размера зерен. Вторая половина обусловлена ростом зерен. Однако в интерпретации результатов исследований нанокристаллов существует проблема, связанная с существенной (до 10 %) пористостью, наличие которой может вносить существенный вклад в тепловыделение при нагреве. Использование интенсивной пластической деформации позволяет получить субмикрокристаллические образцы с более высокой плотностью. В связи с этим такие образцы более удобны для дополнительного анализа экспериментальных результатов.

Методами калориметрии, электронной микроскопии и с помощью измерений микротвердости исследованы изменения микроструктуры и особенности тепловыделения при нагреве СМК-образцов Cu, а также определены процессы, ответственные за них. Образцы СМК-Cu чистотой 99.98 % получены интенсивной пластической деформацией сдвига до истинной логарифмической степени деформации e = 7 под давлением 6 ГПа (см. раздел 3.1.2). Калориметрические измерения выполнены на установке "Perkin Elmer DSC". Образцы нагревались от комнатной температуры до 300 °C со скоростью 20 °C/мин в атмосфере Ar.

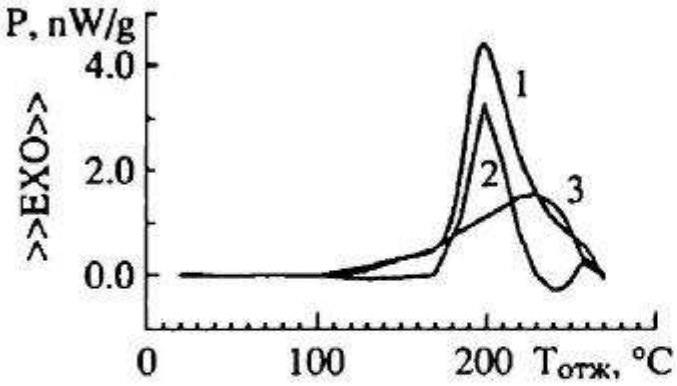


Рис. 3.37. Температурная зависимость мощности нагрева СМК-образца меди: 1 — экспериментальная ДСК-кривая; 2 — рассчитано исходя из тепловыделения, обеспечиваемого ростом зерен; 3 — определено тепловыделением, обеспечиваемым переходом границ зерен из неравновесного в равновесное состояние

Структура образцов исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000EX, электронная дифракция снималась с площади 0.5 мкм^2. Средний размер зерен был оценен как средняя величина их диаметра, измеренного на темнопольных электронно-микроскопических снимках структуры. Микротвердость измерялась на твердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидкой под нагрузкой 80 г. Для корректного сопоставления с результатами калориметрических измерений исследования структуры и микротвердости провели на СМК-образцах, нагретых со скоростью 20 °С/мин до анализируемых значений температур в диапазоне 100...300 °С в атмосфере Ar и немедленно охлажденных на воздухе.

Калориметрические исследования образца меди, подвергнутого интенсивной пластической деформации, обнаружили экзотермический пик на ДСК-кривой зависимости мощности нагрева образца от температуры P(T) в интервале 130...270 °С с максимумом при 200 °С (рис. 3.37). Тепловыделение (уменьшение энтальпии) в образце при этом составляет W = 0.58 Дж/г. Можно утверждать, что полученный эффект связан со сверхмелкозернистым состоянием образца, так как термодинамические характеристики крупнозернистой меди не имеют особенностей в исследованной области температур [142]. ДСК-измерения крупнозернистого образца по той же схеме подтвердили этот факт. Подобный эффект наблюдался, как отмечено выше, при исследовании нанокристаллических образцов Pt [140], Ru [141] и Fe [142, 143].

Электронно-микроскопические исследования показали, что после интенсивной сдвиговой деформации в образце сформировалась структура с равноосными зернами со средним размером около 0.22 мкм. Кольцевой характер электронограмм указывает на формирование границ зерен большеуглового типа. Средняя плотность дислокаций составила (1—3)10^{14} м$^{-2}$. В остальных зернах плотность дислокаций не превышает $3 \cdot 10^{13}$ м$^{-2}$. Изгибные контуры экстинкции внутри зерен и "диффузный" контраст на ГЗ указывают на неравновесное состояние большинства границ,

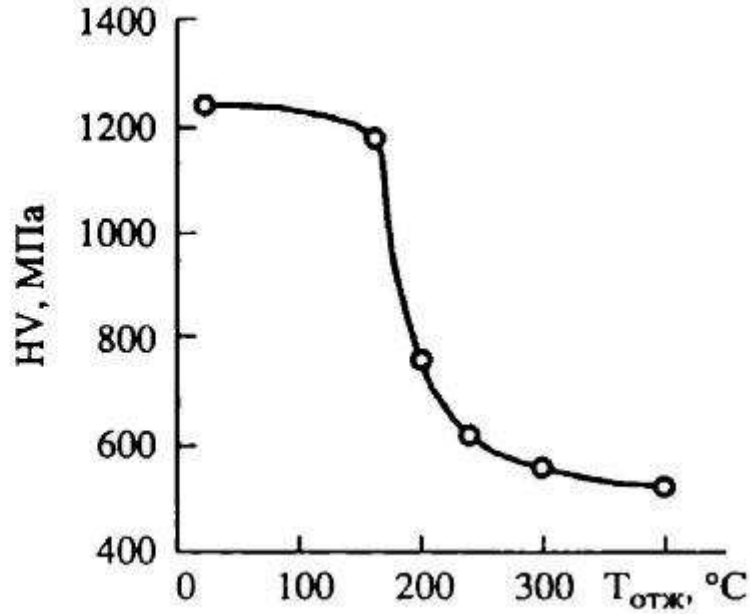


Рис. 3.38. Зависимость микротвердости СМК-меди от температуры отжига

связанное, очевидно, с наличием внесенных дислокаций [11, 90].

Нагревы до 130, 150, 185 °С и выше привели к последовательному увеличению количества равновесных ГЗ с типичным полосчатым контрастом. В результате нагрева до 200 °С доля неравновесных границ зерен сократилась до 50 %. Доля областей с высокой плотностью решеточных дислокаций при 185 °С сократилась до 10—15 %, а при 270 °С — до < 5 %. Заметный рост зерен начался после нагрева до 185 °С. При этой температуре он составил 0.24 мкм. После нагрева до 220 °С произошел неравномерный рост зерен. Наряду с областями мелких зерен наблюдались области (20—30 %) с размером зерен 1.5 мкм. Появились двойники отжига. Средний размер зерен увеличился до 0.55 мкм. При нагреве до 270 °С он увеличился до 0.7 мкм, других изменений структуры не наблюдалось.

Микротвердость Н образца после его интенсивной деформации составила 125 МПа (рис. 3.38). Нагрев до 100 и 130 °С привел к небольшому изменению Н. В результате последующих нагревов микротвердость резко снижается: после нагрева до 185 °С примерно на 300 МПа, при 270 °С — на 600 МПа.

3.4.2. СТЕПЕНЬ НЕРАВНОВЕСНОСТИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Остановимся первоначально на модельных представлениях описания границ зерен. Распространенной и признанной моделью, которая описывает структуру границ зерен, является модель решетки совпадающих узлов (рис. 3.39, 3.40) [6, 11, 155]. В настоящее время получили свое развитие дисклинационная [156] и островковая [157] модели строения границ зерен. На рис. 3.41, 3.42 показаны схемы строения границы зерна согласно этим моделям. В рамках модели РСУ и дисклинационной модели рассчитана зависимость энергии границ наклона от угла разориентировки. На рис. 3.43, а, б показаны результаты расчета. Видно, что энергия

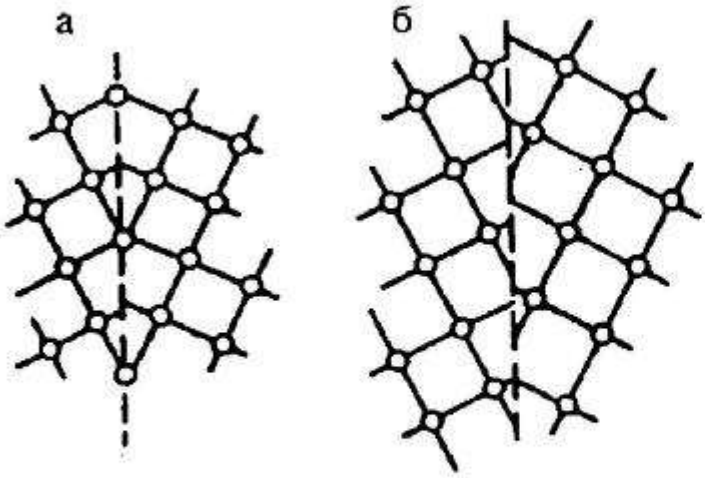


Рис. 3.39. Расположение атомов на симметричной границе наклона $\Sigma = 5$ в простой кубической решетке:
а — граница проходит через совпадающие узлы; б — граница после релаксации за счет жесткого сдвига [6, 11, 155]

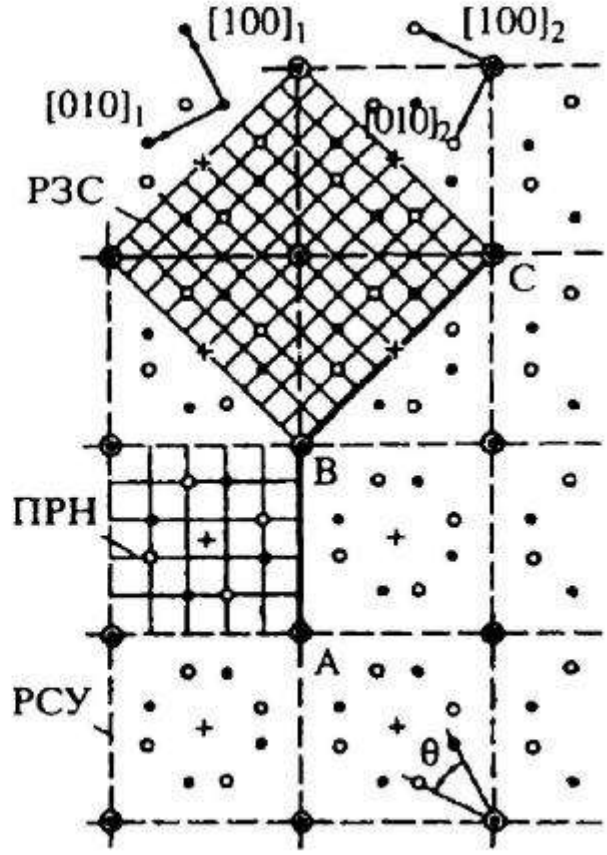


Рис. 3.40. Расположение атомов в решетке совпадающих узлов (РСУ), присущей зернограничной поверхности двух зерен, развернутых относительно друг друга в плоскости куба

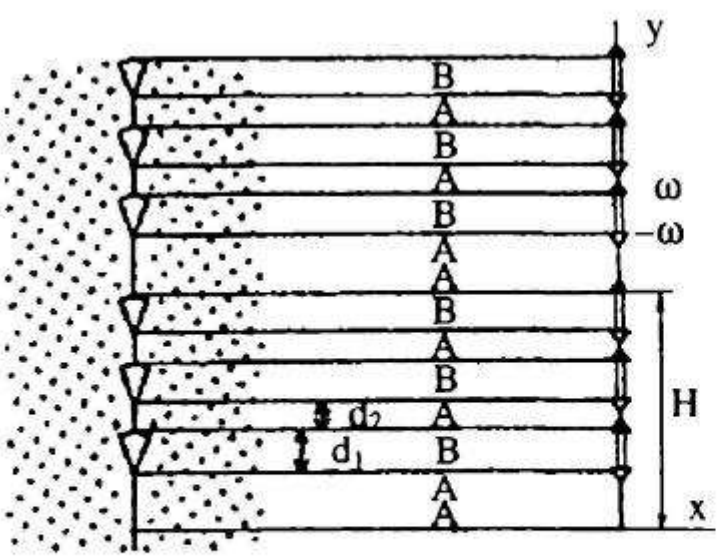


Рис. 3.41. Структура границы наклона в ГЦК-решетке в дисклинационно-структурной модели [156]

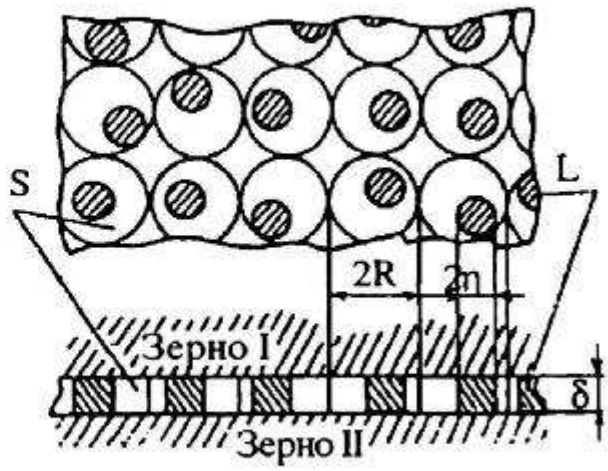


Рис. 3.42. Островковая моде структуры границы зерен.
R — радиус R-ячейки "рыхлой" границы; r_i — радиус L-островка "плотной" границы [157]

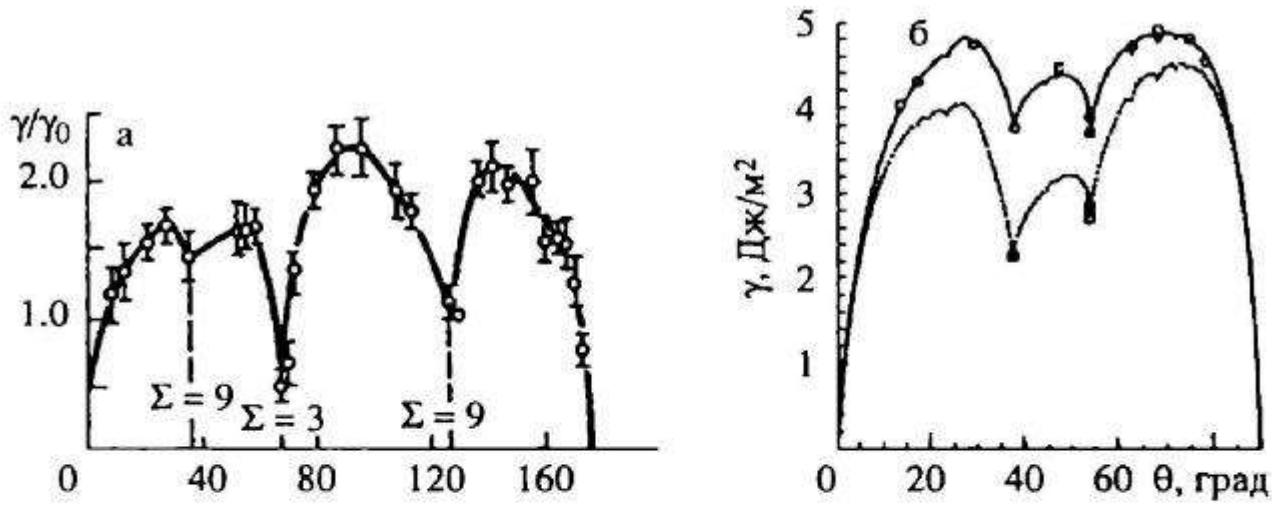


Рис. 3.43. Зависимость энергии границ наклона от угла разориентировки в модели РСУ (а) и дисклинационно-структурной модели (б) [156, 157]

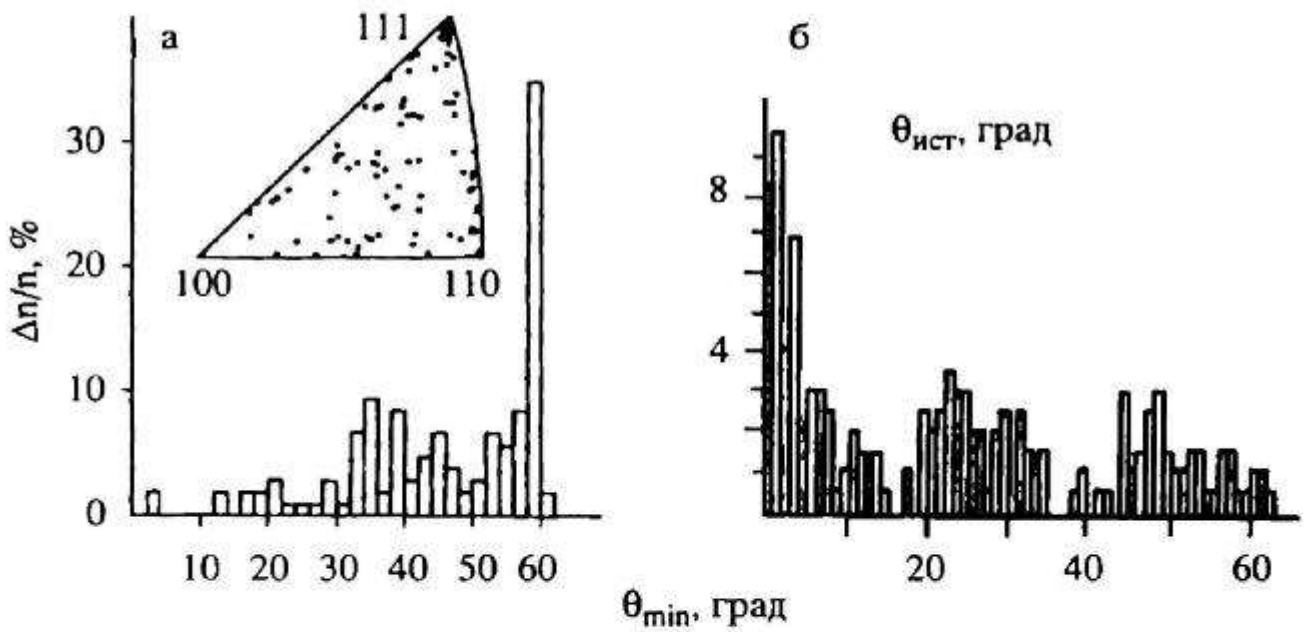


Рис. 3.44. Спектры разориентаций зерен:
а — отожженная нержавеющая сталь; б — деформированный (ε = 2.59) поликристаллический молибден [159]

границы при некоторой разориентации соседних зерен имеет минимальное значение, а при некоторых — максимальное. Исследования спектра разориентаций зерен в деформированных и отожженных поликристаллах [158, 159] показали, что их спектр различен для этих двух состояний (рис. 3.44, а, б). Кроме того, общеизвестно, что в границе могут рождаться дислокации, а уступ границы может быть источником дислокаций (рис. 3.45, а, б).

Одним из дефектов, присущих границам зерен, являются вакансии. Моделирование возникновения вакансий в ядре границы зерна в модели РСУ привело к представлениям о равновесных и релаксирующих вакансиях. На рис. 3.46, а показано образование вакансии в плоскости границы, а на рис. 3.46, б, в — смоделированные на ЭВМ зернограничные вакансии, наличие которых подтверждают электронно-микроскопические исследования границ зерен (рис. 3.45, г). Существует зависимость энергии границы зерна от количества вакансий на этой границе (рис. 3.47).

Величина n_s соответствует оптимальному количеству вакансий на границе зерна, выше и ниже которого энергия границы растет. Итак, граница зерна характеризуется уровнем энергии, который зависит от разориентации соседних зерен, количества вакансий на границе зерна и плотности зернограничных дислокаций. Рассмотрим, как меняются эти параметры при переходе к СМК- и нанокристаллическим материалам.

Экспериментально обнаруженное тепловыделение при нагреве СМК-образца может быть связано с несколькими факторами, прежде всего с развитием собирательной рекристаллизации. Однако, согласно структурным исследованиям, рост зерен в СМК-Cu начинается после нагрева до 185 °С, в то время как, согласно ДСК-исследованиям, экзотермические реакции начинаются раньше, при 130...150 °С. Поэтому собирательная рекристаллизация не может быть единственным процессом, ответственным за тепловыделение.

Другими процессами, ответственными за обнаруженное тепловыделение, могут быть аннигиляция вакансий, аннигиляция решеточных дислокаций и переход ГЗ из неравновесного состояния в равновесное. Электронно-микроскопические исследования показали, что в интервале температур от комнатной до 300 °С действительно наблюдаются по крайней мере два из этих процессов. При нагреве образца происходит значительное снижение средней плотности решеточных дислокаций. Переход ГЗ из неравновесного состояния в равновесное сопровождается за-

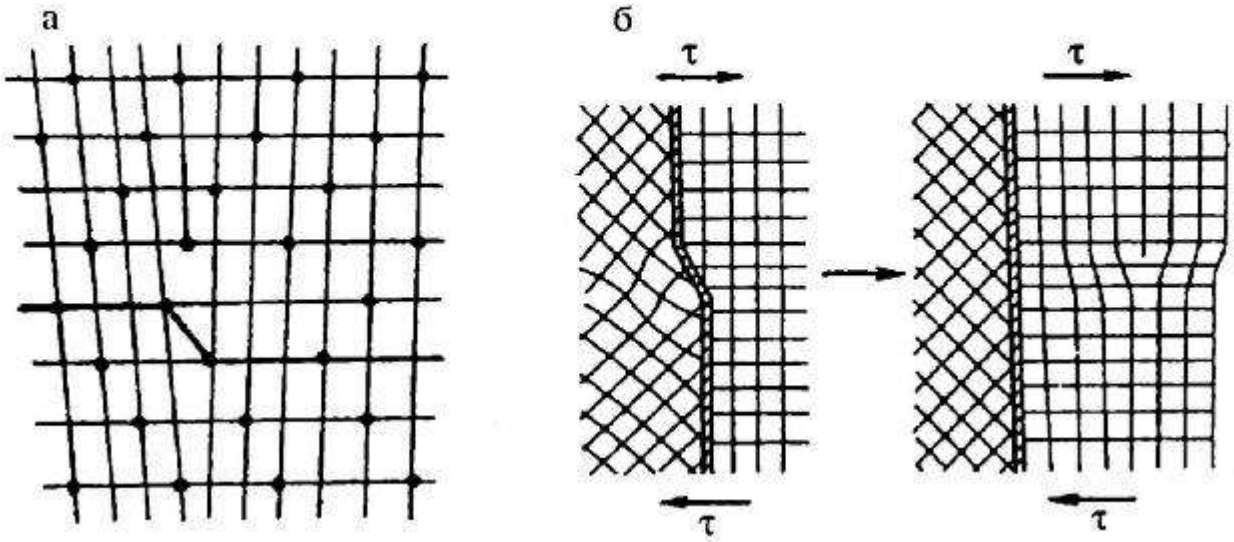


Рис. 3.45. Примеры границ — источников дислокаций:
а — граница двойника с двойникующей дислокацией; б — зернограничный уступ, действующий как источник дислокаций

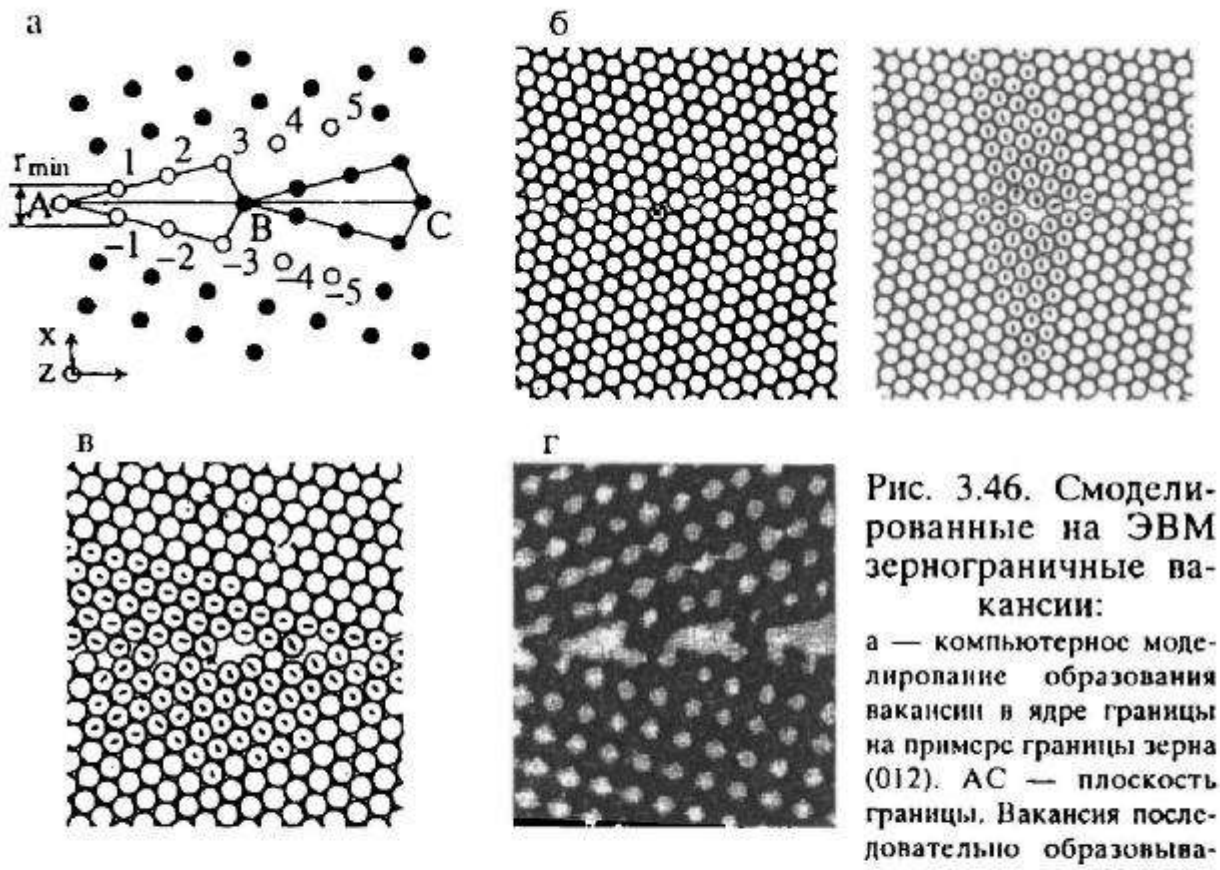


Рис. 3.46. Смоделированные на ЭВМ зернограничные вакансии:
а — компьютерное моделирование образования вакансии в ядре границы на примере границы зерна (012). АС — плоскость границы. Вакансия последовательно образовывалась в пронумерованных узлах (n = 0, ±1, ...); б — граница наклона и вакансия в этой границе, образованная удалением атома X; в — вакансия в произвольной границе [160]; г — электронно-микроскопический снимок высокого разрешения границы двух кристаллитов NiO с разориентацией плоскостей (100) 36.9° [165]

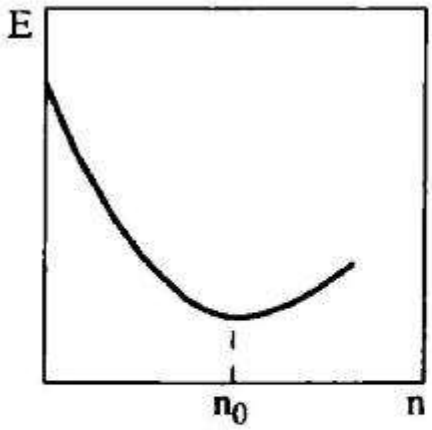


Рис. 3.47. Изменение энергии границы зерна от количества вакансий n [161]

метным увеличением доли границ зерен с типичным полосчатым контрастом на фоне границ с "диффузным" (бесструктурным) контрастом и некоторым снятием внутренних напряжений. Последнее подтверждается и усиленным снижением микротвердости образца в интервале температур 130...185 °С, которое не удовлетворяет соотношению Холла—Петча.

Оценим вклад в тепловыделение каждого из перечисленных процессов: собирательной рекристаллизации, аннигиляции вакансий, аннигиляции решеточных дислокаций и перехода ГЗ из неравновесного состояния в равновесное.

При собирательной рекристаллизации происходит высвобождение избыточной энтальпии, связанной с наличием ГЗ в образце. Согласно [144], эта избыточная энтальпия на единицу массы равна

$$W_\gamma = g\gamma_{GB}/\tau^* d, \qquad (3.4)$$

где g — геометрический фактор аналогично [145]; d — средний размер зерен; g_{GB} — удельная энергия ГЗ; τ^* — плотность материала. Согласно справочным данным для обычной крупнозернистой меди с равновесными границами зерен $\gamma = 0.6$ Дж/м^2 [146], $\tau^* = 8930$ кг/м^3 [147]. При увеличении размера зерен от d_1 до d_2 энтальпия образца уменьшается и, как следует из уравнения (3.4), в нем выделяется теплота

$$\Delta W_\gamma = g\gamma_{GB}(1/d_1 - 1/d_2)/\tau^*. \qquad (3.5)$$

В нашем случае начальный средний размер зерен $d_1 = 0.22$ мкм, при температуре 270 °С $d_2 = 0.70$ мкм и величина W_r составляет 0.34 Дж/г.

Сделаем оценку сверху для уменьшения энтальпии, связанной с аннигиляцией решеточных дислокаций. Считая, что дислокации расположены случайно и их суммарная энергия равна простой сумме собственных энергий дислокаций [53], получим в пересчете на единицу массы

$$\Delta W_d = Gb^2 \ln (d/b)/4\pi\tau^* (1 - \chi), \qquad (3.6)$$

где G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; χ — коэффициент Пуассона. Для меди $G = 4.8 \cdot 10^{10}$ Па, $b = 2.56 \cdot 10^{-10}$ м, $\chi = 0.33$. Рассчитанная с помощью (3.6) на основании экспериментальных данных о плотности решеточных дислокаций величина $W_d >> 0.05$ Дж/г. Это значение составляет 8 % суммарного тепловыделения W.

Интенсивная пластическая деформация может приводить к значительным избыточным концентрациям вакансий в металлах [149]. Сделаем оценку сверху, предполагая, что избыточная концентрация вакансий достигает предплавильных значений, т. е. для Cu $c_v \sim 10^{-4}$ [150]. Тепловыделение, связанное с аннигиляцией этих вакансий, рассчитаем по формуле

$$\Delta W_v = N_A c_v E_v / \mu, \qquad (3.7)$$

где E_V — энергия образования вакансии; $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ — число Авогадро; μ — молярная масса. Для Cu $E_V >> 1.3$ эВ [151], $\mu = 63.5$ г/моль. Эта оценка сверху дает величину $W_V >> 0.1$ Дж/г, которая почти на порядок меньше полного тепловыделения. Как показано в [152], в сверхмелкозернистом металле избыточная концентрация быстро, в течение не более 100 с, снижается на несколько порядков, приближаясь к равновесному значению, которое для Cu при комнатной температуре равно 10^{-19} [150]. Таким образом, влиянием избыточной концентрации одиночных вакансий при нагреве СМК-Cu можно пренебречь.

Но следует отметить, что, как показали исследования свободного объема методом позитронной аннигиляции, в СМК-Cu содержатся не только вакансии, но и кластеры вакансий [153]. Причем, как следует из исследования СМК-образца алюминиевого сплава [154], увеличение свободного объема может быть значительным. Однако, согласно [154, 155], свободный объем в СМК-образце, приготовленном интенсивной пластической деформацией, располагается в ГЗ или вблизи ГЗ, увеличивая объем решетки в слое толщиной $4 \cdot 10^{-3}$.

Избыточный объем уменьшается при переходе ГЗ из неравновесного состояния в равновесное. Следовательно, вклад описанного свободного объема в тепловыделение при нагреве СМК-образца можно отнести к вкладу от неравновесных ГЗ.

Таким образом, тепловыделение в СМК-образце, обусловленное аннигиляцией решеточных дислокаций и вакансий, в сумме не превышает 9 % от полного теплового эффекта W = = 0.58 Дж/г. Следовательно, остаются два процесса, которые в

основном определяют тепловыделение при нагреве СМК-Cu: собирательная рекристаллизация и переход ГЗ из неравновесного состояния в равновесное. Причем с учетом сделанных оценок на долю последнего процесса остается $W_{GB} = W—W_r—W_d =$ $= 0.20$ Дж/г. Эта величина составляет около половины от энергии равновесных границ зерен W_r.

Неравновесные границы зерен в СМК-образце характеризуются повышенной плотностью внесенных при интенсивной пластической деформации зернограничных дислокаций [11, 90]. Оценим их плотность в нашем случае. Для оценки сверху предположим, что при нагреве от 130 до 270 °С, когда ГЗ переходят из неравновесного состояния в равновесное, эти дислокации полностью отжигаются. Тогда, применив формулу (3.4), для случая изменения энтальпии $W_{GB} = 0.20$ Дж/г получим, что поверхностная плотность зернограничных дислокаций в неравновесных ГЗ в СМК-Cu составляет около $1 \cdot 10^8$ м$^{-1}$.

Для наглядной демонстрации полученных результатов разложили экспериментальную кривую мощности тепловыделения P(T) в СМК-образце (см. рис. 3.37) на две составляющие, обеспечиваемые собирательной рекристаллизацией $P_r(T)$ и переходом ГЗ из неравновесного состояния в равновесное $P_{GB}(T)$. При этом энергией аннигиляции решеточных дислокаций пренебрегли. Для построения графика $P_r(T)$ воспользовались уравнением для избыточной энтальпии, обусловленным равновесными ГЗ (3.4), продифференцировав его по времени

$$P_r(T) = (\gamma_{GB}/\tau^*)(dS/dt). \qquad (3.8)$$

Здесь сомножитель $dS/dt = (dS/dT)(dT/dt)$ нашли исходя из условий эксперимента и результатов структурных исследований зависимости удельной площади поверхности границ зерен от температуры S(T). В опытах скорость нагрева $dT/dt = 20$ °С/мин. Величины dS/dT при различных значениях температуры нашли численно, дифференцируя построенный по экспериментальным точкам график зависимости S(T).

Разность между полученной кривой $P_r(T)$ и экспериментальной кривой P(T) выглядит как график мощности тепловыделения, соответствующий переходу ГЗ из неравновесного состояния в равновесное и аннигиляции решеточных дислокаций (см. рис. 3.37). Видно, что оба процесса, описываемые кривыми $P_r(T)$ и $P_{GB}(T)$, взаимно накладываются, но их максимальные интенсивности сдвинуты друг относительно друга. Релак-

сация структуры ГЗ происходит в основном в диапазоне температур 180...220 °С, собирательная рекристаллизация позднее в диапазоне 180...260 °С.

Сравним полученные результаты с результатами недавних ДСК-исследований нанокристаллических образцов [142], а также СМК-образцов, приготовленных с помощью интенсивной пластической деформации [161]. Эти результаты находятся во взаимном согласии: во всех случаях зафиксировано выделение энергии, обеспечиваемое преимущественно двумя процессами — релаксацией границ зерен и ростом зерен. Причем эти процессы сдвинуты друг относительно друга так, что интервал температур релаксации границ имеет более низкие значения.

Отметим некоторое превышение значений энергии, выделяемой при релаксации ГЗ в нанокристаллических образцах по сравнению с энергией 0.2 Дж/м^2, полученной в данной работе для СМК-Cu. Для нанокристаллической Pt избыточная энтальпия W_{GB} = 1.1 кДж/моль и 0.7 Дж/м^2 при d = 10 нм [140], для нанокристаллического Ru [141] избыточная энтальпия с учетом энергии рекристаллизации $W = W_{GB} + W_r$ составила величину 2—3 Дж/м^2, для нанокристаллического Fe [142] W = 3.0 Дж/м^2. Однако это может быть связано с различием материалов и способов приготовления образцов. В ходе их приготовления методом шарового размола [141, 142] и методом газовой конденсации [140] в них могут появляться дополнительные примеси. Кроме того, образцы, приготовленные последним методом, имеют остаточную пористость. Этих недостатков лишены СМК-образцы, полученные интенсивной пластической деформацией.

В работе [161] проведены ДСК-измерения СМК-Ni_3Al, приготовленного интенсивной пластической деформацией. Полученная из измерений избыточная энтальпия имеет удивительно большую величину, W_{GB} = 2.4 Дж/г, которая превышает даже ту, что получена для нанокристаллических образцов. Возможно, это связано с природой материала, поскольку интерметаллид Ni_3Al при деформации разупорядочивается, а при последующем отжиге вновь упорядочивается. Интересно, что рассчитанная из рентгеновских данных плотность зернограничных дислокаций (0.4—1.2)10^8 м$^{-1}$ в [161] хорошо согласуется с величиной плотности 10^8 м$^{-1}$, рассчитанной в данной работе.

В результате исследований обнаружено, что при нагреве СМК-меди, полученной интенсивной пластической деформаци-

ей, в образце происходит тепловыделение величиной 0.58 Дж/г в диапазоне температур 130...270 °С. Оно обеспечивается в основном двумя процессами: переходом ГЗ из неравновесного состояния в равновесное и собирательной рекристаллизацией. Величины высвобождающейся избыточной энтальпии, соответствующие этим процессам, составляют 0.20 и 0.34 Дж/г, температурные интервалы сдвинуты друг относительно друга, максимум процесса возврата в ГЗ достигается при температуре на 20 °С меньше, чем для роста зерен в образце.

Оценка плотности зернограничных дислокаций, связанных с неравновесным состоянием ГЗ, из значения энергии возврата ГЗ дает величину $1 \cdot 10^8$ м$^{-1}$.

В завершение этого раздела представляется полезным ввести понятие степени неравновесности границ зерен. Использование для этого энтальпии целесообразно по следующим соображениям. Обычно в экспериментальных измерениях легче поддерживать давление, нежели объем [162]. А, как известно [163], физический смысл энтальпии состоит прежде всего в том, что при изобарных процессах изменение этальпии равно поглощенному (или выделенному) количеству теплоты:

$$(dW)_p = (TdS)_p = (\delta Q)_p = C_p dT. \qquad (3.9)$$

По этой причине функцию W часто называют тепловой функцией, или теплосодержанием. Следовательно, избыточная энергия границ зерен, связанная с их неравновесностью и выделяемая в ходе измерений, будет равна избыточной энтальпии неравновесных границ.

Исходя из этого представляется удобным под ***степенью неравновесности границ зерен*** z_W материала понимать относительное превышение энтальпии неравновесных границ зерен материала над энтальпией равновесных. В использованных в данном параграфе обозначениях это определение выглядит так:

$$z_W = W_{GB}/W_r. \qquad (3.10)$$

Согласно экспериментальным данным, величина z_W для исследованной СМК-меди приблизительно равна 0.5.

Таким образом, в результате калориметрических исследований СМК-меди при монотонном нагреве от 130 до 270 °С обнаружено, что тепловыделение в образце обеспечивается в основ-

ном двумя процессами — собирательной рекристаллизацией и переходом границ зерен из неравновесного состояния в равновесное. Соответствующие этим процессам избыточные энтальпии равны 0.34 и 0.20 Дж/г. Введено понятие степени неравновесности границ зерен z_w, равное относительному превышению энтальпии неравновесных границ над энтальпией равновесных границ зерен материала. Величина z_w для исследованного образца СМК-меди равна приблизительно 0.5.

3.4.3. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ СМК- И НК-СТРУКТУР

Рассмотренные выше примеры термостабильности субмикро- и нанокристаллических (НК) структур позволяют сделать заключение о том, что термостабильность таких структур меньше, чем крупнокристаллических. Поэтому возникает задача повышения термостабильности СМК- и НК-структур металлов и сплавов. Одним из таких способов повышения термостабильности является легирование малыми примесями. Выше указано, что чистая медь в нанокристаллическом или СМК-состоянии имеет меньшую термическую стабильность, чем "грязная" медь. Еще разительнее эффект термостабилизации СМК-структуры меди в случае легирования меди 0.15 мас.% Zr [164]. После РКУ-прессования твердого раствора меди с цирконием возникает субмикрокристаллическая структура композита $Cu:ZrO_2$ со средним размером зерна 60 нм.

Проведение последующих отжигов в интервале температур 100...500 °С мало влияет на рост зерна в композите, в то время как такой же отжиг существенно влияет на размер зерна в чистой меди (в той же меди, но только без присадки циркония) (рис. 3.48). Иными словами, для по-

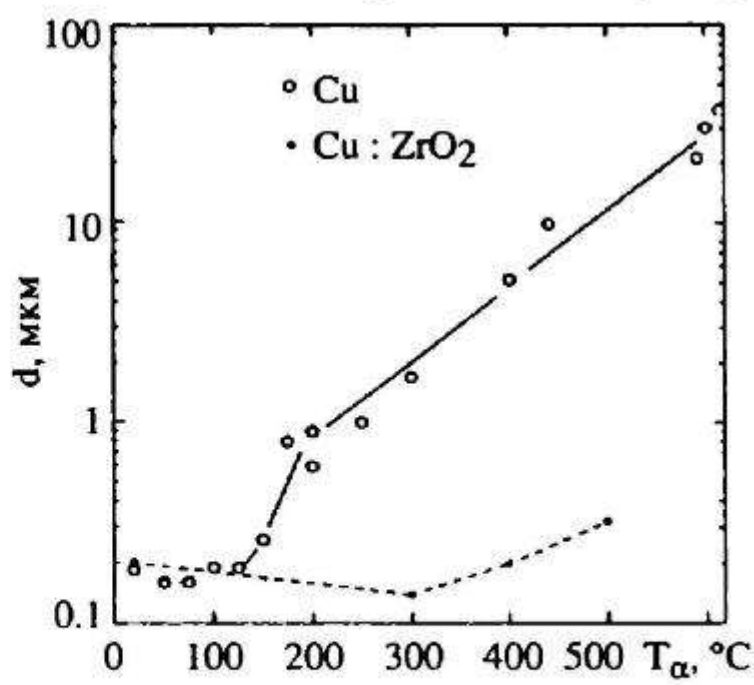


Рис. 3.48. Влияние температуры отжига на размер зерна в СМК-меди и в СМК-меди с цирконием [164]

вышения термостабильности СМК-структуры материалов, а также и нанокристаллической, по-видимому, следует стремиться различными способами получать структуру с равновестными границами зерен либо с границами зерен, заблокированными атомами примесей или частицами других фаз. В нанокристаллических материалах, полученных кристаллизацией аморфного состояния, для повышения термостабильности структуры следует более глубоко проводить нанокристаллизационный отжиг [166].

Глава 4

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. СВЕРХТОНКАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА СМК-ЖЕЛЕЗА

Структура УМЗ-материалов характеризуется большой долей границ зерен в их структуре. Причем, как показано в гл. 3, границы могут находиться в особом, неравновесном, состоянии. Их природу нельзя выяснить с помощью только одного, например электронно-микроскопического, метода, а требуется проводить комплексные исследования.

Большая доля границ зерен в структуре УМЗ-материала дает возможность использовать для их исследования метод мессбауэровской спектроскопии (ядерного гамма-резонанса — ЯГР). Это метод измерения ядерной физики, основан на использовании эффекта Мессбауэра [167], который заключается в испускании или поглощении γ-квантов атомными ядрами, не сопровождающихся изменением внутренней энергии тела, т. е. испусканием или поглощением фононов. Он позволяет изучать взаимодействия атомного ядра с электрическим и магнитными полями, создаваемыми его окружением в пределах 1—2 координационных сфер. Эти так называемые сверхтонкие взаимодействия вызывают сдвиги и расщепления уровней энергии ядра, что проявляется в сдвигах и расщеплениях линий мессбауэровских спектров. Кроме того, поскольку вероятность бесфононных переходов определяется колебательным спектром кристалла, ядерный γ-резонанс может быть использован для изучения колебательных свойств решетки твердого тела.

Зависимость вероятности бесфононных ядерных переходов от параметров кристалла определяется его фононным спектром. В дебаевском приближении вероятность эффекта f дается выражением

$$f = \exp(-2W(T)), \qquad (4.1)$$

где фактор Дебая—Валлера

$$W(T) = 3E_R/k\theta\left[1/4+(T/\theta)^2\int_0^{\theta/T}\varphi d\varphi/\left(e^{\varphi}-1\right)\right], \qquad (4.2)$$

где E_R — энергия отдачи свободного атома, k — постоянная Больцмана, θ — температура Дебая.

В мессбауэровских экспериментах обычно получают энергетическую зависимость резонансного поглощения g-квантов в материале. Для этого используют эффект Допплера. Источник γ-излучения двигают с некоторой скоростью относительно поглотителя-образца. Причем эту скорость в ходе эксперимента изменяют, вследствие чего изменяется частота и соответсвенно энергия g-квантов, поступающих в образец.

Полученные в результате исследований спектры характеризуют несколькими параметрами: интенсивностью линий I, изомерным сдвигом IS, эффективным магнитным полем $H_{эф}$, квадрупольным расщеплением и шириной линий на половине высоты линии $\Gamma_{1/2}$.

Интенсивностью линии (спектра) называется площадь под соответствующей кривой резонансного поглощения. В приближении тонкого поглотителя (когда отсутствуют перепоглощения g-квантов) она пропорциональна вероятности бесфононных ядерных переходов и доле резонансных ядер в материале. Согласно определению, интенсивность может быть записана в виде формулы [168]:

$$I(T,\theta) = I(0)\exp\left(-134.71/\theta\left[1/4+(T/\theta)^2\int_0^{\theta/T}\varphi d\varphi/\left(e^{\varphi}-1\right)\right]\right), \qquad (4.3)$$

где I(0) — значение интенсивности при T = 0 K, когда фононные колебания решетки отсутствуют и не оказывают влияния на ядерные переходы.

Причина изомерного сдвига заключается в кулоновском взаимодействии между атомным ядром конечной протяженности и электронной оболочкой. Наличие эффективного магнитного поля на ядре присуще магнитно-упорядоченным веществам и характеризует магнитное расщепление основного и возбужденного состояний ядер вследствии эффекта Зеемана. Электрическое

квадрупольное расщепление появляется в результате взаимодействия сферически несимметричного заряда в ядре с неоднородным электрическим полем. Градиент электрического поля встречается там, где кубическая симметрия распределения зарядов в решетке существенно нарушена, например, когда в решетку железа внедряют атомы углерода или азота. К уширению линий поглощения приводят дефекты кристаллической решетки.

В качестве материала исследований наиболее удобным объектом является железо, поскольку оно содержит в большом количестве (2 %) резонансные атомы ^{57}Fe, обладающие при комнатной температуре хорошо разрешенной сверхтонкой магнитной структурой. Мессбауэровский спектр представляет собой секстет. Он переходит в одиночную линию при повышении температуры выше температуры Кюри, когда металл переходит из магнитно-упорядоченного, ферромагнитного состояния в парамагнитное.

В работе [169] проведены ЯГР-исследования образцов нанокристаллического железа со средним размером зерен 6 нм, полученных методом газовой конденсации с последующим компактированием (см. гл. 2). Исследования показали, что мессбауэровсий спектр нанокристаллического образца более сложен по сравнению со спектром обычного крупнозернистого железа и его вид может быть обьяснен с помощью двухкомпонентной модели нанокристаллов [7]. Согласно этой модели, нанокристаллы состоят из двух компонент: кристаллической, атомы которой расположены в кристаллитах, и зернограничной, атомы которой находятся между кристаллитами. Согласно этой модели, авторы выделили спектр зернограничной компоненты, вычтя из экспериментального спектра мессбауровский спектр крупнозернистого кристаллического железа. Оказалось, по сравнению с последним спектр зернограничной компоненты имеет пониженное на 18 кЭ значение эффективного магнитного поля и небольшое уширение линий. Кроме этого, в [169] обнаружено снижение эффективной температуры Дебая образца нанокристаллического Fe на 122 К. При исследовании материалов, приготовленных методом порошковой металлургии, всегда есть опасность неоднозначности выводов, так как они имеют остаточную пористость, вызываемую технологией их приготовления.

В более поздней работе [170] исследован нанокристалличесий сплав Fe—Ag (30 ат.% Fe при температуре 10 К с размером зерна 8 нм). На рис. 4.1, а, б представлены результаты исследования методом ЯГР.

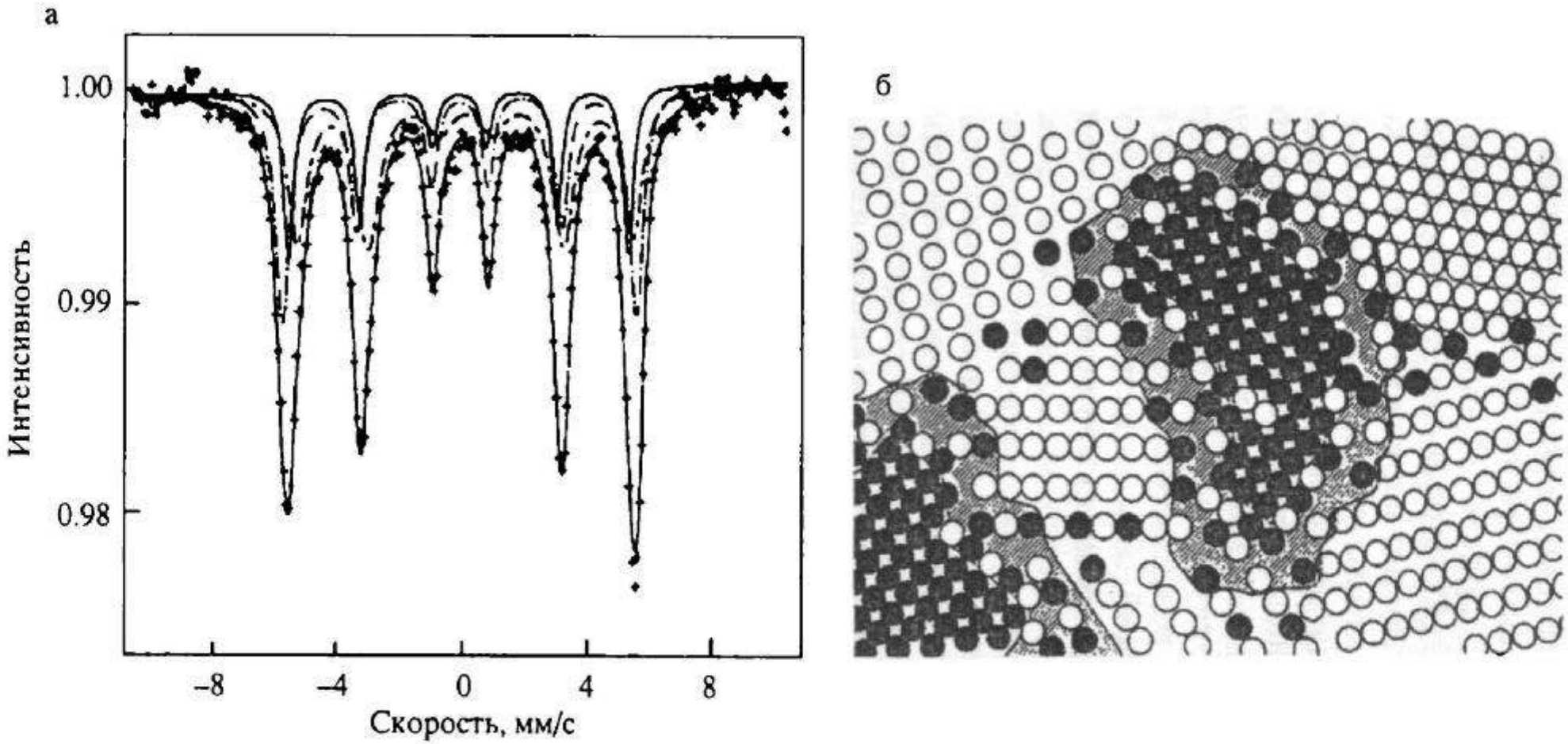


Рис. 4.1. Мессбауэровские спектры нанокристаллического Fe—Ag сплава (а) и модель нанокристаллического Fe—Ag сплава, построенная согласно мессбауэровским спектрам (б) [7, 170]:

а — спектр состоит из трех компонентов — α-Fe (сплошная кривая), Fe атомов, растворенных в Ag (штриховая) и Ag атомов, растворенных в Fe (штрихпунктирная) [170]

СМК-образцы, полученные деформационно-термическим методом, характеризуются более высокой плотностью материала, чем компакты из наноразмерных порошков. Поэтому, с точки зрения получения корректной информации о физических свойствах СМК-материалов и границ зерен в них, эти образцы представляются более информативными. Они исследованы в работах [81, 171, 172]. СМК-образцы получены интенсивной пластической деформацией СГД (см. гл. 2) и последующим отжигом при различных температурах. В результате получены УМЗ-образцы с различным размером зерен. Для сравнения исследованы крупнозернистые образцы Fe со средним размером зерен 15 мкм.

Измерения методом ЯГР проведены при комнатной температуре на спектрометре с движителем электродинамического типа ЯГРС-4 в режиме постоянных ускорений. Источником γ-излучений служил Co^{57} в матрице Cr. Для исследования образцы доведены до толщины 30 мкм. Набор мессбауэровских спектров проводился на 256 и 512 каналах. В качестве калибровочного использовалось крупнозернистое железо. Измерения образцов со всеми значениями среднего размера зерен провели при комнатной температуре. Кроме этого, для оценки температуры Дебая в СМК-железе образцы со средним размером зерен 0.22 мкм исследовали при температуре жидкого азота 77 К.

На экспериментальных спектрах (спектр для образца со средним размером зерен 0.22 мкм изображен на рис. 4.2 а), особенно на I и VI линиях секстета, визуально можно заметить наличие небольших "бугров" у оснований линий, свидетельствующих о том, что экспериментальные спектры представляют собой суперпозицию подспектров.

Расчет экспериментальных данных был проведен в два этапа: на первом безмодельным способом — по крайним интегральным линиям спектров (полученных для образцов со средним размером зерен 0.22 мкм при комнатной температуре) и на втором — в модели с аппроксимацией экспериментальных пиков поглощения функцией распределения Лоренца (для всех образцов).

В целях увеличения разрешения спектра СМК-железа и получения предварительной информации о параметрах подспектров для последующего модельного расчета произведена процедура восстанавления функций плотности центров тяжести резонансных линий p(v) методом решения нелинейных некорректно

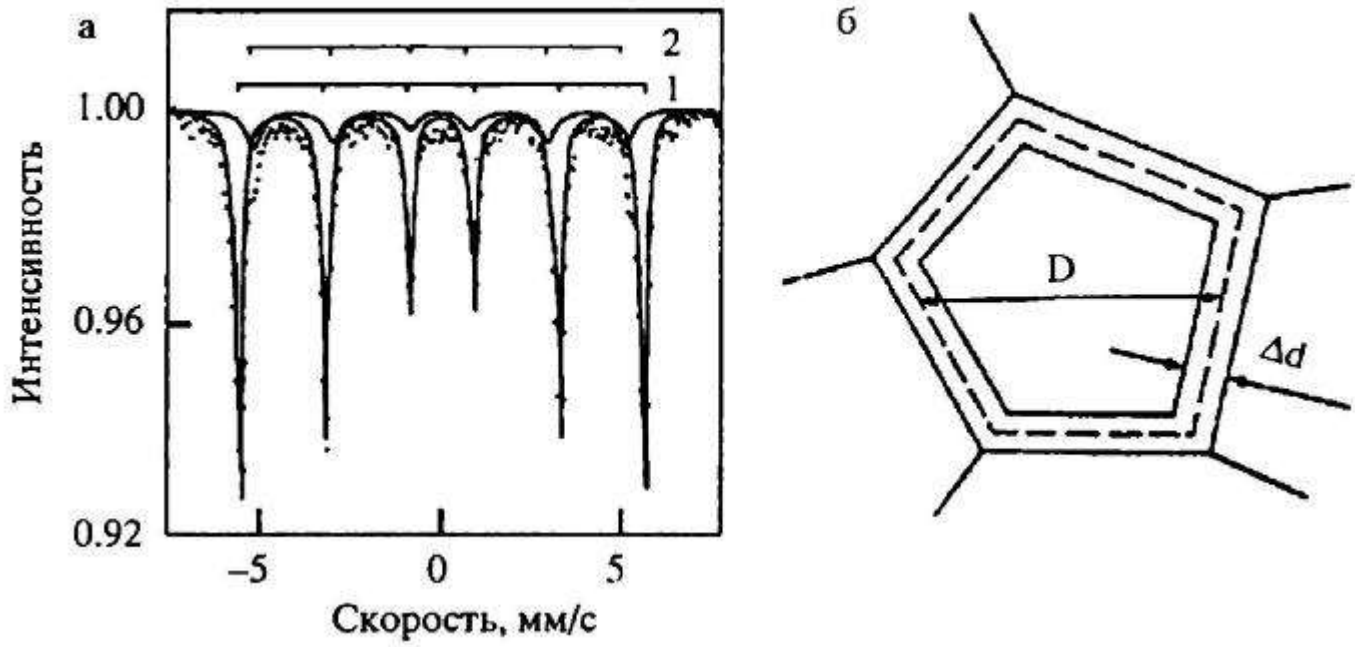


Рис. 4.2. Мессбауэровский спектр Fe со средним размером зерен 0.22 мкм при комнатной температуре (изотоп ^{57}Co в Cr):
а — разложение экспериментального спектра на два подспектра (сплошные линии); б — модель строения зерна и межзеренной прослойки согласно мессбауэровским спектрам

поставленных задач, модифицированного для случая узких резонансных линий [173]. Экспериментальный спектр представлен в виде

$$\eta(v_i) = N_\infty - \int_{v_{min}}^{v_{max}} p(v) L_0(v_i, v, \vec{a}) dv, \qquad (4.4)$$

где v_i — значение скорости для i-го канала; N_Γ — число регистрируемых γ-квантов в отсутствие резонансного поглощения; $L_0(v_i, \bar{v}, \overset{1}{v})$ — некоторый модельный (эталонный) спектр, соответствующий значению энергии на резонансных ядрах по шкале допплеровских скоростей $\bar{v}$; $\vec{a}$ — вектор параметров, определяющий форму линий; $p(v)$ — плотность распределения центров тяжести резонансных линий по шкале допплеровских скоростей $\bar{v}$. В лоренцовом приближении

$$L(v_i, v, a) = (I_{-1/2})/2 - 1/2(v_i - v). \qquad (4.5)$$

При восстановлении функций $p(v)$ в качестве эталонного спектра $L_0(v_i, \bar{v}, \overset{1}{v})$ принимали спектр со средними для данного состава параметрами. В качестве $\Gamma_{1/2}$ (ширины линии на уровне 0.5 высоты) принято брать соответствующее значение из экспериментального спектра на данном спектрометре для α-Fe (>> 0.28 мм/с). При

уменьшении зависимости мессбауэровских параметров на резонансных ядрах от локального окружения p(v) сужается и в пределе стремится к d-функции. При этом решение дает ошибку восстановления и не позволяет оценить параметры сателлитов. В связи с этим применена исскуственная процедура, использующая уменьшение ширины эталонного спектра L :

$$\Gamma_{1'/2} = \Gamma_{1/2}/k,\ \Gamma_{1/2} - \Gamma_{1'/2} = A,\ A = (1 - k)\Gamma_{1/2}, \qquad (4.6)$$

где $k \geq 1$. Предложенная [172] математическая процедура дает возможность получить решение некорректно поставленной задачи по восстановлению параметров спектров и оценить дисперсию p(v): $d'^2 = d^2 = 2A^2$. Расчет функций плотности p(v) I и VI линий спектров проведен по 120 экспериментальным точкам (для каждой линии) с $\Gamma_{1/2} = 0.10$ и 0.19 мм/с ($\Gamma_{1/2} = 0.28$ мм/с) с различным числом членов разложения N = 15, 20, 25, 45 в ряд Фурье функции $L_0(v_i, \bar{v}, \overset{1}{v})$.

В модельном описании сделано разложение g-резонансных спектров на составляющие подспектры и определены параметры последних с использованием стандартных методов решения нелинейных параметрических задач [170]. В качестве начальных значений параметров брали результаты восстановления функции p(v). Расчеты провели с аппроксимацией спектров линиями лоренцевой формы.

В результате безмодельного расчета мессбауэровских спектров получено следующее:

1. Для калибровочного крупнозернистого α-железа I и VI линии и соответствующие функции p(v) практически симметричны.

2. В спектрах СМК-железа появляются сателлиты с устойчивым (при изменении N) положением по шкале скоростей. Таким образом, каждый экспериментальный спектр СМК-Fe представляет собой суперпозицию двух подспектров.

3. Параметры первого подспектра p(v) ($I.S.^1$ и $\Gamma^1_{1.2}$) близки к параметрам крупнозернистого железа, хотя наблюдается некоторое уменьшение интенсивности вследствие появления второго (2) подспектра. Исходя из параметров I и VI линий, полученных из оценки центров тяжести этих резонансных линий, подсчитали разницу изомерных сдвигов и отношение эффективных полей первого и второго подспектров. Они равны соответственно

$$I.S.^2 - I.S.^1 = 0.04—0.08 \text{ мм/с};$$

$$H^2_{эф}/H^1_{эф} = 0.92.$$

Таблица 4.1

Параметры мессбауровских спектров СМК-железа с различными значениями среднего размера зерен

Средний размер зерен, d, мкм	Подспектр	Эффективное магнитное поле $H_{эф}$, кЭ	Ширина внешних пиков спектра на половине высоты I.S., мм/с
0.12	1	331±5	0.32±0.05
	2	301±5	0.32±0.05
0.23	1	331±5	0.33±0.05
	2	301±5	0.54±0.05
0.23	1	329±5	0.33±0.05
	2	299±5	0.35±0.05
0.26	1	331±5	0.34±0.05
	2	299±5	0.38±0.05
0.26	1	330±5	0.30±0.05
	2	302±5	0.40±0.05

Используемый безмодельный расчет позволяет провести фильтрацию первичного экспериментального материала по случайным выбросам и по данным расчета p(ν) провести аппроксимацию спектров моделью.

Использовав полученные таким образом данные для подспектров в качестве начальных, рассчитали спектры СМК-железа в модели суперпозиции двух секстетов с лоренцевыми формами линий. Результаты расчета приведены в табл. 1. Видно, что спектры СМК-железа представляют собой суперпозицию двух подспектров (1 и 2) магнитного расщепления, существенно различающихся параметрами (электрической и магнитной сверхтонкой структуры (СТС) (табл. 4.1): значениями интенсивностей, эффективного магнитного поля и изомерного сдвига, что свидетельствует о наличии в исследованном СМК-материале двух различных состояний атомов железа. Параметры первого более интенсивного подспектра практически совпадают с параметрами калибровочного (крупнозернистого) α-Fe. Наличие второго подспектра, очевидно, связано с особым состоянием части атомов железа.

В СМК-материале выделенным местом являются границы зерен, которые, как показано в гл. 3, находясь в неравновесном состоянии, могут иметь дальнодействующие поля упругих напряжений. Естественно предположить, что атомами, имеющими из-

мененные по сравнению с телом зерен свойства, являются атомы в окрестности границ зерен, и за существование второго подспектра отвечают именно эти атомы.

Важно отметить, что значения эффективного поля, изомерного сдвига и ширины пиков для подспектра 2 практически остаются постоянными при изменении среднего размера зерен в СМК-Fe. Наличие четко фиксированных (лишь слабо размытых) параметров СТС для рассматриваемой части атомов позволяет говорить о неизменности физической природы соответствующей части атомов Fe, о существовании четко выделенного "зернограничного состояния" атомов Fe или зернограничной фазы (ЗГФ) наряду с зеренной фазой (ЗФ) (рис. 4.2, б).

Положительный изомерный сдвиг подспектра 1, соответствующего ЗГФ, может быть объяснен понижением плотности 4s-электронов на атомах железа либо перенормировкой 4s волновых функций из-за увеличения удельного объема новой структурной компоненты, либо вследствие электронных 4s-3d-переходов, приводящих к согласованному изменению изомерного сдвига и эффективного поля ГЗ-структуры.

Наблюдамое для ЗГФ уменьшение эффективного поля $H_{эф}$ может быть связано с рядом особенностей (каждой из них в отдельности или их сочетанием) электронной структуры этой фазы [170, 174]: 1) уменьшением магнитного момента атомов железа по сравнению с ЗФ; 2) понижением концентрации электронной проводимости; 3) уменьшением магнитных моментов атомов Fe, окружающих резонансный атом (например, за счет "немагнитного" свободного объема в виде вакансий вблизи атомов железа в ЗГФ); 4) ослаблением прямого и (или) косвенного (через электроны проводимости) обменного взаимодействия атома Fe в ЗГФ и, соответственно, уменьшением z-проекции магнитного момента атомов Fe. Величина вклада каждого из этих эффектов должна исследоваться детально.

Исходя из соотношения экспериментально определяемых интенсивностей подспектров I_1 и I_2 можно рассчитать долю ЗГФ (c) в СМК-образце и толщину этой фазы Δd. Если предположить, что температуры Дебая ЗГФ и ЗФ равны между собой, то интенсивности соответствующих им подспектров будут прямо пропорциональны долям этих фаз. Тогда долю ЗГФ в СМК-образце можно рассчитать из простого соотношения

$$c = I_1/(I_1 - I_2). \qquad (4.7)$$

Таблица 4.2

Параметры мессбауровских спектров железа со средним размером зерен d = 0.23 мкм, полученные при различных температурах образца

Подспектр	Эффективное магнитное поле $H_{эф}$, кЭ		Ширина внешних пиков спектра на половине высоты I.S., мм/с		Отношение интегральных интенсивностей (площадей) подспектров	
	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K
1	340±5	340±5	0.32±0.05	0.28±0.05	0.14	0.09
2	320±5	320±5	0.40±0.05	0.23±0.05		

Для образцов со средним размером зерен 0.22 мкм она составляет около 11±2 %. Вместе с тем легко геометрически показать, что для доли ЗГФ справедливо соотношение

$$c = 3(\Delta d/d), \qquad (4.8)$$

где Δd — толщина ЗГФ (физическая ширина ГЗ), откуда при c = 11±2 % толщина Δd — 8.4±1.5 нм.

Однако для более корректного расчета доли и толщины зернограничной фазы необходимо учесть различие состояний атомов в ЗГФ и в ЗФ. Поэтому следует ожидать, что спектры колебаний их атомов будут различаться, и это отразится на значениях температур Дебая у зернограничной и зеренной фаз. А интенсивность (4.3) линий в мессбауэровском спектре, как известно, определяется, при прочих равных условиях, температурой Дебая.

Для оценки величины температуры Дебая зернограничной фазы проведены измерения мессбауэровских спектров образцов со средним размером зерен 0.23 мкм при комнатной температуре и при температуре 77 К. Эксперименты подтвердили наличие ЗГФ и при температуре 77 К. Результаты компьютерной обработки экспериментальных спектров этих образцов приведены в табл. 4.2. Согласно этим результатам, отношение интенсивности подспектра 2 к интенсивности подспектра 1 снижается с ростом температуры эксперимента.

Так как интенсивность линий мессбауэровского спектра пропорциональна вероятности f бесфононного поглощения g-квантов, то снижение отношения интенсивности подспектра 2 к интенсивности подспектра 1 с ростом температуры свидетельствует о более быстром снижении вероятности f у зернограничной фазы по сравнению с зеренной фазой. При расчете сделали есте-

ственное предположение, что температура Дебая зеренной фазы такая же как и у монокристаллического или крупнозернистого железа, θ_{cr} = 467 K [175]. Полагали также, что доля атомов ЗГФ в структуре образца одинакова при 77 K и при комнатной температуре (в противном случае, если положить, что доля ЗГФ возрастает с увеличением температуры, то полученное ниже отличие значений θ для ЗГФ и для ЗФ усиливается). Проведенный с такими посылками расчет показал, что температура Дебая зернограничной фазы θ_{GB} = (240±50) K, т. е. приблизительно на 200 K меньше, чем у зеренной фазы.

Теперь вернемся к определению доли ЗГФ по экспериментальным интенсивностям ЯГР-спектров, полученных при комнатной температуре. Чтобы учесть различие величин температуры Дебая у ЗГФ и у ЗФ при расчете, введем поправочный коэффициент t. Найдем, во сколько раз уменьшается экспериментально измеряемая величина интенсивности зернограничного подспектра I_2 вследствие понижения ее температуры θ, т. е. найдем $t = I_2(T, \theta_{GB})/I_2(T, \theta_{cr})$. С учетом этого коэффициента доля ЗГФ в образце будет определяться по формуле

$$c = [I_2(T, \theta_{GB}/t)]/[I_1 + I_2(T, \theta_{GB}/t)]. \qquad (4.9)$$

Для расчета выражения для t с помощью уравнения (4.3) преобразуем в последнем подынтегральное выражение, воспользовавшись соотношением [176]:

$$\varphi/(e\varphi - 1) = \sum_{k=0}^{\infty} B_k/k!, \qquad (4.10)$$

где B_k — число Бернулли. Тогда проинтегрировав, получим

$$t = I_2(T, \theta_{GB})/I_2(T, \theta_{c\gamma}) \sim \exp\{-[134.71(T/\theta_{c\gamma})^2 - (T/\theta_{GB})^2]/[T(T/\theta_{c\gamma})^2(T/\theta_{GB})^2]\}. \qquad (4.11)$$

Подставив в это выражение соответстствуюшие значения T = 300 K, θ_{cr} = 467 K и θ_{GB} = 240 K, получим, t = 0.6±0.2. С помощью этого коэффициента можно найти долю ЗГФ в СМК-образцах железа с учетом различия температур Дебая в ЗГФ и ЗФ. Например, для образцов со средним размером 0.22 мкм она составляет 15±4 %.

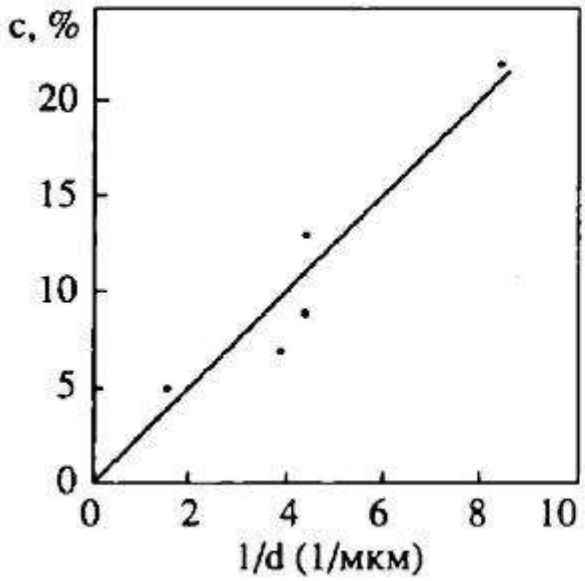


Рис. 4.3. Зависимость доли зернограничной фазы от обратной величины размера зерна

Для определения толщины ЗГФ (физической ширины ГЗ) Δd и зависимости этой толщины от размера зерен проанализировали связь экспериментальных значений доли атомов ЗГФ в структуре с соответствующим средним размером зерен (рис. 4.3), c = f(1/d). Экспериментальную величину доли нашли по уравнению (4.9). Относительная интенсивность подспектра 2 уменьшается с ростом величины d. Оказалось, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую линию, что свидетельствует о постоянстве величины Δd при изменении размера зерен. Расчет показал, что толщина зернограничной фазы (физическая ширина межкристаллитных границ — границ зерен) Δd = 11±3 нм. В пределах погрешности эксперимента оценки толщины ЗГФ, сделанные с учетом и без учета различия температур Дебая в ЗГФ и в ЗФ, совпадают.

Экспериментальные результаты ЯГР-исследований СМК-Fe, представленные в данном разделе, находятся в качественном согласии с результатами исследований нанокристаллического Fe [160]. В обоих случаях обнаружено снижение эффективного магнитного поля $H_{эф}$ для атомов в районе границ зерен, снижение эффективной температуры Дебая всего образца коррелирует со снижением этой температуры для ЗГФ в СМК-образце. Однако значительная пористость в нанокристаллических образцах не позволила авторам сделать однозначные выводы о физической природе материала. Так, затрудненным представляется проведение безмодельного расчета экспериментальных спектров. Поэтому, например, хотя авторы исходя из соотношения интенсивностей выделенных подспектров, и отметили, что доля атомов, ответственных за зернограничный подспектр, значительно превосходит долю атомов, расположенных вблизи границ зерен на расстоянии их кристаллографической ширины, но не смогли дать объяснения этому факту.

Таким образом, мессбауэровскими исследованиями железа с различными значениями среднего размера зерен в диапазоне от

0.12 до 0.65 мкм показано наличие специфического состояния атомов в СМК-металле, отождествляемого с существованием особой зернограничной фазы. Толщина ЗГФ (физическая ширина межкристаллитных границ) в исследованном интервале размеров зерен постоянна и составляет 11 нм.

Установленная разница СТС-параметров ЗГФ и ЗФ вызвана различием их электронных структур и фононных спектров, что связано с изменением динамических свойств их атомов. Температура Дебая ЗГФ на 200 К ниже, чем в зеренной фазе.

Аналогичный результат получен при исследовании нанокристаллического палладия [177], приготовленного сублимацией и последующим прессованием. Оказалось, температура Дебая для межзеренной прослойки уменьшается с 653 К, характерезующей объем нанозерна, до 573 К.

4.2. ОСОБЕННОСТИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

В работе [66, 178, 179] методом EXAFS [66] исследованы субмикрокристаллическая медь с размером зерна 100 нм, полученная методом ИПД (равноканальным угловым прессованием) до логарифмической степени деформации e = 5, и субмикрокристаллический палладий с разной величиной зерна, изменяющейся от 10 до 100 нм. Первоначально [66] методом рентгеноструктурного анализа профиля дифракционной линии обнаружено, что в зависимости от величины получаемого зерна в палладии возникают среднеквадратичные смещения атомов из положения равновесия (из узлов кристаллической решетки) (рис. 4.4, а). Величина смещений зависит от размера нанозерна, что может указывать на то, что эта зависимость связана с количеством межзеренных прослоек. Позднее [179] методом EXAFS определены координационные числа и их изменение в зависимости от межатомного расстояния в нанокристаллическом палладии (рис. 4.4, б). Как можно заметить из рис. 4.4, среднеквадратичные смещения уменьшаются с увеличением размера нанозерна, что в какой-то степени указывает на зависимость динамических свойств нанокристаллического палладия от размера нанозерна. Эффект изменения отношения координационного числа в зависимости от межатомного расстояния является подтверждением изменения динамических свойств нанокристаллического материала и прежде всего межзеренной прослойки.

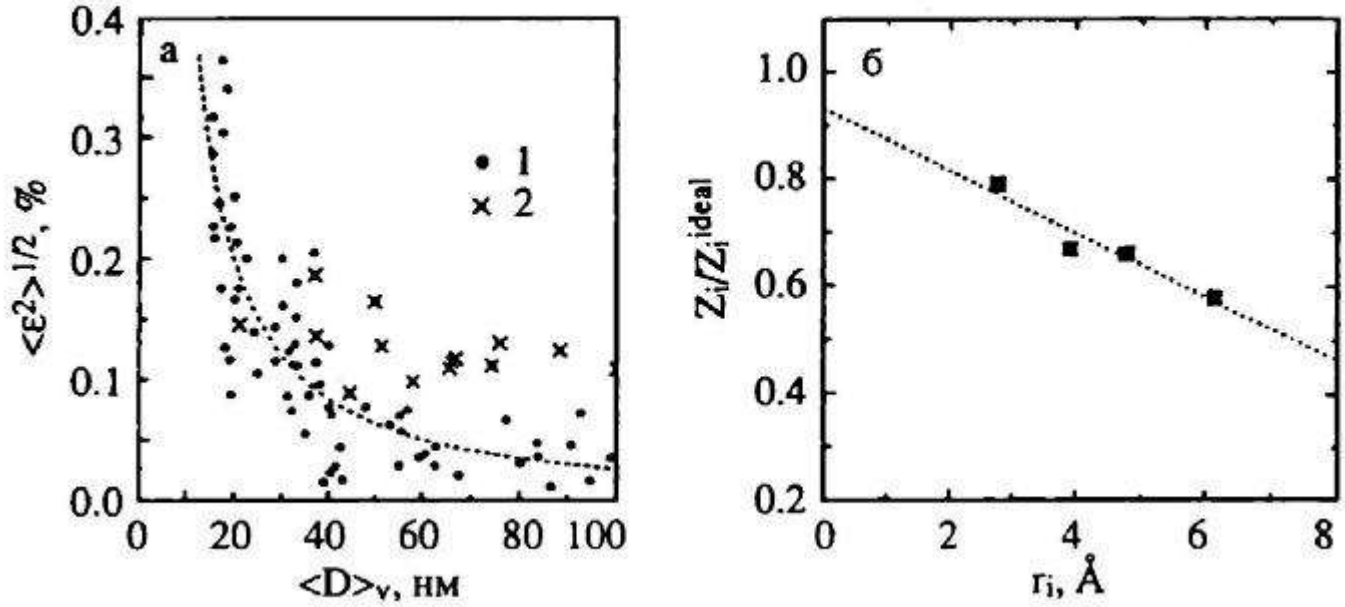


Рис. 4.4. Зависимость среднеквадратичных смещений из узлов кристаллической решетки от размера зерна (а) [66] и изменение отношения координационного числа (Z_i/Z_i^{ideal}) от межатомного расстояния (r) по данным EXAFS [179] в нанокристаллическом палладии:

1 — компактирование при комнатной температуре под давлением 1 ГПа; 2 — то же при температуре 100 °С под давлением 3.2 ГПа

В работе [178] при изучении методом EXAFS параметров атомной структуры субмикрокристаллической меди (координационного числа в первой координационной сфере Z, межатомного расстояния r, температурного фактора Дебая—Веллера — θ*) в крупнокристаллическом и нанокристаллическом состоянии получены различные значения (табл. 4.3).

В этой же работе сделана оценка координационного числа для сумикрокристаллической меди с учетом того или другого количества вакансий в границе зерна (табл. 4.4).

Итак, показано, что субмикроскопическая медь, полученная ИПД имеет малое координационное число, что может быть вы-

Таблица 4.3

Параметры атомной структуры субмикрокристаллической меди

Объект	Z	r, kx	θ*
Модель	12	2.556	0.087
Модель раствора	12	2.556	0.090
Поликристал. медь	12	2.554	0.088
Субмикрокристал. медь	11.65	2.554	0.090
Субмикрокристал. медь	11.50	2.552	0.093

Таблица 4.4

Значение координационного числа для субмикроскопической меди с разным процентным содержанием вакансий

Объект	Z_{Cu}
Зерно без вакансий	11.97
Зерно (размер 10 нм) с вакансиями в поверхностном слое до 1 %	11.87
Зерно (размер 10 нм) с вакансиями, линейно уменьшающимися от поверхности к центру, с общим содержанием 1.6 %	11.75
Зерно (размер 10 нм) с вакансиями, хаотично распределенными по объему зерна, с общим содержанием 2 %	11.72

звано высокой концентрацией вакансий, уровень которых больше равновесной величины. Большие значения среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия указывают на понижение температуры Дебая—Веллера.

4.3. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАЛЛА

Для решения проблемы определения физической природы особого поведения нанокристаллических материалов представляется целесообразным рассмотреть результаты исследования их электронной структуры. Знание ее особенностей позволило бы понимать физическую природу свойств этих материалов из первых принципов. Поэтому ниже представлены результаты экспериментальных исследований энергетического распределения эмитированных электронов из нанокристаллических образцов никеля и вольфрама методами полевой электронной спектроскопии и полевой ионной микроскопии. Теоретический анализ полученных экспериментальных результатов проведен с применением численного эксперимента. Нанокристаллическая структура в материале получена интенсивной пластической деформацией методом сдвига под квазигидростатическим давлением.

4.3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе [179а] впервые применен метод полевой электронной спектроскопии для исследования ионной подрешетки нанокристаллического чистого никеля (99.98 %). Никелевые автока-

тоды для исследования полевой электронной эмиссии изготовлены в форме острия с радиусом кривизны ~ 100 нм методом электрохимического травления.

Экспериментальные исследования проводили в условиях сверхвысокого вакуума (< 10^{-8} Па) на установке, включающей автоэлектронный проектор, позволяющий вести непрерывное наблюдение за эмиссионной картиной, и дисперсионный электростатический энергоанализатор с разрешением не хуже 30 мэВ [179б]. Регистрация эмиссионного тока на выходе анализатора осуществлялась с помощью вторично-электронного умножителя, работающего в счетном режиме. Выбор эмиссионного направления и настройка на оптическую ось энергоанализатора производились специальным манипулятором. Управление процессом измерения и обработки данных по оригинальному программному обеспечению производилось при помощи ЭВМ, сопряженной с КАМАК.

Для получения стабильного эмиссионного тока и стабильной эмиссионной картины поверхность автокатода, помещенного в установку, подвергали очистке путем испарения поверхности в обратном электрическом поле. Микроструктуру автокатода изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2000EX.

Для сравнительного анализа в работе был исследован монокристаллический никель. Монокристаллический образец получен путем отжига НК-острия в экспериментальной установке при температуре около 800 °С. В случае НК-образца получены два типа распределения автоэлектронов в зависимости от выбора эмиссионного участка на поверхности автокатода: традиционные для чистых металлов однопиковые спектры и спектры с дополнительным максимумом в низкоэнергетической части распределения. Вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера—Нордгейма, построенные по интегральному энергетическому распределению, для обоих случаев имели характерную для металлов линейную зависимость. Распределения электронов по полным энергиям для отожженного никеля имели традиционный вид и соответствовали модели свободных электронов [179в]. Однако анализ результатов в этой работе оказался затрудненным из-за отсутствия прямых экспериментальных данных о том, из какой области микроструктуры (из тела зерен или из окрестности их границ) получены энергетические спектры.

В более поздней работе [179г] в качестве исследуемого материала был выбран удобный для эмиссионных исследований тугоплавкий металл — вольфрам чистотой 99.99 %. НК-структура в нем получена с помощью интенсивной пластической деформации при достижении истинной логарифмической степени e = 7. Информация о микроструктуре НК-образца получена с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX [179д]. Особенности электронной структуры НК-металла выявлены методами полевой ионной и полевой электронной эмиссий, а также качественного теоретического анализа экспериментальных результатов.

Образцы, предназначенные для исследования микроструктуры в полевом ионном микроскопе, готовились из НК-вольфрама в виде игольчатых эмиттеров с радиусом кривизны при вершине ~ 30—50 нм. Из НК-вольфрама вырезались брусочки, и методом электрохимического травления готовились острия. Острие приваривалось к никелевой дужке. Полевой ионный микроскоп был снабжен микроканальным ионно-электронным конвертером, усиливающим яркость микрокартин поверхности в 10^4 раз, хладагентом служил, как правило, жидкий азот (T = 78 K), в качестве изображающего газа использовали спектрально чистый неон.

Аттестованные для проведения исследований методами полевой эмиссии полевые эмиттеры имели атомно-гладкую поверхность вершины, близкую к полусферической, приготовленную in situ полевым испарением поверхностных атомов. Контролируемое удаление атомных слоев с поверхности образца длилось до тех пор, пока на полевом ионном изображении не появлялась межкристаллитная граница. Полученное таким образом острие с границей зерна в эмитирующей части устанавливали в качестве катода в полевой электронный спектрометр для изучения особенностей электронной структуры материала.

Для сравнительного анализа в работе исследовано острие после его отжига in situ при температуре около 800 °C в течение 20 мин пропусканием тока через никелевую дужку. В результате деформационной обработки вольфрама получены НК-образцы с однородной зеренной структурой со средним размером зерен около 100 нм. В остриях из НК-вольфрама, приготовленных электрохимическим травлением, такая микроструктура сохранилась.

На рис. 4.5 показано полевое ионное изображение поверхности НК-вольфрама с межзеренной границей. Такая микрокартина поверхности получена в результате испарения около 106

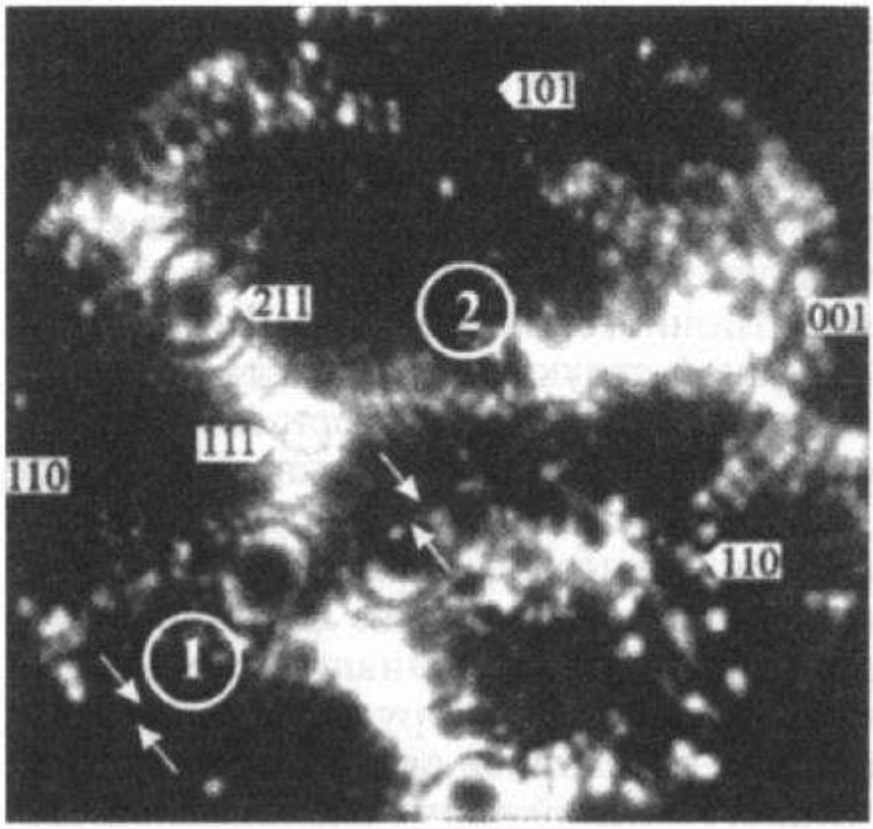


Рис. 4.5. Полевое ионное изображение поверхности СМК W(V = 12.6 кВ) с межзеренной границей (стрелки).

Окружности 1, 2 указывают участки поверхности, для которых приведены распределения автоэлектронов по полным энергиям в полевом ионном микроскопе

атомных слоев относительно грани {110}, из них в процессе удаления 43 атомных слоев изучалось атомное строение межкристаллитных границ. Для последующего исследования методами полевой эмиссии выбрана большеугловая граница (см. рис. 4.5, стрелки). Анализ строения границы в объеме путем контролируемого последовательного удаления поверхностных атомов показал, что ее кристаллическая структура отличается от структуры межзеренных границ в вольфраме, не подвергнутом большим пластическим деформациям. По нашей оценке из полевых ионных микрокартин поверхности, толщина граничной поверхности (ширина границы) не более 0.6—0.8 нм. В недеформированном вольфраме ширина границы составляет 0.3—0.4нм.

Сформированную в полевом ионном микроскопе атомногладкую поверхность вершины эмиттера далее исследовали в полевом электронном спектрометре. При этом распределения автоэлектронов по энергиям измеряли для различных участков эмитирующей поверхности острия, контролируя положение участка по эмиссионному изображению. Хотя полевое электронное изображение визуально представляло собой микрокартину на порядок ниже по разрешению, чем полевое ионное изображение, сопоставление этих двух эмиссионных изображений позволило однозначно идентифицировать микроструктуру участков, с которых снимались энергетические распределения электронов.

Получены три характерных вида энергетических распределений электронов по полным энергиям в зависимости от выбора эмиссионного участка на поверхности катода. Спектры, соответ-

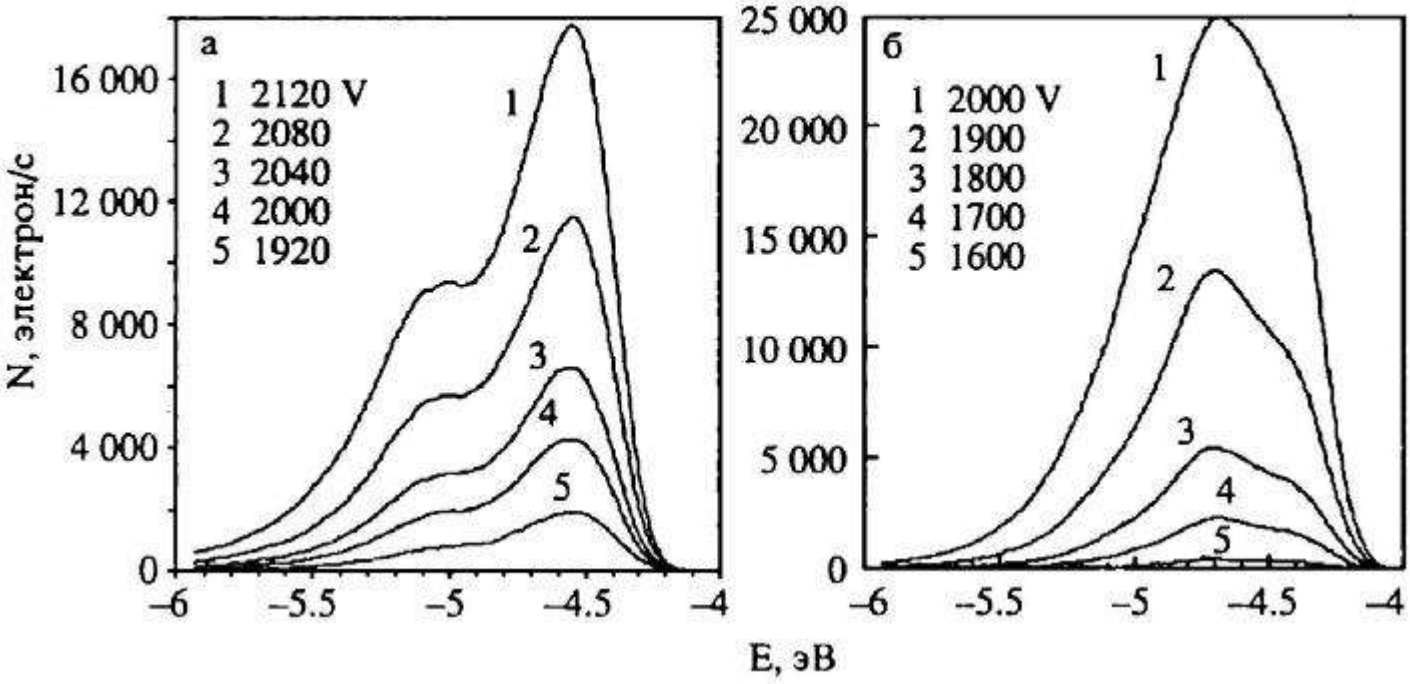


Рис. 4.6. Распределения автоэлектронов по полным энергиям при различных эмиссионных напряжениях (показаны в поле графиков), полученные для двух областей эмиссионного изображения:
а) для области 1 (см. рис. 4.5), содержащей границу зерен; б) для области 2 (см. рис. 4.5) для удаленных от границы зерен

ствующие участкам с границей зерен, содержат дополнительный максимум в низкоэнергетической части либо имеют перелом ведущего края (рис. 4.6). С увеличением эмиссионного напряжения дополнительный максимум возрастает (рис. 4.6, а), а перелом ведущего края уменьшается (рис. 4.6, б).

Для удаленных от границы зерен участков полученные распределения по форме подобны классическому распределению [179в]. Однако полная ширина на полувысоте этого спектра значительно, на ~ 0.4 эВ, превосходит этот параметр для классического спектра и составляет 0.58—0.64 эВ.

Отжиг острия in situ при температуре около 800 °С в течение 20 мин привел к частичному возврату энергетического распределения эмитированных электронов. В измерениях наблюдались только однопиковые спектры. Причем полная ширина на полувысоте пика после отжига уменьшилась до 0.45—0.60 эВ.

Таким образом, обнаружены существенные отличия энергетических характеристик электронов, эмитированных из НК-металла, от характеристик электронов, эмитированных из крупнозернистого металла. Эти изменения могут быть вызваны особенностями микроструктуры, в частности повышенной долей границ зерен в структуре материала, находящихся в специфическом неравновесном состоянии. В [172] показано, что они имеют эффек-

тивную физическую ширину около 10 нм, значительно превосходящую кристаллографическую ширину границ зерен, а атомы, находящиеся в пределах этой ширины, имеют пониженную температуру Дебая и повышенную энергию. Нанокристаллический материал можно представить в виде совокупности двух фаз — зеренной и зернограничной. Первая имеет характеристики обычного монокристаллического или крупнозернистого материала, характеристики второй имеют отличные фиксированные значения.

4.3.2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Интерпретация экспериментальных данных проводилась следующим образом. Можно представить экспериментально измеряемое распределение эмитированных электронов по полным энергиям в виде [179е]:

$$N = \frac{j}{e} S f(x, y); \tag{4.12}$$

$$f(x; y) = \frac{(\exp(x))^y}{1+\exp(x)}; \tag{4.13}$$

$$x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}; \tag{4.14}$$

$$y = \frac{8\pi\sqrt{2m\varphi}\,\eta\left(\frac{\sqrt{e^3E}}{\varphi}\right)}{2lhE} T, \tag{4.15}$$

где j — плотность тока автоэмиссии; e — элементарный заряд; S — эффективная площадь эмиссии при снятии спектра; ε_F — энергия Ферми; k — константа Больцмана; T — температура, в градусах Кельвина; h — постоянная Планка; m — масса электрона; φ — эмиссионная работа выхода; E — напряженность электрического поля; $\eta\left(\frac{\sqrt{e^3E}}{\varphi}\right)$ — слабо меняющаяся функция аргумента [179ж].

Далее считаем, что для НК-образца, в частности на границе зерна, эмиссия суммируется с двух участков с разной работой выхода и разными уровнями Ферми:

$$N = N_1 + N_2 = \frac{j_1}{e} S_1 f_1(x;y) + \frac{j_2}{e} S_2 f_2(x;y) =$$

$$= \frac{j_1}{e} S_1 \left[f_1(x;y) + a f_2(x;y) \right]; \qquad (4.16)$$

$$a = \frac{j_2 S_2}{j_1 S_1}; \qquad (4.17)$$

$$f_1(x;\, y) = \frac{(\exp(x))^y}{1+\exp(x)}; \qquad (4.18)$$

$$f_2(x;\, y) = \frac{(\exp(x-b))^{cy}}{1+\exp(x-b)}; \qquad (4.19)$$

$$b = \frac{\Delta\varepsilon_F}{kT}; \qquad (4.20)$$

$$c \approx \frac{\sqrt{\varphi_2}}{\sqrt{\varphi_1}}. \qquad (4.21)$$

Для определения $\Delta\varepsilon_F$ и $\varphi_2 = \varphi_1 + \Delta\varphi$ можно использовать следующую модель. Электроны проводимости, которые могут эмитировать, находятся в потенциальной яме с кулоновским взаимодействием с ионами

$$\varphi_n = e^2 n^{1/3}, \qquad (4.22)$$

где φ_n — полная работа выхода при удалении электрона, n — концентрация электронов проводимости или ионов. Уровень Ферми

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi} n\right)^{2/3}. \qquad (4.23)$$

Эмиссионная работа выхода

$$\varphi = \varphi_n - \varepsilon_F. \tag{4.24}$$

Связывая изменения величин φ_n, ε_F и φ с измерением концентрации n в одном из кристаллографических направлений, можно записать

$$\Delta\varphi_n = \varphi_n \frac{\Delta n}{n}; \tag{4.25}$$

$$\Delta\varepsilon_F = \frac{2}{3}\varepsilon_F \frac{\Delta n}{n}; \tag{4.26}$$

$$\Delta\varphi = \varphi + \frac{1}{3}\varepsilon_F \frac{\Delta n}{n}. \tag{4.27}$$

Не вдаваясь в физику вопроса, вначале исследовали формально выражение (4.16) при определенных допущениях относительно величин φ, ε_F, Δn. Оказалось, что вид распределений (4.16), подобных экспериментальным, можно получить в предположении $\varphi - \varepsilon_F > 0$, $\Delta n < 0$, откуда следует, что $\Delta\varepsilon_F < 0$, $\Delta\varphi < 0$, $b < 0$, $c < 1$ (рис. 4.7). Это соответствует меньшим значениям концентрации n и работы выхода электрона из зернограничной фазы. В случае, когда вклад в эмиссию этой фазы мал, a = 0.3, можно получить распределения с левым дополнительным максимумом

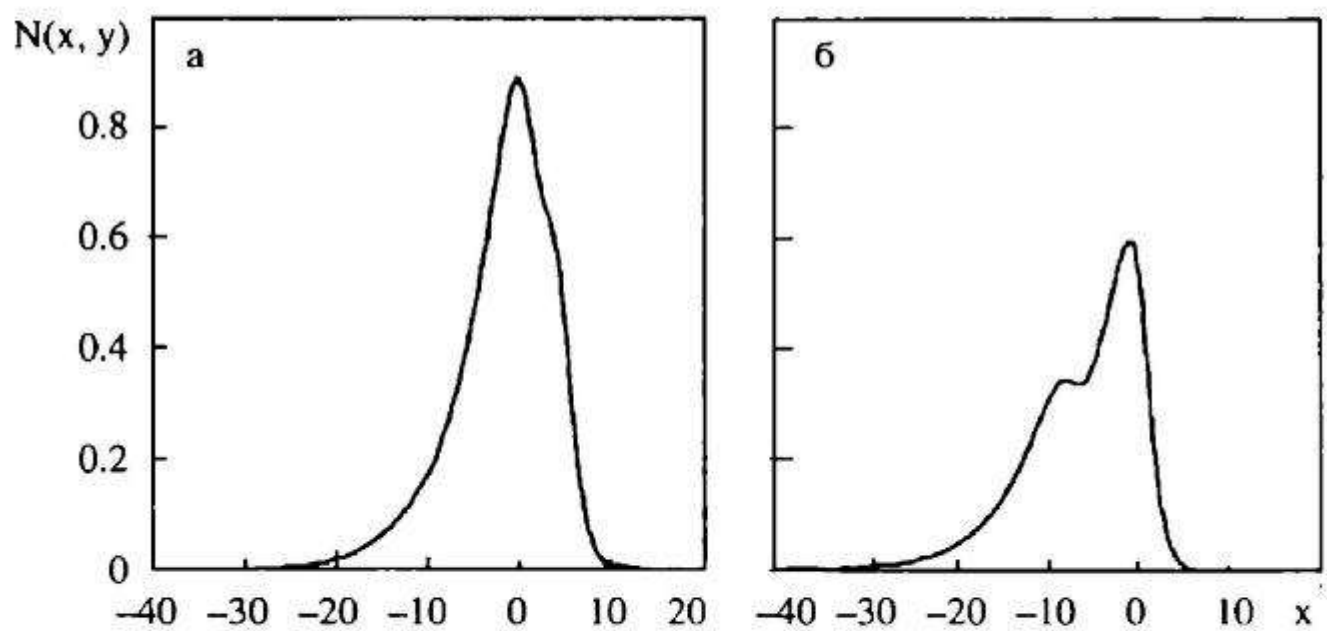


Рис. 4.7. Зависимость функции распределения f(x, y) от x при y = 0.2, b = –8, c = 0.9.
а — a = 0.3; б — a = 0.9

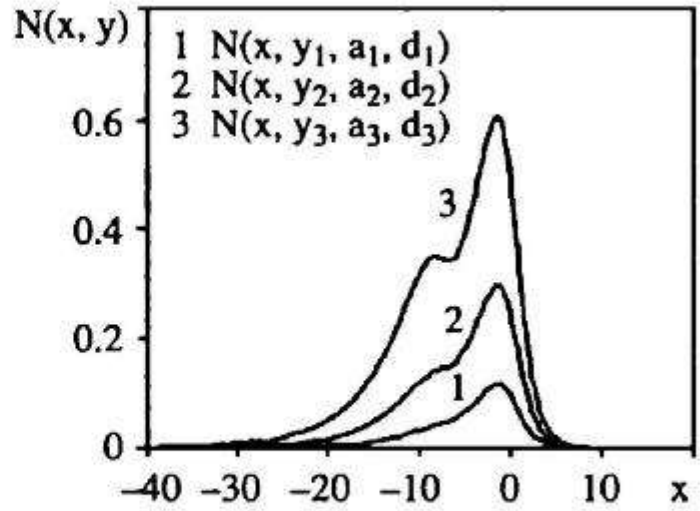


Рис. 4.8. Распределения электронов по полным энергиям, рассчитанные при:
1 — y = 0.22, a = 0.1, d = 0.2; 2 — y = 0.21, a = 0.2, d = 0.5; 3 — y = 0.20, a = 0.3, d = 1

(рис. 4.7, а). Когда вклады от обеих фаз сравнимы, a = = 0.9 — функция распределения с правым перегибом (изломом) (рис. 4.7, б).

Рост поля соответствует небольшому уменьшению y, увеличению a и более ярко выраженному росту множителя $j_0 = S_0/e$ Численный эксперимент показал, что с увеличением величины электрического поля левый максимум становится более заметным, а правый перегиб уменьшается на фоне основного пика (рис. 4.8). Такое поведение соответствует экспериментальным данным.

Поясним далее, каким образом на автоэмиссионных распределениях по полным энергиям отображаются разные уровни Ферми и разные работы выхода. Используем представления из теории пятен для работы выхода неоднородного электронного эмиттера [179з]. В результате деформации возникают области с разными энергиями Ферми, которые находятся в электрическом контакте друг с другом. Это приводит к нарушению их зарядовой электронейтральности, выравнивающих электрохимических потенциалов и появлению контактной разности потенциалов между пятнами, соответствующими выходу областей на поверхность эмиссии. Величина контактной разности потенциалов равна разности работ выхода или энергии уровней Ферми, отсчитываемых от энергии покоящегося свободного электрона. Электрическое поле контактной разности потенциалов или поле пятен для наших условий может быть оценено как $E \le 10^{-1}$ В/10^{-6} см $\approx 10^5$ В/см. При автоэмиссии внешнее поле превышает эту величину, и эмиссия происходит с отдельных участков с разной работой выхода, что и отображается на спектрах. Поле пятен имеет нормальную составляющую вблизи поверхности металла и на некотором удалении. Электроны набирают поперечную энергию по отношению к направлению эмиссии, сравнимую с контактной разностью потенциалов. Это отображается на спектре в виде эмиссии с разной энергией уровня Ферми.

Таким образом, обнаружено, что энергетические характеристики электронов, эмитированных полем из нанокристаллического металла, отличаются от энергетических характеристик крупнозернистого металла. В случае эмиссии с участков, содержащих границу зерен, наблюдаются дополнительный пик в низкоэнергетической части или перегиб в высокоэнергетической части.

На основе численного анализа можно предположить, что в результате формирования нанокристаллической структуры с помощью интенсивной пластической деформации сдвига под квазигидростатическим давлением в металле возникают пути тока с пониженной работой выхода (граница зерна). Это обусловлено изменением в результате деформации плотности упаковки в определенных кристаллографических направлениях.

Глава 5

УПРУГИЕ СВОЙСТВА, ПРОЧНОСТЬ, ПЛАСТИЧНОСТЬ, ПОЛЗУЧЕСТЬ И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе механического воздействия образец может подвергаться упругой и пластической деформации с последующим разрушением. При этом стадию упругой деформации образец проходит при всех, без исключения, видах механических воздействий. На этой стадии материал наряду с упругостью проявляет и неполную упругость (неупругость).

5.1. УПРУГОСТЬ И НЕУПРУГОСТЬ СМК- и НК-МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Упругие и неупругие свойства могут быть определены с помощью стандартных статических испытаний [180, 181], характеризуемых малыми скоростями деформации (10^{-5}—10^{-1} $с^{-1}$). Однако чаще используют динамические методы, отличающиеся более высокой точностью. Они основаны на наблюдении свободных и вынужденных колебаний образцов или на изучении характера распространения акустических волн в образце [182, 183]. Эти методы можно разделить по диапазонам частот.

Низкочастотный диапазон особенно важен для изучения термически активированных процессов, так как снижение частоты сдвигает область измерений к низким температурам. Наиболее распространенный низкочастотный метод — крутильный маятник [183—186]. На практике используют прямой или обратный (перевернутый) крутильный маятник. На средних частотах для исследования упругих и неупругих свойств используется резонансный метод, основанный на образовании и изучении стоячих волн в образце, и метод составного вибратора [187—189]. На высоких частотах упругие свойства можно определить по результатам измерений скоростей ультразвуковых волн. Импульсный

метод заключается в возбуждении короткого импульса ультразвуковых колебаний и измерении времени их распространения и затухания при прохождении через образец [190, 191].

5.1.1. УПРУГОСТЬ МАТЕРИАЛА

Упругость — свойство тел изменять форму и размеры под действием нагрузок и самопроизвольно восстанавливать исходную конфигурацию при прекращении внешних воздействий. Она является характеристикой сил межатомных связей. Знание упругости необходимо в физике, сейсмологии, биомеханике и других науках, а также для расчетов прочности при действии статических и динамических нагрузок, стабильности геометрических размеров и длительной прочности деталей и узлов в строительном деле, авиа- и ракетостроении, машиностроении, горном деле и других областях техники и промышленности [192].

Величины, характеризующие упругие свойства материала, определяются из основных положений теории упругости [130, 181, 193, 194], согласно которым компоненты тензора напряжений в изотермических условиях являются функциями тензора деформаций. Для большинства материалов, в том числе для металлов и сплавов, можно пользоваться законом Гука, выражающим линейную связь между напряжениями и малыми деформациями. Коэффициент упругости называется модулем упругости. При одноосном растяжении, кручении и всестороннем (гидростатическом) сжатии соответствующие модули записываются в виде

$$E = \sigma_e/\varepsilon_e; \tag{5.1}$$

$$G = \sigma_g/\varepsilon_g; \tag{5.2}$$

$$K = \sigma_k/\varepsilon_k, \tag{5.3}$$

где E — модуль нормальной упругости (модуль Юнга); G — модуль сдвига; K — модуль обьемной упругости (всестороннего сжатия). σ_e, σ_g, σ_k — приложенные напряжения линейного растяжения (сжатия), сдвига и всестороннего сжатия, соответственно; ε_e, ε_g, ε_k — относительные линейное растяжение, сдвиг и изменение объема, соответственно. Кроме того, изменение обьема тела при упругой деформации характеризует коэффициент Пуассона ν, определяемый как отношение поперечной относительной деформации к продольной при одноосном растяжении или

сжатии. Эти четыре величины связаны между собой. Примерами таких связей являются соотношения

$$G = E/2(\nu + 1); \tag{5.4}$$

$$K = E/3(1 - 2\nu). \tag{5.5}$$

Приведенные выше уравнения относятся к элементарному закону Гука, когда напряжение и деформация совпадают по направлению. В сложном напряженном состоянии анизотропного материала используется обобщенный закон Гука, который устанавливает линейную связь между компонентами тензора деформаций и независимыми компонентами тензора напряжений. Так как монокристаллы и крупнозернистые поликристаллы в основном анизотропные, то для их полного описания необходимо использовать 36 констант упругости $c_{\chi j}$.

Обычно из-за симметрии кристаллов число независимых коэффициентов невелико, так как многие из них либо равны нулю, либо взаимно связаны простыми уравнениями. Так, для кристаллов с кубической симметрией существуют всего три независимые константы — c_{11}, c_{12}, c_{44}.

Поликристаллы с относительно малым размером зерна, благодаря хаотичности ориентации отдельных зерен, можно считать квазиизотропными [195]. При описании их макроскопических упругих свойств используют соотношения элементарного закона Гука (36). Кроме того, существуют методы [196—198], позволяющие оценить значения упругих модулей квазиизотропного поликристалла по соответствующим значениям модулей для монокристаллов этого материала. Однако расчеты при этом проводят без учета влияния границ зерен и внутренних напряжений, возникающих при деформации.

В настоящее время считается, что в поликристаллах границы зерен на упругие модули влияния практически не оказывают [180]. Так, в работе [195] проведены оценки упругих модулей различных поликристаллов из постоянных упругости монокристаллов этих материалов без учета влияния ГЗ и получено хорошее совпадение с экспериментом. Однако расчет зернограничных потенциалов и поверхностных сил сцепления, проведенный в работах [199, 200], показал, что модуль межзеренной прослойки зависит от типа ГЗ и по величине меньше решеточного. В работе [201] показано, что результаты расчета анизотропии упругих свойств поликристаллической меди без учета влияния гра-

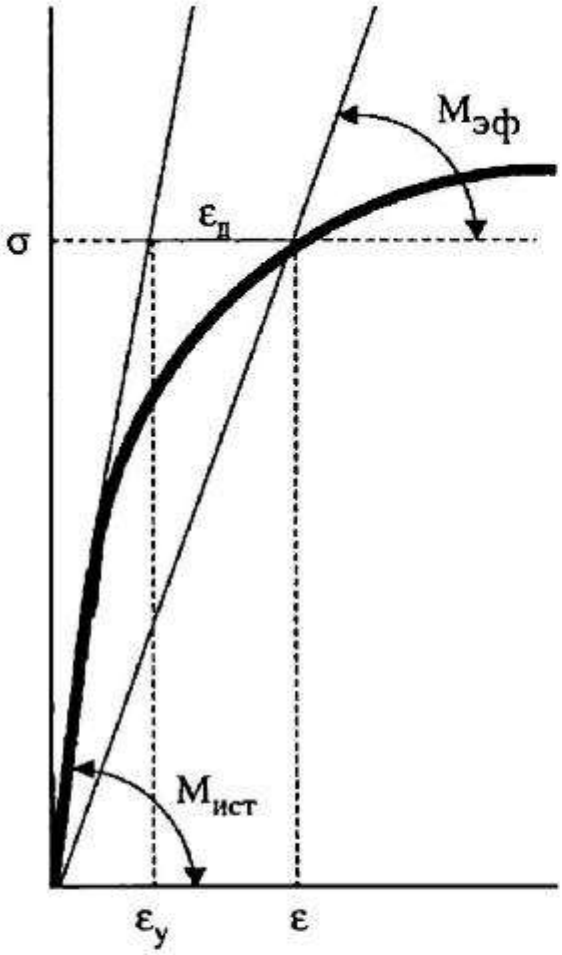


Рис. 5.1. Вид деформационной кривой образца в координатах "напряжение (σ) — удлинение (ε)". Разложение общей деформации ε на составляющие $\varepsilon_у$ и $\varepsilon_д$

ниц зерен отклоняются от экспериментальных данных на 6 %. Из этого можно предположить, что в достаточно мелкозернистых материалах ГЗ могут оказать значительное влияние на величину эффективного упругого модуля.

В реальном твердом теле при действии внешней нагрузки возникает деформация ε, которая состоит из упругой деформации $\varepsilon_у$ и деформации пластической $\varepsilon_д$, которая в свою очередь зависит от уровня действующего напряжения и скорости нагружения материала (схема деформации показана на рис. 5.1). Появление пластической деформации приводит к кажущемуся уменьшению модулей упругости материала, которые в этом случае характеризуются эффективными значениями. Для статических измерений

$$M_{эф} = \sigma/(\varepsilon_у + \varepsilon_д), \qquad (5.6)$$

где $M_{эф}$ обозначает модули E и G. Зависимость от параметров состояния у эффективных модулей носит более сложный характер, чем у истинных модулей. В отличие от последних [180, 181, 184] эффективные значения модулей упругости зависят от структуры материала, так как пластическая (дополнительная) деформация зависит от дефектов структуры. Модуль $M_{эфф}$ можно рассматривать как параметр, характеризующий структурное состояние материала, и как источник ценной информации о природе и механизмах образования дополнительной деформации $\varepsilon_д$.

5.1.2. НЕУПРУГОСТЬ МАТЕРИАЛА

Как отмечено выше, в области упругой деформации у кристаллических твердых тел может наблюдаться отклонение от чисто упругого поведения. Примером такого отклонения является

эффект Баушингера [181, 185, 202], заключающийся в уменьшении сопротивления деформации при повторном нагружении в обратном направлении. Такие неупругие эффекты обусловлены наличием внутреннего трения (ВТ), которое характеризует необратимые потери энергии внутри материала при его циклическом механическом нагружении.

Кривые деформации при нагружении и разгружении не совпадают и образуется петля гистерезиса. Ее площадь характеризует поглощение энергии за один цикл нагружения. По определению [184, 185], внутреннее трение

$$Q^{-1} = \Delta W/2\pi W_0, \tag{5.7}$$

где W_0 — максимальное значение энергии колебаний образца; ΔW — энергия, рассеянная в материале за один цикл колебаний.

Результирующая деформация ϵ при циклической нагрузке, создающей напряжение $\sigma = \sigma_0 \exp(i\xi t)$ с частотой ξ, как и при статическом нагружении, включает упругую ϵ_y и неупругую компоненту $\epsilon_д$, связанную с действием механизмов неупругости. При этом в качестве характеристики внутреннего рассеяния энергии в материале широко используется логарифмический декремент колебаний (затухания) δ [183—186, 203]. Он характеризует рассеяние энергии свободных колебаний:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln\left(\frac{A_i}{A_{i+N}}\right), \tag{5.8}$$

где A_i — значение амплитуды i-го колебания; N — число колебаний, на базе которых определяется значение декремента затухания. При достаточно малых уровнях амплитуд деформации характеристики Q^{-1} и δ связаны соотношением $\delta = p \cdot Q^{-1}$.

Различают три типа внутреннего трения [183]: релаксационное, гистерезисное и резонансное.

В случае релаксационного ВТ в материале под действием приложенного напряжения происходят структурные перестройки, требующие времени. Для этого механизма ВТ характерны независимость от амплитуды и зависимость от частоты колебаний и температуры.

Гистерезисное ВТ связано со статическим гистерезисом, когда форма и площадь петли при нагружении и разгружении не зависят от временных процессов и поэтому не изменяются при

смене частоты колебаний, но сильно зависят от амплитуды деформации. Гистерезисные потери энергии при колебании связаны с различными перестройками структуры металла дислокационной и, иногда, магнитной природы.

Резонансное ВТ возникает при совпадении частоты воздействия приложенного напряжения с резонансной частотой какого-либо механизма движения внутренних структурных элементов (точечные дефекты, дислокации и др.) и проявляется только при больших частотах в районе мегагерцового диапазона. От амплитуды деформации оно, как и релаксационное внутреннее трение, не зависит.

Исследования ВТ широко используются для изучения дефектной структуры материалов. Для получения полной информации о структуре необходимо проводить комплексное изучение зависимостей ВТ от температуры, частоты и амплитуды деформации. При этом спектры внутреннего трения разделяются на отдельные компоненты. Изучение связи между параметрами этих компонент (например, высотой и шириной пика ВТ) и физическими процессами, вызывающими рассеяние энергии, позволяет определить характеристики тонкого строения и механизмов разных процессов в металлах и сплавах, так как вклад различных механизмов ВТ в каждом диапазоне температур, частот и амплитуд напряжений будет разный.

При исследовании ***амплитудной зависимости внутреннего трения*** (АЗВТ) весь интервал напряжений (деформаций) может быть разделен на ряд областей [203]. Основанием для такого разделения является наличие характерного физического процесса, контролирующего уровень рассеяния энергии в заданной области деформаций. При повышении действующего в материале внутреннего напряжения на кривой АЗВТ первой характерной областью является интервал амплитуд деформаций $0 < \varepsilon < \varepsilon_{кр1}$, где ВТ не зависит от амплитуды деформации и поэтому называется амплитудно-независимым внутренним трением или фоном (амплитудной зависимости) внутреннего трения Q_0^{-1}. Значение $\varepsilon_{кр1}$ в разных материалах составляет 10^{-7}—10^{-5} и обнаруживает тенденцию к повышению по мере увеличения степени дефектности кристаллической решетки. Величина Q_0^{-1} зависит в основном от температуры и определяется совместным действием релаксационных и резонансных механизмов ВТ различной природы, действующих в рассматриваемой области температур.

Во-втором диапазоне амплитуд $\varepsilon_{кр1} < \varepsilon < \varepsilon_{кр2}$ наблюдается слабая амплитудная зависимость без остаточной деформации после снятия нагрузки, а уровень ВТ с уменьшением амплитуды деформации приближается к Q_0^{-1}. Величина $\varepsilon_{кр2}$, характеризующая начало развития микропластической деформации, обычно равна 10^{-5}—10^{-4}. В амплитудно зависимой области к отмеченным выше механизмам рассеяния энергии подключаются гистерезисные, которые начинают проявляться при напряжениях выше истинного предела текучести. В большинстве работ гистерезисное внутреннее трение рассматривается на основе дислокационной модели Келлера—Гранато—Люкке [204, 205]. Согласно этой модели, отдельные сегменты дислокационной сетки в кристалле рассматриваются как упруго натянутые струны, жестко закрепленные в узлах (центры сильного закрепления), а в промежутках между ними возможны относительно слабые закрепления дислокационных сегментов атомами примесей и другими точечными дефектами.

При дальнейшем повышении амплитуды деформации до $\varepsilon_{кр3}$ амплитудная зависимость ВТ развивается одновременно с микропластической деформацией. При снятии внешнего переменного напряжения устойчиво наблюдается остаточная деформация, растет уровень фона ВТ. При превышении $\varepsilon_{кр3}$ происходит макроскопическая деформация и разрушение образца.

Природа фона (амплитудной зависимости) внутреннего трения Q_0^{-1} сложна и изучена недостаточно. Считается [184, 185, 203], что уровень фона обусловлен дрейфом дефектов кристаллической решетки, в основном дислокаций. При высоких температурах он описывается выражением

$$Q_0^{-1}(T) = A[\omega \exp(H_a/RT)]^n, \qquad (5.9)$$

где H_a — энергия активации, близкая к энергии активации самодиффузии; A и n — постоянные, обычно n = 0.2—0.4. Уровень низкотемпературного фона ВТ заметно возрастает при увеличении числа дефектов, однако абсолютное значение обычно мало — порядка 10^{-4}—10^{-3}. Значения фона при высоких температурах значительно выше и при $T > 0.6\ T_{пл}$ могут достигать 0.05—0.2.

Поскольку величина Q_0^{-1} в основном зависит от температуры, то при измерении температурных зависимостей внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ в целях изучения спектра релаксационных механизмов, действующих в твердом теле, для разделения вкладов

температуры и напряжения кривую $Q^{-1}(T)$ обычно измеряют при амплитудах деформации $\varepsilon < \varepsilon_{кр1}$.

На ***температурной зависимости внутреннего трения*** (ТЗВТ) обычно наблюдается относительно слабый низкотемпературный фон, высокий и резко возрастающий с повышением температуры высокотемпературный фон и два типа максимумов — релаксационные и гистерезисные. Первые имеют дебаевскую форму и смещаются с увеличением частоты колебаний в сторону более высоких температур. Вторые отличают по отсутствию сдвига с частотой [183].

Проведенные для ряда металлов и сплавов измерения температурной зависимости фона показали [203], что температура начала интенсивной зависимости фона ВТ близка к температуре конденсации на дислокациях атмосфер Коттрелла 0.3—0.4 $T_{пл}$. Считается, что это свидетельствует в пользу дислокационного механизма высокотемпературной ветви фона ТЗВТ.

Наблюдаемые для чистых металлов при низких температурах релаксационные дислокационные пики Бордони [206] и Хасигути [207] имеют деформационное происхождение. Кроме этого, могут наблюдаться различные максимумы, вызываемые разными точечными дефектами структуры или совместным действием дислокаций и точечных дефектов структуры.

При высоких температурах особый интерес при изучении субмикрокристаллических материалов представляют релаксационные зернограничные пики внутреннего трения. Они впервые обнаружены Т. Ке на поликристаллических образцах Al и Fe [208, 209]. Впоследствии на основании работ [210, 211] высказано предположение, что эти релаксационные процессы связаны не с границами зерен, а с дислокациями в обьеме зерна, поскольку похожие пики обнаружены и в слегка деформированном монокристалле. Однако опыты на монокристаллах чистого Al (99.999 %) показали их отсутствие [212]. Исследования бикристаллических образцов [213] также подтвердили связь пика с границами зерен. Кроме этого, в пользу зернограничной природы свидетельствуют и исследования параметров границ зерен в режиме ползучести [214]. В них обнаружено, что параметры "пика Ке" слабо изменяются, если материал претерпевает внутризеренное разрушение, но существенно изменяются при межзеренном разрушении.

Общепринятых моделей зернограничного внутреннего трения в металлах на сегодняшний день нет. Однако большая часть

работ основана на механизме дислокационного зернограничного проскальзывания [215]. Анализ конкретных механизмов зернограничного проскальзывания, обеспечивающего релаксацию напряжений за счет проскальзывания и переползания зернограничных дислокаций, а также благодаря вхождению в ГЗ решеточных дислокаций из приграничного слоя и диссоциации их на зернограничные дислокации, дан в работах [216—219]. Дополнительно в [220] учтено взаимодействие границ зерен друг с другом, а также с объемными дефектами (решеточными дислокациями). В [220] ГЗ-проскальзывание описывается движением внесенных зернограничных дислокаций (образующихся при диссоциации в ГЗ решеточных дислокаций) в потенциальном поле, создаваемом сеткой структурных зернограничных дислокаций.

Пик Ке, как правило, расположен в интервале температур 0.3—0.5 $T_{пл}$ [183, 215, 218]. Кроме пика Ке, в металлах могут существовать еще два зернограничных пика, проявляющиеся при более высоких температурах. У ряда металлов (Cu, Ag, Ni, Au) при температуре 0.5—0.6 $T_{пл}$ обнаруживается так называемый среднетемпературный максимум. Его связывают с малоугловыми границами и специальными границами [221]. Высокотемпературные максимумы наблюдаются при температуре 0.7—0.8 $T_{пл}$ на крупнозернистых образцах, когда размер зерен соизмерим с диаметром образца [188, 189]. Однако, поскольку при высоких температурах (0.5 $T_{пл}$ и выше) вследствие собирательной рекристаллизации не удается сохранить СМК-структуру в материале, то при иссследовании такого материала интерес представляет в первую очередь низкотемпературный зернограничный пик (пик Ке).

5.1.3. УПРУГИЕ СВОЙСТВА СМК-МЕДИ И НИКЕЛЯ

Данные об измерении модулей упругости нанокристаллических материалов, приготовленных методом газовой конденсации (см. гл. 2), свидетельствуют об их снижении по сравнению с модулями для обычных крупнозернистых материалов.

Например, в [222] наблюдали существенные снижения модуля Юнга E и модуля сдвига G, от 123 и 43 ГПа (нормальное крупнокристаллическое состояние) до 88 и 32 ГПа (при размере зерен 8 нм), соответственно, для Pd и величины E от 41 (нормальное крупнокристаллическое состояние) до 39 ГПа (при размере зерен 12 нм) для Mg. В этой же работе, а также в [223] обнаружено еще более значительное уменьшение модуля Юнга и моду-

ля сдвига для CaF_2, от значений 111 и 42 ГПа, присущих нормальному кристаллическому состоянию, до 38 и 19 ГПа в нанокристаллическом состоянии, соответственно. Экспериментальные результаты [224, 225] также свидетельствуют о существенном снижении модуля Юнга для нанокристаллических Cu и Pd. Например, для палладия модуль Юнга уменьшается от 120 ГПа, что характерно для обычного поликристаллического состояния, до 21 ГПа при размере зерен 14 нм [224]. Исследования модуля сдвига нанокристаллического Pd [226] показали, что его значение равно 35 ГПа, т. е. существенно меньше величины модуля для крупнозернистого палладия.

Отличия в величинах снижения модулей, полученные в различных работах, связаны, очевидно, с загрязнениями и разной остаточной пористостью нанокристаллических образцов, приготавливаемых методом газовой конденсации. Этим же вызвана, по-видимому, и сложность интерпретации экспериментальных результатов, приводящая к противоречивости причин появления пониженных значений упругих модулей нанокристаллических материалов у различных авторов. Так, в работах [225, 227] делается предположение об определяющем влиянии остаточной пористости, которая в [224], по мнению авторов, могла достигать 16 %. В то же время авторы [222, 223, 226] строят свои объяснения на других принципах, анализируя возможные изменения потенциала межатомного взаимодействия в границах зерен. При этом авторы [222] предполагают, что их образцы не имеют остаточной пористости и считают большое уменьшение модулей в CaF_2 прямым следствием увеличенного межатомного расстояния в границах зерен по сравнению с совершенным кристаллом в предположении, что потенциал межатомного взаимодействия в границах зерен такой же, как и в совершенной решетке. Вместе с тем для того чтобы объяснить наблюдаемое снижение модулей в нанокристаллических металлах Pd и Mg, они предположили, что потенциалы межатомного взаимодействия в границах зерен и в совершенном кристалле должны отличаться тем, что силы межатомного парного взаимодействия в границах зерен чувствительнее к упругим деформациям, чем в совершенном кристалле. В [226] понижение модуля сдвига нанокристаллического Pd по сравнению с крупнозернистым образцом объясняется увеличением межатомного расстояния в границах зерен.

Как отмечено в главах 2—4, указанные выше недостатки (остаточная пористость и загрязнения) присутствуют в меньшей

степени в субмикрокристаллических образцах, приготовляемых с помощью интенсивной пластической деформации. Ниже представлены результаты исследований упругих свойств таких образцов.

Упругие свойства СМК-образцов меди и никеля и изменения этих свойств при нагреве образцов, сопровождаемое изменениями микроструктуры, измеряли при различных частотах: при средней частоте 100 кГц методом составного вибратора и при высокой частоте 5 МГц высокочастотным эхо-импульсным методом [228, 229]. Для первого случая подготовлены образцы размерами ~ 3×3×18 мм^3, для второго — ~ 14×14×14 мм^3. Субмикрокристаллическая структура в образцах получена с помощью РКУ-прессования до e = 3—3.5. Для получения различных структурных состояний проводили термическую обработку образцов в интервале температур отжига от 100 до 500 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 1 ч. Измерения упругих свойств проводили при комнатной температуре. Погрешность определения модулей упругости не превышала 0.3 %.

Об особенностях упругих свойств СМК-материала судили по результатам исследований их зависимостей от температуры отжига. При этом сделаны оценки вкладов различных структурных факторов, которые могли привести к обнаруженным отличиям упругих свойств материала в СМК- от свойств в крупнозернистом состоянии. На рис. 5.2 представлены графики зависимостей скоростей продольных v_l и поперечных v_t ультразвуковых волн от температуры отжига для образцов СМК-меди различной чистоты (99.997 и 99.98 %).

Рассмотрим сначала изменения для меди чистотой 99.997 %. На рис. 5.2 видно, что с увеличением температуры отжига скорости возрастают для всех направлений распространения ультразвука с резким увеличением значения при температуре 125 °С. Исходя из характера изменения скоростей ультразвука наблюдаемые кривые можно разбить на три участка. На первом (до 100 °С) заметных изменений не происходит, скорости поперечных волн в двух направлениях по одной из возможных поляризаций несколько увеличиваются (< 1 %). При этом наблюдаются небольшие различия в абсолютных величинах скоростей вдоль направлений распространения, связанные, видимо, с текстурой деформации. На втором участке отжиг при температуре около 125 °С приводит к резкому увеличению скоростей по всем направлениям. Для продольных волн этот рост составил около 2—

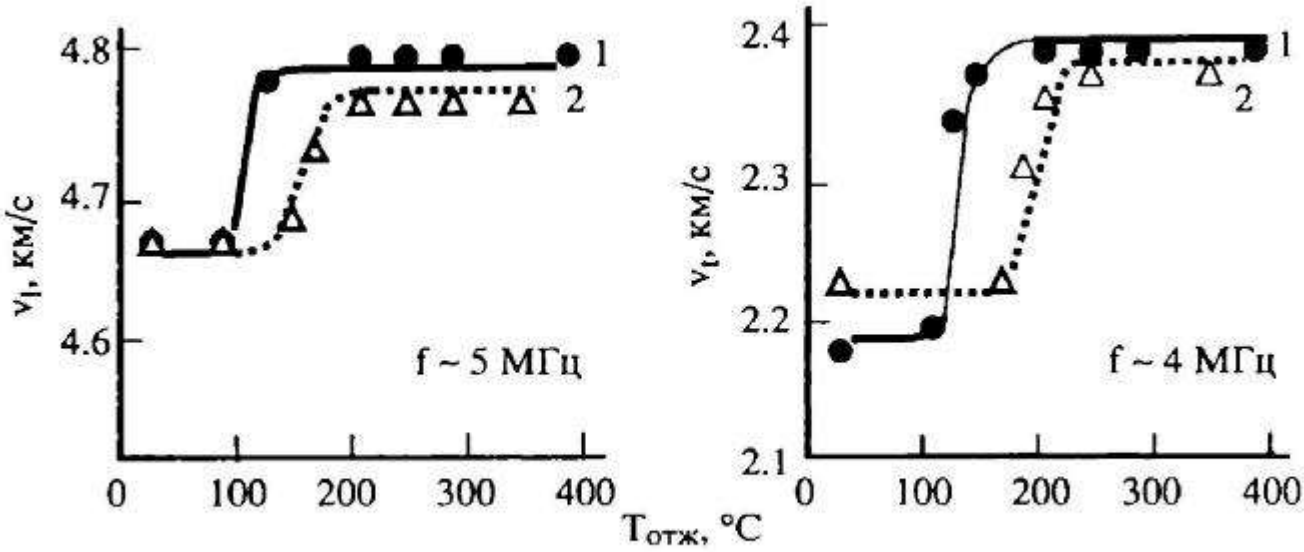


Рис. 5.2. Зависимость скорости продольных v_l и поперечных v_t ультразвуковых волн для СМК-образцов меди различной чистоты от температуры отжига: 1—99.997; 2—99.98

3 %, для поперечных — 6—9 %. При дальнейшем увеличении температуры отжига (вплоть до 500 °С) значения скоростей практически не меняются, а небольшая анизотропия в продольном направлении полностью исчезает.

Характер изменения скоростей ультразвука с температурой отжига в СМК-меди чистотой 99.98 % аналогичен изменениям в более чистой меди (на рисунке эта зависимость приведена для одного из направлений). Необходимо заметить, что в менее чистом материале (99.98 %) повышена температура резкого увеличения скоростей ультразвука до 175 °С.

Аналогичные изменения зависимости от температуры отжига образцов СМК-меди наблюдались при измерениях упругих свойств в килогерцовом диапазоне (около 100 кГц). Изменения упругих свойств на соответствующих по чистоте образцах происходит при тех же температурах, что и при исследованиях на 5 МГц. Это свидетельствует об отсутствии зависимости резкого изменения упругих свойств от частоты колебаний. Следовательно можно полагать, что резкий возврат упругих свойств связан с возвратом структуры, происходящим при определенной температуре отжига.

Похожая картина наблюдается и в СМК-никеле. Резкий рост скорости продольных ультразвуковых (5 МГц) волн на 10 % происходит при отжиге образца в интервале температур 275...350 °С. При температурах, вызывающих резкое изменение упругих свойств, в микроструктуре образцов СМК-меди и никеля наблюдается преобразование неравновесных границ зерен в более равновесные и уменьшение внутренних напряжений при

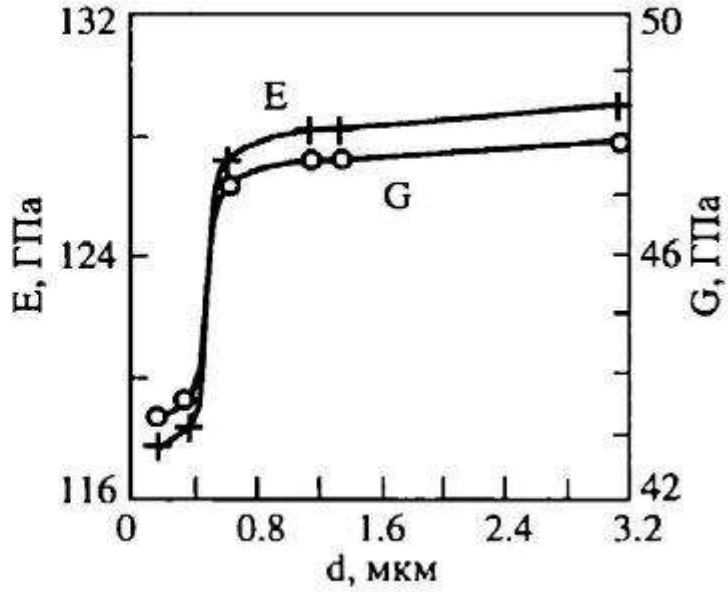


Рис. 5.3. Зависимости модулей упругости E и G от среднего размера зерен d в меди чистотой 99.997 %

одновременном незначительном подрастании среднего размера зерен (см. гл. 3). При дальнейшем увеличении температуры отжига происходит в основном увеличение среднего размера зерен в этих металлах.

По результатам измерений скоростей ультразвука на частоте 5 МГц и данным измерений зависимости среднего размера зерен от температуры отжига (гл. 3) рассчитаны и построены зависимости модулей упругости E и G от среднего размера зерен d. При этом упругие модули вычисляли по известным соотношениям [143]:

$$G = \rho' v_t^2; \qquad (5.10)$$

$$E = [\rho' v_t^2 (3v_l^2 - 4v_t^2)]/(v_l^2 - v_t^2), \qquad (5.11)$$

где ρ' — плотность материала (8940 кг/м^3 для меди при комнатной температуре). Полученные кривые показаны на рис. 5.3. Можно видеть, что для меди (99.997 %) при размерах зерен $d > 0.6$ мкм (при температурах отжига > 125 °C) значения модулей близки к справочным данным [130]. При $d < 0.4$ мкм упругие модули имеют существенно, более чем на 10 %, пониженные по сравнению со справочными данными значения.

При $d = 0.5$ мкм происходят резкие скачки (возвраты) значений модулей. Увеличение модуля Юнга при этом составляет 13 %, модуля сдвига — 12 %. Аналогичные изменения упругих модулей при близком размере зерен (соответствующем температуре отжига 175 °C) происходит и в меди чистотой 99.98 %.

Таким образом, формирование СМК-структуры в меди и никеле приводит к существенному понижению их упругих модулей. В меди значение модуля Юнга понижается на 13 %, модуля сдвига — на 12 %. В результате отжига, когда средний размер зерен достигает величины около 0.5 мкм, происходит резкий возврат упругих свойств. Причем эти результаты не зависят от частоты колебаний при указанных выше измерениях.

Анализ особенностей упругих свойств СМК-металлов. Для анализа обнаруженных особенностей упругих свойств СМК-металлов воспользуемся результатами структурных исследований этих материалов (см. гл. 3). Сразу можно отметить, что наиболее существенные изменения упругих модулей происходят при переходе границ зерен из неравновесного в равновесное состояние. Однако для корректного анализа требуется более подробное рассмотрение. Его проведем на примере СМК-меди.

В процессе формирования СМК-структуры методом интенсивной пластической деформации в структуре материала создаются повышенные внутренние напряжения. Отжиг приводит к снятию их, к росту среднего размера зерен и процессам возврата в зернах и границах зерен. Поэтому целесообразно рассмотреть влияние трех основных факторов на упругие свойства. Это, во-первых, влияние высоких внутренних напряжений, наличие которых наблюдается в структуре и которые, вызывая нелинейность упругих свойств, могут приводить к изменению эффективных упругих констант. Во-вторых, влияние решеточных дислокаций, которые могут уменьшать эффективные упругие модули. Третий возможный фактор — это прямой вклад уменьшения модулей упругости зернограничной области в уменьшение эффективных модулей всего образца, поскольку модули границ зерен могут быть иными, чем в теле зерен. Рассмотрим вклад каждого фактора в отдельности.

Внутренние упругие напряжения. Для оценки величины среднего уровня внутренних упругих напряжений, которое может обеспечить наблюдаемое уменьшение упругих модулей, используем по аналогии с [230] следующее выражение:

$$M = M_0 + A(\varepsilon_e), \qquad (5.12)$$

где M и M_0 — упругие модули второго порядка, A — третьего порядка, а ε_e — упругая деформация, вызываемая внутренними напряжениями. Поскольку по порядку величины $A/M_0 = 10$, то для изменения эффективных модулей на 10 % средняя упругая деформация по образцу должна быть 10^{-2}, что выглядит нереально. Как показали исследования дилатации СМК-алюминиевого сплава и никеля [231] и измерения плотности СМК-палладия [232] эта деформация достигает величины не более $(1—2)10^{-3}$.

Решеточные дислокации. Как мы видели, резкое изменение модулей упругости не зависит от частоты колебаний, следовательно, дислокационный механизм не является релаксационным.

Поэтому можно предположить, что дислокационные процессы, вызывающие изменения модулей, обусловлены фононно-дислокационным взаимодействием. В этом случае для оценки дислокационного влияния на модули можно воспользоваться моделью Келлера—Гранато—Люкке, согласно которой [233]:

$$\Delta M/M = 8\Psi M b^2 \rho_{dis} \cdot L^2/\pi^4 C = \beta \rho_{dis} L^2, \qquad (5.13)$$

где Ψ — ориентационный фактор, характеризующий суммарный вклад дислокаций в различных системах скольжения; b — модуль вектора Бюргерса; C — линейное натяжение дислокаций; ρ_{dis} — их плотность; L — средняя длина их свободного сегмента; β — численный множитель, приблизительно равный 1/6 [202, 203].

Поскольку в нашем случае плотность дислокаций в зернах не превышает 10^9 см$^{-2}$, то для того, чтобы дефект модуля был около 10 %, величина L должна быть около 10^{-4} см, что на порядок больше, чем размер зерен. Причем оценка проводится без учета взаимного влияния дислокаций и влияния на дислокации границ зерен, учет этих факторов еще больше увеличит величину L. Таким образом, видно, что изменение модулей упругости нельзя объяснить высокой плотностью решеточных дислокаций в структуре СМК-меди.

Отличие упругих модулей границы и объема зерна. Изменение размера зерен может также привести к изменению эффективного модуля упругости. Если предположить, что модуль упругости границы зерна отличается от модуля объема зерна, то эффективные модули поликристаллического материала следует рассматривать как некоторую комбинацию упругих модулей матрицы и границ зерен.

В работе [200] при изучении динамических свойств решетки рассчитаны энергия границ зерен и модуль сдвига для ГЦК-металлов. Сравнение с экспериментальными данными по энергии границ зерен [234] показало их удовлетворительное согласие. Рассчитанный в [200] модуль сдвига границ зерен меди составляет около 10 % от модуля тела зерен (от модуля крупнокристаллического материала).

Для оценки сверху упругих модулей границ зерен по результатам приведенных выше измерений можно воспользоваться приближением Ройса [202] для гетерогенной среды, записав его в виде

$$M^{-1} = (1 - \alpha)\, M_{cr}^{-1} + \alpha M_{gb}^{-1}, \qquad (5.14)$$

где M_{cr} — модуль тела зерен (крупнокристаллического материала); M_{gb} — средний модуль границ зерен; α — относительный объем границ зерен. Нетрудно показать, что $\alpha >> 3\Delta d/d$ (d — средний диаметр зерен, Δd — ширина границ зерен). Значение M_{cr} приравнено к упругим модулям поликристаллической меди, отожженной при 500 °С, когда вкладом границ можно пренебречь.

Если в качестве Δd взять кристаллографическую ширину границы, которая не превышает 1 нм, получим, что для меди с размером зерен 0.4 мкм зернограничные модули не превышают 5 % соответствующих значений для крупнокристаллического состояния. Это выглядит нереально.

Таким образом, можно видеть, что традиционный подход не позволяет объяснить резкое снижение упругих модулей при формировании в материале СМК-структуры ни одним из рассмотренных выше параметров.

Однако это можно сделать, воспользовавшись двухфазной моделью, предложенной в гл. 3 для СМК-материала, границы зерен в котором находятся в неравновесном состоянии. Согласно этой модели, физическая ширина границ зерен значительно превосходит кристаллографическую ширину границ. Близкие к полученным в работе [200] данным об упругости получаются, если взять $\Delta d = 4$ нм. При этом $E_{gb} = 0.16\ E_{cr}$, $G_{gb} = 0.15\ G_{cr}$.

Проверим, насколько полученные значения отражают понижение температуры Дебая зернограничной фазы (показано в гл. 4), которая, как известно, характеризует динамические свойства атомов. Для нахождения связи между изменениями температуры Дебая θ и упругих модулей воспользуемся известным соотношением [143]:

$$\theta = (h/k)(3pN/4\pi M)^{1/3} v_m, \qquad (5.15)$$

где

$$1/v_m^3 = 1/v_l^3 + 2/v_t^3. \qquad (5.16)$$

Упругие модули и скорости упругих волн связаны известными уравнениями

$$v_l = [E\ f(\chi)/\rho]^{-0.5},\ v_t = (G/\rho)^{-0.5}. \qquad (5.17)$$

Вид функции $f(\chi)$ зависит от формы образца. Для случая распространения волн в волноводе, поперечные размеры которого намного превышают длину волны,

$$f(\chi) = (1 - \chi)/(1 + \chi)(1 - 2\chi). \qquad (5.18)$$

Отсюда, приняв во внимание, что параметры кристаллической решетки в межзеренной фазе изменяются не более, чем на 2 % [231], нетрудно показать, что связь относительных изменений упругих модулей и температуры Дебая в ЗГФ по сравнению с телом зерен имеет вид

$$\delta E \sim \delta G. \qquad (5.19)$$

Как следует из мессбауэровских исследований (гл. 4), величина $\Delta\theta >> 0.43$. Подставив это значение в (5.15), получим, что изменения модулей должны составлять приблизительно 0.7. Согласно эксперименту, эти изменения составляют около 0.8, что хорошо согласуется с полученным значением.

Таким образом, исследования упругих свойств СМК-меди и никеля, полученных с помощью интенсивной пластической деформации, показали, что формирование в материале субмикрокристаллической структуры приводит к значительному, на 12 и на 13 %, снижению значения модуля Юнга и модуля сдвига, соответственно. Отжиг СМК-образцов, вызывающий возврат структуры и рост зерен, приводит к резкому возврату упругих свойств при достижении среднего размера около 0.5 мкм. Этот резкий возврат коррелирует с переходом границ зерен из неравновесного состояния в равновесное. Обнаруженное значительное уменьшение модулей упругости материала в результате формирования в нем субмикрокристаллической структуры удается объяснить с помощью двухфазной модели строения СМК-материала. Как известно, упругие свойства границ зерен понижены по сравнению с объемными значениями, а согласно двухфазной модели, эффективная ширина неравновесных границ зерен (толщина ЗГФ) на порядок превосходит кристаллографическую ширину ГЗ (ширину равновесных границ зерен). Уменьшение модулей упругости СМК-материала коррелирует с уменьшением температуры Дебая в зернограничной фазе.

Как отмечено выше (5.1.3), дефекты кристаллической решетки твердых тел приводят к повышению внутреннего трения (ВТ) в них, что позволяет получать информацию об особенностях микроструктуры из результатов исследований. С этим связан повышенный интерес к исследованию ВТ субмикрокристаллических материалов, в которых велика доля границ зерен.

В качестве обьекта исследования была выбрана технически чистая медь (99.98 %). Образцы с различными значениями среднего размера зерен получены интенсивной пластической дефор-

мацией с последующим рекристаллизационным отжигом. Интенсивную деформацию осуществляли методом равноканального углового прессования (см. гл. 2). Отжиги проводили в течение 1 ч, последовательно увеличивая температуру от 150 до 500 °С.

Амплитудная зависимость внутреннего трения (АЗВТ). Измерения АЗВТ проведены [235] на прямом крутильном маятнике при комнатной температуре методом свободно затухающих колебаний образца в диапазоне амплитуд от $10 \cdot 10^{-5}$ до $150 \cdot 10^{-5}$ по относительному углу закручивания φ_0 при частоте около 35 Гц. В эксперименте возбуждали резонансные колебания маятника до амплитуды A_φ и затем, убрав возбуждающую силу, измеряли число свободно затухающих колебаний N, в течение которых амплитуда снижается вдвое. Величину φ_0 последовательно увеличивали от измерения к измерению. В качестве количественной характеристики внутреннего трения использовали логарифмический декремент затухания, который рассчитывали по формуле (5.8), где A_n и A_{n+N} — амплитуды колебаний маятника после N свободных колебаний (когда начинается отсчет числа колебаний) и после N + n колебаний (когда заканчинается отсчет числа колебаний). Как указано выше, в эксперименте $N_n/N_{n+N} = 2$. Отметим, что при изменении ξ амплитуды N_0 и N_n отличаются незначительно.

При измерении АЗВТ определяли и величину фона амплитудной зависимости внутреннего трения Q_b. Ее величина представляет самостоятельный интерес. Кроме того, по ее изменению при росте амплитуды деформации в ходе измерения АЗВТ судили о наличии необратимых эффектов. Измерения проведены при минимально возможных для регистрации на данной установке амплитудах колебаний (около $10 \cdot 10^{-5}$), а расчет величины δ_b — по формуле (5.8). Погрешность измерения отношения амплитуд не превышала 5 %, числа колебаний — 0.4 %, определения величин δ и δ_b — 6 %. Дополнительно измерена амплитудная зависимость дефекта модуля сдвига $\Delta G/G$. Использовалось соотношение $G \sim t$ [5.9], где t — период колебания маятника. Величина $\Delta G = G - G_0$ относительно некоторого базового уровня G определена по формуле

$$\Delta G/G_0 = (\tau_0/\tau)^2 - 1.$$

Значение периода t определено при колебаниях с амплитудой A_n (на базе 10 колебаний). Уровень G_0 соответствовал выбранной величине t = 27 000 мкс, которая несколько превосходит максимальное из измеренных значение периода колебаний.

О прочностных свойствах судили по измерениям микротвердости H и по механическим испытаниям на растяжение и сжатие при комнатной температуре. Эти исследования СМК-меди проводили для тех же температур отжига, что и при изучении внутреннего трения. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3, используя алмазный наконечник в виде пирамидки при нагрузке 200 г. Погрешность измерения величины H составила 5—10 %. Механические испытания проводили на универсальной машине "Instron".

Полученные в результате измерений амплитудная зависимость внутреннего трения и ее фон представлены на рис. 5.4 [235, 236]. Обращает на себя внимание высокий уровень фона внутреннего трения и сравнительно слабая амплитудная зависимость δ у интенсивно деформированных образцов и образцов, подвергнутых последующему отжигу при 150 °C. Уровень фона δ в этих образцах в 2—3 раза выше, чем у серого чугуна ($50 \cdot 10^{-4}$), который служит критерием при определении условной границы высокого демпфирования [183, 186]. У СМК-образцов меди фон внутреннего трения в 3 раза выше, чем у крупнокристаллических (рис. 5.4, б). Критические амплитуды деформации $e_{кр1}$, при которых наблюдается существенное усиление амплитудной зависимости внутреннего трения (рис. 5.4, а) согласно ходу кривых АЗВТ, очевидно, выше критических амплитуд $e_{кр2}$, при которых должна начаться пластическая деформация.

При увеличении температуры отжига амплитудная зависимость внутреннего трения усиливается. Фон при этом резко уменьшается и после отжига при 175 °C достигает значений, характерных для слабо демпфирующего материала, каковой является обычная крупнозернистая медь.

Амплитудная зависимость дефекта модуля (рис. 5.5) для всех образцов выражена слабее по сравнению с зависимостью $\delta(A)$. Расположение кривых свидетельствует о значительном изменении дефекта модуля после отжигов при различных температурах.

Максимальный дефект модуля наблюдается у деформированных образцов и отожженных при 150 °C. С увеличением температуры отжига до 175 °C происходит особенно резкое снижение дефекта модуля. Дальнейшее увеличение $T_{отж}$ практически не изменяет его величину. Описанные выше зависимости фона δ_b и дефекта модуля от температуры отжига для амплитуды колебаний $A = 10 \cdot 10^{-5}$ представлена на рис. 5.6.

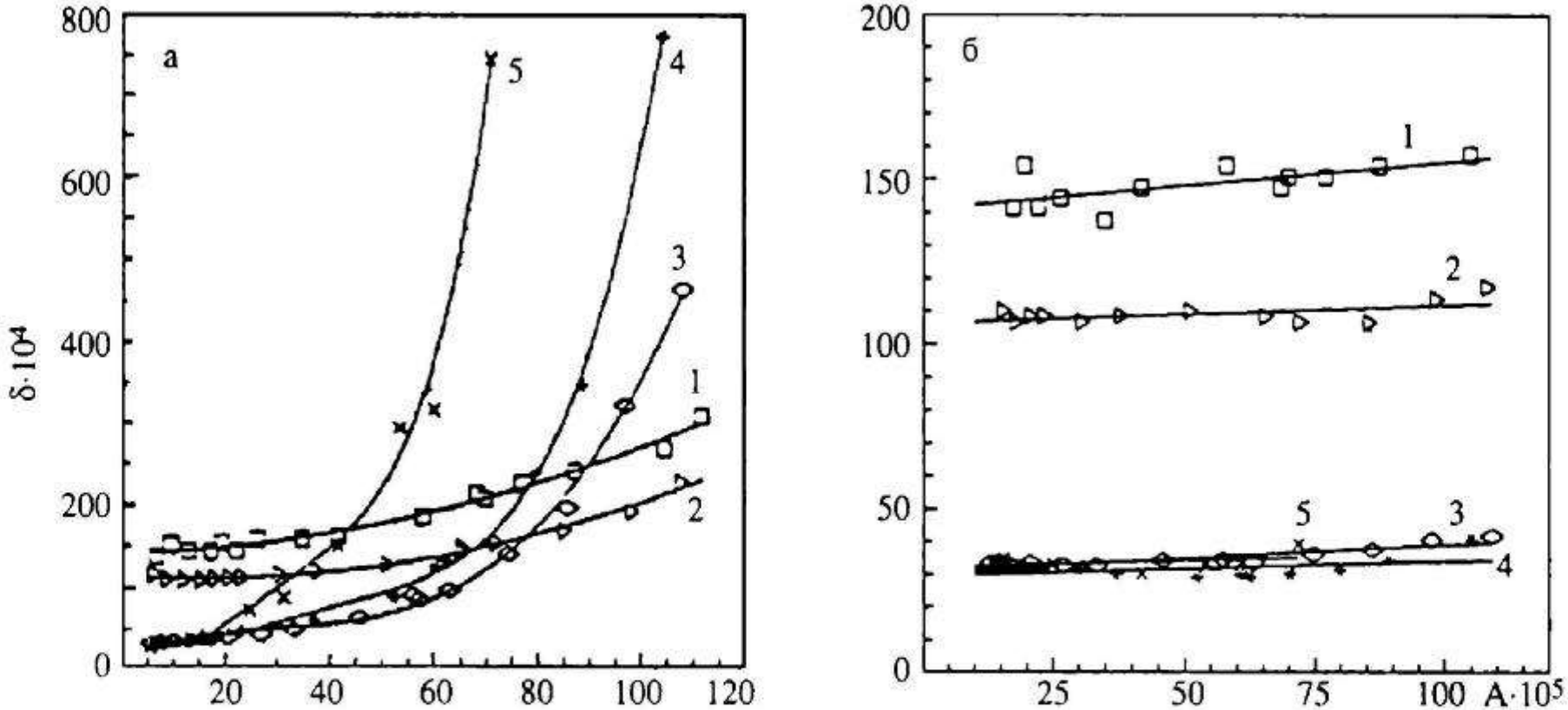


Рис. 5.4. Амплитудные зависимости внутреннего трения (а) и ее фона (б) в меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации (1) и последующим отжигам в течение 1 ч при температурах 150 (2), 175 (3), 250 (4) и 350 °С (5)

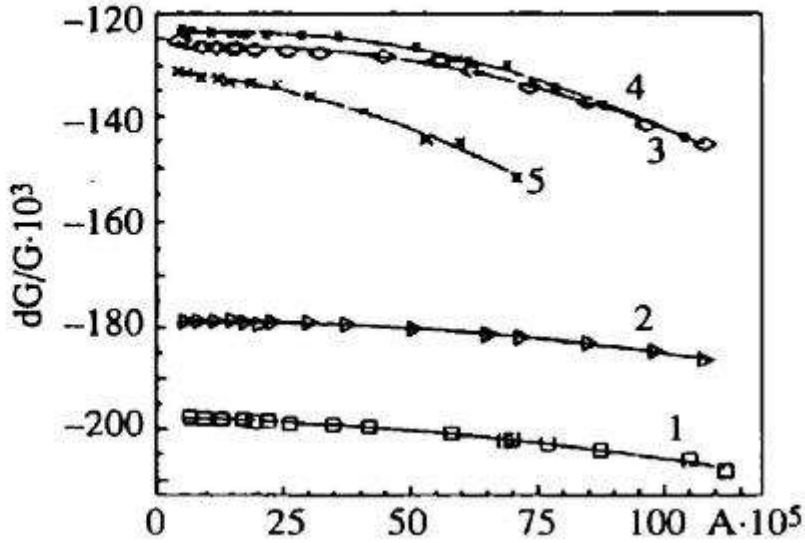


Рис. 5.5. Амплитудная зависимость дефекта модуля СМК-меди (1), подвергнутой последующим отжигам в течение 1 ч при температурах 150 (2), 175 (3), 250 (4), 350 °С (5)

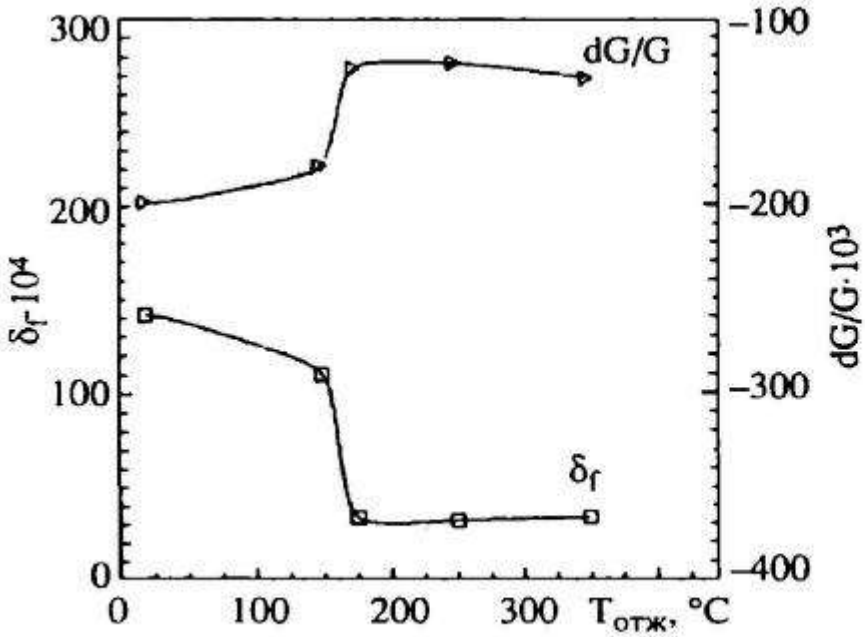


Рис. 5.6. Зависимость фона ВТ и дефекта модуля от температуры отжига СМК-меди

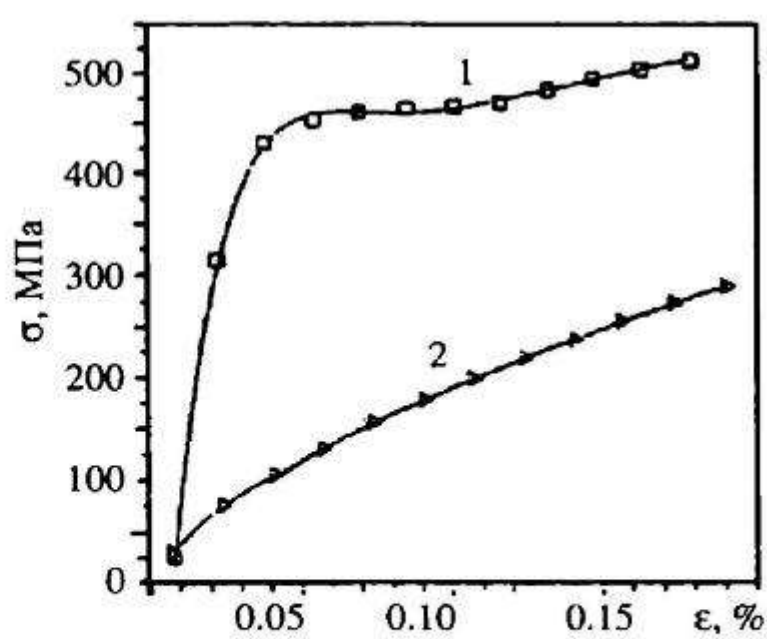


Рис. 5.7. Деформационные кривые для образцов меди сразу после интенсивной пластической деформации (1) и подвергнутых последующему отжигу при 500 °С (2)

Измерения микротвердости СМК-меди в зависимости от температуры отжига (см. рис. 3.32, в) показали, что прочностные свойства изменяются аналогично рассмотренным выше зависимостям фона внутреннего трения и дефекта модуля. Сразу после интенсивной деформации микротвердость образца превосходит величину H обычной крупнозернистой меди почти в 3 раза. Отжиг при температуре до 150 °С не приводит к существенным изменениям микротвердости. В интервале температур отжига от 150 до 175 °С величина H резко падает. Увеличение температуры отжига до 250 °С и выше приводит к плавному снижению микротвердости и приближению ее к постоянной величине, характерной для крупнозернистой меди.

Механические испытания показали (рис. 5.7), что величина предела текучести σ_s образца меди сразу после интенсивной пластической деформации составляет 390 МПа, что в 5 раз выше, чем в крупнозернистом образце. Заметное уменьшение величины σ_s начинается после отжига при температуре выше 150 °С. В интервале температур отжига 150...175 °С величина предела текучести уменьшается резко. При дальнейшем увеличении температуры отжига величина σ_s снижается плавно и достигает величины 75 МПа, типичной для крупнозеренистой меди.

Изменения предела текучести согласуются с изменениями микротвердости, описанными в гл. 3. При температурах отжига выше 175 °С эти изменения подчиняются соотношению Холла—Петча, устанавливающему связь этих величин со средним размером зерен в материале. Повышенные значения микротвердости и предела текучести при температурах отжига не выше 175 °С не удается объяснить с помощью этого соотношения.

Исходя из результатов исследований внутреннего трения, дефекта модуля сдвига и механических свойств на кривых зависимостей этих величин от температуры отжига можно выделить три участка: 1) до 150, 2) от 150 до 175, 3) выше 175 °С. Такое разделение изменений свойств на участки коррелирует с изменениями микроструктуры образцов (см. гл. 3).

Первый участок характеризуется высоким уровнем фона ВТ, слабой амплитудной зависимостью внутреннего трения, большим отрицательным дефектом модуля сдвига и повышенными значениями микротвердости и предела текучести, а также критической амплитуды $A_{кр1}$. Увеличение температуры отжига до 150 °С приводит лишь к слабым уменьшениям исследуемых параметров. Микроструктура образцов состоит из зерен с не-

равновесными границами, средний размер которых практически не изменяется с ростом $T_{отж}$, происходит слабая релаксация внутренних напряжений на границах зерен.

На втором участке увеличение температуры отжига до 175 °С приводит к резкому усилению амплитудной зависимости ВТ. Для фона ВТ сохраняется слабая линейная зависимость от амплитуды деформации. Следует отметить, что изменение фона δ_b с изменением амплитуды колебаний А после каждой температуры отжига носит линейный характер и невелико. Это указывает на отсутствие пластической деформации при измерениях. Уровень фона ВТ значительно снижается и достигает значений, характерных для крупнозернистой меди. При этом дефект модуля, предел текучести и микротвердость тоже резко уменьшаются, а в структуре происходят значительные изменения — формируется микроструктура, состоящая в основном из свободных от дислокаций зерен с характерным для равновесных границ полосчатым контрастом. Структурные изменения, связанные с исчезновением контуров экстинкции внутри зерен и формированием полосчатого контраста на границах зерен, а также уменьшение микротвердости свидетельствуют о снятии внутренних напряжений с ростом температуры отжига и о переходе границ зерен из неравновесного состояния в равновесное.

Третий участок характеризуется низкими и практически не изменяющимися с температурой отжига уровнями фона ВТ и дефекта модуля сдвига. Микротвердость и предел текучести, уменьшаясь, асимптотически приближается к значению, характерному для крупнозернистого состояния образца. Причем их изменения с размером зерен, в отличие от повышенных изменений на первых двух участках, удается объяснить с помощью соотношения Холла—Петча. С повышением температуры отжига средний размер зерна увеличивается — происходит собирательная рекристаллизация. Вид АЗВТ аналогичен наблюдаемому для обычной крупнозернистой меди, рассеяние энергии в которой хорошо описывается с помощью дислокационных моделей, являющихся развитием струнной теории Келлера—Гранато—Люкке [71, 237].

Таким образом, имеется тесная связь между изменениями внутреннего трения, дефекта модуля сдвига, микротвердости и преобразованиями в структуре с температурой отжига. Чем меньше размер зерна образцов СМК-меди, а также более неравновесные границы, тем выше у образцов внутреннее трение при

малых амплитудах деформации и прочностные свойства и тем ниже упругость.

Ни вид кривых АЗВТ, ни величину $\Delta G/G$ для образца меди с СМК-структурой с неравновесными границами зерен не удается объяснить известными механизмами, основанными на поведении решеточных дислокаций. Так, согласно струнной модели дислокаций Келлера—Гранато—Люкке [71, 237], воспользовавшись уравнением (5.13), можно рассчитать среднюю длину свободного сегмента дислокаций по экспериментальным данным о плотности решеточных дислокаций и о величине дефекта модуля сдвига. Расчет дает, что она должна быть не менее 1 мкм, что на порядок больше среднего размера зерен (0.2 мкм). Что касается вида кривых АЗВТ, то согласно известным экспериментальным данным, отжиг деформированных образцов обычно приводит к некоторому повышению амплитудно независимой части ВТ, а не к понижению, как получено в экспериментах с СМК-медью.

Для интерпретации экспериментальных результатов можно привлечь двухфазную модель строения СМК-материала (см. гл. 4). Полученные в эксперименте изменения упругости могут быть объяснены различием упругих свойств тела и границ зерен в таком материале. Этим же различием можно отчасти объяснить и изменения внутреннего трения. Отличие модулей упругости вблизи границ зерен (в зернограничной фазе) и в теле зерен позволяет представить СМК-материал сильно неоднородным. В таком материале должно происходить существенное рассеяние энергии упругих волн, повышенное внутреннее трение. При этом на повышение демпфирования могут оказывать влияние и имеющиеся в микроструктуре СМК-образца большие внутренние микронапряжения. А, как известно [238], пики микронапряжений, играя роль сопротивлений при прохождении в металле упругих волн напряжений, вызывают при взаимодействии с последними рассеяние энергии.

Таким образом, исследования амплитудной зависимости внутреннего трения субмикрокристаллической меди показали ее существенное отличие от АЗВТ обычной крупозернистой меди. В СМК-образце обнаружено значительное, в 3—5 раз, повышение внутреннего трения при малых амплитудах деформации (амплитудно независимой части внутреннего трения) по сравнению с крупнозернистым образцом. Одновременно происходит повышение более чем в 3 раза критической амплитуды деформации

$\varepsilon_{кр}$ и прочностных свойств (предела текучести и микротвердости), а также уменьшение модуля сдвига приблизительно на 7 %.

Обнаруженные особенности ВТ СМК-материала коррелируют с наличием в нем большой доли границ зерен и их неравновесным состоянием. Уменьшение величины модуля сдвига и отчасти поведение амплитудной зависимости внутреннего трения можно объяснить с помощью двухфазной модели строения СМК-материала, учитывая пониженные значения модуля в зернограничной фазе по сравнению со значениями модуля в теле зерен. Однако для более корректной интерпретации необычного поведения внутреннего трения в субмикрокристаллическом материале необходимо знание конкретных механизмов ВТ на микроструктурном уровне, которое можно получить с помощью других видов исследований ВТ, например, измерения температурной зависимости внутреннего трения.

Температурная зависимость внутреннего трения. Измерения температурной зависимости внутреннего трения проведены на обратном крутильном маятнике методом свободно затухающих колебаний при частоте 2—3 Гц с максимальной деформацией не более 10^{-5} в интервале 4...650 К при давлении 1 кПа в атмосфере Не [239]. Внутреннее трение СМК-образца измеряли при нагреве вначале от температуры 4 К до температуры 400 К. После этого образец вновь охлаждали до 4 К и проводили его измерения до более высокой температуры 500 К. Такую экспериментальную процедуру проводили несколько раз, последовательно повышая верхнюю температуру до 500, 600 и 650 К. Измерения проводили в несколько циклов. В результате обнаружено, что температурные зависимости внутреннего трения исследованных образцов меди на разных циклах существенно различаются (рис. 5.8) [239, 240].

Вид, наиболее близкий к виду для обычной поликристаллической меди [241], имеет кривая 4, для которой средний размер зерна в образце составляет 8 мкм. Кривая имеет относительно слабый практически не изменяющийся с температурой низкотемпературный фон и резко возрастающий начиная с температуры 360 К высокотемпературный фон с пиком при температуре 485 К. Начало пика близко к началу интенсивной температурной зависимости.

На кривых 1, 2 (рис. 5.8), соответствующих первым двум циклам измерений, при температуре 53 К (2.8 Гц) наблюдается пик с максимальным $Q^{-1} = 1.5 \cdot 10^{-3}$, который после нагрева образца до

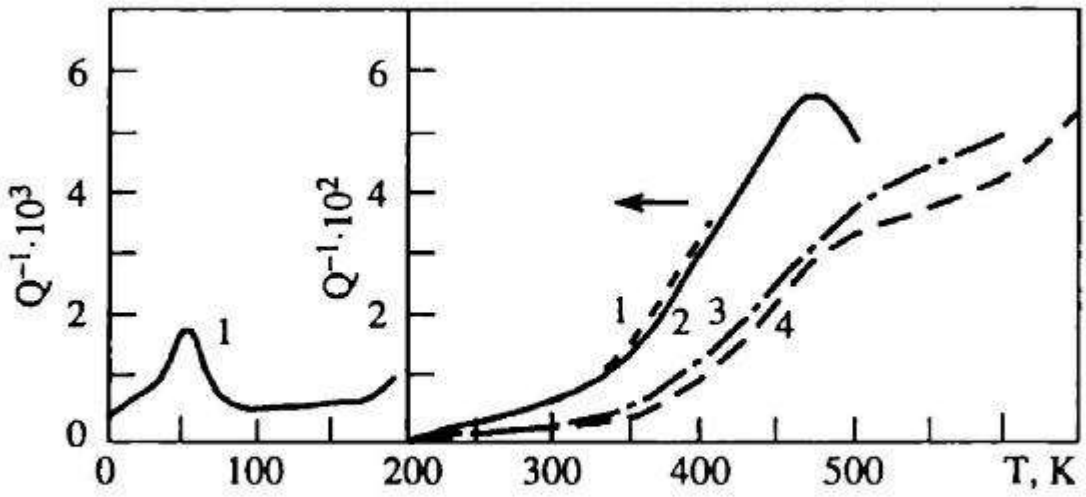


Рис. 5.8. Температурные зависимости внутреннего трения СМК-меди, измеренные после нескольких циклов нагрева (1—4). Низкотемпературная часть с пиком Бордони при 54 К (цикл нагрева после начального измерения при 240 К)

500 К практически исчезает. Низкотемпературный фон для кривых 1, 2 имеет пониженное значение по сравнению с низкотемпературным фоном крупнозернистой меди.

Температура начала интенсивного роста ВТ зависит от условий предварительного нагрева. Для образца, предварительно нагретого не более чем до 400 К (кривые 1, 2 на рис. 5.8), она составляет около 240 К. После нагрева до 500 К эта температура повышается и составляет около 350 К. На кривой ТЗВТ, соответствующей второму циклу измерений, при температуре 475 К наблюдается максимум с $Q^{-1} = 6\cdot10^{-2}$. Кривая 1 в области своего существования практически совпадает с кривой 2.

Электронно-микроскопические исследования показали, что нагрев образца после каждого цикла измерений сопровождается изменениями микроструктуры. В результате интенсивной пластической деформации в меди формируется однородная зеренная структура со средним размером зерен 0.2 мкм с плотностью решеточных дислокаций не более 10^{14} м$^{-2}$ и неравновесным состоянием границ зерен (см. гл. 3). Такая структура вплоть до температуры нагрева 400 К на первом цикле измерений не претерпевает существенных изменений. Изменяется лишь плотность решеточных дислокаций, снижаясь до величины, не превышающей 10^{13} м^2. Заметные изменения микроструктуры происходят после нагрева образца до 450 К и выше. При 450 К начинается релаксация границ зерен из неравновесного состояния в равновесное, затем с небольшим разрывом по температуре — рост зерен. После нагрева до 500 К средний размер зерен возрастает до 1 мкм. Как зерна, так и их границы практически очищаются от дисло-

каций. Границы зерен содержат дифракционные контуры и имеют вид набора толщинных контуров экстинкции, что свидетельствует об их равновесном состоянии.

Как следует из проведенных исследований, поведение температурной зависимости внутреннего трения СМК-меди существенно отличается от такового обычной крупнозернистой меди. Основными отличиями ТЗВТ СМК-образца, которые наиболее отчетливо видны на кривой 2 (см. рис. 5.8), являются существенное, около 120 К, снижение начала интенсивного роста внутреннего трения и наличие сильно выраженного максимума при температуре 475 К, и как следствие значительно повышенные величины внутреннего трения между этими температурами.

Исследование нанокристаллического палладия, полученного испарением-конденсацией с последующим компактированием (см. гл. 2), показало подобное необычное поведение ТЗВТ [242]. В этой работе предположена и связь такого поведения со структурой нанокристаллического материала. Однако суть этой связи осталась до конца невыясненной из-за того, что в таких нанокристаллических материалах появляется неоднозначность интерпретации из-за наличия в них остаточной пористости.

Обнаруженные отличия в поведении внутреннего трения СМК-меди нельзя объяснить только изменением среднего размера зерен. Поскольку, например, ход кривых 3 и 4 (см. рис. 5.8) до температуры 480 К практически совпадает, хотя микроструктура образцов, соответствующих этим кривым, имеет существенно различающийся средний размер зерен — 1 и 8 мкм. Кроме того, при нагреве до температуры 450 К не наблюдается заметного роста среднего размера зерен.

Другим структурным фактором, характерным для СМК-меди, является неравновесное состояние ГЗ, которое, очевидно, и вносит решающий вклад в аномальное поведение внутреннего трения СМК-образца.

Согласно известным данным [242], пик при 54 К, наблюдающийся на кривых 1, 2 (см. рис. 5.8), может быть отнесен к пику Бордони. Как известно, природа этого пика связывается с образованием двойных перегибов на винтовых и смешанных решеточных дислокациях [242, 243]. Однако его поведение может быть также связано и с особенностями границ зерен в СМК-меди. Хотя некоторые изменения плотности решеточных дислокаций заметны уже после нагрева образца до 400 К, пик при 54 К практически не изменяется на первых циклах измерений и исче-

зает лишь в результате нагрева деформированного образца при 500 К, когда происходит резкое изменение состояния границ зерен. Отсюда можно сделать требующее последующей тщательной проверки предположение о том, что за обнаруженный пик Бордони в СМК-меди могут быть ответственны и зернограничные дислокации, присущие неравновесным границам зерен (см. гл. 3).

Особенности СМК-микроструктуры образца и ее изменений в ходе второго цикла измерений позволяют полагать, что сложный вид высокотемпературной части кривой 2 является результатом сложения нескольких процессов и прежде всего процессов, связанных с наличием неравновесных границ зерен и аннигиляции в них зернограничных дислокаций при повышении температуры. Они приводят к снижению температуры начала интенсивного роста ВТ и к наличию максимума при 475 К. Для крупнозернистой меди начало интенсивного роста фона температурной зависимости ВТ и начало зернограничного пика внутреннего трения практически совпадают [241]. Поэтому снижение температуры начала интенсивного роста внутреннего трения может быть связано с изменением и фона ВТ, и зернограничного пика.

Снижение температуры начала интенсивного роста фона внутреннего трения означает уменьшение энергии отрыва дислокаций и их последующего термоактивированного движения (см. раздел 5.1). Для расчета высокотемпературного фона используют однозначно связанную с этой энергией энергию самодиффузии H_a (5.7), (5.9). Расчет кривой 4 (см. рис. 5.8), соответствующей крупнозернистому состоянию меди, и расчет кривых 1, 2, соответствующих субмикрокристаллическому состоянию, показал, что величина этой энергии для СМК-меди (кривые 1, 2) W_a значительно, в 2.5 раза, меньше, чем для крупнозернистого образца.

Уменьшение энергии отрыва дислокаций и их последующего термоактивированного движения в СМК-меди может быть связано либо с тем, что точками закрепления решеточных дислокаций в связи с малым размером зерен являются неравновесные границы зерен, либо с большой плотностью зернограничных дислокаций и тем, что за высокотемпературный фон в СМК-материале ответственны не только решеточные, но и, в большой степени, зернограничные дислокации.

Наличие максимума на кривой 2 (см. рис. 5.8) при температуре 475 К и ниспадающий участок выше этой температуры могут

быть связаны с зернограничным пиком (см. раздел 5.1) и с аннигиляцией зернограничных дислокаций при переходе границ зерен из неравновесного состояния в равновесное. Температура зернограничного пика в крупнозернистой меди несколько выше температуры пика на кривой 3 [241], однако известна тенденция снижения температуры зернограничного пика с уменьшением среднего размера зерен в материале [244]. И необратимые превращения ГЗ из неравновесного в равновесное состояние [11], и обратимая зернограничная релаксация [215, 246] сопровождаются зернограничным скольжением. Поэтому температуры, при которых происходят оба эти процесса, могут быть близки.

Установлено, что зернограничный пик связывается с зернограничным проскальзыванием [183, 215, 241]. У крупнозернистой меди начало интенсивной температурной зависимости практически совпадает с началом этого пика [235]. Для образца в СМК-состоянии не удалось выявить отдельно зернограничный пик. Это может быть обусловлено тем, что и высокотемпературный фон внутреннего трения, и зернограничное проскальзывание в образце обеспечиваются движением одних и тех же внесенных зернограничных дислокаций.

Таким образом, температурная зависимость внутреннего трения меди с СМК-структурой, полученной интенсивной пластической деформацией, отличается от температурной зависимости крупнозернистой меди. Это отличие выражается в существенном (около 100 К) снижении начала интенсивного роста внутреннего трения до 240 К и в наличии сильно выраженного максимума при 475 К. Эти отличия приводят к значительному (около 3 раз) повышению ВТ образца с СМК-структурой по сравнению с ВТ крупнозернистого образца между этими температурами.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что на аномальное поведение ТЗВТ СМК-металла оказывает существенное влияние, наряду с малостью среднего размера зерен, наличие большой плотности внесенных зернограничных дислокаций и их аннигиляция при нагреве образца выше 475 К.

5.1.4. ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т С СМК-СТРУКТУРОЙ

Повышенный интерес к субмикрокристаллическим материалам со стороны исследователей связан не только с фундаментальным интересом к их необычным свойствам, но и со стремле-

нием использовать эти свойства на практике. На наш взгляд, таким свойством, имеющим большое практическое значение, может оказаться внутреннее трение.

Свойство поглощать энергию на внутренние необратимые процессы при циклическом деформировании (внутреннее трение) определяется как демпфирующая способность материала [183, 186, 203]. Демпфирование колебаний металлических материалов является критической проблемой в промышленности. Около 80 % аварий и поломок в промышленности и на транспорте связано с вредным воздействием циклических нагрузок [186]. Следовательно, увеличение демпфирующей способности является важным требованием для различных узлов и деталей. Требуются уменьшение вибраций в машиностроении и на транспорте (на железнодорожном транспорте, в авиации и т. п.), снижение шума. Кроме того, уменьшение вредного воздействия вибраций требуется для повышения точности различных измерительных приборов.

Для снижения этих вредных воздействий используют различные методы повышения демпфирования материалов, из которых изготавливаются узлы приборов, машин и механизмов. Однако применение традиционных методов получения высокодемпфирующих материалов (корректировка состава сплава, использование сплавов с магнитно-механическим рассеянием энергии и т. д.) приводит к снижению их прочностных свойств [186].

В то же время на примере меди показано, что перевод чистого металла в СМК-состояние позволяет одновременно повысить и амплитудно-независимую часть демпфирования, и предел текучести, и микротвердость материала [235]. Эта возможность связана с большой долей границ зерен, находящихся в неравновесном состоянии в таком металле. Для выяснения справедливости распространения таких утверждений на более сложную систему — сплав — требуются дополнительные исследования.

С этой целью исследованы амплитудная зависимость внутреннего трения и проведены механические испытания нержавеющей стали 12Х18Н10Т с субмикрокристаллической структурой [247]. Выбор материала связан с его широким практическим применением. Выбранная сталь стандартного химического состава находилась в двух структурных состояниях [248]: крупнозернистая (получена отжигом при 1150 °С в течение 1 ч и охлаждением на воздухе) со средним размером аустенитных зерен

73 мкм, карбидных частиц 0.5—1 мкм. Последние имели преимущественно распределение по границам зерен.

Субмикрокристаллическое состояние получено деформационно-термической обработкой по схеме: горячая прокатка при температуре 1000 °С со степенью обжатия 35 % с охлаждением в воду, далее прокатка при температуре жидкого азота (–196 °С) со степенью обжатия 35 %. После этого проводили деформационные отжиги при температурах 500, 650, 700, 750, 800, 900, 1150 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением образцов в воде. Об изменении фазового состава судили по изменению величины намагниченности насыщения I_s, измерения которой проводили по методу Штейблина [249].

Амплитудную зависимость внутреннего трения измеряли аналогично [235]: на прямом крутильном маятнике при комнатной температуре методом свободных (затухающих) колебаний образца в диапазоне амплитуд $(1—10)10^{-4}$ по относительному углу закручивания φ на частоте около 35 Гц. Из результатов измерений рассчитывали логарифмический декремент затухания δ. В экспериментах угол φ последовательно увеличивали с шагом $6 \cdot 10^{-5}$. После измерения при каждом значении φ определяли амплитудно-независимую часть внутреннего трения δ_b (фон). Ее измеряли при минимально возможных для регистрации на данной установке амплитудах колебаний — около 10^{-4}. Относительная погрешность определения величин δ и δ_b не превышала 6 %.

Механические испытания на растяжение проводили при комнатной температуре на стандартных образцах диаметром 5 мм и базовой длиной 25 мм на универсальном динамометре "Instron" со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$. Ниже в представленных результатах приведена зависимость предела текучести σ_s от температуры отжига.

Результаты измерения амплитудной зависимости внутреннего трения образцов стали, подвергнутых деформационной обработке и последующему отжигу при различных температурах, показаны на рис. 5.9. Обращают на себя внимание слабая амплитудная зависимость и повышенный фон внутреннего трения образцов сразу после деформационных обработок и подвергнутых последующему отжигу не выше 650 °С. Особенно высокое значение фона (рис. 5.10) наблюдается после отжига при 650 °С. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к усилению амплитудной зависимости внутреннего трения и к уменьшению величины фона до значений, характерных для крупнозерни-

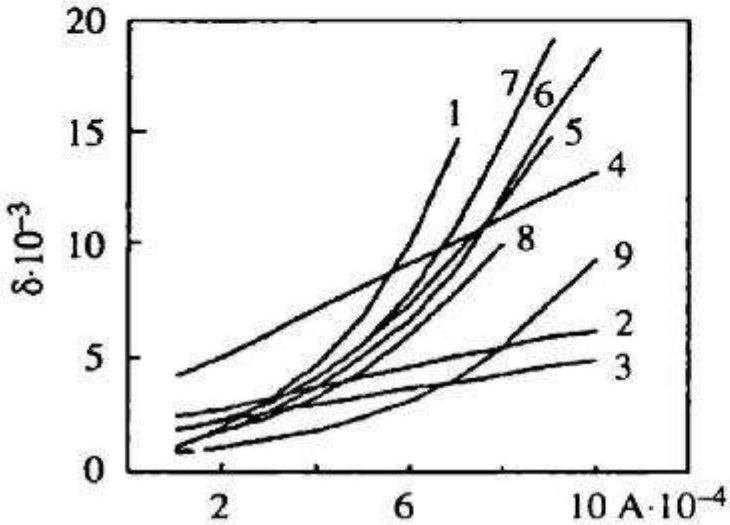


Рис. 5.9. Амплитудные зависимости внутреннего трения в нержавеющей стали 12Х18Н10Т, подвергнутой интенсивной пластической деформации (1) и последующим отжигам в течение 1 ч при температурах 500 (2), 650 (3), 700 (4), 750 (5), 800 (6), 900 (7) и 1050 °С (8). Кривая 9 соответствует начальному недеформированному состоянию

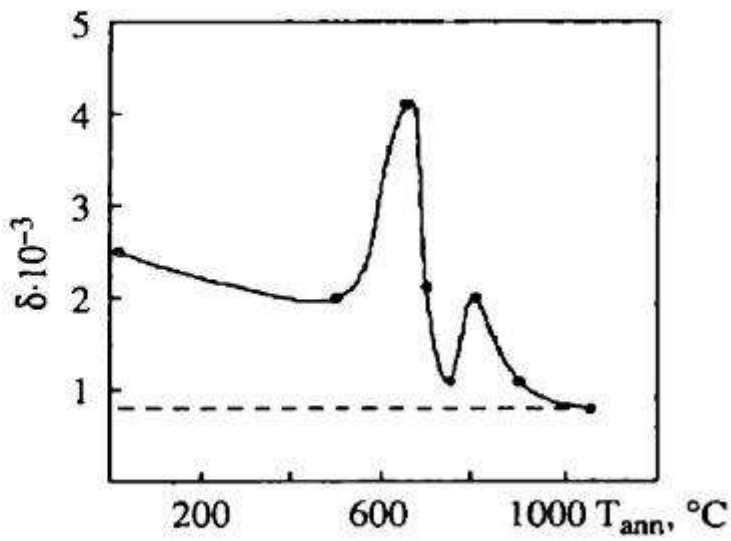


Рис 5.10. Зависимость фона внутреннего трения нержавеющей стали 12Х18Н10Т от температуры отжига.

Штриховая линия — уровень фона, соответствующий крупнозернистому аустенитному состоянию

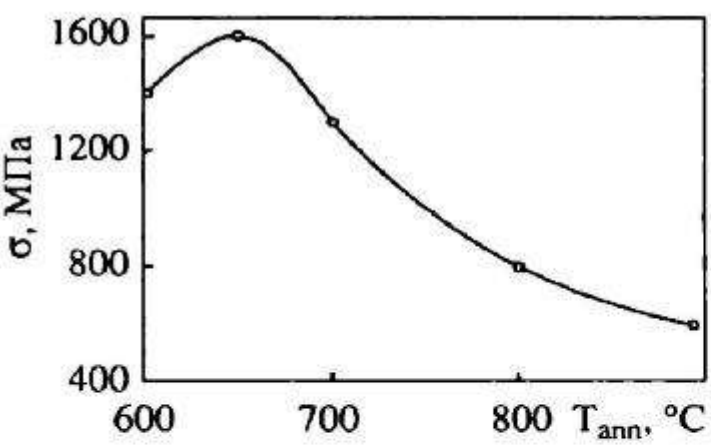


Рис. 5.11. Зависимость предела текучести нержавеющей стали 12Х18Н10Т от температуры отжига

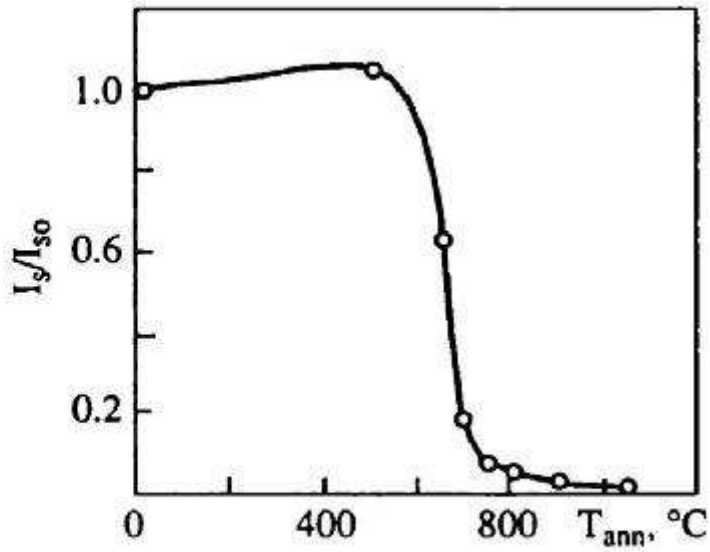


Рис. 5.12. Зависимость намагниченности насыщения нержавеющей стали 12Х18Н10Т от температуры отжига

стой аустенитной стали. Исключение составляет отжиг при 800 °С, в результате которого происходит некоторое повышение фона.

Предел текучести стали после последней стадии деформации при –196 °С увеличивается примерно в 4 раза по сравнению со сталью в крупнозернистом состоянии (рис. 5.11). При повышении температуры отжига до 650 °С наблюдается дополнительное увеличение значений σ_s на 20 %. В результате дальнейшего роста температуры σ_s снижается, асимптотически приближаясь к значению, соответствующему крупнозернистой аустенитной стали, которое почти в 5 раз ниже предела текучести деформированного образца после его отжига при 650 °С.

Величина намагниченности насыщения I_{so} деформированной стали указывает на то, что образец содержит в основном ферромагнитную фазу. Как известно, ферромагнитной является мартенситная фаза [250]. Отжиг образца в интервале 500...800 °С приводит к снижению величины I_s/I_{so} до парамагнитных значений, характерных для аустенитной фазы (рис. 5.12).

Микроструктурные исследования показали, что горячая деформация образца при 1000 °С приводит к образованию мелкозернистой структуры со средним размером зерен 6 мкм и статистическим распределением карбидов размером 0.1—0.2 мкм. В результате прокатки при –196 °С в стали образуется мартенсит деформации, объем которого составляет более 80 %, с размером пластин 0.05—0.2 мкм (рис. 5.13, а). Карбиды ввиду их интенсивного "деформационного растворения" [251] практически не разрешаются на изображениях в просвечивающем электронном микроскопе. Области с мартенситом деформации имеют высокую плотность дислокаций, когда отдельные из них не разрешаются и количественная оценка плотности их поэтому затруднена. Распределение дислокаций в непревращенном аустените сильно неоднородно. Плотность дислокаций существенно выше в приграничных областях фазы. Отжиг при температуре 500 °С не приводит к заметным изменениям структуры. В ре-

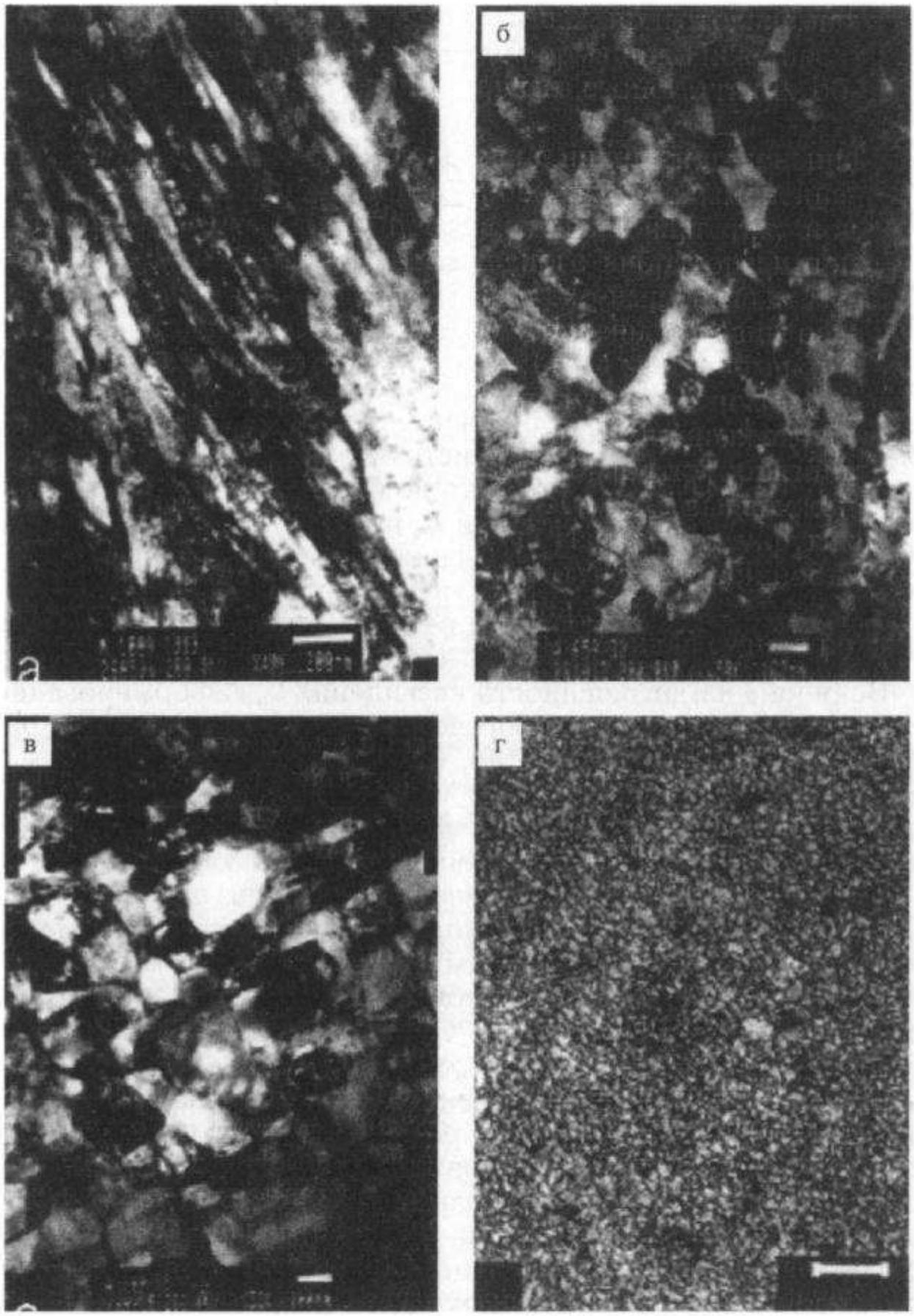


Рис. 5.13. Микроструктура нержавеющей стали 12Х18Н10Т, подвергнутой интенсивной пластической деформации (а) и последующим отжигам в течение 1 ч при температурах 650 (б), 700 (в) 900 °С (г), × 3000

зультате отжига при 650 °С (рис. 5.13, б) в образце происходит обратное превращение мартенсита деформации в аустенит. При этом колонии СМК-зерен аустенита (со средним размером 0.15 мкм) располагаются в областях, ранее занятых мартенситом. Одновременно наблюдается выделение дисперсных карбидов размерами около 0.05 мкм из пересыщенного твердого раствора, которые располагаются на границах бывших пластин мартенсита.

Исходные зерна аустенита, не подвергавшиеся мартенситному фазовому превращению, после отжига претерпевают рекристаллизацию с формированием СМК-зерен, размер которых, как и у превращенного аустенита, составляет около 0.15 мкм. Внутри СМК-зерен как превращенного, так и непревращенного аустенита наблюдаются контуры экстинкции, свидетельствующие о дальнодействующих полях напряжений. Это обстоятельство, а также диффузионный контраст большинства границ этих зерен свидетельствуют о неравновесном состоянии границ. При отжиге 700 °С превращение мартенсита деформации в аустенит в основном завершается, на что указывает существенное снижение значений σ_s и I_s/I_{so}. В результате отжига заметно уменьшается плотность дислокаций, средний размер зерен аустенита увеличивается незначительно и составляет 0.2 мкм, размер частиц карбидов — 0.05 мкм. Большинство границ этих зерен приобретает полосчатый контраст, характерный для их равновесного состояния (рис. 5.13, в). Отжиг при 750 °С приводит к росту среднего размера зерен, а также к укрупнению карбидов. В результате дальнейшего увеличения температуры отжига происходит растворение карбидов и собирательная рекристаллизация. После отжига при 800 °С средний размер зерен достигает 1 мкм, при 900 °С — 3 мкм (рис. 5.13, г).

Результаты исследований внутреннего трения, микротвердости, намагниченности насыщения и структуры позволяют выделить на кривых зависимостей этих свойств от температуры отжига пять участков: 1) до 500, 2) от 500 до 650, 3) от 650 до 750, 4) от 750 до 800, 5) выше 800 °С.

Первый участок характеризуется повышенными значениями фона внутреннего трения, предела текучести, намагниченности насыщения. Значения I_s/I_{so}, соответствующие ферромагнитному состоянию, показывают преобладающее содержание мартенситной фазы в образце. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, структура более чем на 80 % состоит из пакетно-

го мартенсита деформации, пластины которого имеют субмикрокристаллическую толщину 0.05—0.1 мкм.

На втором участке фон резко возрастает. После отжига при 650 °С он достигает максимального значения, которое более чем в 4 раза превышает фон для крупнозернистого аустенита. При этом величина σ_s увеличивается на 20 % по сравнению с неотожженным деформированным образцом, отношение I_s/I_{so} резко снижается. В образце происходит обратное фазовое превращение, сопровождающееся формированием субмикрокристаллической структуры аустенита со средним размером зерна 0.15 мкм. Границы его зерен имеют признаки неравновесности.

Третий участок характеризуется существенным снижением фона, усилением амплитудной зависимости и дальнейшим уменьшением величины σ_s. Такое поведение сопровождается переходом границ большинства аустенитных зерен из неравновесного состояния в равновесное и небольшим ростом среднего размера зерна. Снижение намагниченности насыщения указывает на дальнейшее превращение мартенсита деформации в аустенит в структуре образца.

Качественное отличие поведения физических свойств на четвертом участке от такового на третьем заключается в некотором возрастании фона внутреннего трения с увеличением температуры отжига, что обусловлено, по-видимому, растворением карбидов и собирательной рекристаллизацией. Изменение свойств на пятом участке подобно изменениям на третьем. Величины фона, предела текучести, намагниченности насыщения снижаются, асимптотически приближаясь к значениям, характерным для крупнозернистого состояния исследуемой стали. Аналогичен и характер изменения зависимости внутреннего трения.

Примечательным результатом проведенных исследований является резкое повышение фона амплитудной зависимости внутреннего трения (другими словами, амплитудно-независимого внутреннего трения), сопровождающееся максимальным значением σ_s, после отжига деформированного образца стали при 650 °С. Этому сопутствует формирование структуры, содержащей СМК-аустенит с неравновесными границами зерен. Увеличение температуры отжига приводит к переходу границ зерен из неравновесного состояния в равновесное и к снижению уровней δ_b и σ_s. Обнаруженным явлениям можно дать объяснение, аналогичное тому, что сделано в разделе 5.1.4. Там на примере меди показано, что повышение амплитудно-независимого демпфиро-

вания и предела текучести обусловливается СМК-структурой образца с большой долей неравновесных границ зерен. Причем повышенные значения σ_s определяются в первую очередь малым размером зерна, а δ_b — неравновесным состоянием границ зерен. Неравновесные границы содержат повышенную плотность внесенных зернограничных дислокаций являющихся, с одной стороны, дефектами, на которых происходит рассеяние механической (колебательной) энергии. С другой стороны, они облегчают движение границ зерен как целого, что также повышает демпфирование. Резкое снижение демпфирования стали уже после отжига при 700 °С, когда размер зерен увеличивается незначительно, можно объяснить переходом большинства границ в равновесное состояние. Некоторое увеличение уровня фона внутреннего трения в результате отжига при 800 °С, возможно, произошло из-за структурной перестройки, связанной с растворением карбидов и собирательной рекристаллизацией.

Итак, исследования показали, что амплитудно-независимое внутреннее трение и предел текучести в стали в СМК-состоянии превышают соответствующие значения для исходной крупнозернистой стали более чем в 4 раза. Повышенные демпфирующие свойства обусловлены наличием большой доли неравновеных границ аустенитных субмикрокристаллических зерен в структуре образца. Эффект одновременного повышения амплитудно-независимого демпфирования и предела текучести в результате формирования в материале СМК-структуры для Cu и для исследованной стали 12Х18Н10Т может быть распространен на другие материалы, в том числе и на промышленные сплавы.

5.2. ПРОЧНОСТЬ, ПЛАСТИЧНОСТЬ, МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ, ПОЛЗУЧЕСТЬ, СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

5.2.1. ПРОЧНОСТЬ, ПЛАСТИЧНОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ПОЛИ-, МИКРО-, СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Различие в прочности чистых металлов и сплавов в зависимости от их структурного состояния (монокристалл, поликристалл, нанокристалл и т. п.) возникает из-за особенностей деформационных процессов, протекающих при нагружении в материале с разными дефектами структуры. В настоящее время теория

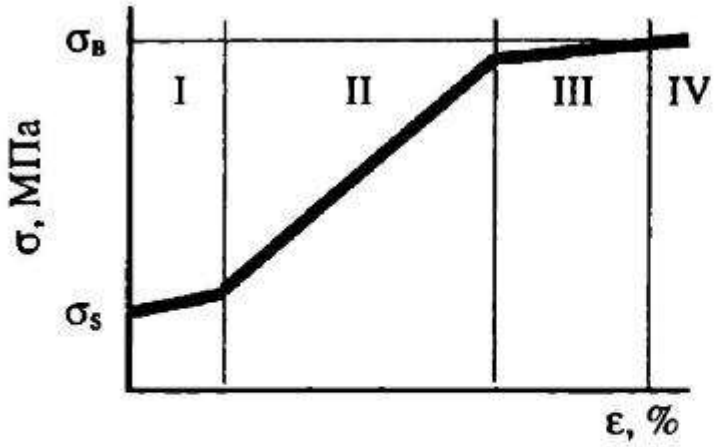


Рис. 5.14. Кривая деформационного упрочнения монокристалла:
σ_t — предел текучести, $\sigma_в$ — предел прочности, $\theta = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ — коэффициент упрочнения

дислокаций наиболее полно объясняет причины формирования прочностных свойств материалов. Ниже будут рассмотрены структурные и дислокационные аспекты процесса деформации для монокристаллов, поликристаллов и нанокристаллических материалов.

Дислокационный механизм деформации монокристаллов. Общепринято считать, что механизм пластической деформации включает в себя движение одиночной дислокации в поле напряжения, создаваемом одиночными или групповыми препятствиями для движения дислокаций, а также взаимодействием атомов примеси с дислокацией [1—4, 252—258]. На рис. 5.14 представлена кривая деформационного упрочнения в координатах "истинное напряжение σ — относительное удлинение ε". Если разбить ее на части I, II, III, IV, характеризующиеся различным коэффициентом упрочнения, то на участке I возникают дефекты с близкодействующими полями напряжений и малым коэффициентом упрочнения, который обусловлен главным образом полями напряжений дислокационных диполей, принадлежащих одной действующей системе скольжения. На участке II поля внутренних напряжений создают клубки дислокаций мультипольного ($\rho^+ - \rho^- = \Delta\rho = 0$, где ρ — плотность дислокаций) или немультипольного ($\Delta\rho \neq 0$) типа, возникающие в результате взаимодействия дислокаций первичной системы скольжения с дислокациями вторичных систем скольжения, которые начинают действовать. При этом возможен коллективный эффект собирания дислокаций в жгуты и прохождение подвижных дислокаций в промежутках между жгутами. Возможен эффект возникновения неразориентированной дислокационной ячеистой структуры. На III и IV участках упрочнение связано в основном с движением дислокаций в полях напряжений от дефектов деформационного происхождения (разориентированные дислокационные ячейки, оборванные дислокационные границы субзерен).

На макроскопическом уровне для дислокаций короткодействующее упрочнение характеризуется масштабом $l = (1—10)a$, где a — межатомное расстояние, и возникает в результате взаимодействия движущихся дислокаций с точечными дефектами и лесом дислокаций других систем скольжения. Среднемасштабное упрочнение связано с взаимодействием параллельных дислокаций, находящихся в среднем на расстоянии $\rho^{-0.5}$ друг от друга, и характеризуется $l = (30—10^3)a$. Среднемасштабное упрочнение возрастает из-за реакций между дислокациями первичной и вторичной систем. Дальнодействующее дислокационное упрочнение обязано влиянию на поведение дислокаций крупномасштабных структурных упругих полей $l = (10^3—10^6)a$. Их источниками служат дефекты мезоскопического уровня и исходные структурные неоднородности.

Для всех видов взаимодействия отдельных дислокаций зависимость деформирующего напряжения σ от плотности дислокаций ρ имеет вид

$$\sigma = \sigma_o + \alpha b G \rho^{0.5}, \qquad (5.20)$$

где α — коэффициент, учитывающий геометрию деформации и тип взаимодействующих дислокаций; b — величина вектора Бюргерса; G — модуль сдвига.

Источником дальнодействующих упругих полей напряжения на IV участке [30] могут быть как активные дисклинации, сосредоточенные на оборванных границах или в нескомпенсированных тройных стыках разориентированных дислокационных ячеек, так и структурные неоднородности. Мощность дисклинаций квадратично зависит от разориентировки φ на границах в ячеистой и фрагментированной структуре. Поэтому и деформирующее напряжение также связано с φ:

$$\sigma \sim \varphi^2. \qquad (5.21)$$

Классификация дислокационных структур. Возникающие при деформации дислокационные структуры зависят от многих параметров как самого металла (ГЦК, ОЦК, ГПУ — тип кристаллической решетки, величина расщепления полных дислокаций на частичные, определяемая энергией дефекта упаковки), так и от условий деформирования (температуры, скорости деформации) [4, 254, 255, 259]. Процесс деформации материала со-

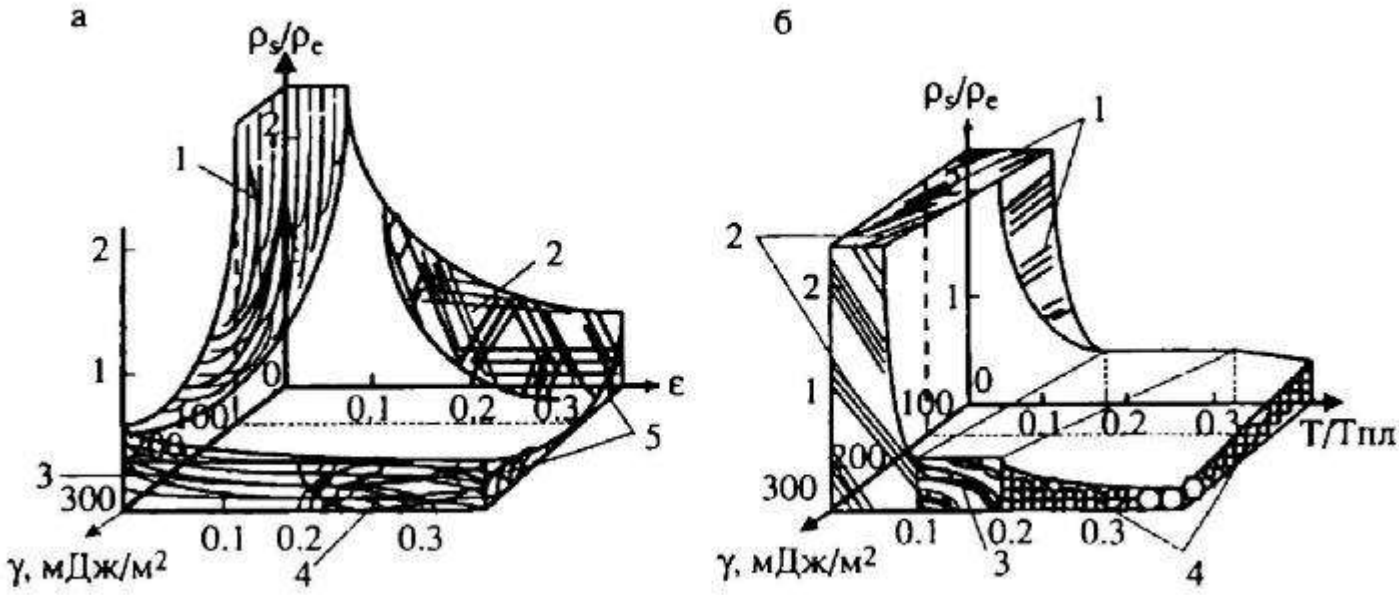


Рис. 5.15. Схемы характерных дислокационных структур, возникающих в монокристаллах в зависимости от степени деформации (а) и от температуры деформации (б).

а: 1 — винтовые дислокационные диполи; 2 — винтовые дислокации в деформационных полосах, микродвойники; 3 — краевые дислокационные диполи; 4 — смешанные дислокации в двух системах скольжения; 5 — ячеистая дислокационная структура [4]. б: 1 — микродвойники; 2 — прямолинейные винтовые дислокационные сегменты в одной или двух системах скольжения; 3 — вытянутые вдоль направления <111> дислокационные ячейки (ламельная дислокационная структура); 4 — ячеистая дислокационная структура [4]

провождается возникновением и развитием деформационной дислокационной структуры. В результате многочисленных исследований достаточно надежно установлены основные характерные дислокационные структуры, возникающие при активной деформации в монокристаллах и поликристаллах на разных стадиях деформации.

Для ОЦК-металлов и сплавов на рис. 5.15 приведены схемы характерных дислокационных структур, возникающих в монокристаллах в зависимости от степени деформации, энергии дефекта упаковки γ, соотношения количества винтовых дислокационных сегментов к количеству краевых ρ_s/ρ_e для одной и той же гомологической температуры 0.17 $T_{пл}$ (рис. 5.15, а), а также для разных температур (рис. 5.15, б). На рис. 5.16 показаны электронно-микроскопические снимки соответствующих дислокационных структур, различающихся типом, плотностью и расположением индивидуальных дислокаций. Для ГЦК-металлов и сплавов (поликристаллов) также определены основные дислокационные структуры (ДС), которые возникают по мере увеличения степени деформации: мультипольные конфигурации дислокаций, дислокационные сетки, неразориентированные дислокационные ячейки, разориенти-

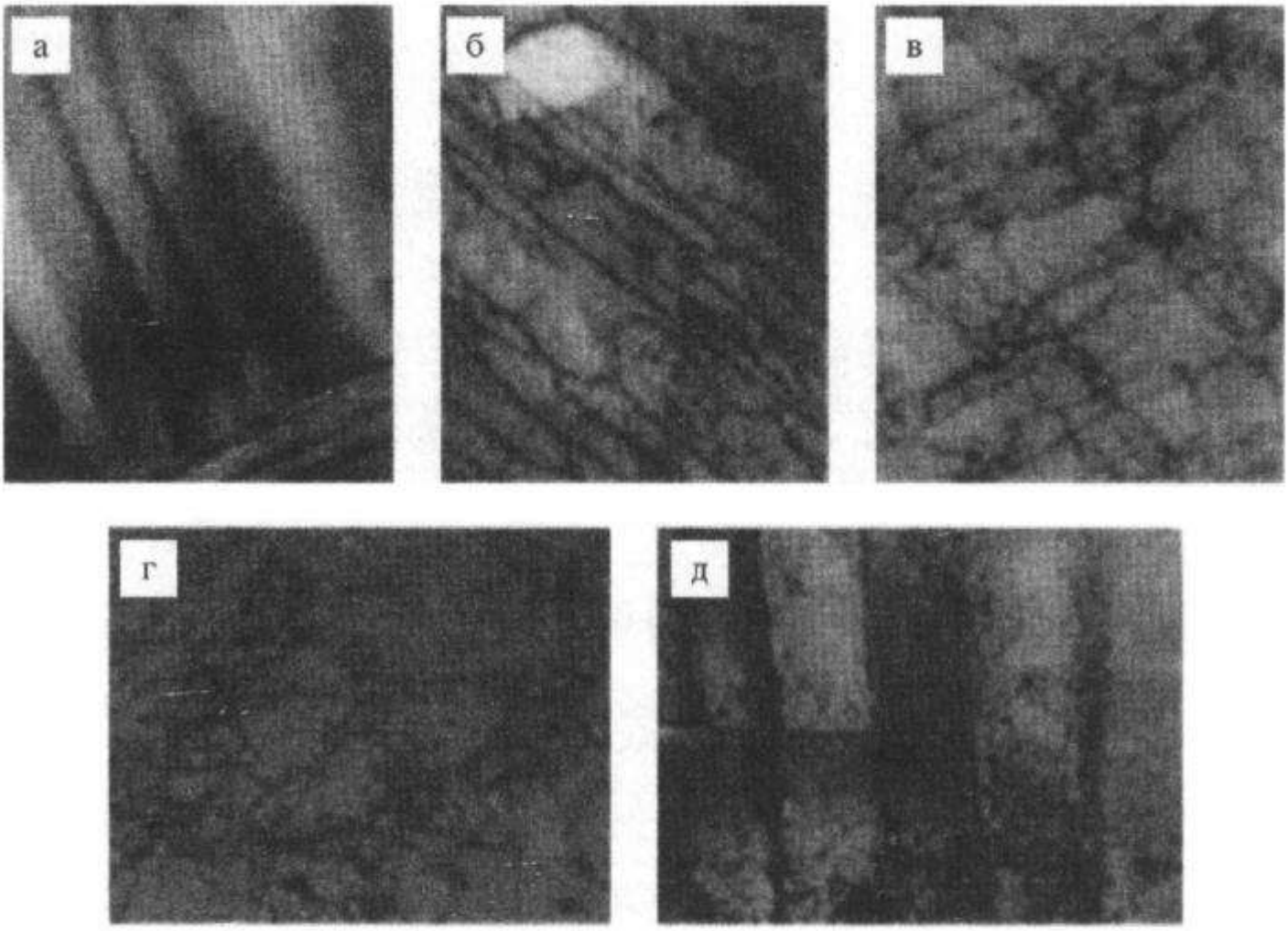


Рис. 5.16. Характерные дислокационные структуры, возникающие при деформации ОЦК-монокристаллов:
а — 1 (см. рис. 5.15, б); б, в — 2 (см. рис. 5.15, а); г — 4 (см. рис. 5.15, б); д — 3 (см. рис. 5.15, б). ×100 000

рованные дислокационные ячейки, микрополосы, фрагменты [254, 255, 259]:

Однородные ДС	Неоднородные ДС	
	Неразориентированные	Разориентированные
Дислокационный хаос	Дислокационные клубки	Разориентированная ячеистая ДС
Скопление дислокаций	Ячеистая ДС	Разориентированная ячеисто-сетчатая ДС
Мультипольные конфигурации	Ячеисто-сетчатая ДС	Микрополосовая ДС
Сетчатая ДС		ДС с непрерывными и дискретными разориентир.

Связь напряжения течения с основными параметрами структуры. Напряжение деформирования монокристалла в общем случае состоит из следующих слагаемых:

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_д + \sigma_р + \sigma_ф, \qquad (5.22)$$

где σ_o — напряжение решеточного трения; $\sigma_д$ — напряжение полей дислокаций, лежащих в плоскости скольжения; $\sigma_р$ — напряжение, возникающее за счет взаимодействия дислокаций с атомами примеси; $\sigma_ф$ — напряжение, возникающее за счет взаимодействия дислокаций с частицами фазы. Для чистых металлов $\sigma_р = 0$ и $\sigma_ф = 0$, для однофазных твердых растворов только $\sigma_ф = 0$.

Напряжение полей дислокаций $\sigma_д$ может существенно измениться из-за типа дислокаций (винтовых, краевых, смешанных), характера дислокационной структуры (деформационных полос, ячеистой дислокационной структуры). В связи с этим $\sigma_д$ можно представить как

$$\sigma_д = bG(\alpha_1\rho_s^{0.5} + \alpha_2\rho_e^{0.5}), \qquad (5.23)$$

где ρ_s — плотность винтовых дислокаций и ρ_e — краевых дислокаций, если дислокационная структура состоит из равномерно распределенных винтовых и краевых дислокационных сегментов.

Установлено [4], что при возникновении расщепления такие дислокации вносят упрочнение, различающееся, по крайней мере, в 2 раза. Сопоставление различных дислокационных структур для поликристаллов показывает, что они приводят к существенно разному упрочнению материала [254, 259]:

Тип ДС	Сетчатая	Ячеистая
Механизм торможения	Контактное	Барьерное
Размер зоны сдвига	мм	мкм
Упругое поле	Единицы МПа	Десятки МПа
Параметр α	0.8—0.9	1.2—1.6
$\theta = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon$	$1.4 \cdot 10^3$ МПа	$3.8 \cdot 10^3$ МПа
$\sigma_д$	$\alpha_c bG\rho^{0.5}$	$\alpha_я bGl^{-1}$ (l — размер дислокационной ячейки).

Напряжение, возникающее за счет взаимодействия дислокаций с атомами примеси $\sigma_р$, и напряжение, возникающее за счет взаимодействия дислокаций с частицами фазы $\sigma_ф$, рассчитываются по известным соотношениям, в которых учитывается размерный эффект (различие в размерах атомов основы и примеси), упругие свойства компонентов и энергия взаимодействия атомов примеси с дислокацией [4, 258—261].

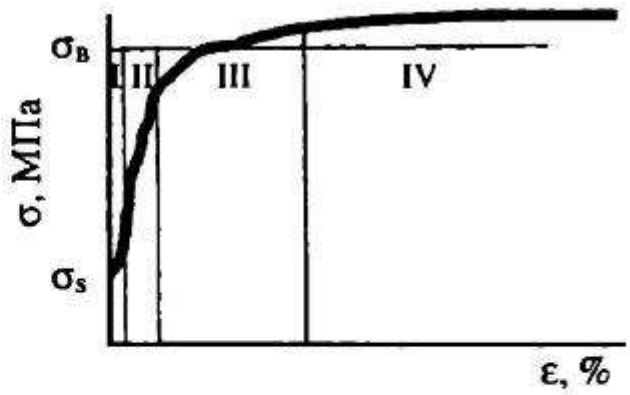


Рис. 5.17. Кривая деформационного упрочнения поликристалла [258]

Дислокационный механизм деформации поликристаллов. Для описания диаграмм деформации поликристаллов в координатах "истинное напряжение — истинная деформация" наиболее пригодной как по простоте, так и по точности совпадения с экспериментальными результатами оказалась степенная функция

$$\sigma = R\varepsilon^n, \qquad (5.24)$$

где R — константа; n — принимает значение 1 — 0.8.

В общем случае кривую деформационного упрочнения для поликристаллов описывают параболической кривой, и до последнего времени на ней не было выделено стадийности упрочнения, как это сделано для монокристаллов. Однако в работах [258, 259] после большого цикла исследований установлены разные стадии упрочнения на кривой деформационного упрочнения поликристаллов (рис. 5.17).

Кривая деформации разделяется на четыре стадии: переходную — I, которая представляет собой небольшой участок кривой вслед за пределом текучести с возрастающим (или уменьшающимся) коэффициентом упрочнения θ. Стадия II — стадия с почти постоянным θ, III — стадия с убывающим θ. Зависимость $\sigma = f(\varepsilon)$ на этой стадии часто близка к параболической. При деформациях $\varepsilon > 0.4$ наступает стадия IV с низким и постоянным или уменьшающимся θ.

Следует указать, что стадийность кривой деформационного упрочнения, выраженная через коэффициент деформационного упрочнения, также находит отражение в эволюции дислокационной структуры с увеличением степени деформации. Так, на переходной стадии наблюдаются дислокационные скопления, на стадии II развивается сетчатая дислокационная структура и усиливается взаимодействие дислокаций, на стадии III однородная сетчатая дислокационная структура перестраивается в неоднородную ячеисто-сетчатую, возникают субграницы, которые формируют полосовую (ламельную) разориентированную ДС. На стадии IV возникает разориентированная ячеистая дислокационная

структура с появлением " пятнистой" ДС (возникают области с высокой и низкой плотностью дислокаций).

Напряжение деформирования поликристалла состоит из слагаемых формулы (5.22) с добавлением еще одного важного слагаемого, которое учитывает упрочнение от размера зерна:

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_з + \sigma_д + \sigma_р + \sigma_ф, \qquad (5.25)$$

где $\sigma_з$ — функция от размера зерна d, имеющая вид $k^* \cdot bGd^{-0.5}$, где коэффициент $k = k^* \cdot bG$ определяет сопротивление границы зерна движущейся дислокации. Выражение

$$\sigma_s = \sigma_o + k^* bGd^{-0.5} \qquad (5.26)$$

известно как закон Холла—Петча, и в главе 3 он указан в виде формулы (3.2), в которой коэффициент k не расшифрован, а в разных моделях взаимодействия границ с движущимися дислокациями он имеет различное выражение (см. табл. 5.1).

Зависимость предела текучести поликристаллов от размера зерен. Закон Холла—Петча оказался справедлив не только для поликристаллов с размером зерна от 100 до 0.1 мкм. Проверка выполнения формулы (5.26) для разориентированной ячеистой дислокационной структуры, когда в формуле (5.26) d заменено на размер ячейки l, показала, что при этом может отсутствовать степенная зависимость и может измениться численное значение k. На рис. 5.18 показан результат проверки этого соотношения. Наклон прямых на рис. 5.18 характеризует величину коэффициента k, которая существенно зависит от структуры границ разориентированных дислокационных ячеек и зерен в металлах и сплавах.

Для описания зернограничного упрочнения предложено несколько дислокационных моделей [262]. Например, модель скопления дислокаций, согласно которой при деформации поликристалла перед границами зерен возникают скопления дислокаций. Деформация начинает распространяться, когда критическое напряжение $\sigma_к$ достигает уровня напряжений в голове скопления дислокаций. Далее, модель зернограничного упрочнения, основанная на учете зависимости (5.23). В этой модели введены понятия двух типов дислокаций : подвижные с плотностью $\rho_п = A(b/\lambda)$, где λ_0 — средняя длина свободного пробега дислокаций, и неподвижные с плотностью $\rho_с = B/4bd$. Коэффициенты A и B — функции величины деформации. Имеются модели, которые

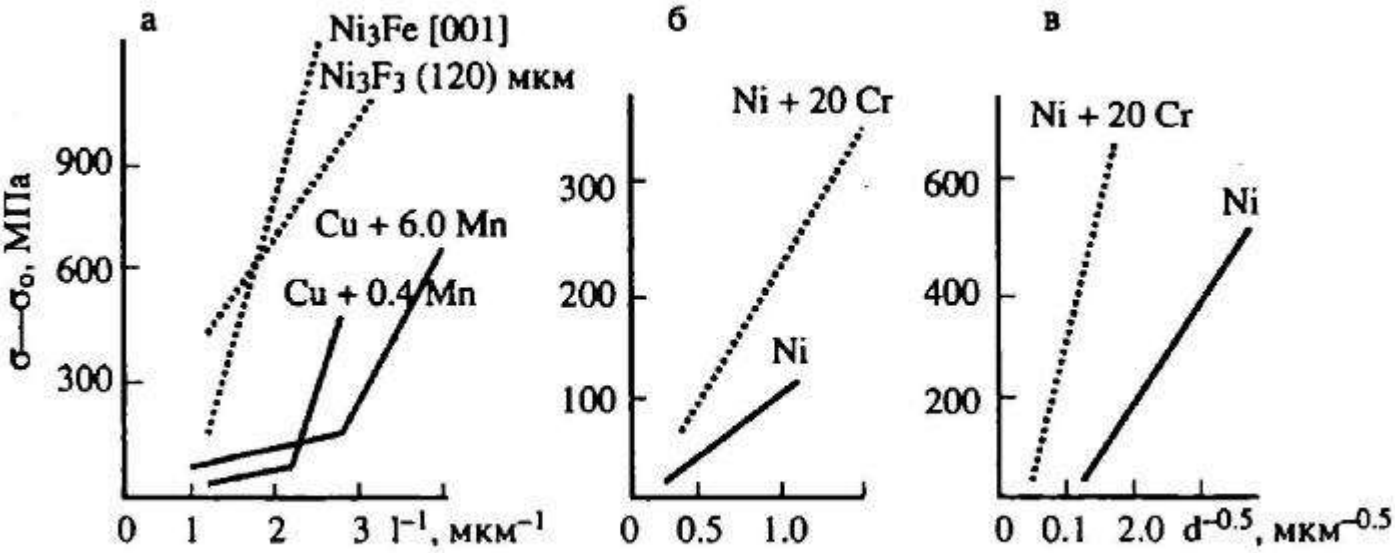


Рис. 5.18. Зависимость напряжения течения от размера ячеек для монокристаллов [001] и поликристалла с размером зерен 120 мкм упорядоченного сплава Ni_3Fe и для поликристаллов сплавов CuMn с разным содержанием легирующего элемента (а) и от размера зерен для поликристаллов никеля и сплава Ni + 20 % Cr с размером зерен от 1 до 100 мкм (б) и < 1 мкм (в)

включают элементы первой и второй модели и учитывают дополнительно зернограничные источники дислокаций. В каждой из моделей коэффициент k оказывается зависящим главным образом от физических параметров G и b (табл. 5.1), а также от величины свободного пробега дислокации λ и плотности вакансий в границе зерна ρ_v.

Численные значения коэффициента k для металлов и сплавов с ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-решетками известны. Эти значения у высокопрочных сплавов с высоким пределом текучести (200—700 МПа) с размером зерен 0.15—15 мкм колеблются на уровне 0.7 МН·м$^{-3/2}$, и наоборот, более низкие у металлов с низким пределом текучести (15—20 МПа) с размером зерна 1—130 мкм и не достигают 0.16 МН·м$^{-3/2}$. Известно также, что значение коэффициента k чувствительно к содержанию примесей и выделению фаз на границах зерен.

Дислокационный механизм деформации субмикро- и нанокристаллических металлов и сплавов. Прочностные свойства субмикро- и нанокристаллических материалов определяются в основном размером нанозерна d и состоянием границ нанозерен. Предел текучести субмикро- и нанокристаллического материала существенно зависит от способа получения как нанокристаллического, так и исходного (крупнозеренного) состояния. Например, при уменьшении размера d с 1500 до 5 нм в чистых металлах и сплавах микротвердость H может увеличиться от 2 до 6 раз

Таблица 5.1

Зависимость коэффициента в уравнении Холла—Петча от физических параметров в различных моделях зернограничного упрочнения [263—268]

Модель упрочнения	Условие	Уравнение
Скопление дислокаций у границ зерен	Предел текучести равен напряжению в голове скопления дислокаций или дислокационных петель [263—266]	$k = 0.7(\sigma/G)^{0.5} G(b)^{0.5}$ $k = 2(\sigma/G)^{0.5} G(b)^{0.5}$
Деформационное упрочнение	Модель Эшби [267]. Предполагается линейная зависимость между текущим напряжением и квадратом плотности дислокаций	$k = \alpha G(b)^{0.5}(1/4 + d/\lambda)^{0.5}\varepsilon^{0.5}$
Сложные модели, включающие элементы первой и второй модели и учитывающие зернограничные источники дислокаций	Модель Томпсона [268]. Учитывает концентрацию вакансий в границе и неоднородное распределение дислокаций	$k = 0.4Gb(3\rho_v)^{0.5}$ $k = 0.4Gb(8\rho_D/\pi)^{0.5}$

[269—275, 277—281] (табл. 5.2—5.4). Предел текучести $\sigma_{0.2}$ и предел прочности $\sigma_в$ нанокристаллических металлов также возрастают по сравнению с крупнозеренным состоянием. При этом низкотемпературная пластичность δ уменьшается (рис. 5.19, см. табл. 5.2—5.4). Действительно, на диаграммах рис. 5.19 показаны значения предела текучести, прочности и удлинения для ряда чистых металлов и сплавов в нанокристаллическом, крупнокристаллическом и деформированном состояниях. Из диаграмм следует, что в первом случае прочностные свойства чистых металлов и сплавов в большинстве своем возрастают.

Предел текучести для нанокристаллического Pd с размером зерна 14 нм равен 249 МПа, в то время как для Pd с размером зерна 50 мкм (гранулированный) — 52 МПа. Диаграмма растяжения нанокристаллических чистых металлов в координатах "напряжение—деформация" отличается от диаграммы растяжения для обычных поликристаллов. Для нанокристаллического Pd с размером зерна 14 нм резко увеличивается протяженность и угол наклона линейной зависимости упругой части диаграммы растяжения. Для нанокристаллического никеля с размером зерна 60—70 нм диаграмма сжатия может быть отражена экспонен-

Таблица 5.2

Микротвердость H, предел текучести σ_s, предел прочности $\sigma_в$ и относительное удлинение δ нанокристаллических чистых металлов с разным размером зерен d [269—276]

Металл	Изменение (от и до) d, нм	Изменение (от и до) H, ГПа	Изменение (от и до) σ_s, МПа	Изменение (от и до) $\sigma_в$, МПа	Изменение (от и до) δ, %	Способ получения
Al	1500—200	0.3—1.2	13—26	42—176	20—2	ИПД
Ti	50 000—40	0.8—6.7	275—980	420—1310	29—5	—"—
Pd	1500—5	1—3	50—249	75—270	—	Сублимация
Cu	1500—5	0.5—2	—	—	—	—"—
Cu	50 000—50	0.4—1	—	—	—	—"—
Cu	50—6	0.8—2.5	—	—	—	—"—
Ag	1500—100	0.3—0.3	—	—	—	—"—
Fe	1500—10	2—10.5				—"—
Ni	1500—15	1.5—6.2	205—940	300—1040	40—25	—"—
Ni	10 000—16	0.15—0.7	—	—	—	Механоактивация
Se	50—10	3—10	—	—	—	—"—
Cu	200—70	1.0—1.4	—	—	—	ИПД
Cu	80—10	0.9—2.1	60—365	120—650	60—30	—"—
Fe	100 000—80	1.8—4.5	375—1010	480—1100	25—15	—"—
Mo	500—50	1.0—6.0	—	—	—	—"—
W	200—40	3.0—6.2	—	—	—	—"—
Cr	1500—70	—	313—780	485—960	—	—"—

Таблица 5.3

Размер нанозерна d, микротвердость H, предел текучести σ_s, предел прочности $\sigma_в$ и относительное удлинение δ сплавов в различных структурных состояниях [18, 25, 26, 74, 269—275, 277—281]

Сплав	Изменение (от и до) d, нм	Изменение (от и до) H, ГПа	Изменение (от и до) $\sigma_{0.2}$ МПа	Изменение (от и до) $\sigma_в$, МПа	Изменение (от и до) δ, %	Способ получения
Ст. 3	100 000—80	—	220—980	435—1005	25—8	ИПД
ВТ-6	120 000—40	—	950—1080	1050—1350	9—7	—"—
TiAlNb	25—10	5.5—3.5	—	—	—	Нанокристаллизация АМС
FeCuSiB	100—25	8—10	—	—	—	—"—
FeSiB	100—25	6.2—11.8	—	701—1150	—	—"—
FeSiB	100—25	8.8—13.5	—	—	—	—"—

Окончание табл. 5.3

Сплав	Изменение (от и до) d, нм	Изменение (от и до) H, ГПа	Изменение (от и до) $\sigma_т$, МПа	Изменение (от и до) $\sigma_в$, МПа	Изменение (от и до) δ, %	Способ получения
FeSiB	25—8	13.5—6.0	—	—	—	—"—
FeSiB	АМС	9.4	—	—	—	—"—
FeCuNbSiB	200—6	6.0—15.0	140—2180	140—2280	0—0.8	—"—
FeCuNbSiB	АМС	13.6	2000	2100	1.8	—"—
FeCSi	500—25	—	3480—3860	—	—	—"—
FeMoSiB	200—10	6.1—10.0	—	—	—	—"—
CoFeSiB	100—25	10.5—13.0	945—1880	950—2100	0—2.6	—"—
CoFeSiB	25—8	13.0—9.0	—	—	—	—"—
CoFeSiB	АМС	11.0	—	1180	0	
PdCuSi	100—10	4.0—7.5	60—310	140—550	4.3	—"—
PdCuSi	10—4	7.5—2.8	310—350	550—710	4.3—30	—"—
PdCuSi	АМС	4.6	—	820	0	
TiAl	625—25	3.0—12.0	—	—	—	Механоактивация
TiAl	25—12	12.0—6.5	—	—	—	—"—
Nb_3Sn	100—6	8.0—9.0	—	—	—	—"—
$NbAl_3$	100—20	3.8—7.0	—	—	—	—"—
$NbAl_3$	20—9	7.0—5.7	—	—	—	—"—
Al—1.5%Mg	150—16	0.4—1.6	—	—	—	ИПД
AlMgLiZr	500—20	—	—	490—680	—	
TiN	40	21.0	—	—	—	Сублимация
TiN	82—30	10.7—25.0	—	—	—	—"—
У12А	2000—20	4.0—12.0	—	—	—	—"—
12Х25Т	2000—50	1.8—6.5	—	—	—	—"—
AlNiCeFe	2000—80	—	—	120—1560	—	—"—
Al_2O_3	70	22.0	—	3750	—	—"—
Ni_3Al	1000—60	—	—	780—3000	—	ИПД
ZrO_2	150	6.4	—	—	—	Сублимация
TiO_2	10	17.0	—	—	—	—"—
SiN	400	18.0	—	—	—	—"—
ZrN	140—100	6.5—18	—	—	—	Магнитоимпульсное прессование
ZrN	40—20	19.5—19.0	—	—	—	Сублимация

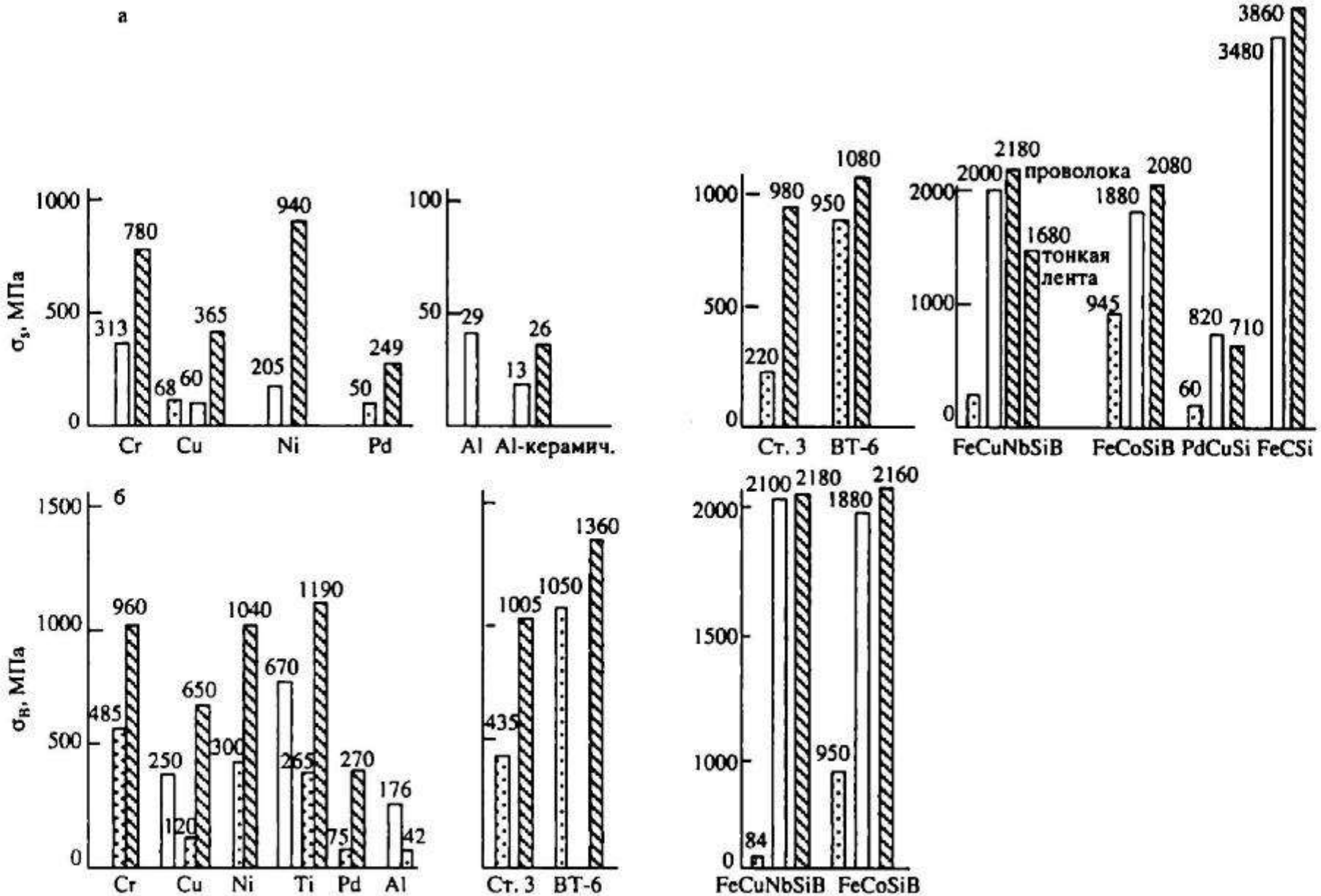
Таблица 5.4

Размер зерна d, прочность $\sigma_в$, упругие микроискажения ξ, микротвердость H, пластичность δ, кристаллизация под избыточным давлением P и вид разрушения субмикрокристаллических алюминиевых сплавов, полученных прокаткой [98, 99]

Сплав $T_{кр}$ — $P_{атм}$	d, нм	$\sigma_в$, МПа	$\xi \cdot 10^3$	H, ГПа	δ, % и вид разрушения
Al (99) 900 °C — 0	1200	142.5	0.6		1.15
Al (99) 900 °C — 1.6	1100	130.0	0.7	0.45	0.82
Al + 10 % Mg 1000 °C — 0	900	140.6	0.8	0.49	0.83, Кв. х.
Al + 10 % Mg 1000 °C — 1.6	800	136.6	1.5	0.40	1.12, Кв. в.
Al + 0.2 % Nb 900 °C — 1	1100	142.1	2.8	047	0.9
Al + 0.2 % Nb 900 °C — 1.6	800	151.2	2.6	0.59	1.2
Al + 0.5 % Ce 900 °C — 1	600	176.1	2.6	0.59	2.0, Кв. в.
Al + 0.5 % Ce 900 °C — 1.6	800	162.2	1.4	0.58	2.33, —"—
Al + 0.1 % Zr 900 °C — 0	640	180.6	3.2	0.50	2.23, —"—
Al + 0.1 % Zr 900 °C — 1.6	680	133.1	1.6	0.59	1.07, Кв. х.

циальной зависимостью деформации от напряжения с показателем экспоненты, равным 1.7. В случае испытания обычного поликристалла этот показатель равен 1—0.8 [127].

Пластичность субмикро- и нанокристаллических чистых металлов и сплавов в большинстве случаев при низких температурах испытания меньше, чем обычных поликристаллов (см. рис. 5.19, см. табл. 5.2 — табл. 5.4). При повышении температуры испытания субмикро- и нанокристаллические материалы могут обнаружить явление сверхпластичности. Кроме этого, можно ожидать влияние второго компонента в сплаве на его пластические свойства при переходе сплава из субмикрокристаллического состояния в нанокристаллическое. Это тем вероятнее, когда происходит в нанокристаллическом состоянии изменение фазового состава, вызванное, в частности, растворением охрупчивающих фаз. Выше (см. гл. 3) указан такой случай изменения фазового состава при ИПД для стали 30Х23К. При испытаниях образцов такой стали на трехточечный изгиб (рис. 5.20) в наноструктурном состоянии, когда в результате ИПД (деформация сдвигом под давлением) состав фаз изменился и σ-фаза частично растворилась (см. рис. 3.14) [98, 99], стрела прогиба увеличилась до 0.2 мм с одновременным повышением предела прочности, по сравнению с состоянием этого сплава, полученным после отжига в интервале температур 600...900 °C.


а
σ_s, МПа
1000
500
0
313
780
68
60
365
205
940
50
249
Cr
Cu
Ni
Pd
100
50
0
29
13
26
Al
Al-керамич.
1000
500
0
220
980
950
1080
Ст. 3
ВТ-6
2000
1000
0
2000
2180
проволока
1680
тонкая лента
945
1880
2080
60
820
710
3480
3860
FeCuNbSiB
FeCoSiB
PdCuSi
FeCSi
$\sigma_в$, МПа
1500
1000
500
0
6
485
960
250
120
650
300
1040
670
265
1190
75
270
176
42
Cr
Cu
Ni
Ti
Pd
Al
435
1005
1050
1360
Ст. 3
ВТ-6
2000
1500
1000
0
84
2100
2180
950
1880
2160
FeCuNbSiB
FeCoSiB
Отожженная структура (размер зерна d = 10—100 мкм).
Нанокристаллическая структура (размер зерна d = 20—200 нм).
Деформированный материал.

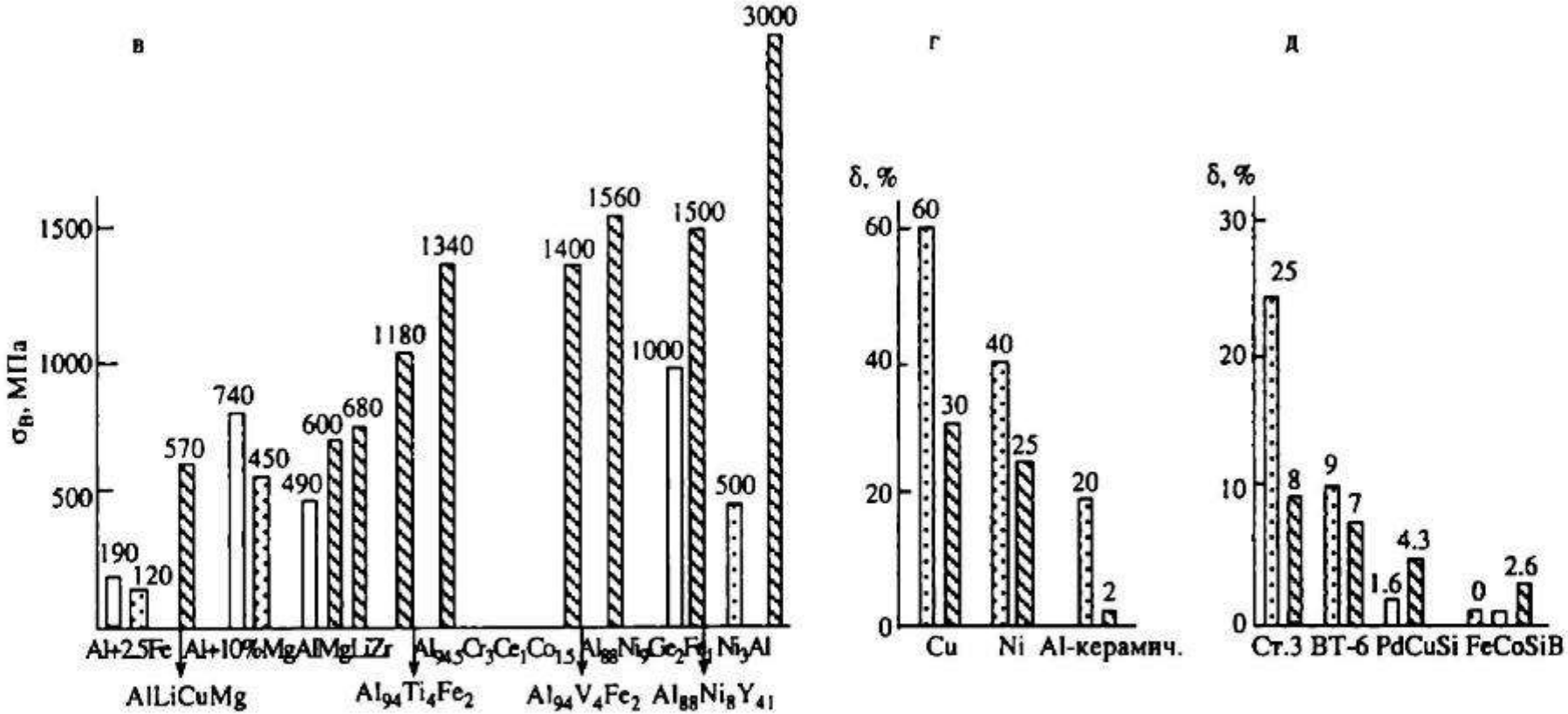


Рис. 5.19. Предел текучести σ_s (а), предел прочности $\sigma_в$ (б, в), пластичность δ (г, д) чистых металлов и сплавов в различных состояниях: крупнокристаллическом, деформированном (аморфном) и нанокристаллическом [273, 274]

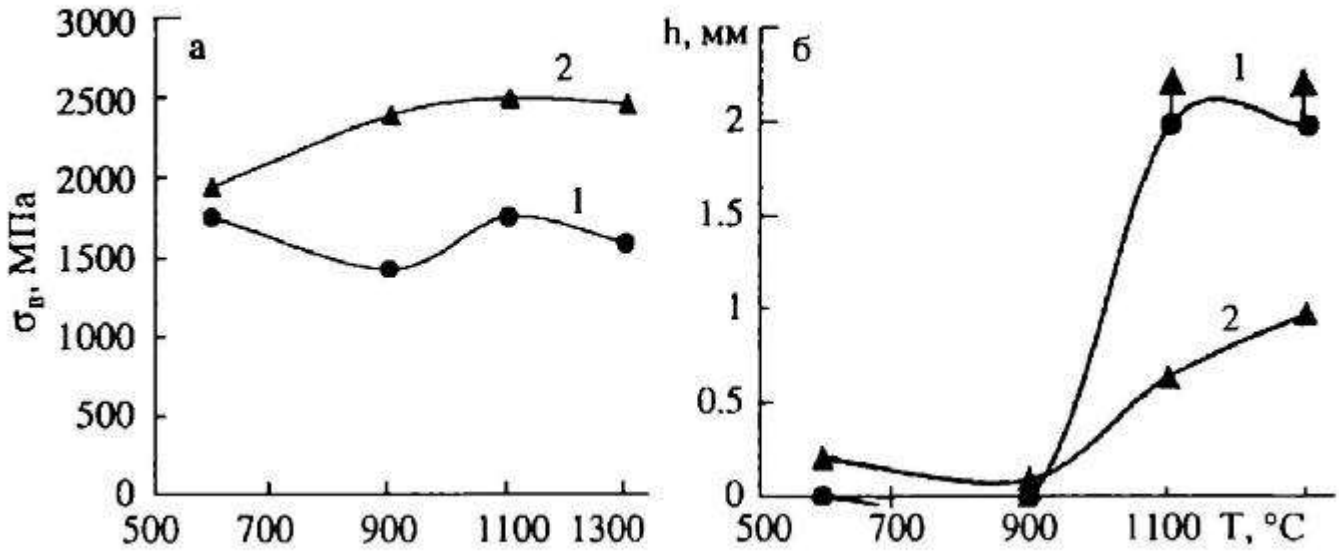


Рис. 5.20. Зависимость предела прочности $\sigma_в$ (а) и стрелы прогиба h (б) от температуры обработки исходного состояния стали 30Х23К (1) и последующей ИПД сдвигом под давлением (2) [99а]

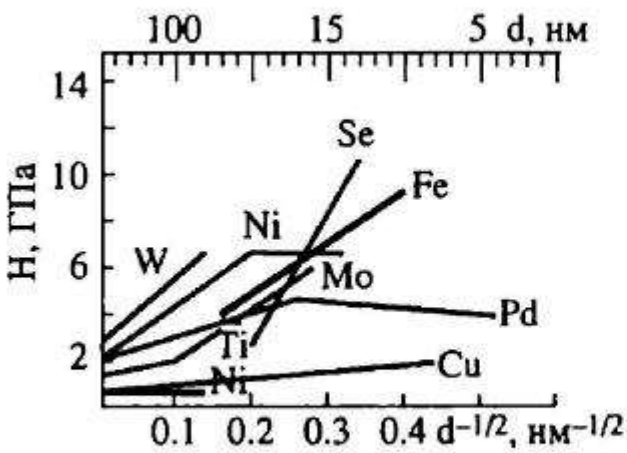


Рис. 5.21. Зависимость величины микротвердости от $d^{-0.5}$ (закон Холла—Петча) для чистых нанокристаллических металлов

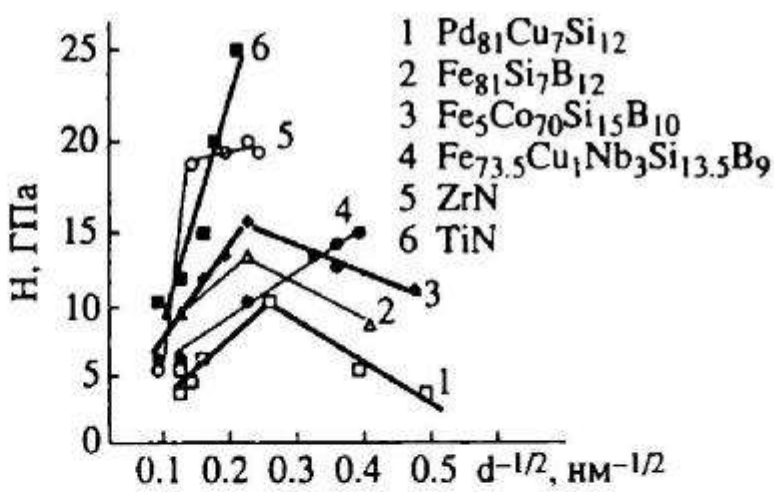


Рис. 5.22. Зависимость величины микротвердости от $d^{-0.5}$ (закон Холла—Петча) для нанокристаллических сплавов и керамик

На рис. 5.21 и 5.22 приведены данные зависимости микротвердости для чистых металлов и сплавов от размера зерна в интервале изменения величины зерна от 0.1 мкм до 0.005 мкм. Как видно, закон Холла—Петча (3.2) или (5.26), если его распространить на зависимость микротвердости от размера зерна (5.27), принимая H_0 за значение микротвердости для монокристалла данного материала, то нетрудно заметить, что он выполняется не для всего диапазона размеров зерен:

$$H = H_0 + k^* d^{-0.5}. \qquad (5.27)$$

Для размеров зерен меньше 0.025 мкм (25 нм) он не выполняется и коэффициент k^* при этом имеет отрицательное значение. Так, для сплава FeSiB в интервале размеров нанозерен 140—25 нм $k^* = 1.15$ МНм$^{-3/2}$, а в интервале 25—4 нм $k^* = -0.62$ МНм$^{-3/2}$.

Если сравнивать значения k и k^*, т. е. коэффициенты в (3.2) и (5.27) для крупнокристаллических и нанокристаллических материалов, то в большинстве своем для последних коэффициент k^* в интервале значений размера нанозерен, где выполняется закон Холла—Петча, значительно больше коэффициента k. Это, по-видимому, может быть обусловлено несколькими причинами: 1) возникновением искажений на границах нанозерен (см. гл. 3), вызывающих повышение энергии границ нанозерен; 2) малой способностью создавать большие напряжения в голове скоплений дислокаций у границы зерна, поскольку из-за малого размера зерна мало и само скопление дислокаций; 3) измененным химическим составом границ нанофаз; 4) разными параметрами упругости сочленяющихся различных нанофаз.

Что касается предела текучести, то прежде чем показать, выполняется или нет его зависимость от размера нанозерна по закону Холла—Петча в нанокристаллических материалах, остановимся на зависимостях предела текучести в них от условий деформирования (скорости и температуры деформации).

Как указано выше, диаграмма растяжения чистых нанокристаллических металлов в координатах "напряжение—деформация" отличается от диаграммы растяжения для обычных поликристаллов. На рис. 5.23 представлены типичные диаграммы растяжения с крупнозеренной и нанокристаллической структурой палладия и керамического алюминия, армко-железа, титана (с ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-кристаллической решеткой соответственно), а также сплавов на магниевой и кобальтовой основах.

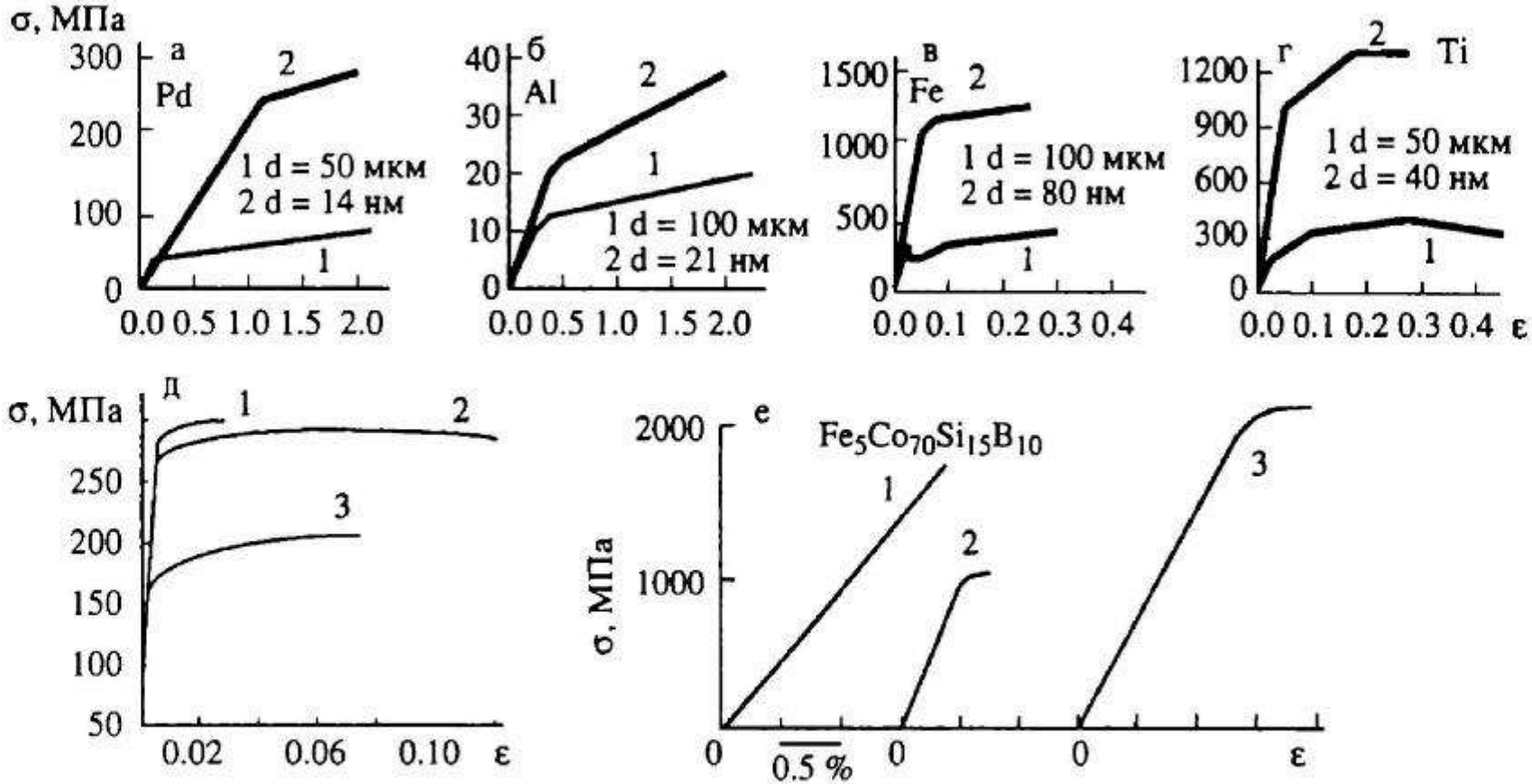


Рис. 5.23. Характер диаграмм одноосного растяжения крупнокристаллических и нанокристаллических металлов и сплавов:

а — Pd; б — Al; в — Fe; г — Ti; д — Mg + 1.5 % Mn + 0.3 % Ce, 1, 2 — d = 0.3 мкм, 1 — неравновесные границы зерен, 2 — равновесные, 3 — d = 10 мкм, $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-4}$ c^{-1} [32, 90]; е — FeCoSiB, 1 — АМС, 2 — d = 0.250 мкм, 3 — d = 0.025 мкм [107]

Как уже сказано, для нанокристаллического Pd с размером зерна 14 нм резко увеличивается протяженность и угол наклона линейной зависимости упругой части диаграммы растяжения (сжатия) (рис. 5.23, а). Подобный характер изменения диаграммы растяжения наблюдается и для нанокристаллического керамического алюминия (рис. 5.23, б). Для нанокристаллического Fe с размером зерна 80 нм исчезают на диаграмме растяжения "зуб текучести и площадка текучести" и увеличивается протяженность линейной зависимости упругой части диаграммы растяжения (рис. 5.23, в). Для нанокристаллического титана с размером зерна 40 нм также увеличивается протяженность и угол наклона линейной зависимости упругой части диаграммы растяжения (рис. 5.23, г). Для сплавов (рис. 5.23, д, е) наблюдается тот же эффект в упругой части диаграммы растяжения, но далее для субмикрокристаллической структуры продолжение деформации может произойти с уменьшением коэффициента упрочнения и увеличением пластичности по сравнению с крупнокристаллическим состоянием (рис. 5.23, д) или в упругой части уменьшается наклон линейной зависимости в нанокристаллическом состоянии по сравнению с крупнокристалличнским (рис. 5.23, е).

Условный предел текучести для нанокристаллического никеля (полученного сильной пластической деформацией) равен 940 МПа при 300 К [280—282]. При этом предел текучести зависит от температуры испытания: 1040 МПа при 77 К и 1110 К при 4.2 К (рис. 5.24, а)[282]. Более сильная температурная зависимость предела текучести обнаруживается для нанокристаллической меди, полученной сильной пластической деформацией. Так, для поликристаллической меди с размером зерна 1200 нм предел текучести при температурах испытания 300, 77 и 4.2 К равен 88, 106 и 108 МПа соответственно. А для нанокристаллической меди с размером зерна 20 нм соответственно при этих же температурах предел текучести равен 365, 520 и 580 МПа (рис. 5.24, б) [282]. Из этого следует, что в отличие от общепринятого представления, в соответствии с которым для чистых монокристаллических металлов с ГЦК-решеткой практически отсутствует температурная зависимость предела текучести, в нанокристаллическом состоянии для этих металлов зависимость $\sigma(T)$ становится значимой (рис. 5.25). В сплавах при переходе в субмикро- и нанокристаллическое состояние зависимость $\sigma(T)$ усиливается и может иметь немонотонный характер (см. рис. 3.36, б).

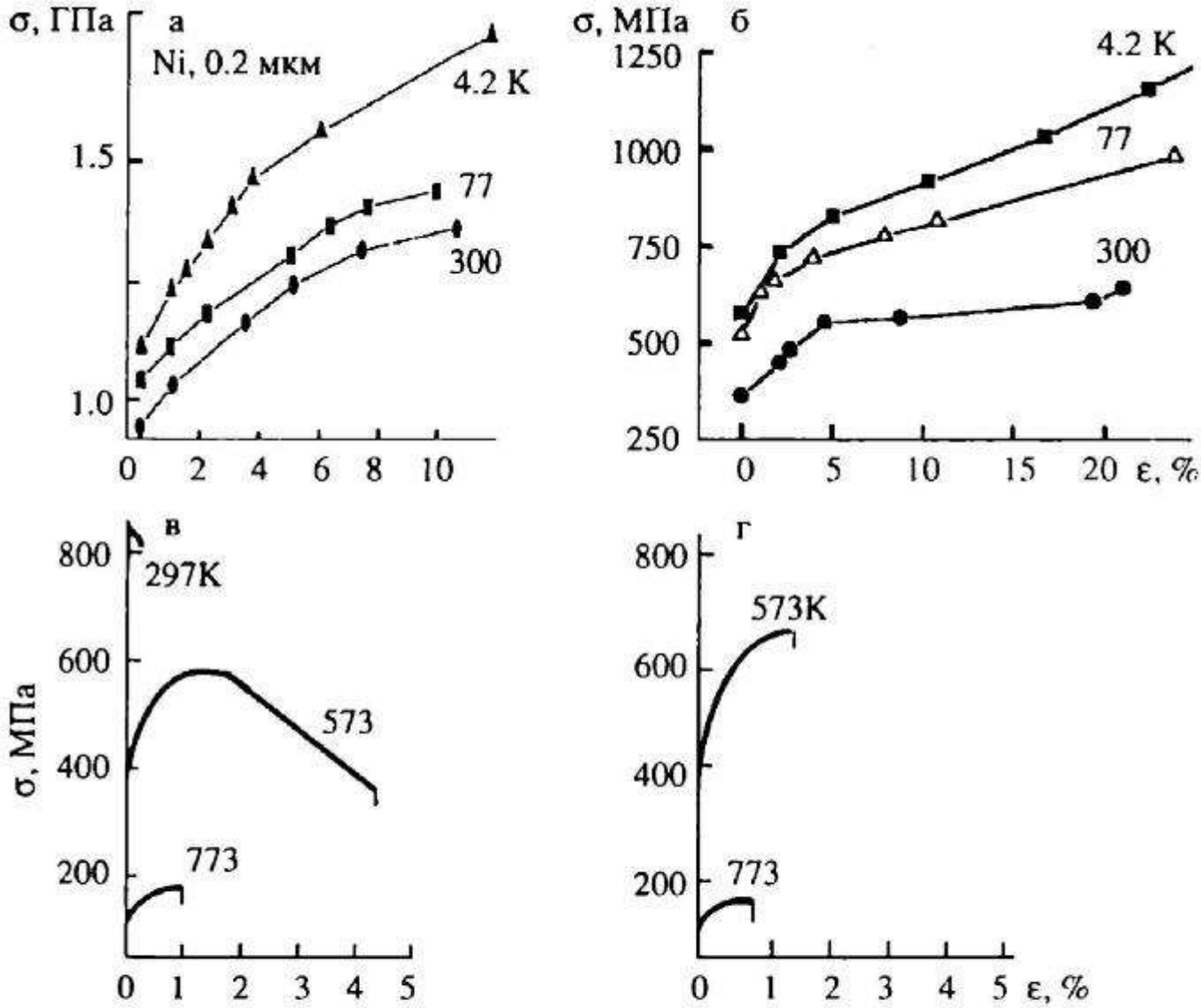


Рис. 5.24. Диаграммы одноосного растяжения нанокристаллических чистых металлов (Cu, Ni) и сплава $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$, полученные при разных температурах:
а — Ni, d = 0.2 мкм; б — Cu, d= 0.02 мкм; в — $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$ — АМС; г — $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$, d = 0.18 мкм

Общеизвестна зависимость диаграммы растяжения от скорости деформации образцов. При этом изменяются параметры прочности и пластичности. Для обычных поликристаллов увеличение скорости деформации приводит к эффекту, аналогичному эффекту понижения температуры деформации. Пластичность при этом уменьшается, предел текучести и коэффициент упрочнения увеличиваются. Предел прочности может меняться неоднозначно и зависит от пластичности материала. Для нанокристаллических чистых металлов также обнаруживается скоростная зависимость прочностных и пластических характеристик. В некоторых случаях она проявляется иначе, чем для крупнокристаллических материалов. Так, для меди с размером зерна 20 нм и для никеля с размером зерна 70 нм предел текучести возрастает при увеличении скорости растяже-

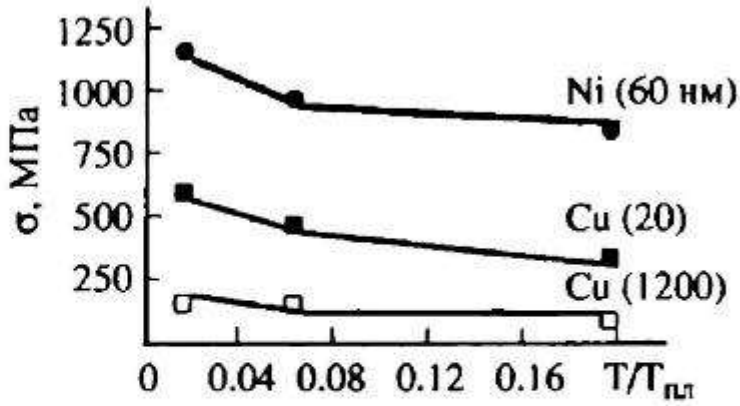


Рис. 5.25. Температурная зависимость предела текучести крупно- и нанокристаллических образцов меди и никеля

ния с 10^{-3} до 10^{-1} $с^{-1}$ при комнатной температуре (рис. 5.26). Коэффициент упрочнения может уменьшиться при этом, а пластичность — возрасти.

Итак, предел текучести субмикро- и нанокристаллических материалов, как и для обычных материалов, зависит от условий деформирования. В настоящее время имеются пока малочисленные данные о пределе текучести у субмикро- и нанокристаллических материалов и его зависимости от размера нанозерна, поскольку чаще всего количества полученного наноструктурного материала не хватает для приготовления стандартных образцов для механических испытаний. Однако данные о пределе текучести для ряда субмикро- и наноструктурных материалов, например в табл. 5.4, позволяют сделать предположение, что и для зависимости предела текучести от размера нанокристаллического зерна при приближении к нижней границе размеров нанозерен закон Холла—Петча не выполняется. Зависимости, представленные на рис. 5.27, указывают на то, что в интервале значений размеров субмикро- и нанозерен от 140—30 нм закон Холла—Петча справедлив и для субмикро- и нанокристаллических материалов с поправкой на изменение значения коэффициента k при переходе от одних температуры и скорости испытания к другим.

Выполняется закон Холла—Петча (по микротвердости) и для некоторых нанокристаллических сплавов и керамик (рис. 5.28, а), а также субмикро- и нанокристаллических сплавов на основе алюминия с той разницей, что коэффициент k с некоторого размера нанозерна изменяет свое значение, что выражается в изменении наклона прямой зависимости (рис. 5.28, б)

В работе [280] рассмотрена применимость уравнения Холла—Петча для напряжения течения (3.2) или (5.26) $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ для нанокристаллических тел. Учтены небольшое число дислокаций в скоплении из-за малого размера зерна, влияние блокирования дислокаций с разными векторами Бюргерса, анизотропия, искривление дислокаций и другие факторы, возникающие

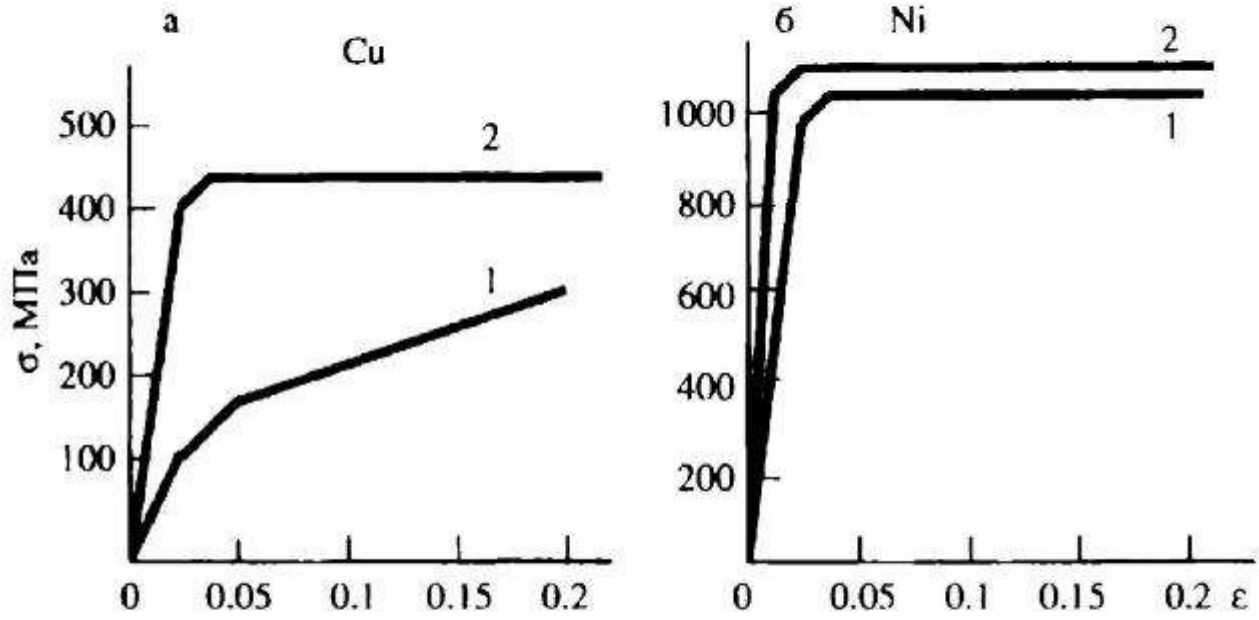


Рис. 5.26. Диаграммы растяжения нанокристаллической меди (а) и субмикрокристаллического никеля (б), полученные с разной скоростью деформации:
1 — 10^{-3} c^{-1}; 2 — 10^{-1} c^{-1}

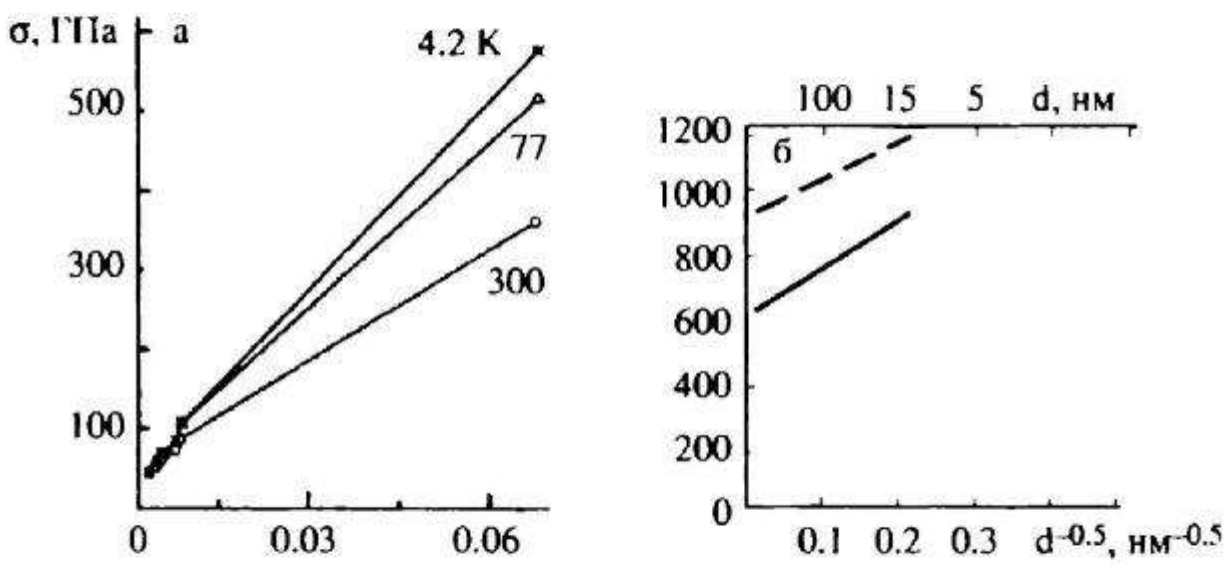


Рис. 5.27. Зависимости Холла—Петча для нанокристаллической меди [282] (а), для нанокристаллического титана (сплошная линия) и сплава ВТ-6 (штриховая) (б)

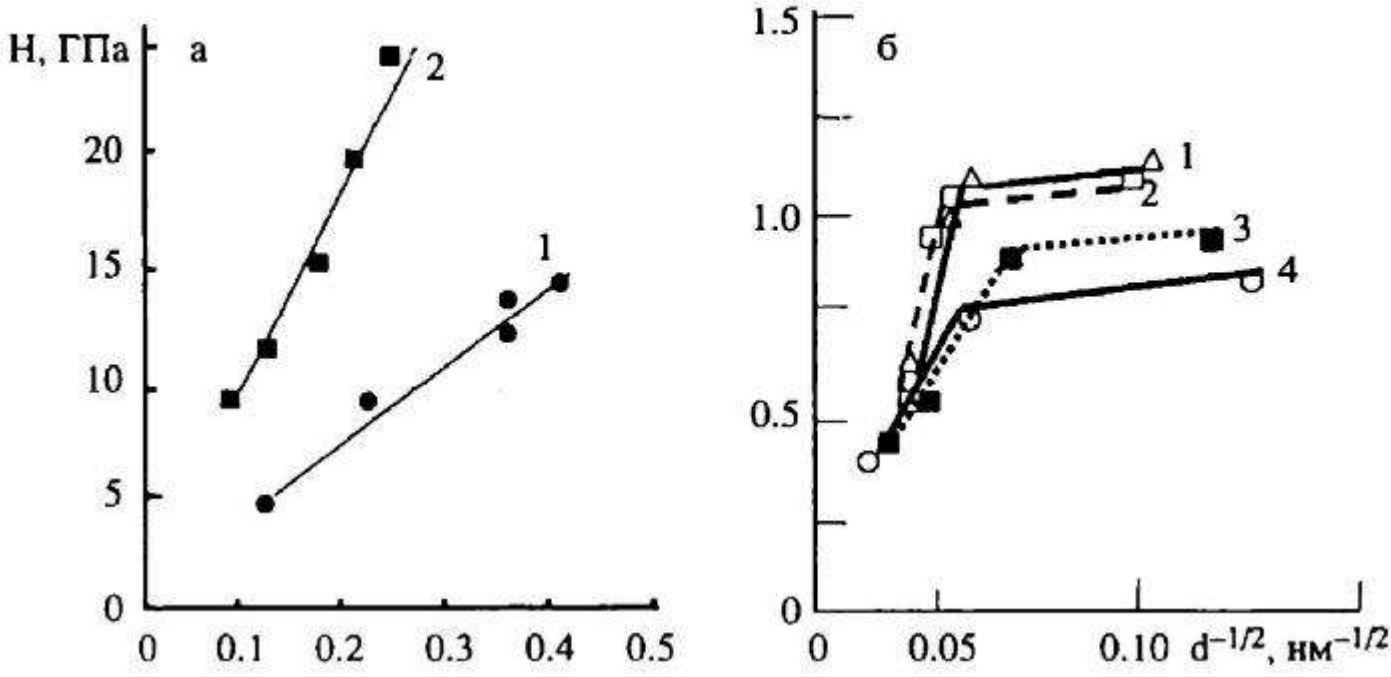


Рис. 5.28. Зависимости Холла—Петча:
а — для сплава FeCuNbSiB (1) и TiN (2); б — для сплавов: 1 — Al + 0.5 % Ce, 2 — Al + 0.12 % Zr, 3 — Al + 1 % Hf, 4 — Al + 10 % Mg

при рассмотрении малых размеров зерен. Получены скорректированные уровнения Холла—Петча для нанокристаллов

$$\sigma = \sigma_0 + k_0 d^{-(1-1.1\,K)/(2-1.1\,K)} \text{ или } \sigma = \sigma_0 + k_0 d^{-1/(2-0.55\,K)},$$

где $K = (G_1 - G_2)/(G_1 + G_2)$; $G_{1,2}$ — эффективные модули сдвига двух зерен; $k_0 = Gb(1 - a)^{a-1}[2/(1 - K)]^{1/2}$; $a = (1/\pi)\cos^{-1} K$.

Анализ, проведенный в работе [280], привел авторов к заключению, что изменение значения показателя степени у размера зерна допускает инверсию закона Холла—Петча.

Ротационный механизм деформации в нанокристаллических материалах. Отклонение от выполнения закона Холла—Петча при значениях размера нанозерен < 30 нм (рис. 5.21, 5.22) исследователи предположительно связывают с изменением механизма деформации в нанокристаллических материалах. По-видимому, такое предположение не лишено смысла, поскольку напряжение, необходимое для начала работы источника дислокаций в нанозерне очень высокое. Критический размер источника дислокаций в нанозерне, способного испускать дислокации при создании реальных внутренних напряжений, приведен в табл. 5.5.

Субмикро- и нанокристаллические чистые металлы и сплавы, полученные методом интенсивной пластической деформации (ИПД), а также сплавы, полученные нанокристаллизацией аморфного состояния, имеют в объеме зерна высокий уровень

Таблица 5.5

Критический размер источника решеточных дислокаций для некоторых субмикро- и нанокристаллических чистых металлов [127, 127а]

Металл	Размер источника L, нм [127]	Напряжение начала работы источника, ГПа	L для краевой дислокации, нм [127а]	Модуль сдвига G, ГПа	Вектор Бюргерса b, нм
Cu	250	167	25	33	0.256
Al	60	656	10	28	0.286
Ni	140	870	10	95	0.249
α-Fe	23	4550	2	85	0.248

упругих искажений, увеличивающийся по мере приближения к границе нанозерна, и на границах нанозерен из-за высокой плотности дислокаций, а также из-за повышенного избыточного объема неравновесное состояние.

В качестве характеристики неравновесного состояния кристаллической решетки Борн [283] и позднее Френкель [284] приняли модуль сдвига G, величина которого постепенно понижается и становится равна нулю (что отвечает жидкому состоянию) при достижении температуры, соответствующей критическому значению величины относительного объема V/V_o, где V_o — атомный объем при T = 0 K. Для проверки теории Борна проведены исследования зависимости модуля сдвига от изменения V/V_o [285], которые подтвердили эти представления.

Как отмечено выше, при сильной холодной пластической деформации возникает неравновесное состояние на границах зерен. Ранние [286, 287] исследования структуры и механических свойств сильно деформированной железной проволоки и более поздние исследования [221] на никеле, платине и ее сплавах показали, что увеличение степени деформации $\psi > 90$ % сопровождается резким повышением величины $\sigma_в$ (в 2—3 раза относительно достигнутого уровня). При этом механизм, определяемый линейной зависимостью σ-ε, сменяется на квадратичную зависимость σ-ε^2. В работах [30, 288] при изучении ИПД (ψ >90 %) обнаружен ротационный механизм деформации: $\varepsilon \sim A\varphi$, где φ — средний угол разориентации фрагментов, $\sigma \sim B\varphi^2$ или $\sigma \sim C\varepsilon^2$, A, B и C — постоянные коэффициенты, зависящие от G.

В более поздних работах [299, 300] ротационные моды деформации введены при анализе возникающих при деформации дислокационных структур, в частности деформационных полос,

Таблица 5.6

Углы разворота, образованные деформационными полосами, состоящими из винтовых дислокаций

Материал	$T_{исп}$, K	Угол разворота, угл. град.
V + 5 % Ta	218	4.0
V + 5 % Ta	77	3.0
V + 15 % Ta	218	2.5
Nb + 5 % Mo	179	1.0
Nb + 25 % Mo + 0.5 % Hf	273	3.5

состоящих из винтовых дислокаций. В работе [300] для некоторых ОЦК-монокристаллов перед их разрушением были исследованы дислокационные структуры и определены углы разворота, образованные деформационными полосами, состоящими из винтовых дислокаций (табл. 5.6). Этот эффект дополнил признаки так называемой ротационной пластичности, возникающей в поликристаллах на поздних стадиях деформации за счет образования "оборванных" субграниц [30, 288] или за счет развития двойникования ("рениевый эффект") [301].

ИПД, используемые для получения в материале нанокристаллической структуры, иногда превышает 6—8 единиц логарифма деформации $\ln\varepsilon$, а размер кристаллического зерна в материале при этом удается получить величиной от 100 до 20 нм. В недавней работе [289] компьютерное моделирование ротационного механизма деформации в nNi показало, что при деформации до разрушения средняя величина изменения разориентации нанозерен может достигнуть 0.12 рад., или 7.3°.

Металлы при переходе в нанокристаллическое (n) структурное состояние с более мелким зерном изменяют свои упругие, прочностные и другие физические свойства [85, 290]. В главе 4, например, показано, что для Pd модуль Юнга E и модуль сдвига G при размере зерна 1000 и 5 нм равны 123 и 88 и 43 и 32 ГПа соответственно. Примерно такое же соотношение получено для Cu при размере зерна 5000 и 200 нм : для E — 128 и 117 и G — 48 и 42.8 ГПа соответственно. В то же время развиваются представления [290] для нанокристаллических Cu, Pd, Fe, TiN о независимости E и G от размера зерна. Снижение значения E для меди, полученной в ультрадисперсном состоянии способом ИПД, считается [291], связано не с уменьшением размера зерна, а с возникновением текстуры.

Общеизвестно, что металлы с нанокристаллическим зерном 10—4 нм имеют объем зернограничных прослоек, равный 50 % от общего объема материала, что в большой степени может быть рассмотрено как появление дефектной структуры в виде неравновесной фазы (например аморфной или квазиаморфной). В аморфном состоянии сплав имеет значения E и G, более низкие, чем в кристаллическом [85, 290]. В частности, поэтому для нанокристаллического состояния металла получаются промежуточные значения E и G. Действительно, показано [85, 292, 293], что E для nPd составляет примерно 34 % от E монокристалла Pd. Для чистой nCu с учетом ширины нанозеренной границы оценка (см. гл. 4) показала, что G имеет значение ниже, чем для крупнокристаллической меди.

Наконец, исследования эмиссионных спектров ядерного гамма-резонанса nPd и крупнокристаллического Pd [177, 294] позволили обнаружить различие динамических характеристик границ зерен в этих материалах. Оказалось, что температура Дебая θ для кристаллической решетки объема зерна и зернограничного слоя различна. Значение температуры Дебая кристаллического палладия для объема зерна $\theta_з = 365$ K, для зернограничной области $\theta_{зг} = 300$ K, а для зернограничной области нанокристаллического палладия $\theta_{пзг} = 235$ K. Это указывает на то, что граница нанокристаллического палладия находится в более неравновесном состоянии, чем в крупнокристаллическом материале.

Выше указывалось, что при интенсивных пластических деформациях, когда структура имеет ультрамелкие субзерна, происходит смена механизма деформации скольжением дислокаций на ротационный механизм. Работы, в которых экспериментально обнаружен ротационный механизм деформации в нанокристаллическом металле [295—298], показали, что он реализуется на фоне дислокационного механизма путем активизации ротационных мод пластической деформации. Исследование ротационного механизма пластической деформации в нанокристаллических материалах и оценка модуля сдвига границ нанозерен в нанокристаллических материалах в этих работах сделаны по результатам исследования деформации растяжением непосредственно в колонне электронного микроскопа (методом in situ). В качестве исследуемого материала использовали нанокристаллические медь и никель чистотой 99.97 мас. %. Из нанокристаллических дисков меди и никеля были вырезаны узкие полоски (шириной 1 мм) — образцы, которые с помощью локальной элект-

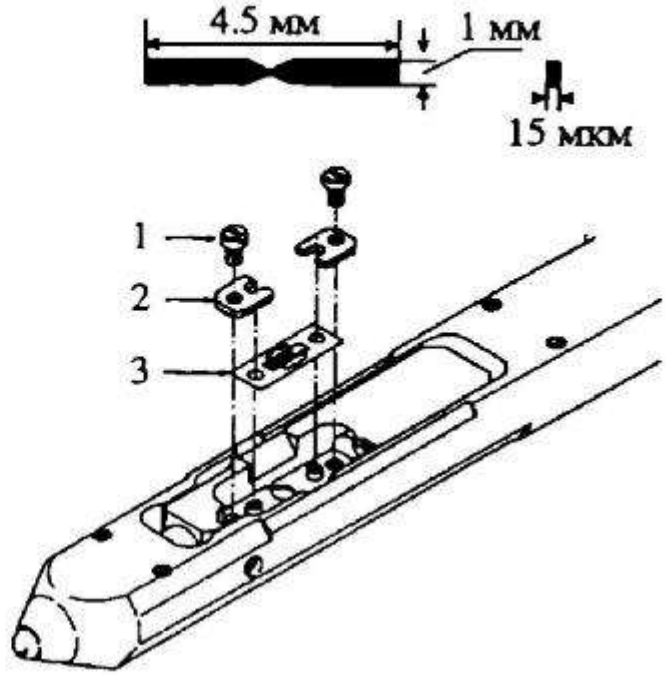


Рис. 5.29. Приставка для растяжения в колонне электронного микроскопа:
1, 2 — крепежный винт и планка; 3 — устройство, в центре которого крепится образец;. Подвижный конец устройства получает движение от двигателя, вмонтированного в корпус приставки

рополировки доводились до определенной конфигурации (рис. 5.29). Приставка для растяжения, в которой закреплялся приготовленный образец, помещалась в колонну электронного микроскопа и образец растягивался со скоростью 10^{-5} $с^{-1}$ с последовательными остановками для произведения съемок структуры.

На электронно-микроскопических снимках структуры нанокристаллической меди и никеля, полученных сдвигом под давлением, наблюдаются разориентированные друг относительно друга области (размером 20—70 нм) с плотностью дислокаций 10^{11}—10^{12} $см^{-2}$ в границах и в объеме этих нанозерен. Как правило, низкотемпературный отжиг не приводит к росту нанозерна в нанокристаллической металлах, но существенно перераспределяет дислокации, очищая объем зерна от них и делая более "острыми" границы (рис. 5.30).

Результаты исследования деформации методом in situ представлены последовальными снимками деформируемой структуры нанокристаллической меди (рис. 5.31), и никеля (рис. 5.32), из которых следовало, что деформация растяжением нанокристаллической меди и никеля реализуется, главным образом, за счет разворота зерен относительно друг друга (рис. 5.31, А), зерна отмечены цифрами и можно следить за изменением контраста каждого зерна при увеличении степени деформации. Для того, чтобы убедиться в том, что это изменение контраста нанозерен не вызвано простым поворотом фольги под действием растягивающего усилия, использован наклон гониометрической головки, который позволил оценить величину общего разворота каждого нанозерна (рис. 5.31, Б, б, в). Из электронно-микроскопических последовательных снимков структуры нанокристаллической меди и никеля, деформированных на все большие степени деформации в колонне электронного микроскопа, получили,

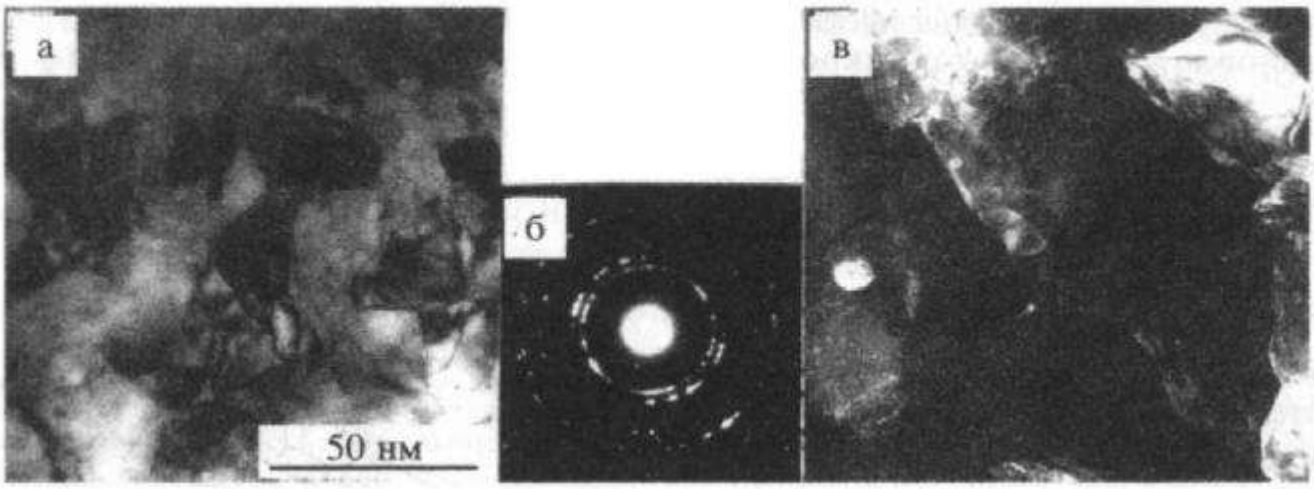


Рис. 5.30. Структура (а, в) и картина микродифракции (б) нанокристаллической меди:
а — снимок, полученный в светлом поле; б — в темном поле

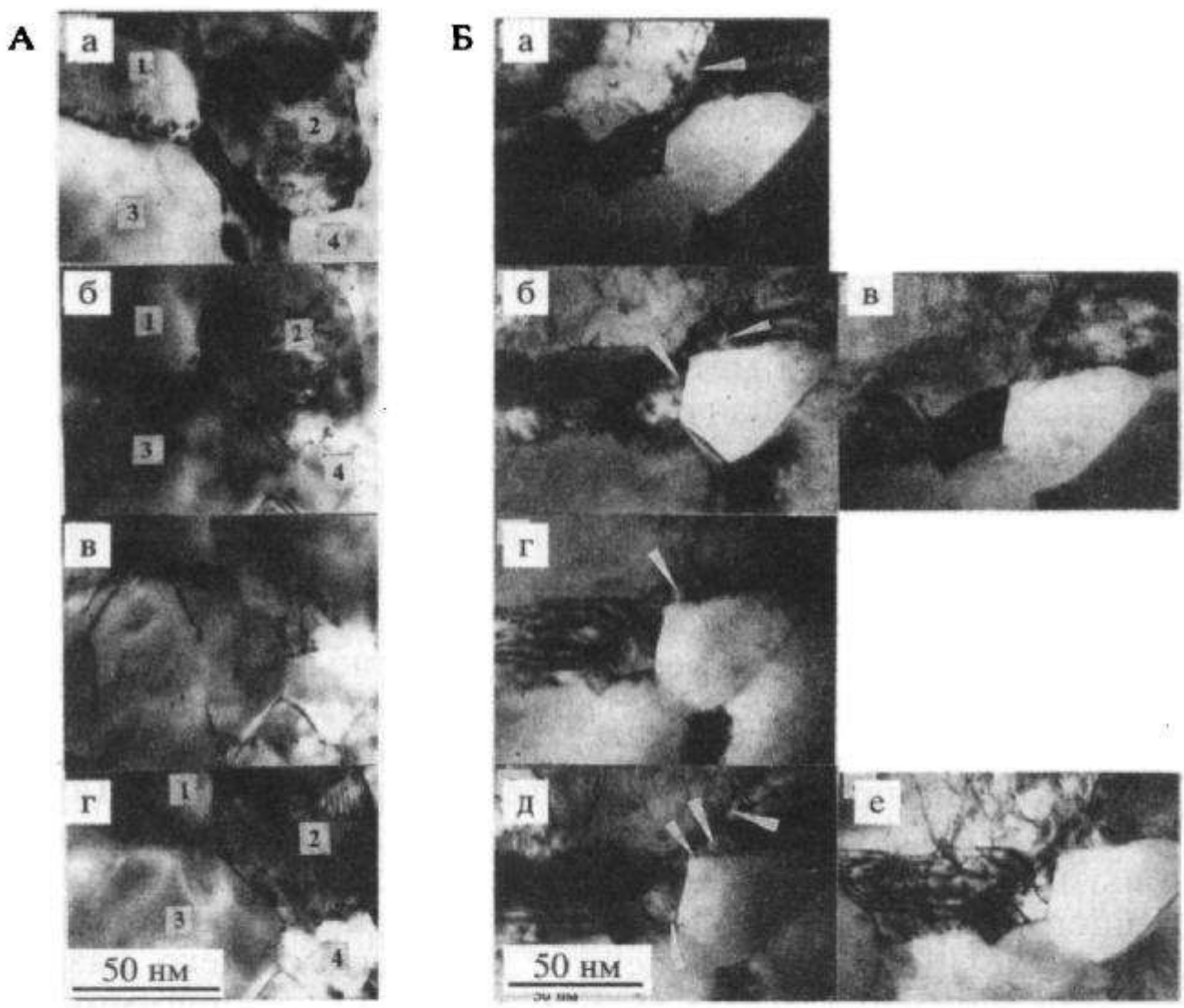


Рис. 5.31. Электронно-микроскопические снимки структуры нанокристаллической меди после растяжения.
А, а — ε = 0.1; б — ε = 0.2, в — ε = 0.4; д, е — ε = 1.0 мкм; Б, а — ε = 0.1; б, в — ε = 0.2; в — поворот гониометрической головкой на 1°; г — ε = 0.8; д, е — ε = 1.2 мкм, е — поворот гониометрической головкой на 0.5°

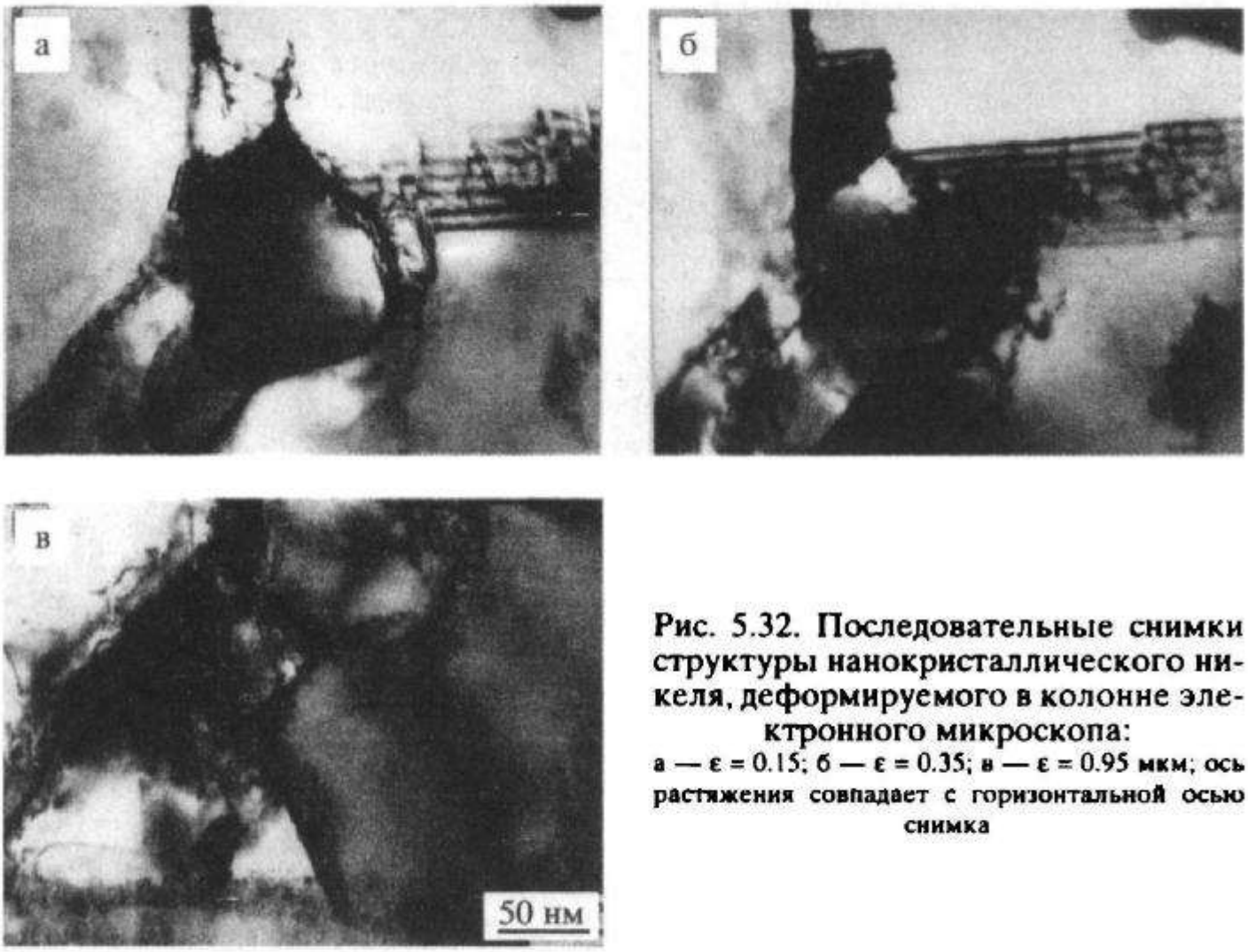


Рис. 5.32. Последовательные снимки структуры нанокристаллического никеля, деформируемого в колонне электронного микроскопа:
а — ε = 0.15; б — ε = 0.35; в — ε = 0.95 мкм; ось растяжения совпадает с горизонтальной осью снимка

что нанозерна при одноосном растяжении образца разворачиваются относительно друг друга на углы от 0.5 до 15° при увеличении степени деформации до разрыва. Вызывают разворот нанозерен, по-видимому, внутренние напряжения, которые накапливаются и концентрируются в тройных стыках нанозерен. Очень сильное изменение дифракционного контраста происходит на границах зерен и сопровождается уширением границ с увеличением степени деформации. Внутри зерен дислокации остаются неподвижными. Это согласуется с представлениями о необходимости создания высоких напряжений для осуществления движения дислокаций внутри нанозерен. Разворот нанозерен сопровождается, наиболее вероятно, возникновением несплошности по границам зерен. Поэтому перед разрушением на границах нанозерен накапливаются микротрещины и микропоры, которые объединяясь приводят к разрушению.

Моделирование процесса деформации в nCu [302] показало, что механизм пластической деформации включает в себя несколько процессов: большое число малых сдвигов по грани-

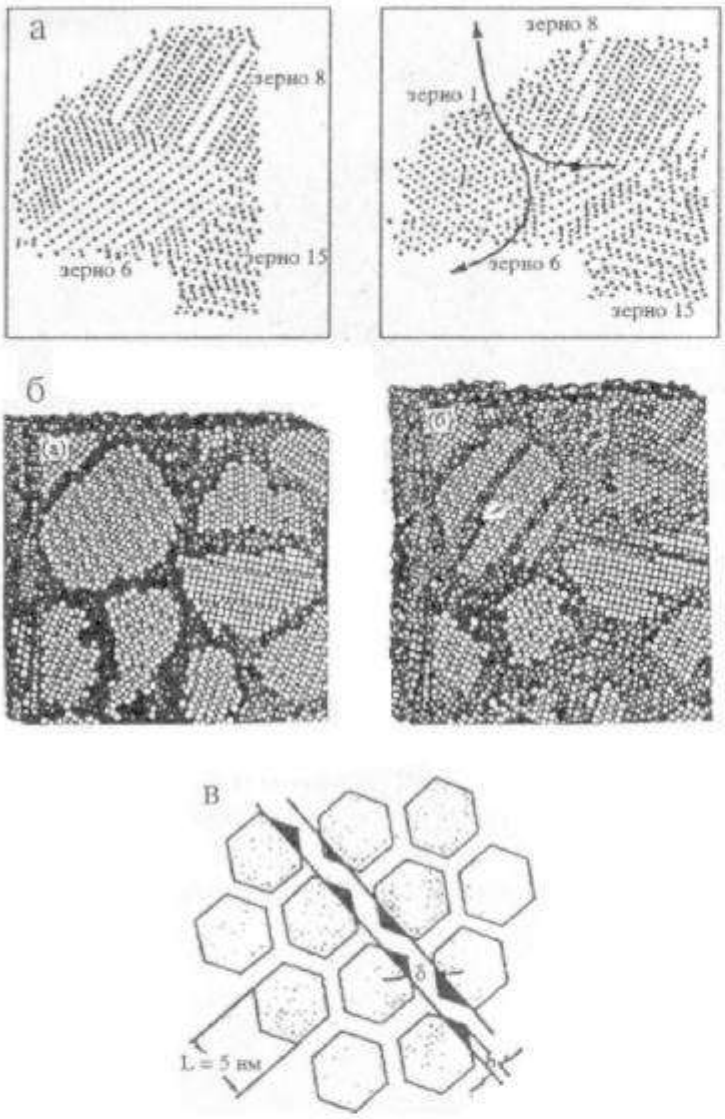


Рис. 5.33. Моделирование механизма пластической деформации в нанокристаллических материалах:
а — Ni [303]; б — Cu [302]; в — схема, представляющая образование мезоскопической деформационной полосы в нанокристаллическом сплаве [304]

цам зерен и незначительное скольжение в зернах с образованием отдельных протяженных полос дефектов упаковки (рис. 5.33, б). Большое число малых сдвигов по границам нанозерен приводит к уширению границы за счет возникающей дефектности, что легко обнаружить на снимках. Экспериментально возникновение полос дефектов упаковки заметить не удалось.

При моделировании процесса деформации меди в работе [302] ротационный механизм деформации не учитывался. Работа [289], в которой смоделирован ротационный механизм пластической деформации, была выполнена для nNi (рис. 5.33, а). И тот, и другой механизмы пластической деформации предложены как наиболее реальные механизмы пластической деформации нанокристаллов с зерном, не превышающим 10 нм. Ротационная пластическая деформация в нанокристаллической меди согласуется с результатами компьютерного моделирования пластической деформации в nNi [289] (см. рис. 5.33, а), хотя средняя величина изменения угла разориентации нанозерен получилась в эксперименте больше (15° против 7.3° в компьютерном расчете). Деформация нанокристаллической меди с размером зерна 30 нм реализуется главным образом за счет разворота зерен относительно друг друга [302, 306].

Ротационный механизм пластической деформации (рис. 5.33, б) был смоделирован для nNi [289] без учета сдвиговой пластиче-

ской деформации по границам зерен. На рис. 5.32 представлены последовательные снимки структуры деформированного нанокристаллического Ni с увеличением степени деформации. Можно, по-видимому, считать, что по границам нанозерен идут незначительные пластические сдвиги, поскольку и в этом случае наблюдается повышение количества дефектов в границах (межзеренная граница уширяется). При этом, как и в случае деформации нанокристаллической Cu, отмечен разворот друг относительно друга нанозерен.

Можно использовать некоторые численные результаты (φ, $\Omega(\varepsilon)$) для оценки модуля сдвига зернограничной области. Это позволяют сделать зависимости

$$\sigma \sim B\varphi^2,\ \sigma = \beta\Omega(\varepsilon),\ Q \sim E\varepsilon^2,\ \varepsilon^2 \sim \varphi/d,$$

где σ — текущее напряжение; Q — энергия активации; E — модуль упругости, $\Omega(\varepsilon)$ — угол поворота нанозерна; β — коэффициент, связанный с плотностью и расположением дислокаций и дисклинаций и в конечном виде определяемый, как $\beta = 1\backslash 4\pi(1 - \nu)$, где ν — коэффициент Пуассона. Используя эти зависимости, получаем $B\varphi^2 = \beta\Omega(\varepsilon)$ или $B = \beta\Omega(\varepsilon)/\varphi^2$. Оценка модуля сдвига для зернограничной области нанокристаллической меди дает величину $G_{\text{нзг}} = 0.3\ G_{\text{меди}}$. Развитый в [305] подход к процессу пластической деформации в микро- и нанокристаллических материалах включает в рассмотрение главным образом переползание дислокаций по границам к стыкам зерен и их аннигиляцию. Так, время аннигиляции дислокаций t_a, согласно [305],

$$t_a = d^2/4\eta D_{eff}, \qquad (5.28)$$

где D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии, контролирующий процесс аннигиляции дислокаций и δ — ширина границы нанозерна,

$$D_{eff} = D_L + \delta/d\ D_b, \qquad (5.29)$$

где D_L и D_b — соответственно коэффициенты объемной и зернограничной диффузии, δ — ширина границы нанозерна. Коэффициент

$$\eta = \eta_0 Gb^3/2\pi(1 - \nu)kT, \qquad (5.30)$$

где $\eta_0 \sim 3$; k — постоянная Больцмана; T — температура; b — вектор Бюргерса дислокаций. Из уравнений (5.28) — (5.30) можно оценить G:

$$G = d^2 2\pi(1 - \nu)kT/4\eta_0 b^3(D_L + \delta/d\, D_b) =$$

$$= d\, 2\pi(1 - \nu)kT\, V_d/12V_d b^3(D_L + \delta/d\, D_b), \qquad (5.31)$$

если считать $t_a = d/V_d$ (V_d — скорость движения дислокаций). Для микрокристаллического и нанокристаллического материала модуль сдвига зернограничной области будет уменьшаться с уменьшением размера нанозерна.

Результаты исследования деформации методом in situ [88, 91, 276, 295, 306] показывают, что деформация растяжением нанокристаллической меди с размером зерна 90—100 нм и нанокристаллического никеля с размером зерна 50—70 нм (рис. 5.34) реализуется за счет главным образом дислокационного скольжения и, в меньшей степени, разворота нанозерен. В более крупных зернах возникают дислокационные скопления у границ зерен. В мелких нанозернах дислокации неподвижны, и нанозерна испытывают разворот, что, как правило, сопровождается увеличением плотности зернограничных дислокаций и возникновением деформационной полосы по границам нескольких нанозерен. Этот эффект, по-видимому, близок к представлениям [304] и отражается в схеме рис. 5.33, в.

Деформация нанокристаллического никеля с размером зерна < 30 нм реализуется так же, как и в меди. При этом дислокации внутри зерен нанокристаллической меди в процессе деформирования остаются неподвижными. В то же время дефектность границ нанозерен существенно возрастает, границы нанозерен "уширяются", что указывает на активные деформационные процессы, идущие по границам нанозерен.

В нанокристаллическом титане [297] при деформации растяжением также наблюдается активизация ротационных мод и появление сдвиговых полос по границам нескольких нанозерен (рис. 5.35). Наряду с этим в нанокристаллическом титане с увеличением степени деформации возникают в нанозернах микродвойники одинаковой ориентации (рис. 5.35, в) [34], что, по-видимому, связано с активизацией ротационных мод, вызывающих увеличение пластичности материала.

Для нанокристаллического сплава FeCuNbSiB развитие деформационных сдвигов в результате одноосного растяже-

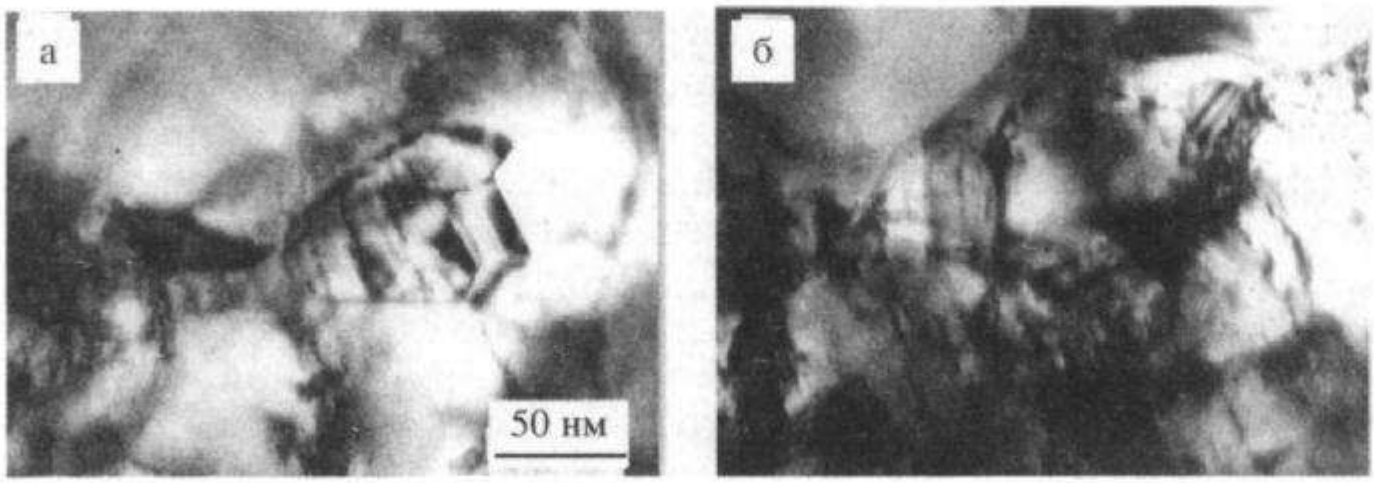


Рис. 5.34. Электронно-микроскопические снимки структуры нанокристаллического никеля (d > 50 нм), продеформированного до разрушения в колонне электронного микроскопа (in situ).

Образец растянут на: а — ε = 0. 045; б — ε = = 0.128; в — ε = 0.210 мкм; ось растяжения совпадает с горизонтальной осью снимка

Рис. 5.35. Последовательные электронно-микроскопические снимки структуры нанокристаллического титана при растяжении в колонне электронного микроскопа:

а — ε = 0. 140; б — ε = 0.188; в — ε = 0.246 мкм

ния при комнатной температуре со скоростью деформации $7 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$ приводит к его разрушению при относительном удлинении в 5 % и деформация оказывается локализованной в месте разрыва. Величина деформационного рельефа мала и находится в местах возникновения трещин [280, 296]. На электронно-микроскопических снимках структуры деформированного нанокристаллического сплава наблюдаются протяженные дифракционные эффекты в виде темного прямолинейного и непрямолинейного контраста, который формируется главным образом по границам нанозерен, с близкой ориентацией между собой [280]. На темнопольном электронно-микроскопическом снимке структуры сплава в этих местах обнаруживаются ультра дисперсные фазы. Если предположить, что отмеченный дифракционный контраст возникает как результат существования деформационной полосы, то следует допустить, что последняя проходит по аморфным или сильно искаженным участкам границ нанозерен, и в ней развиваются процессы массопереноса (деформационные потоки), вызывающие кристаллизационные процессы. Эти деформационные полосы (каналы деформации) в большинстве своем не затрагивают объем нанозерен, а распространяются по участкам зернограничных прослоек. Подобные модельные представления развиты в работе [296, 306]. На рис. 5.36 представлены результаты исследования деформации растяжением нанокристаллического сплава FeCuNbSiB [296] непосредственно в колонне электронного микроскопа, что позволило проследить эволюцию образования и развитие деформационных полос в нанокристаллическом сплаве. Как видно, процесс деформации реализуется ротациями цепочки нанозерен и развивается вдоль их границ, образуя в направлении действия максимальных сдвиговых напряжений узкие деформационные полосы. Схема последовательных поворотов нанозерен и возникновение кооперативных ротационных мод деформации, приводящих в формированию мезоскопической полосы сдвига, показана на рис. 5.37.

Представление процесса деформации нанокристаллического материала за счет разворота нанозерен и смещения их вдоль границ наиболее близко, по-видимому, к реальному механизму деформации. Следует при этом учитывать зависимость прочности и пластичности от концентрации основной нанофазы в нанокристаллическом сплаве, формирующейся в процессе его нанокристаллизации, поскольку модуль упругости существенно изменяет-

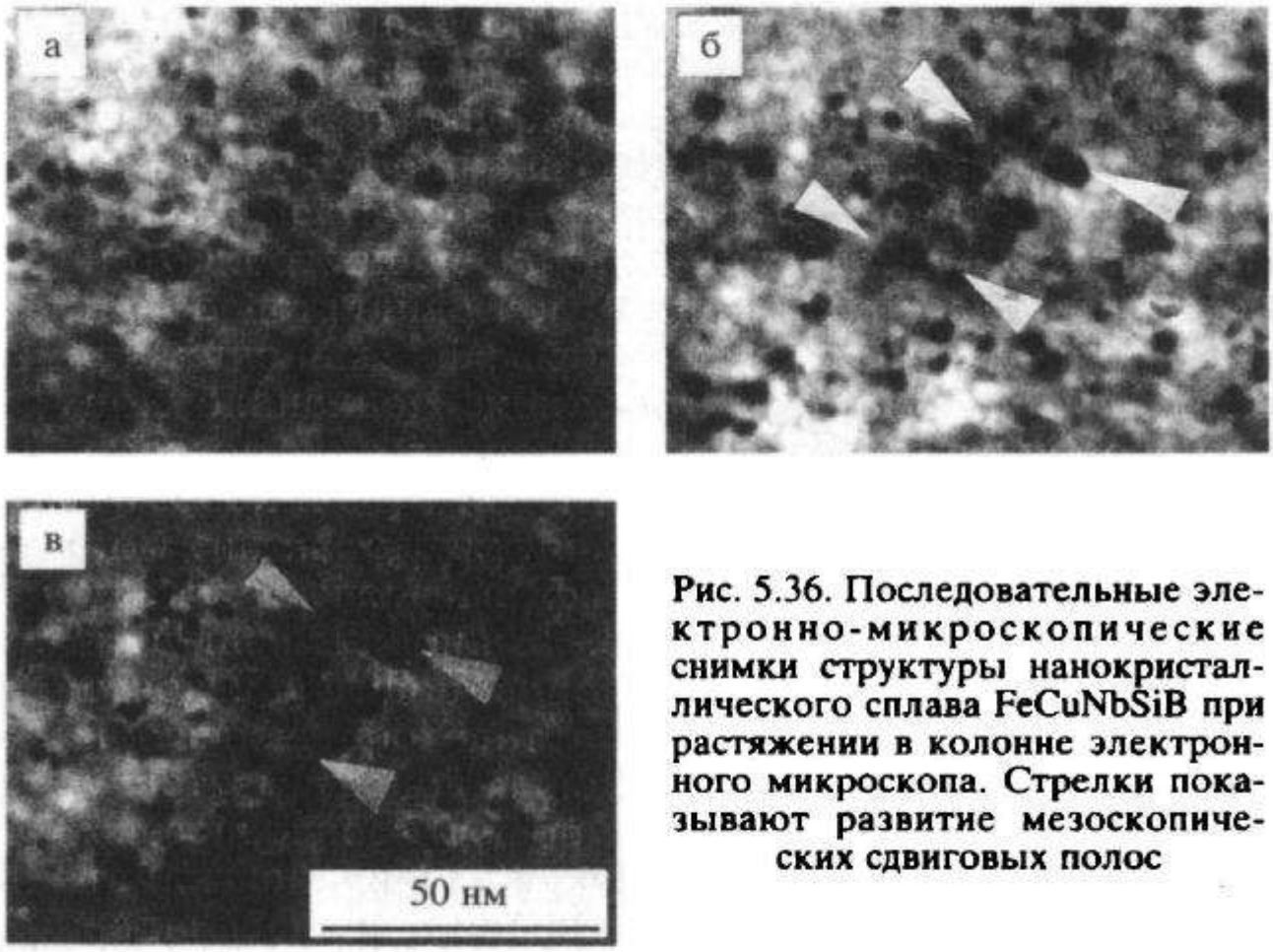


Рис. 5.36. Последовательные электронно-микроскопические снимки структуры нанокристаллического сплава FeCuNbSiB при растяжении в колонне электронного микроскопа. Стрелки показывают развитие мезоскопических сдвиговых полос

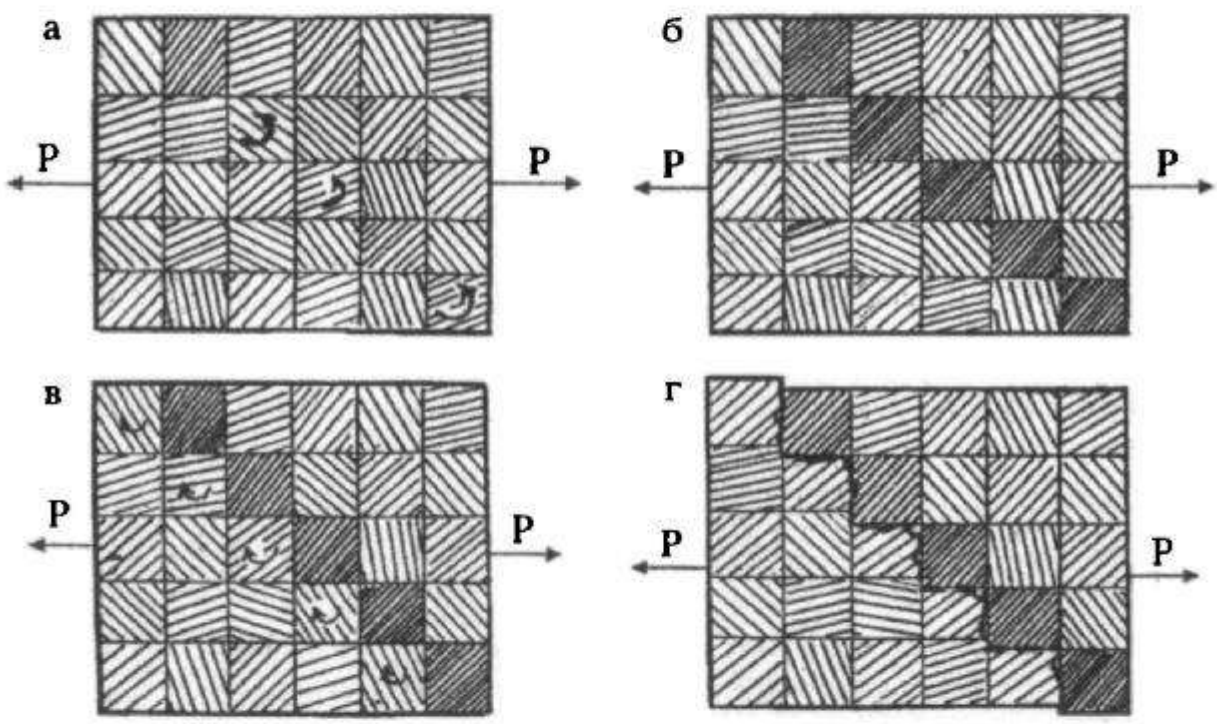


Рис. 5.37. Модель развития ротационных мод деформации (а, б) и возникновения мезоскопического сдвига по аналогии перемещения груза на параллельных катках (в, г).

Квадраты с разным наклоном шриховки — нанозерна с разной ориентацией

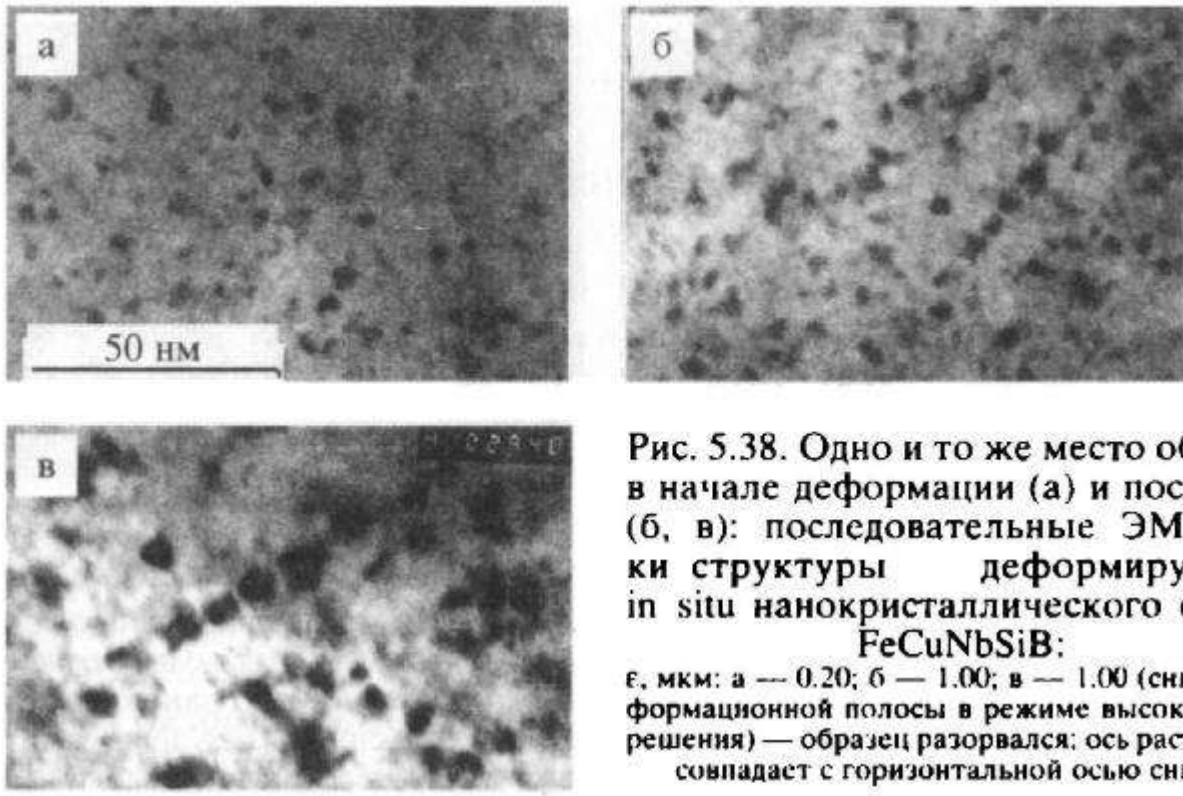


Рис. 5.38. Одно и то же место образца в начале деформации (а) и после нее (б, в): последовательные ЭМ-снимки структуры деформируемого in situ нанокристаллического сплава FeCuNbSiB:

ε, мкм: а — 0.20; б — 1.00; в — 1.00 (снимок деформационной полосы в режиме высокого разрешения) — образец разорвался; ось растяжения совпадает с горизонтальной осью снимка

ся с увеличением ее содержания. Итак, уменьшение размера зерна до десятков нанометров в нанокристаллических металлах и сплавах сопровождается ростом их прочности и твердости.

На основании результатов исследования деформации ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-нанокристаллических материалов методом in situ можно, по-видимому, считать справедливым для всех кристаллических структур, что с уменьшением размера нанозерна при деформации растяжением возникают ротационные моды, которые вследствие своей кооперативности приводят к развитию мезоскопических деформационных сдвигов.

Для объяснения деформационного поведения и пластичности нанокристаллических металлов и многофазных сплавов могут быть также использованы и другие, имеющиеся в литературе представления:

1. Соотношение дислокационной и ротационной пластичности — $\varepsilon = l\rho$; $\varepsilon_r = \Omega\rho^2$, где l — длина свободного пробега дислокации [269, 295, 296, 299].

2. Соотношение зернограничного проскальзывания, внутризеренного скольжения, диффузионной ползучести. Взаимодействие границ зерен с решеточными дислокациями. $\varepsilon_i = 0.23b\sqrt{\rho}/d\ \mathrm{Ln}(R/2b)$, где R — размер образца. При этом учитываются неравновесные границы зерен с энергией $\gamma = Gb^2\rho/4\pi(1-\nu)\mathrm{Ln}(R/2b)$ и дилатационный эффект $\Delta V/V = 0.42b^2\rho/d\ \mathrm{Ln}(R/2b)$ [303—306].

3. Сдвигово-диффузионная ползучесть. Взаимодействие дислокаций и точечных дефектов в керамиках с разной плотностью. Анализ проведен для нанокристаллического компакта TiO_2 (d = 40 нм, $T_{исп.}$ = 600...800 °С, плотность 0.53—0.73), $d\varepsilon/dt = (A/d^q)\sigma^n \exp\{-U/kT\}$; A — const.; n = 2.2—3; q = 1—1.7 [308—310].

4. Учет соотношения прочности и пластичности основной фазы с вторичными фазами (боридами). Например, $\sigma_в(\alpha\text{-FeSi}) > \sigma_т(\alpha\text{-FeSi} + Fe_2B)$ [296, 311, 312].

5. Структурный механизм пластической деформации, учитывающий дефекты нанокристаллов. Движение ансамбля дислокаций несоответствия по структурным дефектам нанозерен (межзеренные границы), плотность дислокаций несоответствия и ширина границ [313—316].

6. Учет избыточного объема в границах зерен и степени неравновесности границ.

Анализ пластической деформации проведен главным образом для сверхпластичных материалов при учете зернограничного проскальзования, внутризеренного решеточного скольжения и диффузионного массопереноса [317, 318].

5.2.2. ПОЛЗУЧЕСТЬ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Реакция кристаллического материала на действие постоянной внешней нагрузки, выражающаяся в возникновении упругой, неупругой и пластической деформации, как правило, зависит от величины напряжения, температуры и структуры. Упругая деформация возникает в момент приложения нагрузки и исчезает, когда нагрузка снимается. Эта деформация обратима, не зависит от времени, и ее величина является однозначной функцией от приложенного напряжения. Неупругая деформация, как и упругая, обратима, однако в отличие от последней зависит от времени. Пластическая деформация, которая ведет к остаточным изменениям формы тела необратима. В общем случае она имеет зависящую и не зависящую от времени составляющие пластической деформации. Первая называется **ползучестью** [319]. Упругая, неупругая и пластическая деформации развиваются одновременно. Итак, **ползучесть — это пластическая деформация, происходящая при постоянной температуре и постоянном напряжении (постоянной нагрузке) в**

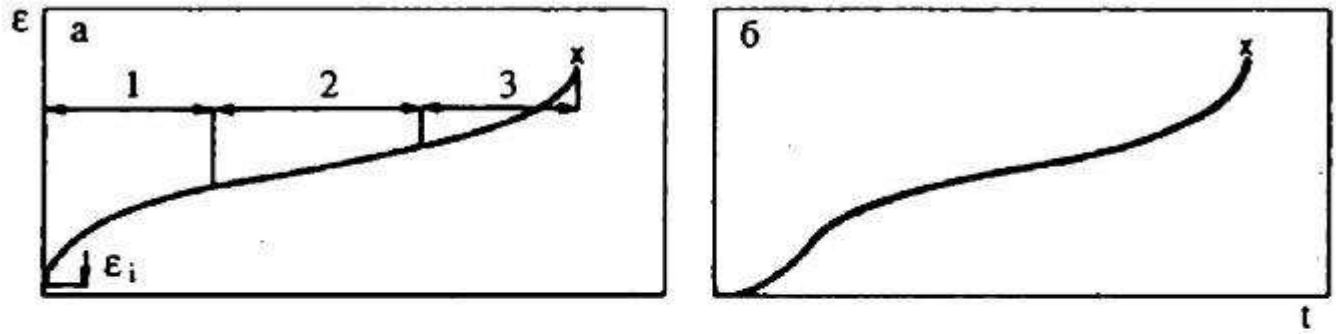


Рис. 5.39. Схематические кривые ползучести:
а — нормальная кривая; б — кривая с первоначальной стадией "инверсионной" ползучести; х — разрушение

зависимости от времени. Зависимость такой деформации (относительного удлинения) от времени, представленная графически, называется **кривой ползучести**. Она характеризуется (в зависимости от температуры и напряжения) одной, двумя, а иногда и тремя стадиями ползучести (рис. 5.39). Если реализуются все три стадии ползучести, то кривая имеет вид, показанный на рис. 5.39, а. Первая стадия, на которой после первоначальной мгновенной деформации скорость ползучести $\Delta\varepsilon/\Delta t$ падает, называется стадией неустановившейся ползучести. При низких гомологических температурах (гомологическая температура определяется как отношение $T/T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления) наблюдается только эта стадия. На второй стадии — стадии установившейся ползучести — скорость ползучести постоянна. Установившаяся ползучесть наблюдается только при достаточно высоких температурах, когда возврат (процесс разупрочнения) компенсирует деформационное упрочнение. Наконец, на третьей стадии скорость ползучести со временем возрастает. Это обусловлено либо возрастанием напряжения, либо физическими изменениями структуры, происходящими в процессе ползучести. Третья стадия ползучести завершается разрушением.

Деформация ε, измеренная в испытаниях на ползучесть при растяжении, в общем случае имеет несколько составляющих, отражающих действие соответствующего механизма деформации:

$$\varepsilon = \varepsilon_{дс} + \varepsilon_{нсд} + \varepsilon_{пз} + \varepsilon_{дв} + \varepsilon_{мп}, \qquad (5.32)$$

где $\varepsilon_{дс}$ — деформация, обусловленная дислокационным скольжением; $\varepsilon_{нсд}$ — деформация, определяемая неконсервативным движением дислокаций; $\varepsilon_{пз}$ — деформация, обусловленная про-

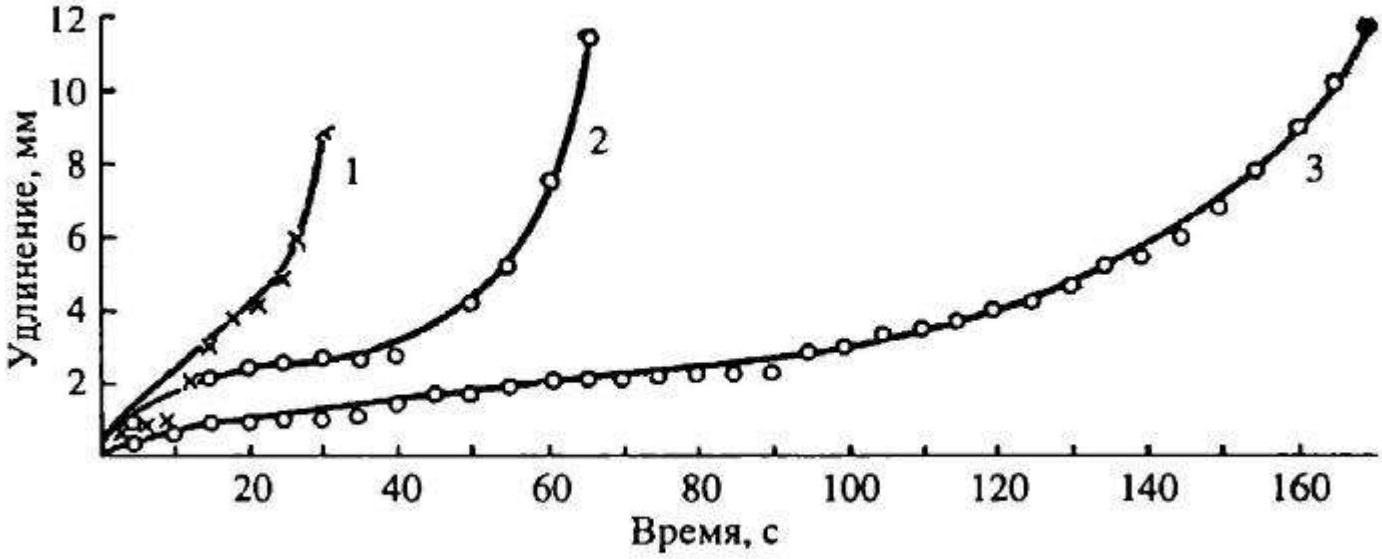


Рис. 5.40. Кривые ползучести сплава АТ8 при σ = 72 МПа.
Т, °С: 1 — 880; 2 — 850; 3 — 800

скальзыванием по границам зерен; $\varepsilon_{дв}$ — деформация, обусловленная направленной диффузией вакансий; $\varepsilon_{мп}$ — деформация, обусловленная возникновением и ростом межкристаллитных пустот.

В качестве примера приведем кривые ползучести для титановых сплавов, полученные при разных температурах для сплава АТ8 (рис. 5.40) [310]. Анализ этих кривых дает возможность заключить, что кривые ползучести при кратковременных испытаниях имеют обычный вид. Увеличение температуры испытания приводит к повышению скорости ползучести, при этом продолжительность периода ползучести с постоянной скоростью уменьшается, а участок ускоренной ползучести становится круче. При исследованиях ползучести часто проводят испытания при постоянном напряжении. При этом пользуются понятием **длительной прочности**, т. е. величиной напряжения, которое выдерживает материал при данной температуре за определенный интервал.

Другой не менее важной характеристикой ползучести является величина времени. На рис. 5.41 представлены закономерности изменения длительной прочности для α- и β-сплавов титана. Видно, что предел длительной причности для α-сплавов титана выше, чем для его β-сплавов при равных температурных и временных условиях испытания. На рис. 5.42 показана временная зависимость длительной прочности для α-сплава титана (Ti—6Al—Zr—V). Видно, что увеличение интервала времени и повышение температуры испытания снижает предел длительной прочности. Другой не менее важной характеристикой пол-

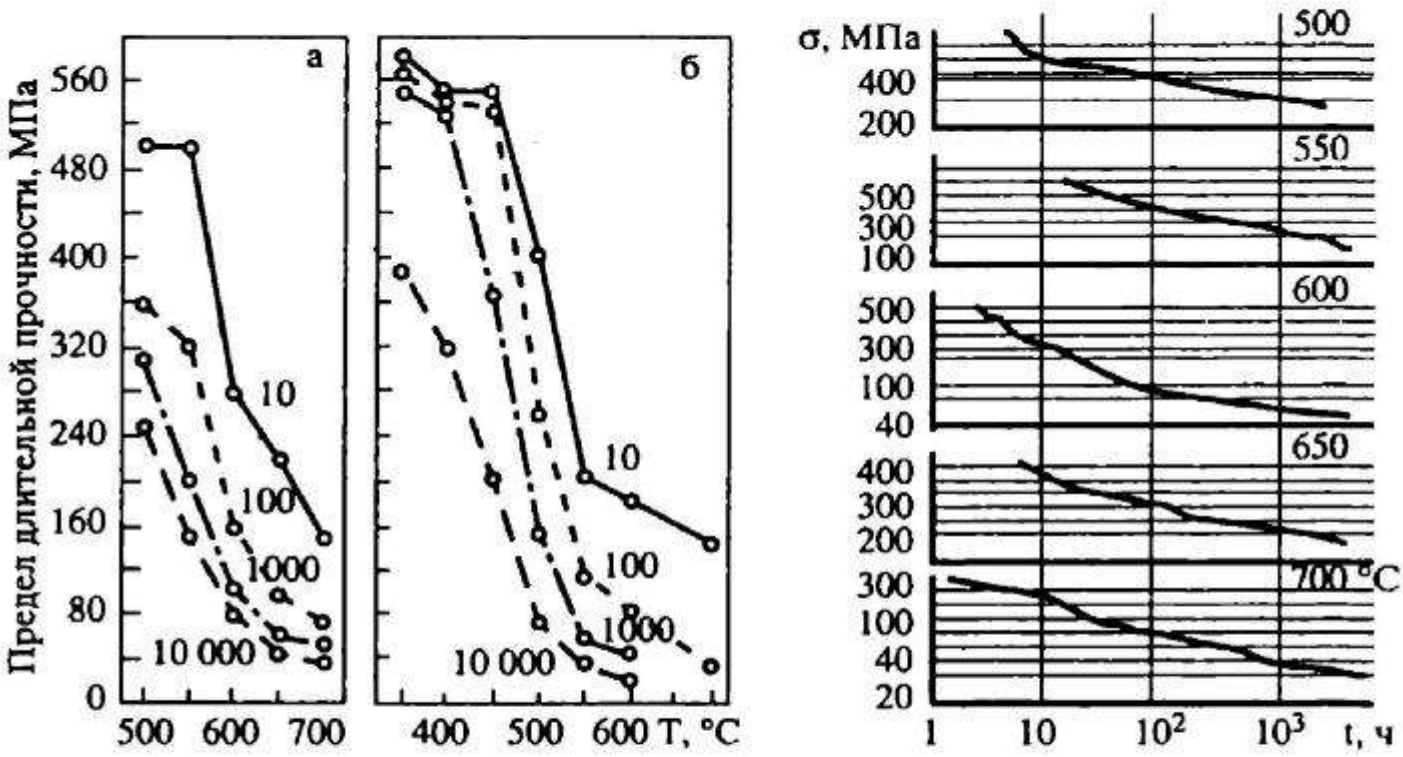


Рис. 5.41. Зависимость длительной прочности для α- (а) и β-сплавов титана (б) от температуры и времени (указано в часах) испытания [321]

Рис. 5.42. Временная зависимость длительной прочности сплава Ti—6Al—Zr—V, представленная в двойных логарифмических координатах [321]

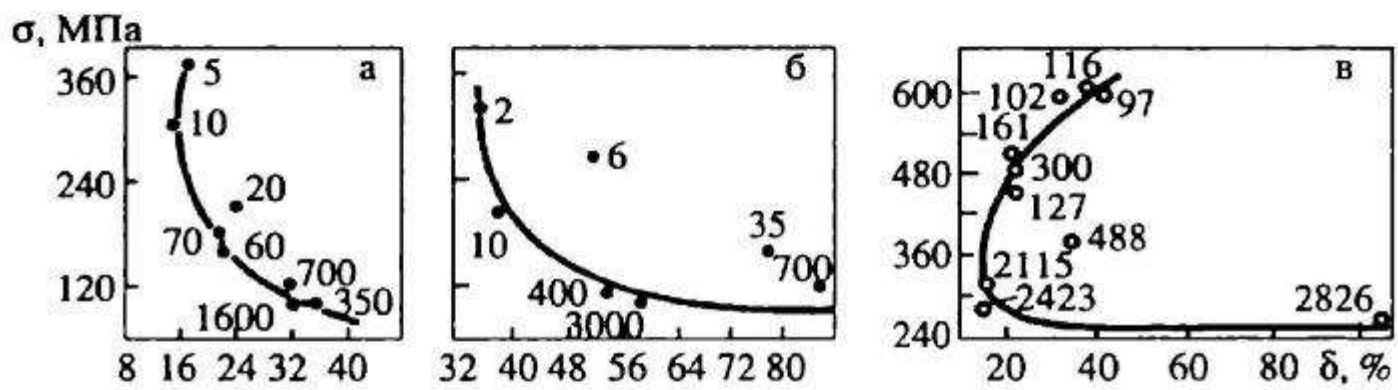


Рис. 5.43. Силовая зависимость длительной пластичности для α-сплава титана (Ti—6Al—Zr—V) при температуре 600 (а) и 700 °С (б) и для β-сплава титана (Ti—13V—11Cr—3Al—Zr—Mo) при 450 °С (в).

Цифры у точек — время до разрушения, ч

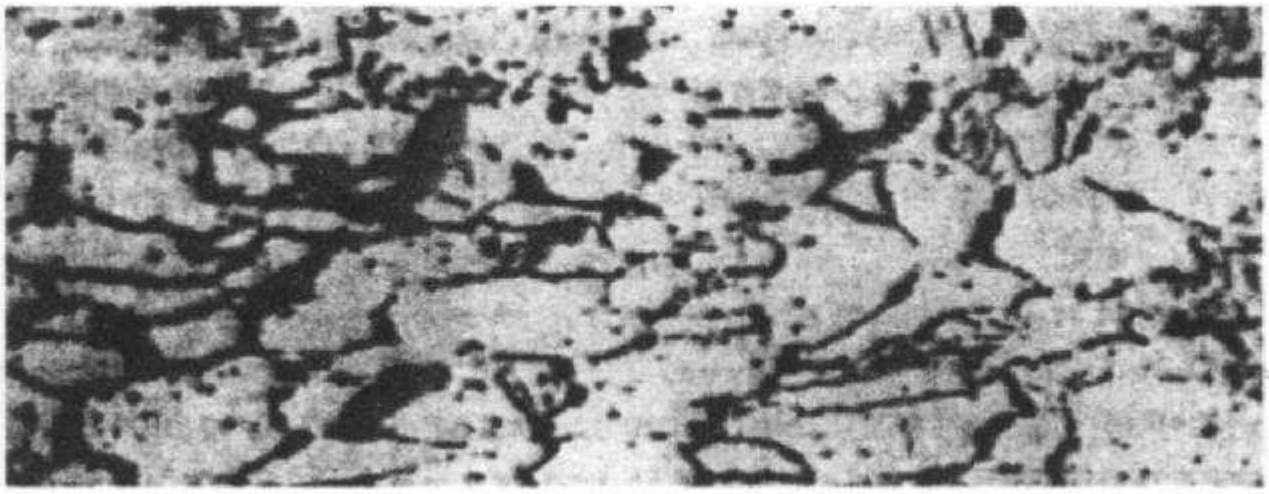


Рис. 5.44. Вид порообразных повреждений в α-сплаве титана в зоне разрыва (Т = 600 °С, σ = 300 МПа, время до разрушения 9 ч, δ = 17 %, ψ = 47.4 %), ×150

зучести является величина формоизменения изделия, т. е. величина деформации. В этом случае введено понятие длительной пластичности, что соответствует величине деформации до разрушения изделия при определенном напряжении и температуре испытания. На рис. 5.43, а, б приведена силовая зависимость длительной пластичности для α-сплава титана (Ti—6Al—Zr—V) при разных температурах [311], а на рис. 5.43, в — для β-сплава титана (Ti—13V—11Cr—3Al—Zr—Mo) при 450 °С. Как видно, длительная пластичность не имеет линейной обратной зависимости от величины напряжения для титановых сплавов, особенно для β-сплавов титана. Для α-сплавов титана в большинстве случаев длительная пластичность пропорциональна длительной прочности. Для β-сплавов титана, как правило, эта зависимость не выполняется. Такое различие может быть объяснено возникновением порообразных повреждений в α-сплавах титана (рис. 5.44), в то время как в β-сплавах титана в зоне разрушения при ползучести обнаруживают клиновидные трещины. Параметры ползучести, в частности длительная пластичность, существенно зависят от размера структурного зерна и состояния зеренных границ. Как правило, для уменьшения скорости ползучести или увеличения длительной пластичности размер зерна сохраняют достаточно большим, а границы зерен упрочняют частицами жаропрочной фазы.

Исследования ползучести на нанокристаллических материалах выполнены на чистых металлах (Cu, Pd, Ti) и на сплаве Al—Zr, который по условиям приготовления состоял из нанозерен Al и Al_3Zr, упорядоченного по типу $L1_2$, и на композитном сплаве, который по составу представлял собой Cu + 0.5 %

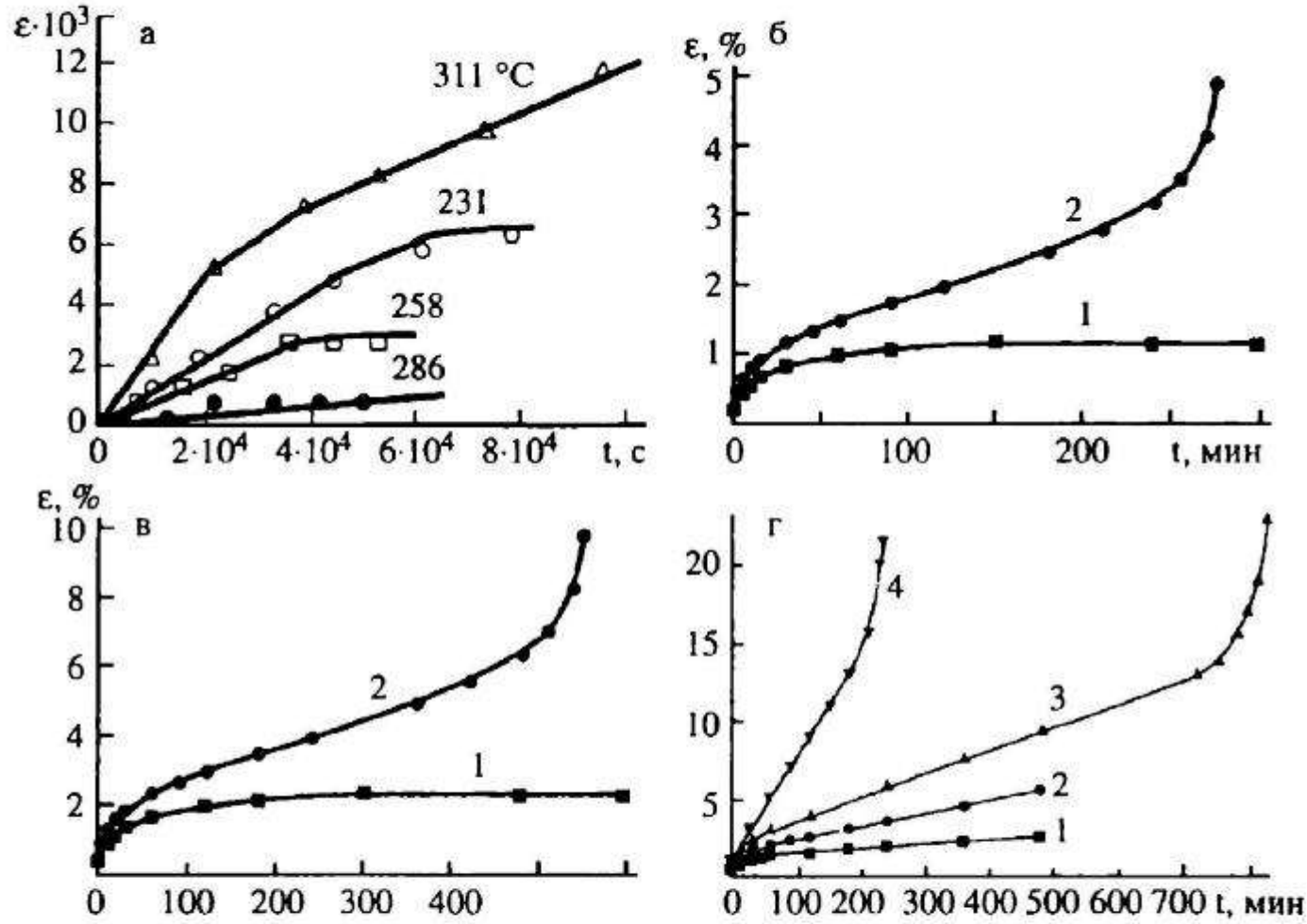


Рис. 5.45. Кривые ползучести для субмикро- и нанокристаллических материалов: а — Cu (d = 25 нм), полученный прессованием наноразмерных порошков, σ = 27 МПа при разных температурах [322]; б — Cu (d = 0.31 мкм), полученный ИПД (2) и последующим отжигом (1), σ = 130 МПа, $T_{исп.}$ = 423 К; в — Ni (d = 0.26 мкм), полученный ИПД (2) и последующим отжигом (1), σ = 630 МПа, $T_{исп.}$ = 423 К; г — ВТ1-0 (d ~ 0.3 мкм), полученный ИПД; σ, МПа: 1 — 220, 2 — 230, 3 — 260, 4 — 300; $T_{исп.}$ = 623 К [323]

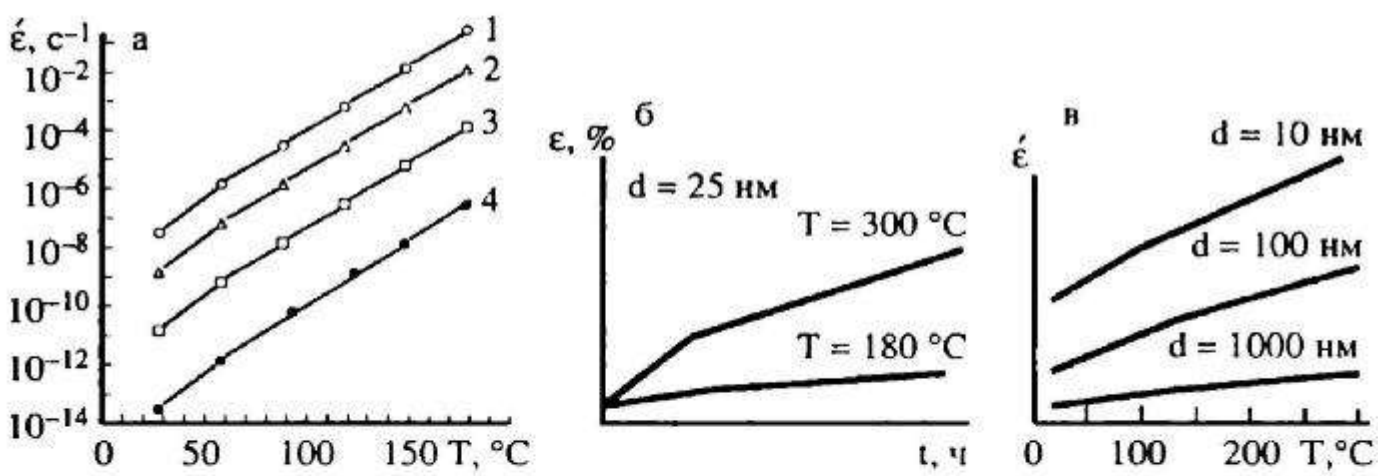


Рис. 5.46. Температурная зависимость скорости установившейся ползучести для нанокристаллической керамики меди (d, нм: 1 — 10, 2 — 25, 3 — 100, 4 — 1 мкм) (а), схемы кривых ползучести нанокристаллического сплава Al—Al_3Zr при разных температурах испытания (б) и изменение скорости установившейся ползучести в зависимости от размера нанозерна и температуры испытания (в)

Таблица 5.7

Скорость установившейся ползучести $\dot{\varepsilon}$ субмикрокристаллических материалов при температуре 423 К [324]

Материал	$d_{\parallel}$, $d_{\perp V}$, мкм	Обработка	σ, МПа	$\dot{\varepsilon}$, $c^{-1}\cdot10^{6}$
Ni	0.92, 0.30	РУП (n + 12)	630	0.28
Ni	—	РУП (n + 12) + отжиг 398 К	—"—	1.1
Ni	—	РУП (n + 16) + отжиг 398 К	—"—	3.0
Cu	0.89, 0.32	РУП (n + 12)	130	0.23
Cu	—	РУП (n + 12) + отжиг 353 К	—"—	2.2
Cu + 0.5 % Al_2O_3	0.2	СИД	285	0.43
Cu + 0.5 % Al_2O_3		СИД + отжиг 353 К	—"—	0.62

Al_2O_3 [322, 323]. Размер зерен варьировался в интервале от 1 мкм до 10 нм. На рис. 5.45 и 5.46 показаны кривые ползучести для разных материалов в субмикро- и нанокристаллическом состояниях, из которых следует, что повышение температуры испытания, как и уменьшение размера субмикро- или нанокристаллического зерна, приводит к увеличению скорости на стадии установившейся ползучести. Протяженность стадии установившейся ползучести при этом в нанокристаллической меди (рис. 5.45, а) и в субмикрокристаллическом титане (рис. 5.46, г, кривая 3) может с повышением температуры испытания увеличиться, при том что при одной и той же температуре испытания (рис. 5.45, б, в) в субмикрокристаллическом состоянии протяженность установившейся стадии ползучести уменьшается по сравнению с протяженностью установившейся ползучести крупнозернистого материала. В табл. 5.7 приведены численные значения скорости установившейся ползучести в субмикрокристаллических материалах, полученные при обработке кривых ползучести [324].

Ниже будут рассмотрены возможные физические причины, приводящие к повышению скорости установившейся ползучести в субмикро- и нанокристаллических материалах в области низкотемпературной ползучести, когда ее скорость определяется скольжением и переползанием дислокаций в крупнозернистых материалах, а в субмикро- и нанокристаллических материалах дополнительно появляется влияние процесса зернограничного диффузионного массопереноса.

В условиях ползучести у титановых сплавов за счет изменения фазового состава (α-, β-, или (α + β)-фаз) можно повысить длительную прочность и длительную пластичность, контролируя при этом размер зерна, который должен быть оптимальным для данной температуры. Следует учитывать, что при низкой длительной пластичности длительная прочность крупнозернистых материалов становится ниже, чем у мелкозернистых материалов.

5.2.3.СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Согласно [325, 326], действующие в материале напряжения совершают работу пластической деформации, приращение которой в единице объема определяется по формуле

$$\Delta A = \sigma_{ij}\Delta\varepsilon_{ij}, \qquad (5.33)$$

где σ_{ij} и ε_{ij} — компоненты тензоров напряжений и деформаций. Приращение работы пластической деформации расходуется на увеличение энергии ΔW дефектов, возникающих в процессе пластической деформации, их собственной энергии ΔГ, изменение энергии ΔU в результате наведенных пластической деформацией фазовых превращений и на выделение тепла ΔQ. Мощность подводимой к единице объема τ механической энергии можно найти так:

$$\sigma_{ij}(\Delta\varepsilon_{ij}/\Delta\tau) = (\Delta W/\Delta\tau) + (\Delta\Gamma/\Delta\tau) + (\Delta U/\Delta\tau) + (\Delta Q/\Delta\tau), \quad (5.34)$$

$\sigma_{ij}(\Delta\varepsilon_{ij}/\Delta\tau) = D(\varepsilon_{ij})$ называют диссипативной функцией, которая представляет собой скорость рассеяния энергии, удовлетворяющей условию $D(\varepsilon_{ij}) > 0$. Исходя из физической природы горячей пластической деформации диссипативную функцию можно разделить на две составляющие:

$$G = (\Delta W_{ф}/\Delta\tau) + (\Delta\Gamma_{ф}/\Delta\tau) + (\Delta Q_{ф}/\Delta\tau),$$

$$J = (\Delta W_{ак}/\Delta\tau) + (\Delta\Gamma_{ак}/\Delta\tau) + (\Delta U_{ак}/\Delta\tau) + (\Delta Q_{ак}/\Delta\tau). \quad (5.35)$$

Составляющая G включает в себя ту часть рассеяния подводимой к материалу энергии, которая затрачивается на формоизменение, а составляющая J расходуется на структурные превращения.

Итак, мощность подводимой к единице объема механической энергии равна

$$\sigma \cdot \acute{\varepsilon} = \int \sigma d\acute{\varepsilon} + \int \acute{\varepsilon} d\sigma = G + J, \qquad (5.36)$$

где $\acute{\varepsilon}$ — скорость деформации.

Связь между напряжением и скоростью деформации может быть записана в виде

$$\sigma = A\acute{\varepsilon}^m, \qquad (5.37)$$

где m — показатель скоростной чувствительности напряжения течения.

Тогда при заданной температуре деформации

$$J = \int \acute{\varepsilon} d\sigma = (\sigma \cdot \acute{\varepsilon} m)/(m + 1), \; G = (\sigma \cdot \acute{\varepsilon})/(m + 1). \qquad (5.38)$$

Составляющая диссипации J достигнет максимума при m = 1, когда материал ведет себя как идеально вязкая среда:

$$J_{max} = 0.5(\sigma \cdot \acute{\varepsilon}). \qquad (5.39)$$

Эффективность диссипации энергии, связанная с динамическими изменениями структуры, может быть найдена как отношение J к J_{max}:

$$\eta = J/J_{max} = 2m/(m + 1).$$

На рис. 5.47 показано, что эффективность диссипации энергии при различных температурах существенно зависит от скорости деформации. Иначе, при оптимальных значениях температуры и скорости деформации можно получить максимальную пластичность материала.

Например, давно известно [256], что диаграммы деформации для чистого титана и монокристаллов сплавов титана с разным содержанием молибдена обнаруживают разную пластичность в зависимости от температуры испытания и содержания легирующего компонента. В табл. 5.8 и 5.9 приведены механические свойства титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 в крупнокристаллическом состоянии и после некоторых механотермических обработок, в результате которых сплавы переходят в субмикрокристаллическое состояние. Учитывая диаграмму рис. 5.47 и изменяя величину скорости деформации, для титана и титановых сплавов можно обнаружить температурный интервал

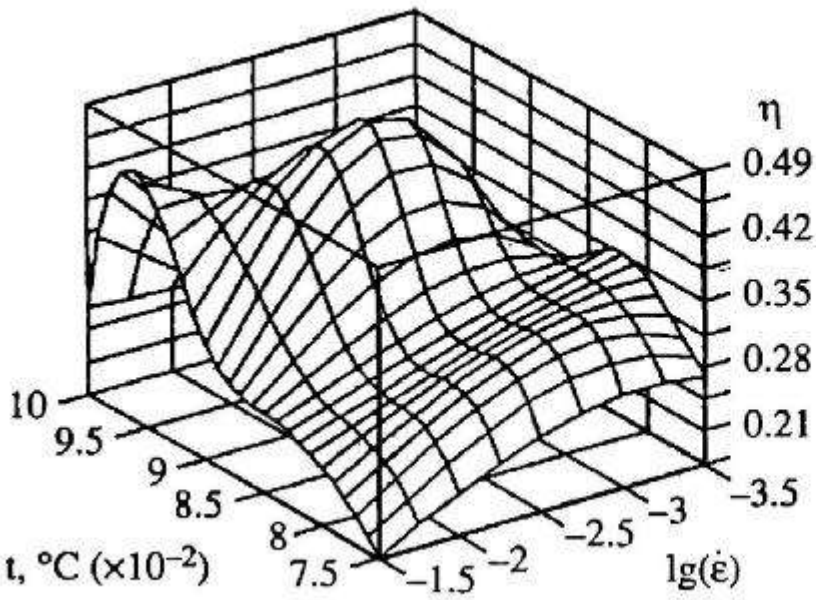


Рис. 5.47. Эффективность диссипации энергии при различных температурно-скоростных условиях деформации сплава ПТ-3В [326—327]

сверхпластичности. В табл. 5.10 и 5.11 приведены данные о механических свойствах титана и сплава ВТ6 и ВТ8, полученные при изменении скорости деформации на два порядка. Как видно, снижение скорости деформирования обнаруживает и сдвигает температурный интервал сверхпластичности субмикрокристаллического титана и сплава титана ВТ6 в сторону более низких температур.

Механические свойства (предел текучести, предел прочности, относительное удлинение) титана и титановых сплавов могут быть улучшены за счет создания СМК структуры. При повышенных температурах (450...650 °С) путем предварительного изменения структурного состояния и скорости деформации можно получить титан и его сплавы, проявляющие сверхпластические свойства. Температурный интервал сверхпластичности УМЗ-структуры ниже, чем у крупнозернистых материалов.

Механизм сверхпластической деформации до настоящего времени не выяснен и остается дискуссионным. Считается, что дислокационное скольжение в объеме зерен или частиц фаз не может вносить решающий вклад в сверхпластическую деформацию, так как кристаллиты при такой деформации не вытягиваются. Более вероятно считать, что эффект аномально высоких показателей пластичности следует связывать с протеканием процесса диффузионной ползучести, а также зернограничного проскальзывания [11, 333—338]. Важным фактором в этих явлениях остается скорость релаксационных процессов, которая в значительной степени определяется фазовыми и структурными превращениями, сопровождающими сверхпластическую деформацию. Поэтому принято разделять так называемую "трансформационную сверхпластичность" (сверхпластичность при фазовых превращениях), связанную с появлением напряжений выше некоторого порогового значения, которые могут возникнуть в

Таблица 5.8

Механические свойства (при 20 °С) при растяжении прутков сплава ВТ1-0 после различных видов обработки [324, 328—331]

Способ обработки	d, мкм	Структура	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
Горячая деформация		Крупное зерно	380	460	26
Равноканальное угловое прессование (РКУП)		СМК, равноосн.	640	710	14
РКУП + х. д. 75 %		СМК, пластин.	900	1040	14
РКУП + х. д. 93 % + отжиг 300 °С — 1 ч		СМК, фрагмент.	995	1111	10
ИПД	50	Крупное зерно	275	420	29
ИПД	0.15	СМК	630	645	21
ИПД	0.1	НК	—	730	18
ИПД	0.04	НК	980	1310	4.5

Таблица 5.9

Механические свойства (растяжение при 20 °С) сплава ВТ6 [324, 328—331]

Способ обработки	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	Н, ГПа
Закалка от 900 °С	845	1055	24	3.9
Закалка + ИПД (сдвиг под давлением, $\varepsilon = 7$)	1500	1750	2	5.0
Закалка + ИПД + отжиг 200 °С, 1 ч	1275	1430	10	4.7

Таблица 5.10

Механические свойства сплава ВТ1-0 при разных скоростях деформирования [329, 331]

Т, °С	$\dot{\varepsilon}$, $с^{-1}$	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
550	10^{-2}	200	200	97
550	10^{-3}	140	155	180
550	10^{-4}	110	110	170
450	10^{-4}	300	320	157

Таблица 5.11

Параметры сверхпластичности в УМЗ сплавах ВТ6 и ВТ8 [329, 331, 332]

$T_{эф}$, °C	$\dot{\varepsilon}$, c^{-1}	$\sigma_{0.1}$, МПа	δ, %	m
ВТ6, 650	10^{-2}	320	260	0.15
	10^{-3}	200	390	0.20
	10^{-4}	70	530	0.40
ВТ6, 725	10^{-1}	300	130	—
	10^{-2}	130	400	0.36
ВТ8, 650	10^{-4}	165	1200	0.45

результате объемного эффекта от каких-либо фазовых превращений, анизотропии теплового расширения, размерного несоответствия параметров когерентно сопряженных кристаллических решеток исходной, промежуточных и образующих фаз или других внутренних несоответствий, "структурной (микрозеренной) сверхпластичности", связанной с формированием микро-, субмикро- и нанокристаллической структуры.

Остановимся еще на одном примере явления сверхпластичности: сверхпластичность Al и группы его сплавов. На рис. 5.48 показана диаграмма деформации для алюминиевых сплавов [86, 338, 344]. Сверхпластичность металлов и сплавов на диаграмме активного равноосного растяжения проявляется как продолжение развития деформации при постоянном внешнем напряжении или при коэффициенте упрочнения, равном нулю. При этом эффект сверхпластичности, как указывалось выше, характеризуется сильной зависимостью внешнего напряжения от скорости деформации.

Подобные диаграммы растяжения получены для сплава Al + + 4 % Cu + 0.5 % Zr с размером зерна 150 нм при $T_{исп}$ = 523 K и $\dot{\varepsilon} = 1.4 \cdot 10^{-4}$ c^{-1} (удлинение 850 %), в сплаве Zn +22 % Al при $T_{исп}$ =393 K и $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}$ c^{-1} (удлинение 280 %), в интермсталлиде Ni_3Al, с размером зерна 70 нм при $T_{исп}$ = 693 K и $\dot{\varepsilon} = 1 \cdot 10^{-3}$ c^{-1} (удлинение 200 %) [323].

На рис. 5.49 показана кривая ползучести $\varepsilon = f(t)$ (а) одновременно с диаграммой растяжения $\sigma = f(\varepsilon)$ (б) [339, 340] для алюминия с размером зерен 200 мкм, полученных при $T_{исп}$ = 450 °C.

Можно отметить характерное соответствие между этими процессами, приводящими к развитию деформации, с одной стороны, и препятствующими разрушению, с другой. Поэтому, ве-

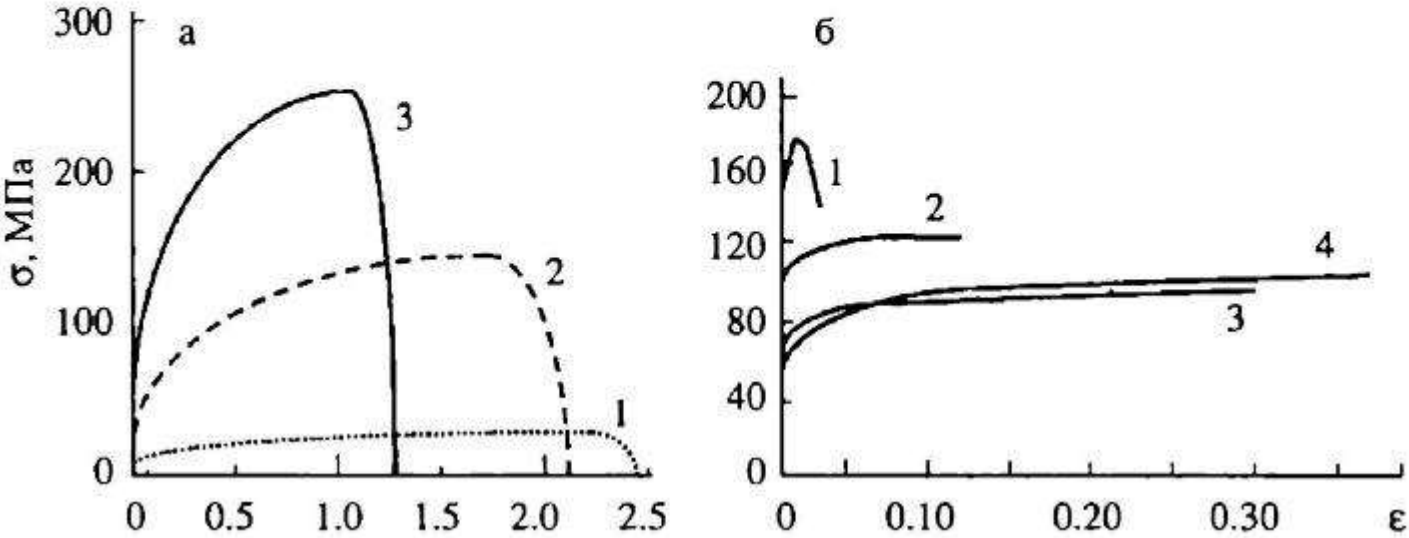


Рис. 5.48. Диаграммы одноосного растяжения при комнатной температуре субмикро- и нанокристаллических сплавов алюминия:
а — Al + 5 % Mg + 2 % Li + 0.1 % Zr (d = 180 нм) [344]; б — Al + 0.1 % Hf + 0.2 % Nb + 0.2 % Sn ($d \le 80$ нм)
а — $\dot{\varepsilon}$, c^{-1}: 1 — $1 \cdot 10^{-2}$, 2 — $1 \cdot 10^{-1}$, 3 — $5 \cdot 10^{-1}$; б — $T_{исп}$, 300 K: 1 — без отжига, 2 — отжиг 573 K, 1 ч, 3 — отжиг 623 K, 1 ч, 4 — отжиг 673 K, 1 ч

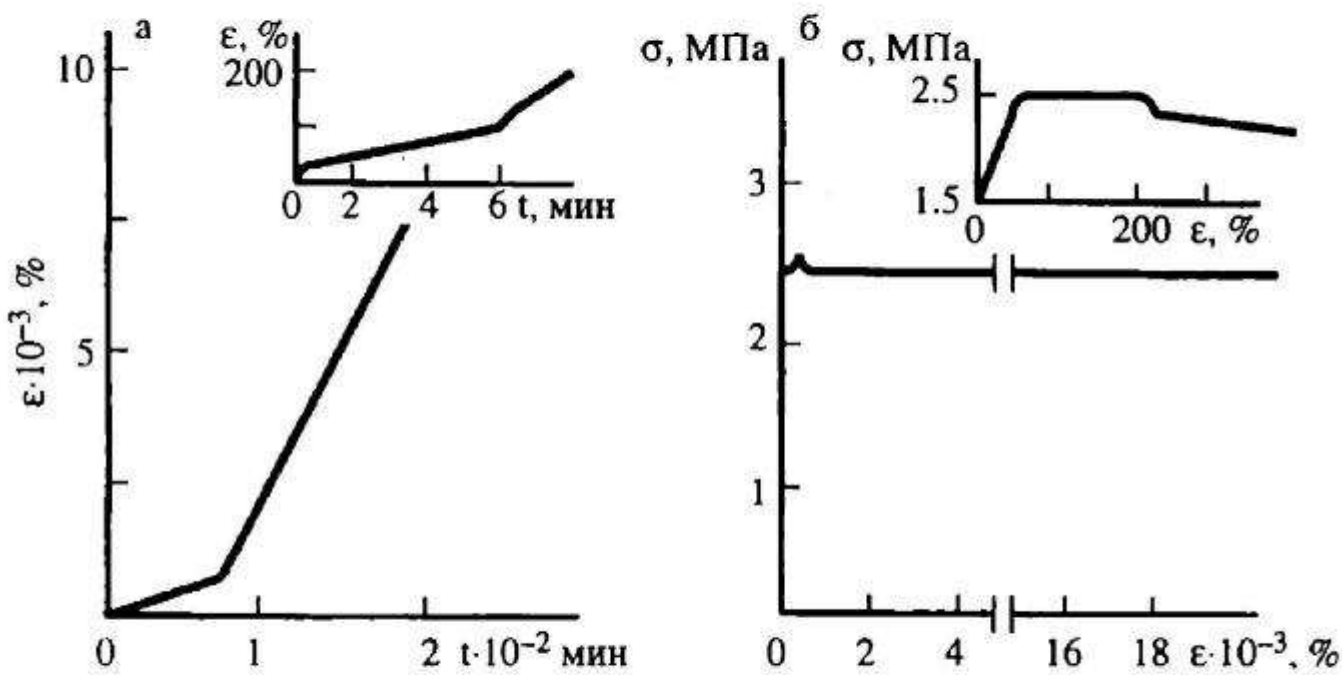


Рис. 5.49. Кривая ползучести при σ = 2.5 МПа (а) и диаграмма растяжения σ — ε (скорость деформации $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$ c^{-1}) (б) при T = 450 °C СМК алюминия [339, 340]. В верхнем углу показан начальный участок кривых

роятно, процессу сверхпластичности требуется выполнение принципа структурно-кинетического соответствия, и он легче реализуется, если сильнее выражены неравновесность структурного или фазового состояния и динамическая активность структурных элементов — носителей пластической деформации и релаксации напряжений [339, 340].

5.2.4. ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ СУБМИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Во многих случаях стремление к получению нанокристаллического состояния связывают с целью улучшения пластичности этого материала. Получение материала с высокой прочностью (твердостью) и одновременно хотя бы с незначительной пластичностью является актуальной задачей физического материаловедения. Большие трудности возникают, например, при использовании способа получения нанокристаллических материалов из наноразмерных порошков тугоплавких нитридов, боридов, карбидов и оксидов путем теплого прессования. В этом случае часто получение высокой твердости материала и некоторой его пластичности сопровождается частичной утратой нанозернистости. По результатам исследования структуры и свойств наноструктурных материалов, полученных различными способами (сильной пластической деформацией, кристаллизацией аморфного состояния, компактированием наноразмерных порошков) и имеющих разную пластичность, можно обнаружить характерные особенности поверхности разрушения пластичных и хрупких наноструктурных материалов и на основании данных об их структуре и дефектах выявить причины возникновения или отсутствия пластичности наноструктурных материалов.

В работах [12, 62, 109, 269, 271, 273, 277, 341, 342] использованы результаты исследования прочности и пластичности субмикро- и нанокристаллических чистых металлов и сплавов, керамик и интерметаллидов для анализа особенностей их разрушения (табл. 5.12). Параметры структуры (размер нанозерен d, фазовый состав, внутренние упругие микроискажения ξ, величина предела прочности $\sigma_в$, микротвердость H, пластичность ε и плотность ρ), а также особенности поверхности разрушения нанокристаллических чистых металлов и сплавов также приведены в табл. 5.12. Вид поверхности разрушения исследованных наноструктурных материалов показан на рис. 5.50—5.53. Как видно из табл. 5.12,

Таблица 5.12

Размер зерна d, прочность $\sigma_в$, упругие микроискажения ξ, микротвердость H, пластичность Δ и вид разрушения

Металл или сплав	d,нм	$\sigma_в$, МПа	$\xi \cdot 10^3$	H, ГПа	Δ, % и вид разрушения
Ni	40	985	4.1	6.4	5, Кв.-х
Ni	70	875	1.1	6.0	10, Кв.-в
Ni	100	600	0.6	4.6	26, В
Cu	20	375	3.1	1.4	1.5, Кв.-х
Cu	20	400	0.8	1.0	2.8, Кв.-в
Cu	200	125	0.3	0.9	21.5, В
PdCuSi	4	640	2.2	2.8	1.6, Кв.-в
PdCuSi	4	550	1.4	6.2	4, В
PdCuSi	10	—	0.3	8.8	50 —"—
PdCuSi	40	—	0.3	6.4	10 —"—
Mo	50	—	1.3	6.0	0.2, Кв.-х
Mo	60	—	0.7	6.0	0.3, Кв.-в
Mo	900	0	0.1	2.0	0.0, Х
30ХК23	20	2510	1.3	5.0	4.0, В
30ХК23	50	2480	0.3	4.8	4.5 —"—
30ХК23	50 000	1180	0.7	4.0	0.1, Х
30ХК23	50 000	1290	1.2	2.4	0.0 —"—
FeCuNbSiB	6	1260	1.1	15.3	0.8, Кв.-х
FeCuNbSiB	10	548	3.2	12.9	0.2, Х
Ti	40	1310	3.0	4.6	4.5, В
Ti	100	730	2.8	4.2	18 —"—
Ti	900	400	2.8	3.7	21 —"—
TiN	30	—	0.1	25.0	Кв.-в
TiN	40	—	0.2	23.8	—"—
Ni_3Al	20	3000	1.5	6.2	2.5 —"—
Ni_3Al	10 000	600	0.6	2.0	0.1, Х
Al_2O_3	70	—	3.3	22.0	—"—
Al_2O_3 (М)	40	—	2.6	32.8	Кв.-в
Al_2O_3 (М)	100	—	1.2	27.0	—"—
Al_2O_3 (М)	100		0.0	19.0	Кв.-х.
Al_2O_3 (М)	40		2.6	32.8	2.4 Кв.-в
Al_2O_3 (М)	80		1.2	27.0	2.5 —"—

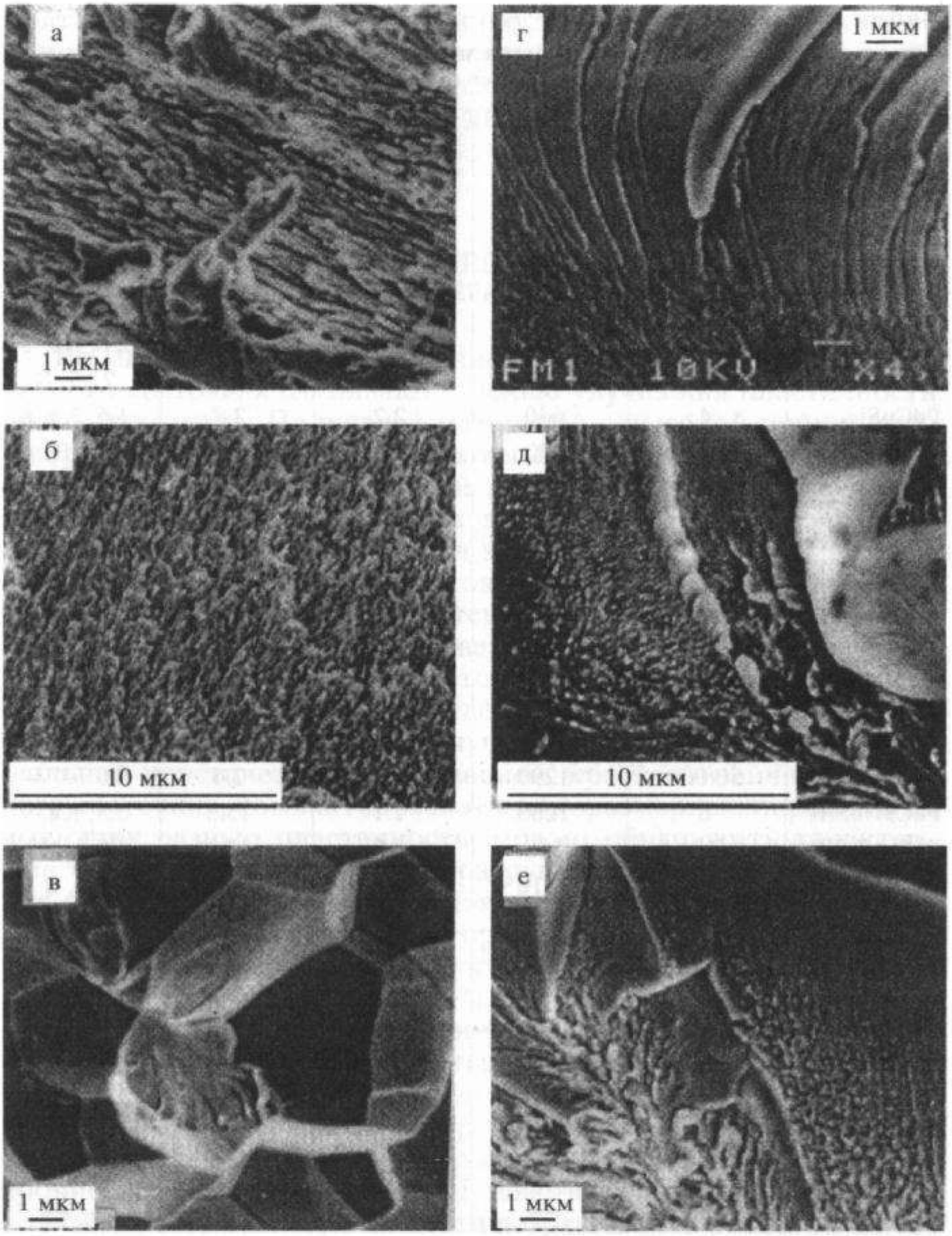


Рис. 5.50. Характер поверхности разрушения нанокристаллического чистого молибдена (а—в) и нанокристаллического сплава $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ (г—е):
d, нм: а — 50, б — 60, в — 900, г — 6, д, е — 10

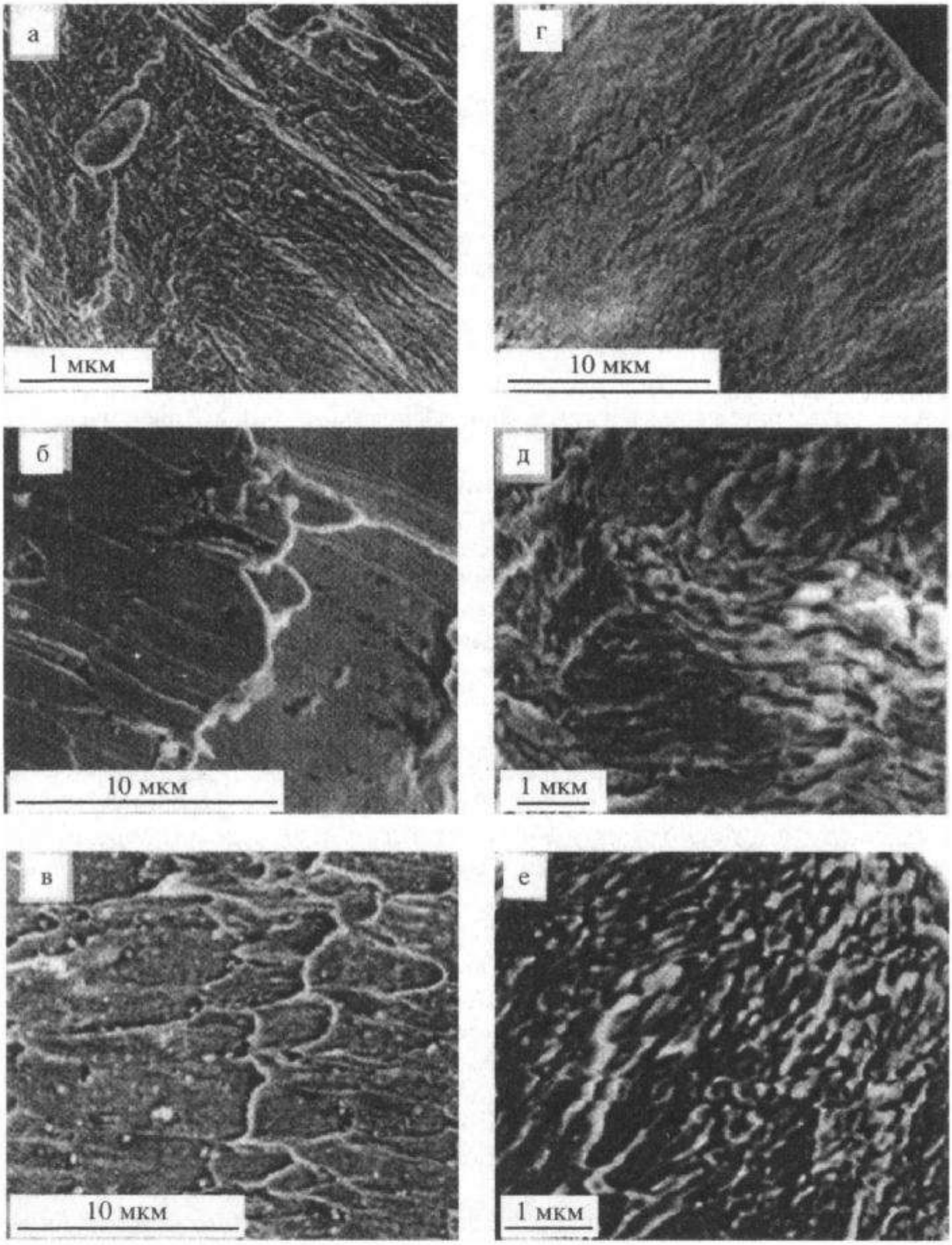


Рис. 5.51. Характер поверхности разрушения нанокристаллической чистой меди (а—в) и нанокристаллического сплава $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$ (г—е):
d, нм: а, б — 20, в — 40; г — 4, д — 10, е — 40

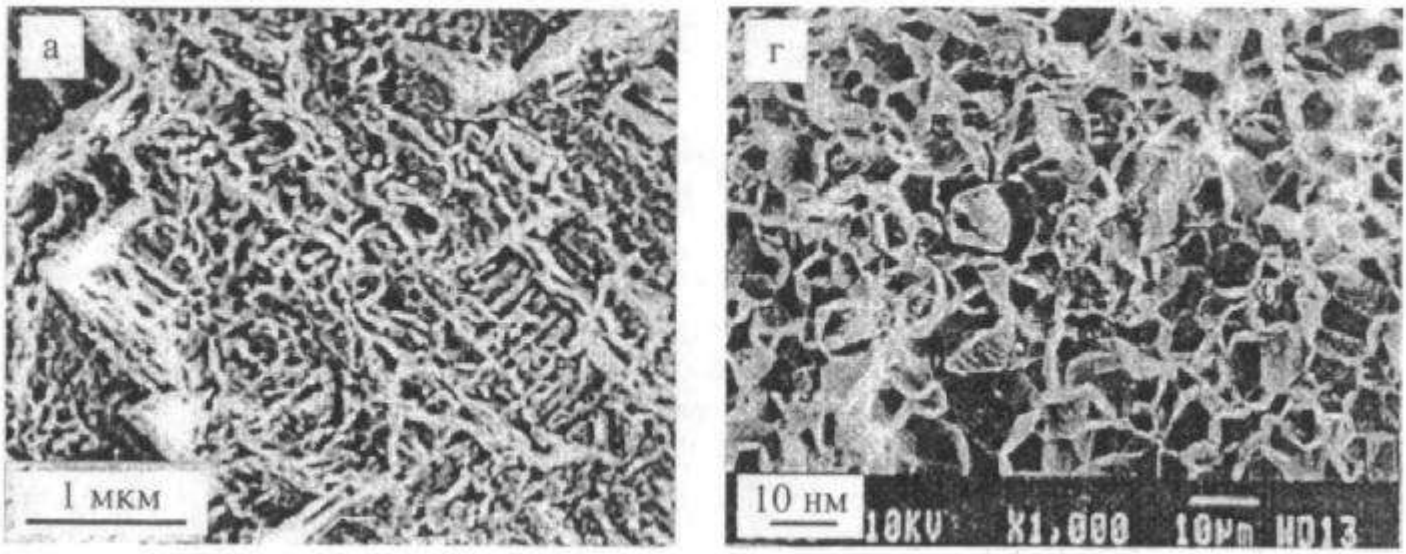


Рис. 5.52. Характер поверхности разрушения интерметаллида Ni_3Al в нанокристаллическом (а) и крупнокристаллическом (б) состояниях

для исследованных нанокристаллических металлов и сплавов величина пластичности **при комнатной температуре** для большинства материалов мала 0.5—4 % и, практически, не определяется способом получения нанокристаллической структуры. Только в нанокристаллической чистой меди, никеле (при комнатной температуре), титане (ВТ-1), сплаве $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$ и интерметаллиде Ni_3Al (при температуре 673 К) удалось обнаружить повышенную пластичность (21, 8, 380, 50, 390 %, соответственно). Это было отмечено выше. Данные таблицы обнаруживают некоторую закономерность, которая выражает зависимость пластичности и характера поверхности разрушения от уровня внутренних упругих напряжений субмикро- и нанокристаллических материалов: с понижением внутренних упругих напряжений, как правило, пластичность исследованных материалов возрастает.

Остановимся на особенности поверхности разрушения нанокристаллических молибдена и меди, структурное состояние которых получено сильной пластической деформацией. Ранее [30, 343, 344] показано, что хрупкое разрушение сильно деформированных металлов проходит по плоской зоне с максимальной латентной энергией. Полученные данные (рис. 5.50, а и 5.51, а) подтвердили в основном эти представления, но при всей значимости зон упругих искажений оказалось существенным и наличие нанокристалличности.

Обращает на себя внимание тот факт, что с понижением внутренних упругих напряжений при неизменном или незначительно меняющемся размере нанозерна (50—60 нм для Mo, 6—10 для FeCuNbSiB, 20—200 для Cu, 4 нм для PdCuSi), как правило, плас-

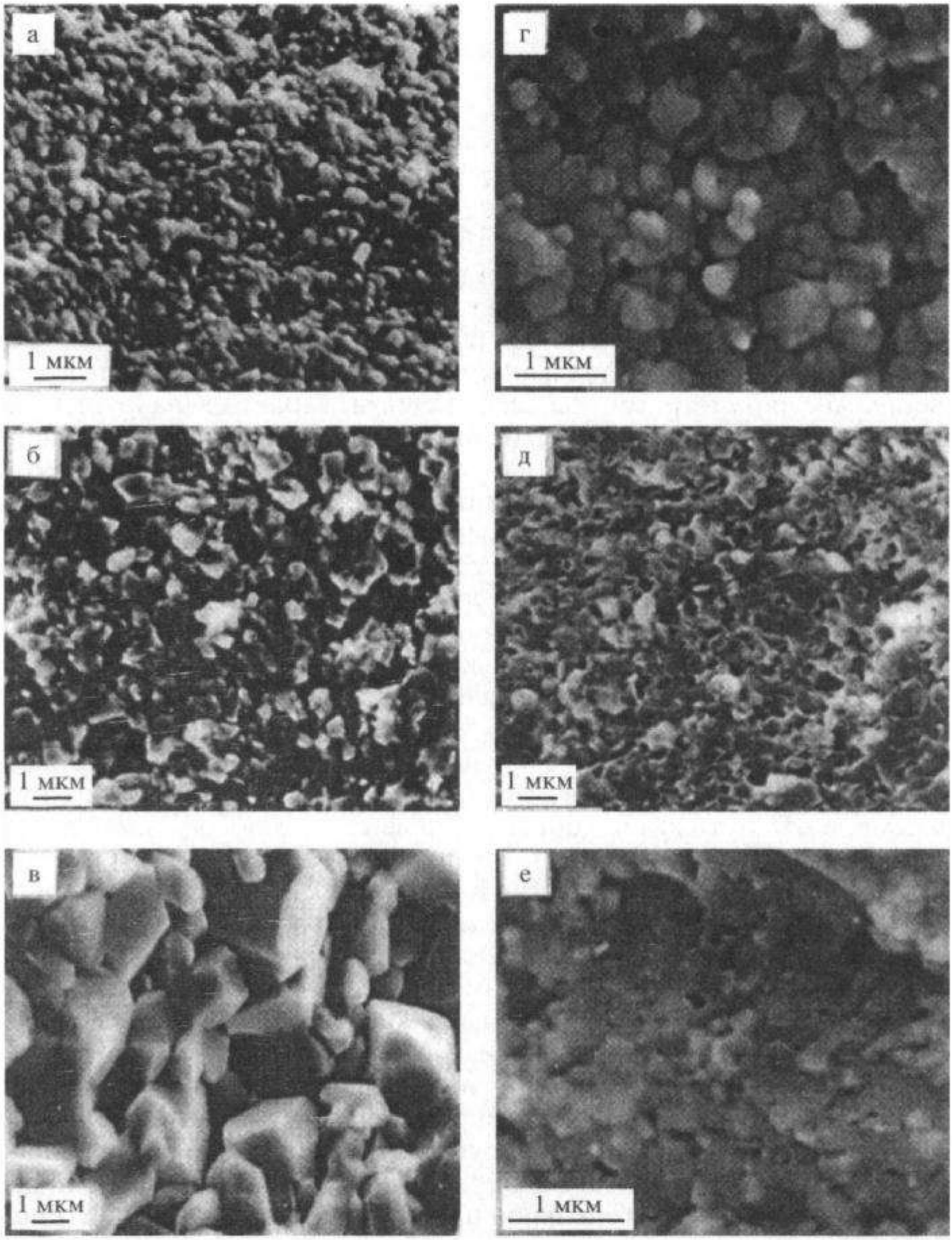


Рис. 5.53. Характер поверхности разрушения нанокристаллических Al_2O_3 (Т-1) (а, б), Al_2O_3 (Т-0.6) (в) и Al_2O_3 (М) (г, д, е):
d, нм: а, г — 100, б — 280, в — 2000, д —40, е — 80

тичность исследованных материалов возрастает и тем значительнее, чем пластичнее материал в крупнокристалличском состоянии (в Mo в 1.2, в Cu в 10, в сплаве FeCuNbSiB в 4 и в PdCuSi в 3 раза).

Нанокристаллическая структура металлов и многофазных сплавов обусловливает его пластичность при низких внутренних упругих напряжениях (рис. 5.50, б, д, 5.51, б, в, д). В этом случае пластическая деформация [341, 345] и разрушение будут развиваться главным образом по границам нанозерен (рис. 5.50, б, д, е, рис. 5.51, д, е) или фрагментов, включающих в себя несколько нанозерен с близкой ориентацией (см. рис. 5.51, в). При переходе от металлов к многофазным нанокристаллическим сплавам существенными параметрами, определяющими характер разрушения, становятся размер и химическое различие нанофаз. Так, при понижении внутренних упругих напряжений в нанокристаллическом молибдене возникает квазивязкий (Кв.-в.) характер поверхности разрушения (см. рис. 5.50, б) и вязкий характер разрушения (В) в нанокристаллической меди (см. рис. 5.51, б). В сплаве FeCuNbSiB при понижении внутренних упругих напряжений хрупкий (Х) характер поверхности разрушения (см. рис. 5.50, г) меняется на квазихрупкий (Кв.-х.) (см. рис. 5.50, д, е) и на квазивязкий в нанокристаллическом многофазном сплаве PdCuSi (см. рис. 5.51, д). При этом изменяется размер "ямок" разрыва (~ 2 мкм для Cu и ~ 0.05 мкм для PdCuSi), что, по-видимому, связано с образованием фрагментов из нанозерен в меди, по границам которых идет разрушение, и отсутствием подобных фрагментов в многофазных сплавах. С укрупнением нанозерна материал, например молибден, имеет хрупкий транскристаллитный характер разрушения (см. рис. 5.50, в). В нанокристаллических многофазных сплавах с укрупнением нанозерна характер разрушения резко меняется и становится либо квазихрупким, либо хрупким. Разрушение, как и в чистых нанокристаллических металлах, развивается по границам нанозерен (нанофаз), однако при этом, по-видимому, будут влиять на развитие трещины особенности строения границ одинаковых или разных соседних фаз и величина микроискажений в них.

Зависимость характера разрушения от величины размера нанозерна хорошо видна на нанокристаллическом интерметаллиде Ni_3Al, полученном интенсивной пластической деформацией (рис. 5.52, а) и испытанном при комнатной и повышенной температурах (см. табл. 5.12). В результате множественного двойникования, реализующего сильную пластическую деформацию в Ni_3Al,

возникают нанозерна размером 20 нм. Как видно из фотографии поверхности разрушения (см. рис. 5.52, а), после испытания на трехточечный изгиб при комнатной температуре характер излома имеет квазивязкий вид. Если нанокристаллический Ni_3Al отжечь при температуре 1133 К, то в нем возникают зерна, размер которых 10 мкм. При этом после испытания при комнатной температуре вид излома становится интеркристаллитным (хрупким) с многочисленными трещинами, возникшими на границах зерен (рис. 5.52, б). В нанокристаллическом состоянии Ni_3Al высокую пластичность обнаруживает при испытаниях при повышенных температурах (см. раздел 5.2.3), но в крупнокристаллическом состоянии он и в этих условиях испытания остается непластичным (см. табл. 5.12).

Можно заметить прямую зависимость пластичности от величины плотности материала, особенно это проявляется в керамиках. В нанокерамиках разрушение происходит по границам нанозерен (рис. 5.53, а—г), и этот эффект ярко выражен, поскольку на границах всегда присутствует свободный объем (микропоры). В случае, когда достигается повышенная плотность керамики (см. рис. 5.52, б, е, табл. 5.12, 5.13), разрушение происходит по границам фрагментов, в которые объединяются близко ориентированные между собой нанозерна (частично теряется нанокристалличность).

Изучение активной деформации растяжением нанокристаллической меди и никеля с размером нанозерна 40—60 нм и нанофазного сплава $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ с размером зерна 10 нм в колонне электронного микроскопа (методом in situ) показало, что деформация реализуется за счет не активного движения имеющихся дислокаций в объеме нанозерен, а главным образом разворота нанозерен и взаимодействия дефектов на границах и приграничных зонах. Разворот нанозерен сопровождается наиболее вероятно возникновением несплошности по границам зерен. Перед разрушением на границах нанозерен накапливаются микротрещины и микропоры, которые объединяясь приводят к разрушению.

Итак, низкотемпературная пластичность нанокристаллов зависит от таких физических факторов: как уровень внутренних упругих напряжений, размер нанозерен и соответствующий механизм пластической деформации, наличие охрупчивающих фаз, плотность материала. Испытания при повышенных температурах показывают, что резкое увеличение пластичности наблюда-

Таблица 5.13

Относительная плотность, размер зерна, микротвердость и характер разрушения нанокристаллических компактов и пленок [60]

Состав	Отн. плотность	d, нм	Толщина пленки, мкм	H, ГПа	Характер разрушения	Метод изгиба
Fe	0.94	15		8	—	Тепл. прес.
Fe + 63 % TiN	0.92	12		13.5	—	Дин. прес.
Ni + 64 % TiN	0.97	10		13	—	—"—
Ag + 76 % MgO		2—50		2.5	—	Прессование
Nb_3Al	0.97	30		18—22	—	Электропрес.
TiAl	0.99	20		6	Кв.-в.	Гор. прес.
ZrO_2	0.985	180		14.2	Кв.-х.	Гор. ковка
WC + 10 % Co	1.0	~ 200		23.6	—	Ж-ф. спек.
TiN	0.98—0.99	30—50		29—31	—	Прес.
TiN/TiB_2	0.98—0.99	—		34	—	—"—
Si_3N_4	0.99	—		38	—	—"—
SiC	0.97	70		27	-	Гор. прес.
BN	0.96	25		43—80	—	Спекание
Алмаз	0.91	—		63—68	—	Дин. прес.
TiN	1—2		5—30	35—50	Кв.-в.	Магнетрон.
TiB_2	1—4		2-8	50-70	Кв.-х.	Напыление
$Ti(B, N, C)_x$	5—12		1—5	60—70	—	—"—
TiN/NbN	2		10	78	Кв.-в.	Дугов. напыл.
TiN/Zr/N	2		10	70	—	—"—
TiN/VN	2.5		2.5	54	—	Магн. напыл.

Таблица 5.14

Размер зерна, микротвердость, пластичность и вид разрушения нанокристаллических алюминиевых сплавов, полученных прокаткой 90 % и прокаткой + сдвиг под давлением

Сплав $T_{зак}$—P, атм	d, нм	H, ГПа	Δ, %, вид разрушения
Al + 10 % Mg 1000 °C — 0	900—100	0.49—0.8	0.83 — Кв.-х.
Al + 10 % Mg 1000 °C — 1.6	800—80	0.48—1.2	1.12 — Кв.-в.
Al + 0.5 % Ce 900 °C — 1	600—60	0.93—2.8	2.0 — Кв.-в.
Al + 0.5 % Ce 900 °C — 1.6	800—80	0.58—1.8	2.33 — Кв.-в.
Al + 0.1 % Zr 900 °C — 0	640—40	0.50—3.0	2.23 — Кв.-в.
Al + 0.1 % Zr 900 °C — 1.6	680—60	0.59—1.1	1.07 — Кв.-х.
Al + 0.2 % Sn 900 °C — 1	870—120	0.47—1.2	0.95 — 20 % * — Кв.-х., В.
Al + 0.2 % Sn 900 °C — 1.6	530—70	0.59—3.4	1.89 — 60 % * — Кв.-в., В.

* Высокая пластичность получена на тонких образцах при растяжении в колонне электронного микроскопа.

ется в титане как в сплаве PdCuSi, так и в интерметаллиде Ni_3Al (см. табл. 5.12), если размеры нанозерен не превышают 50 нм и если могут проходить интенсивно процессы релаксации внутренних напряжений (при оптимальных скоростях деформации) [25, 341, 345]. Но только незначительное увеличение низкотемпературной пластичности можно наблюдать в нанокристаллических сплавах с повышенными прочностными свойствами. И это, по-видимому, происходит не только из-за недостаточного развития процессов релаксации внутренних напряжений, но и из-за особенностей строения межзеренных и межфазных границ, а также механизма пластической деформации.

Полученные данные исследования деформации методом in situ субмикро- и нанокристаллических сплавов алюминия (табл. 5.14) не противоречат представлению о роли механизма деформации в формировании пластических свойств нанокристаллических материалов. Из таблицы следует, что в сплаве Al + 0.2 % Sn создание нанокристаллической структуры приводит к одновременному повышению микротвердости и пластичности; результаты исследования механизма деформации этих сплавов позволяют считать, что в нанокристаллическом алюминиевом сплаве деформации протекает главным образом зернограничным проскальзованием при наличии ротационных мод деформации.

Посвящается памяти
доктора физико-математических наук А. А. Глазера

Глава 6

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В большом многообразии металлов и сплавов можно выделить четыре основные группы материалов: диамагнетики, ферромагнетики, парамагнетики и ферримагнетики, или антиферромагнетики (рис. 6.1). Все они различаются по величине магнитного момента образца, возникающего при помещении последнего во внешнее магнитное поле. Вещества, в которых магнитный момент ориентирован противоположно приложенному полю, являются диамагнетиками. Во всех других веществах в магнитном поле магнитный момент ориентирован вдоль поля. При этом все материалы характеризуются величиной магнитной восприимчивости

$$\chi = M/H, \qquad (6.1)$$

где M — измеряемый магнитный момент, отнесенный к единице объема материала, H — напряженность внешнего магнитного поля. Для всех указанных групп металлов магнитная восприимчивость различна: у ферромагнетиков она максимальна, у диамагнетиков — минимальна (отрицательна).

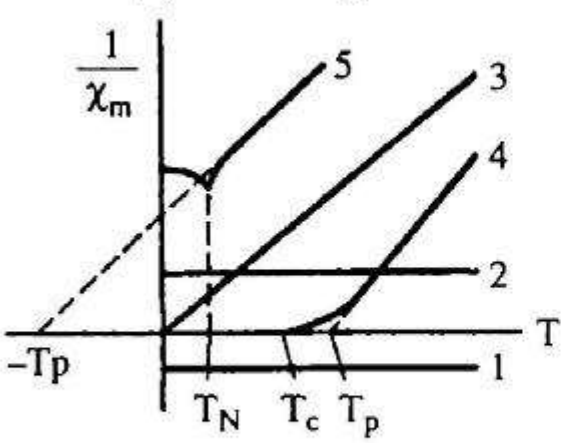
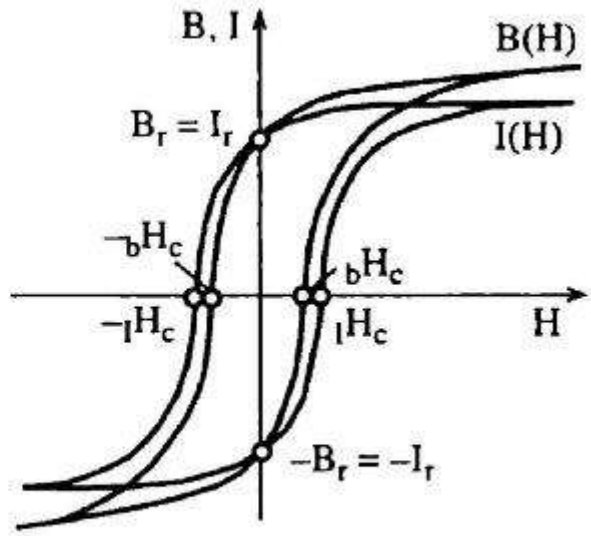


Рис. 6.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости:
1 — диамагнетизм; 2 — парамагнетизм электронов проводимости; 3 — парамагнетизм; 4 — ферромагнитные материалы выше точки Кюри (T_c); 5 — антиферромагнитные материалы выше точки Нееля (T_N)

Рис. 6.2. Петли гистерезиса B = f(H) и I = f(H)



Плотность магнитного потока B (магнитная индукция) в веществе связана с напряженностью магнитного поля соотношением

$$B = \mu H, \qquad (6.2)$$

где μ — магнитная проницаемость вещества. Магнитная поляризация вещества I связана с магнитной индукцией соотношением

$$I = B - \mu_o H \text{ или } I = \mu_o H\chi, \qquad (6.3)$$

где μ_o — магнитная постоянная.

Зависимости между магнитной индукцией B, магнитной поляризацией I и напряженностью поля H называются кривыми намагничивания. В случае ферро- или ферримагнетиков при циклическом изменении магнитного поля наблюдаются характерные для этих веществ петли гистерезиса (рис. 6.2). Отметим следующие магнитные параметры, которые характеризуют магнитный материал при его намагничивании и размагничивании: B_r — остаточная индукция или остаточная намагниченность образца, H_c — коэрцитивная сила, т. е. величина магнитного поля обратного направления, которое понижает остаточную индукцию до нуля.

В зависимости от ширины петли гистерезиса различают магнитотвердые материалы с широкой петлей гистерезиса ($H_c > 10^3$ А·м$^{-1}$) и магнитомягкие материалы с узкой петлей гистерезиса ($H_c < ! \ 10^3$ А·м$^{-1}$).

Ниже рассмотрены особенности магнитных свойств различных групп материалов в субмикрокристаллическом и нанокристаллическом состояниях.

6.1. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МЕДИ, ПАЛЛАДИЯ И ТИТАНА В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Обычно в крупнозернистом состоянии чистая медь является диамагнетиком. В отсутствие внешнего магнитного поля спины электронов полностью сбалансированы. Согласно квантовой механике, во внешнем магнитном поле каждый магнитный момент

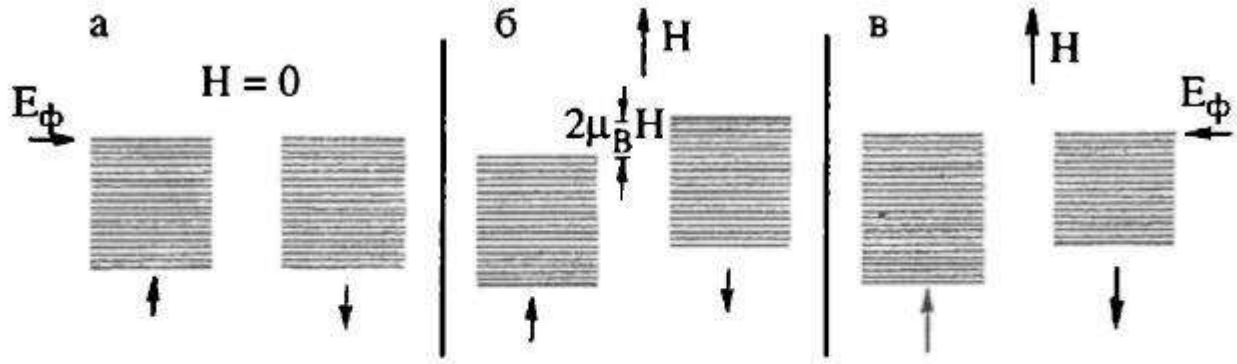


Рис. 6.3. Схема заполнения электронами уровней энергии вблизи уровня Ферми у немагнитных материалов:
а — без внешнего магнитного поля; б — в момент приложения внешнего магнитного поля; в — заполнение уровней энергии при приложении внешнего магнитного поля, когда электроны находятся в самом низком энергетическом состоянии, создающим парамагнитный эффект [346]

направлен либо параллельно полю, либо антипараллельно. В магнитном поле энергия тех электронов, спины которых направлены по полю, уменьшается на величину $\mu_B H$, где μ_B — магнетон Бора. Энергия электронов, спины которых направлены антипараллельно внешнему полю, увеличивается на величину $\mu_B H$ (рис. 6.3).

Поскольку величина $\mu_B H$ больше расстояния между уровнями энергии, полная энергия тех электронов, которые находятся от уровня Ферми в пределах расстояния $2\mu_B H$ и спины которых направлены антипараллельно полю, может уменьшится (рис. 6.3, в). В конечном счете окажется, что у большинства электронов спин будет направлен параллельно внешнему магнитному полю, а у меньшинства — антипараллельно ему. В итоге возникнет результирующая намагниченность, параллельная приложенному магнитному полю.

В субмикрокристаллическом состоянии магнитные свойства меди резко изменяются. На рис. 6.4 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости субмикрокристалличеcкой меди с примесью железа (0.005 %) и с размером зерен d = = 120—140 нм в интервале температур 300...1200 К [347, 348].

Использование субмикрокристаллической меди с малой добавкой железа вызвано тем, что при нагреве выше 400 К в чистой субмикрокристаллической меди, полученной ИПД, происходит рост зерна до 1 мкм и более. Присутствие малой примеси железа стабилизирует размер зерна до температур 1000...1100 К. Как видно из рис. 6.4, парамагнитная восприимчивость субмикрокристалличеcкой меди с 0.005 % железа более чем в 1.5 раза превышает восприимчивость крупнозернистой меди с 0.005 % железа и имеет иную температурную зависимость. Значение магнитной восприимчивос-

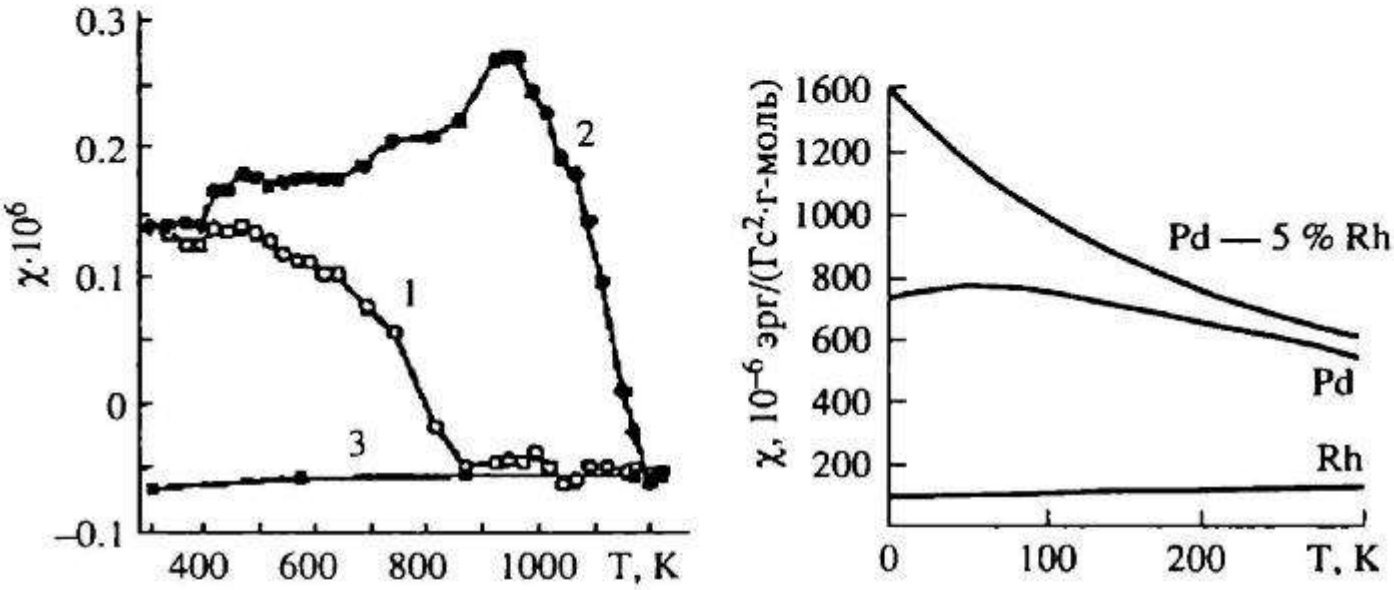


Рис. 6.4. Зависимости магнитной восприимчивости субмикроскопической меди с 0.005 % железа от температуры измерения (1) и от температуры отжига (2, 3). Измерения на отожженных образцах сделаны при комнатной температуре: при повышении температуры отжига (2) и при ее понижении (3) [347, 348]

Рис. 6.5. Магнитная восприимчивость поликристаллических Pd, Rh и Pd + 5 % Rh [346]

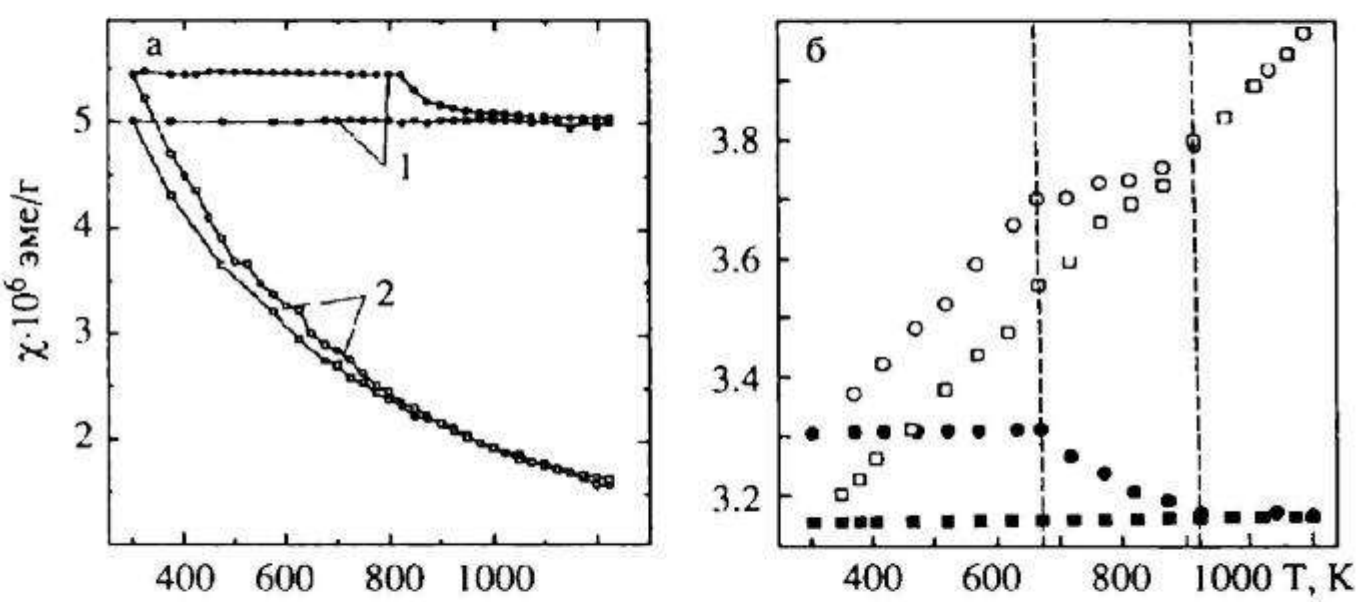


Рис. 6.6. Магнитная восприимчивость субмикрокристаллических металлов. а: темные кружки — Pd (d = 120—130 нм) (1), светлые — Pd (d > 1 мкм); б: темные кружки — СМК Ti (d = 150 нм), светлые — $\chi = f(T)$ после отжига при 300 °C [350, 351].

ти крупнозернистой меди с 0.005 % железа при комнатной температуре оказалось равным $\chi = -0.72 \cdot 10^{-6}$ эме/г, что близко к значению магнитной восприимчивости чистой меди $\chi = -0.76 \cdot 10^{-6}$ эме/г, измеренной при комнатной температуре [349].

Измерения парамагнитной восприимчивости в Pd, Rh и сплаве Pd + 5 % Rd [346] показали, что величина парамагнитной восприимчивости увеличивается с повышением плотности электронных состояний на уровне Ферми, сопровождаемым повышением электронной составляющей удельной теплоемкости металлов. Парамагнитная восприимчивость чистых металлов оказалась слабо зависящей от температуры измерения, а в сплаве имела место зависимость $\chi = 1/T$ (рис. 6.5).

Измерения парамагнитной восприимчивости на субмикро- и нанокристаллических переходных металлах выполнены на Pd [350, 351] и на Ti [351] (рис. 6.6, а, б). Сравнивая рис. 6.5 и 6.6, а, нетрудно заметить разницу в температурной зависимости магнитной восприимчивости палладия в разных структурных состояниях. Ранее (см. гл. 3 и 4) показано, что упругие свойства и электронная структура палладия в субмикрокристаллическом и крупнозернистом состояниях существенно различаются. По-видимому, уменьшение температуры Дебая, а также уменьшение числа ближайших соседей атомов на границе нанозерен изменяет удельную электронную теплоемкость и парамагнитную восприимчивость субмикрокристаллического палладия.

Изменение величины магнитной восприимчивости при комнатной температуре в разных структурных состояниях, как следует из рис. 6.6, а, происходит от $5.5 \cdot 10^{-6}$ до $63.5 \cdot 10^{-6}$ эме/г [349]. На рис. 6.6, б приведены данные измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости при нагреве и охлаждении в субмикрокристаллическом титане (светлые кружки) и после дополнительного отжига (темные кружки). Вертикальными линиями выделены области, в которых имеет место фазовое превращение.

В настоящее время нет достоверного объяснения этих результатов, но, по-видимому, можно утверждать, что при комнатной температуре величина магнитной восприимчивости СМК титана на 5 % выше, чем для крупнозернистого титана и составляет $3.3 \cdot 10^{-6}$ эме/г. Можно заметить, что согласно [349], α-титан при комнатной температуре имеет магнитную восприимчивость $\chi = -3.37 \cdot 10^{-6}$ эме/г.

Объяснить наблюдаемые эффекты, например в меди, можно несколько другим путем. Положительная величина, а также за-

висимость восприимчивости от магнитного поля в СМК-образце косвенно подтверждает наличие в нем ферромагнитных частиц примеси. Анализ с привлечением результатов микроструктурных исследований субмикрокристаллической меди с добавками железа позволил предположить, что размер выделившихся частиц в образце Cu + 0.005 % Fe составляет 60 нм, и первое исчезновение ферромагнитного вклада (см. рис. 6.4) в результате нагрева до температуры 873 К, которая значительно меньше температуры Кюри железа, обусловлено более низкой температурой магнитного перехода для малых выделений. Дальнейший нагрев образца приводит к росту размера частиц железа до 2 мкм и более и как следствие к появлению ферромагнитного вклада в магнитную восприимчивость и его повторному исчезновению при температуре Кюри обычного крупнозернистого железа.

6.2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Магнитные свойства ферромагнитных нанокристаллических материалов рассмотрены в некоторых немногочисленных научных статьях, обзорах и монографиях, как зарубежных, так и российских исследователей. Одними из последних являются работы [19—21, 65, 79, 80, 112, 138, 232, 350, 356, 357].

6.2.1. ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ

При температурах ниже точки Кюри (T_c) ферромагнитные металлы состоят из доменов размером в несколько микрометров, внутри которых все магнитные моменты строго ориентированы в определенном направлении, например для железа вдоль кристаллографических осей <100>, для никеля — <111>. Это так называемые направления легчайшего намагничивания. Выше T_c ферромагнитный металл переходит в парамагнитное состояние. Во внешнем магнитном поле в ферромагнетике происходит перестройка доменной структуры путем роста объема доменов, магнитный момент которых ориентирован по направлению магнитного поля. С ростом внешнего магнитного поля этот процесс продолжается до тех пор, пока во всем образце магнитные моменты будут ориентированы в одном направлении (достигается магнитное насыщение). При уменьшении величины внешнего

Таблица 6.1

Тип кристаллической решетки, температура Кюри, температура Нееля (T_N) и намагниченность насыщения и коэрцитивная сила некоторых металлов [353, 353а]

Элемент	Обозначение	Кристал. решетка	T_c, K	T_N, K	Намагниченность насыщ., $\mu_0 I_s$, T	Hc, $A \cdot м^{-1}$ при 203 K
Тербий	Tb	ГПУ	210	230	3.27	0
Годолиний	Ho	ГПУ	20	133	3.75	0
Диспрозий	Dy	ГПУ	85	178	3.70	0
Железо	Fe	ОЦК	1040	—	2.15	71.62
Кобальт	Co	ГПУ	1390	—	1.80	599.22
Никель	Ni	ГЦК	630	—	0.61	127.32

магнитного поля до нуля не удается получить переход всех магнитных моментов в исходное положение (появляется петля гистерезиса, приведенная на рис. 6.2) и в металле возникает остаточная намагниченность (или остаточная индукция B_r).

Существование в ферромагнетиках направлений легчайшего намагничивания вызвано наличием магнитной анизотропии. Для количественного определения ее величины пользуются константой магнитной анизотропии (K), которая в одноосном ферромагнетике представляет собой разность плотности свободной энергии в состоянии магнитного насыщения поперек и вдоль оси легкого намагничивания. Угловая зависимость плотности энергии магнитной анизотропии ($E_{ма}$) описывается уравнением

$$E_{ма} = K\sin^2\varphi, \qquad (6.4)$$

где φ — угол между вектором магнитного момента и осью легкого намагничивания.

Общеизвестно, что магнитные параметры ферромагнитных металлов и сплавов зависят от особенностей строения электронной и ионной подсистем кристаллической решетки. Например, в таких металлах, как железо, кобальт спин-орбитальная связь мала и, соответственно, энергия магнитной анизотропии в них относительно мала и процессы намагничивания и размагничивания происходят в небольших полях. У редкоземельных металлов спин-орбитальная связь более сильная (энергия магнитной анизотропии велика) и для намагничивания требуются очень сильные внешние магнитные поля. В табл. 6.1 приведены магнитные параметры для некоторых ферромагнитных и антиферромаг-

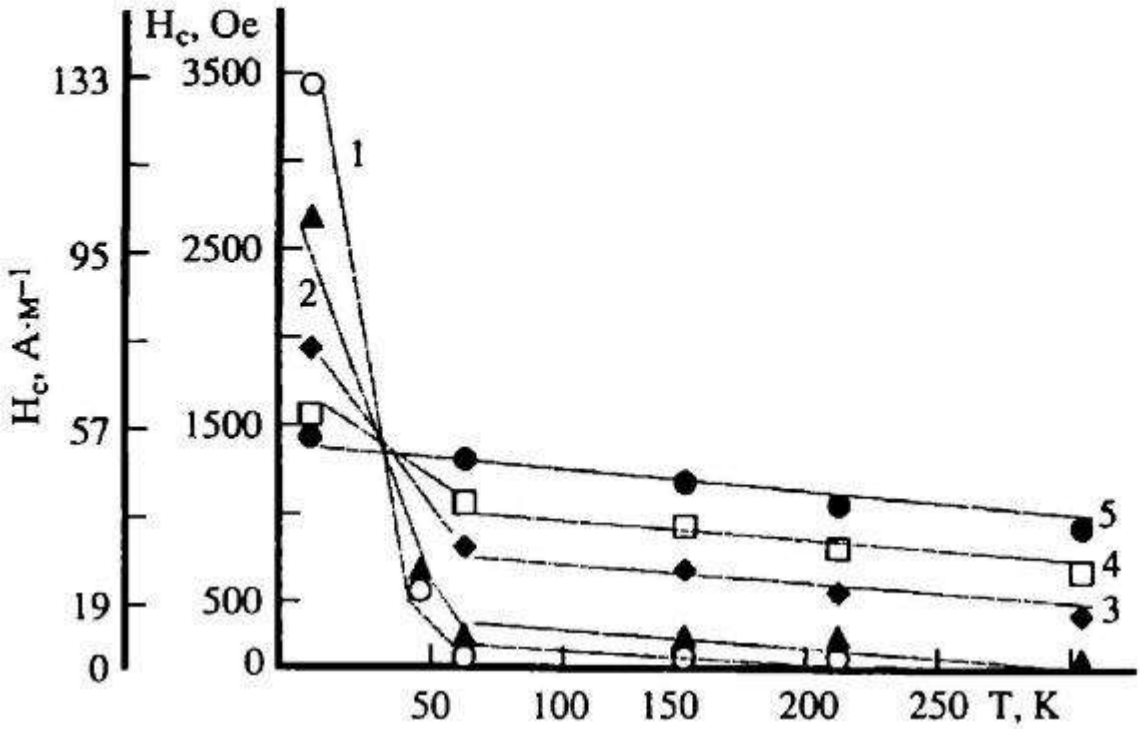


Рис. 6.7. Температурная зависимость H_c в пассивированном железе с различными значениями частиц (зерен).
d, нм: 1 — 0.6; 2 — 0.9; 3 — 12.3; 4 — 12.5; 5 — 14.0 [352]

нитных материалов. Видно, что они существенно различаются для металлов группы железа и редкоземельных элементов. Первые три элемента в табл. 6.1 могут быть в ферромагнитном или антиферромагнитном состояниях в зависимости от температуры: ниже температуры Кюри они являются ферромагнетиками, а выше температуры Нееля — парамагнетиками.

В работе [355] измерена температурная зависимость удельной изобарической теплоемкости для нанокристаллического никеля, полученного компактированием наноразмерного (d = 70 нм) порошка. Она имеет как сходные, так и отличительные черты в сравнении со свойствами крупнозернистого никеля. В обоих случаях имеется аномалия, соответствующая фазовому переходу 2-го рода (переходу ферромагнетик- парамагнетик). Однако температура перехода (T_c) нанокристаллического никеля на 30 °С ниже, чем у крупнозернистого.

Коэрцитивная сила ферромагнитного металла зависит от содержания примесей, внутренних упругих напряжений и размера зерна. Эффект влияния размера частиц фазы в сталях и сплавах на их коэрцитивную силу известен в интервале изменения размера зерна от 10 мкм и выше. Коэрцитивная сила изменяется немонотонно (сначала увеличивается, а затем уменьшается с увеличением размера частиц фазы.

С появлением металлов, сплавов и керамик с размером зерен или частиц < 1 мкм были проведены исследования зависимости величины H_c от размера частиц. На рис. 6.7 представлена температурная зависимость коэрцитивной силы от размера частиц (в этом случае играющих роль зерен) в пассивированном железе.

Из рис. 6.7 можно сделать однозначный вывод: коэрцитивная сила в области комнатных температур уменьшается с уменьшением размера зерен в интервале их наноразмерных значений. При температурах ниже 25 К зависимость H_c от размера зерна меняется на обратную $H_c = f(d^{-1})$.

6.2.2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ

Магнитомягкие сплавы имеют несколько различную зависимость коэрцитивной силы от размера зерна, характерную для каждого сплава (рис. 6.8—6.10).

В работе [354] приведен анализ зависимости $H_c = f(d)$. Рассуждения касаются главным образом соотношения величины d и ширины доменной стенки ζ: если $d > \zeta$, то границы зерен представляют собой препятствия для движения доменных стенок при перемагничивании и поэтому зависимость H_c от размера зерна является обратно пропорциональной: $H_c = f(1/d)$. Чем больше зерно, тем меньше межзеренных границ — препятствий для движения доменных стенок. Если $d < \zeta$, то в этом случае значительный вклад в процессы перемагничивания оказывает обменное взаимодействие, и $H_c \sim f(d^6)$. При оптимальных условиях наноразмерные зерна могут обеспечить низкое значение коэрцитивной силы (см. рис. 6.8).

Создание в аморфном сплаве $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ нанофазной структуры путем кристаллизации его на наноразмерное зерно величиной 8—10 нм [21—22, 272] позволило получить в этом сплаве более низкую коэрцитивную силу $H_c = 0.4$ А·м$^{-1}$ по сравнению с нанокристаллическим состоянием этого сплава, но с размером зерен 10—12 нм ($H_c = 0.8$ А·м$^{-1}$) [113—114]. Показано, что изменяя скорость и выдержку нагрева, можно получить этот сплав в нанокристаллическом состоянии с более мелким зерном (фазой) и более низкой коэрцитивной силой. На рис. 6.9 представлено изменение коэрцитивной силы от температуры и продолжительности нанокристаллизации этого сплава.

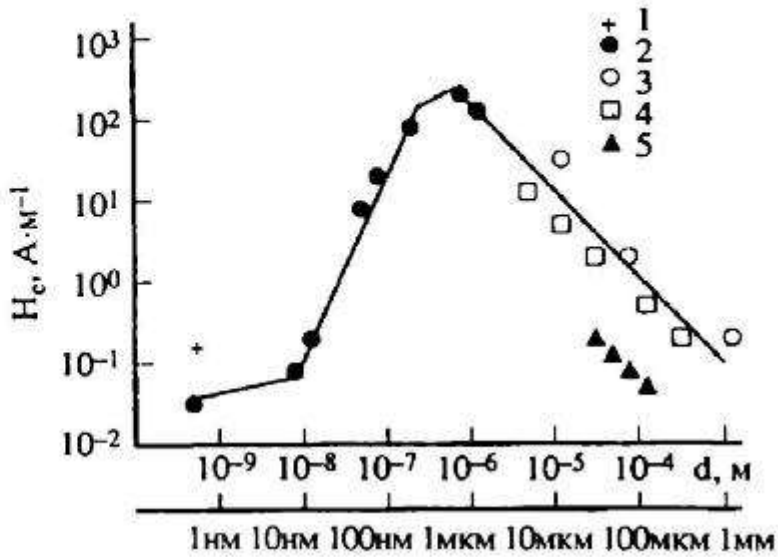


Рис. 6.8. Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна в ферромагнитных сплавах:
1 — АМС на основе Co; 2 — нанокристаллический и субмикрокристаллический сплав FeCuNbSiB; 3 — поликристаллический сплав Fe + 6.5 % Si; 4 — поликристаллический сплав Fe + + 50 % Ni; 5 — поликристаллический пермаллой [353]

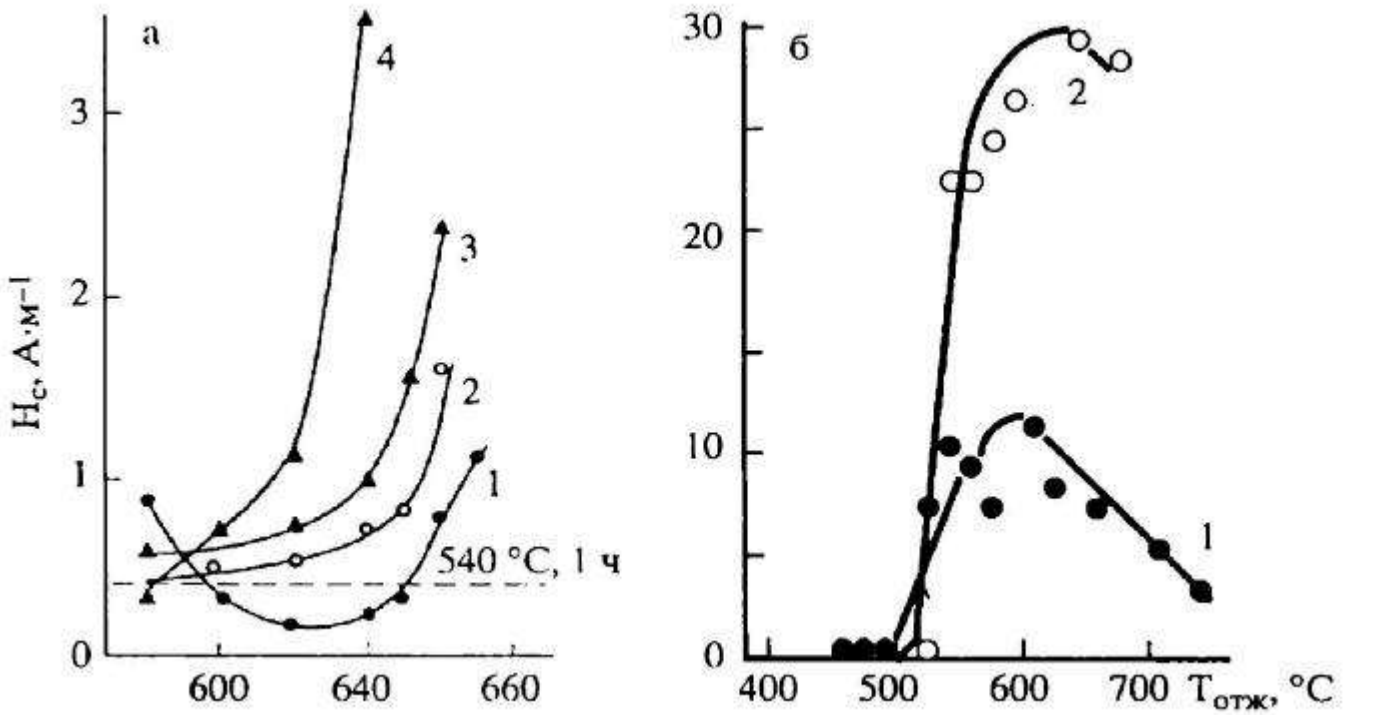


Рис. 6.9. Зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры и продолжительности отжига в сплаве $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ (а) и температуры отжига в сплаве $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ (б).
t, с: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 60 (а); 1 — медленная; 2 — быстрая кристаллизация [21—22, 272]

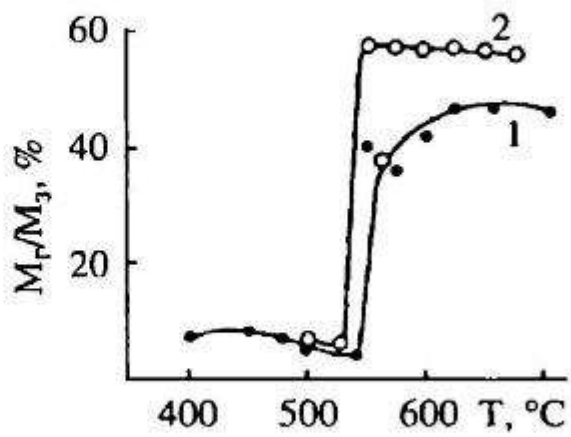


Рис. 6.10. Изменение относительной остаточной намагниченности сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ в зависимости от температуры кристаллизации при медленной (1) и быстрой (2) кристаллизации [20, 272]

Таблица 6.2

Коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, температура Кюри, теплоемкость, магнитострикция, модуль Юнга и модуль сдвига в субмикро- и нанокристаллических магнитомягких сплавах

Сплав	d, нм	H_c, $А \cdot м^{-1}$	M_s, Т	T_c, К	q, Дж/(м·к)	λ	E, ГПа	G, ГПа
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	10	0.4	1.25	593	—	—	—	
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	6	0.2	1.30	813	—	—	—	
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	200	0.4		651		$0.5 \cdot 10^{-6}$		
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	25	1.4		758				
$Fe_{78}Si_9B_{13}$	30	0,9		661	28.25	$30 \cdot 10^{-6}$		
$Fe_{78}Si_9B_{13}$	200	1.7		708	25.36			
$Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$	50	0.9		753		$13 \cdot 10^{-6}$	151	55.5
$Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$	5000	2.3.					185	70
$Fe_{60}Co_{24}Si_6B_{10}$	250	1.0		700		—		
$Fe_{60}Co_{24}Si_6B_{10}$	840	2.5						

Как следует из рис. 6.9, а, при очень короткой временной выдержке (размер зерна уменьшается до 6—8 нм) можно дополнительно понизить H_c до 0.2 $А \cdot м^{-1}$ по сравнению с $H_c = 0.4$ $А \cdot м^{-1}$. В то же время в сплаве $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ переход в нанокристаллическое состояние при быстрой кристаллизации приводит (размер зерна 25 нм) к противоположному эффекту (рис. 6.9, б) и H_c при этом увеличивается почти в 3 раза по сравнению с медленной кристаллизацией (создающей размер зерна 200—250 нм). Иными словами, следует, по-видимому, учитывать влияние на H_c не только размера зерна, но и сорт выделившейся при кристаллизации фазы. На рис. 6.10 показано изменение относительной остаточной намагниченности в сплаве $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$, которая существенно не изменяется при медленной или быстрой кристаллизации.

Переход в нанокристаллическое состояние магнитомягких сплавов на основе железа, в большинстве случаев, сопровождается уменьшением их коэрцитивной силы (табл. 6.2).

6.3. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОМЯГКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

6.3.1. ТЕРМОМАГНИТНАЯ ОБРАБОТКА АМОРФНЫХ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ

Известно, что отжиг аморфных сплавов $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ и $Fe_{60}Co_{20}Si_5B_{15}$ в постоянном магнитном поле приводит к смещению петли гистерезиса (СПГ) вдоль оси магнитного поля H (рис. 6.11) [358—360]. Авторы [358] считают, что СПГ связано с появлением высококоэрцитивных областей в магнитомягкой матрице. В работе [361] СПГ рассматривается как специфическая форма стабилизации доменной структуры в аморфном сплаве после термомагнитной обработки ($ТМО_=$), проведенной в интервале низких температур. Рассмотрим этот эффект подробнее.

Обычно в лабораторных условиях аморфные ленты получают способом быстрой закалки расплава на вращающийся медный диск (толщина ленты 20—25 мкм и ширина от 1 до 5 мм.). Из лент сплавов $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ и $Fe_{60}Co_{20}Si_5B_{15}$ (с магнитострикцией $\lambda_S = 0.5 \cdot 10^{-6}$ и $30 \cdot 10^{-6}$ соответственно) приготовлялись тороидальные образцы с внешним диаметром 30 и внутренним 25 мм. ТМО проводили в продольном магнитном поле ($ТМО_=$) при температурах 200...400 °С. Структура сплавов исследована методом просвечивающей электронной микроскопии [362].

Для снятия внутренних напряжений образцы отжигались в вакууме. Затем проводили термомагнитные обработки (ТМО) в продольном магнитном поле. Комплексная ТМО заключалась в отжиге образцов в определенном температурном интервале с одновременным действием магнитного поля высокой частоты и постоянного поля.

На рис. 6.12 представлены петли гистерезиса сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ в разных структурных состояниях. Видно, что после $ТМО_=$ в постоянном магнитном поле петля становится прямоугольной, но появляется смещение петли (ΔH) по оси полей H. На рис. 6.13 показана зависимость ΔH от температуры $ТМО_=$. Время отжига 1 ч. ТМО до температур 250 °С практически не смещает петли гистерезиса. Обработка в интервале температур 250...350 °С приводит к небольшому смещению (порядка 1-2 H_c). При более высоких температурах ТМО смещение резко увеличивается и достигает значений 10—15 H_c.

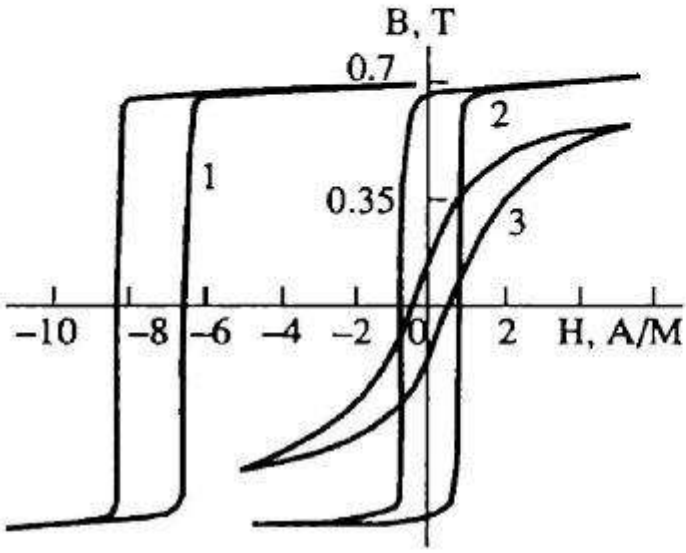


Рис. 6.11. Статические петли гистерезиса сплава $Fe_5Co_{71}Si_{15}B_9$ после термомагнитной обработки в постоянном (1) и переменном (2) полях, закалка в воде (3) [359].

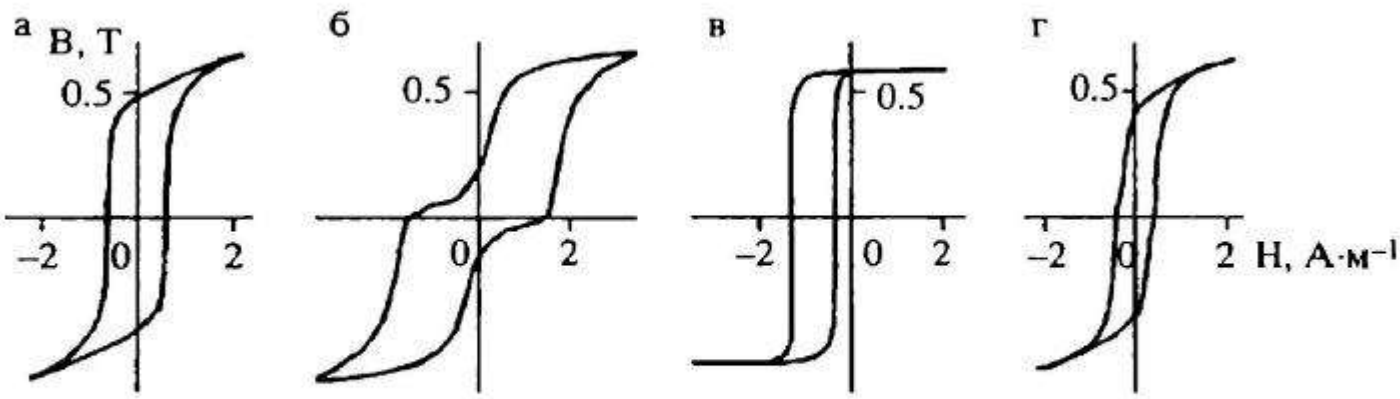


Рис. 6.12. Петли гистерезиса аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ после различных обработок:

а — быстрая закалка, б — отжиг без магнитного поля, в — ТМО$_=$ в постоянном поле, г — ТМО в поле высокой частоты (80 кГц)

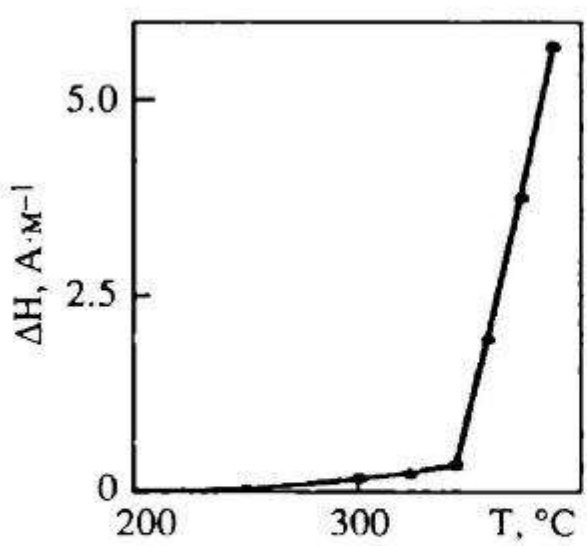


Рис. 6.13. Зависимость поля СПГ от температуры ТМО$_=$ в постоянном поле для сплава $Fe_{60}Co_{20}Si_5B_{15}$

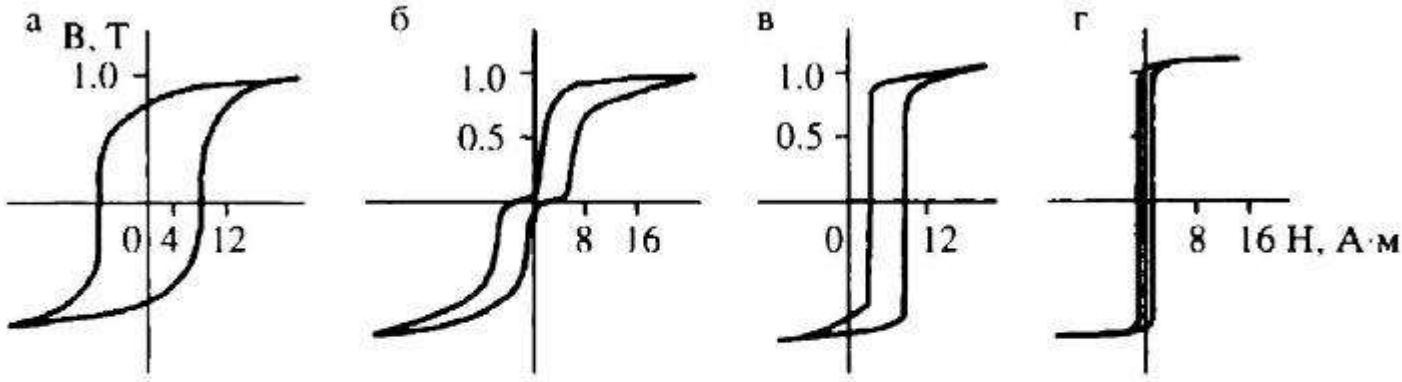


Рис. 6.14. Петли гистерезиса аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ после различных обработок:
а — быстрая закалка, б — отжиг без магнитного поля, в — ТМО$_=$ в постоянном поле, г — комплексная ТМО

Для сплава $Fe_{60}Co_{20}Si_5B_{15}$ аналогичные обработки приводят к таким же изменениям петли гистерезиса с той разницей, что СПГ происходит в противоположном направлении по оси полей H, чем в первом случае (рис. 6.14).

Структурные исследования сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ показали, что после ТМО$_=$ в постоянном магнитном поле при температуре 250 °С в матрице аморфного образца возникают дисперсные кластеры α-Co [362]. На темнопольном электронно-микроскопическом снимке структуры сплава после такой обработки высвечиваются кластеры в виде резких и нерезких точек, а на картине микродифракции внутреннее кольцо размыто (рис. 6.15, а). После ТМО$_=$ при 380 °С в постоянном магнитном поле в структуре возникают дисперсные выделения (размером < 5 нм) фаз Co_2Si и Fe_3Si (рис. 6.15, б), которые не наблюдались после отжига при низкой температуре. Можно отметить некоторую особенность этих фаз — выстраивание дисперсных выделений в цепочки.

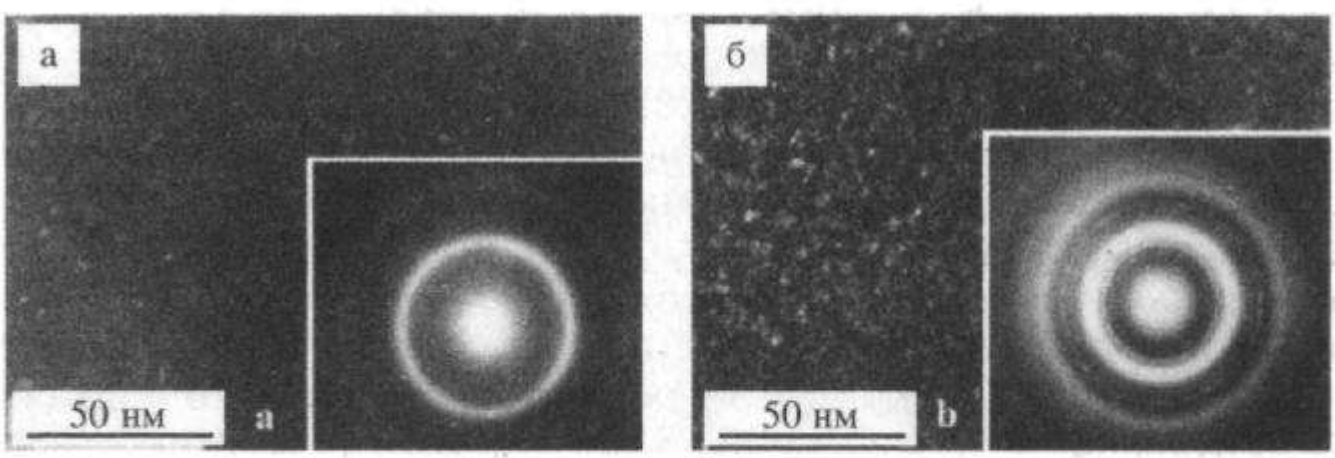


Рис. 6.15. Электронно-микроскопические снимки структуры аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ и картины микродифракции после различных ТМО:
а — при 250 °С; б — при 380 °С

Итак, при ТМО аморфных магнитомягких сплавов в интервале температур 250...350 °С возникновение небольшого смещения петли гистерезиса связано со структурными изменениями, ведущими к стабилизации доменной структуры. Смещение петли гистерезиса образцов, отожженных при более высоких температурах, возникает из-за выделения дисперсных фаз (размером < 5 нм) Co_2Si с высокой коэрцитивной силой. Направление намагничивания в таких частицах фазы определяется направлением магнитного поля ТМО, а это ведет к большой величине поля смещения.

6.3.2. МЕХАНОТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ

Известно, что термомеханическая обработка (отжиг в присутствии растягивающих напряжений) аморфных сплавов на основе кобальта приводит к появлению магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания перпендикулярно оси растяжения — длины ленты [363]. Константа наведенной анизотропии в этом случае считается отрицательной ($K_u < 0$). Эффект не зависит от знака магнитострикции и даже не связан с наличием ферромагнетизма при обработке — ее можно проводить при температуре, превышающей T_c. В аморфных сплавах на основе железа такой эффект не наблюдается. В них при термо-механической обработке создается магнитная анизотропия с осью легкого намагничивания , параллельной оси растяжения ($K_u > 0$), как это и должно быть в сплавах с положительной мигнитострикцией.

В главе 3 показано, что аморфный сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, подвергнутый кристаллизующему отжигу при 510...570 °С, переходит в нанокристаллическое состояние и становится магнитомягким материалом. В работе [364] обнаружено, что нанокристаллизующий (НК) отжиг в присутствии растягивающих напряжений существенно изменяет магнитные свойства в результате наведения индуцированной магнитной анизотропией (ИМА) типа "легкая плоскость" (рис. 6.16). Видно, что чем больше растягивающая нагрузка, тем более пологой становится петля гистерезиса. Это дало авторам [364] основание считать, что появляется наведенная одноосная анизотропия с $K_u < 0$, а затем и доказать, что она представляет собой анизотропию типа " легкая плоскость" и перпендикулярна оси растяжения при отжиге. Если термомеханическую обработку (ТМехО) проводить после НК,

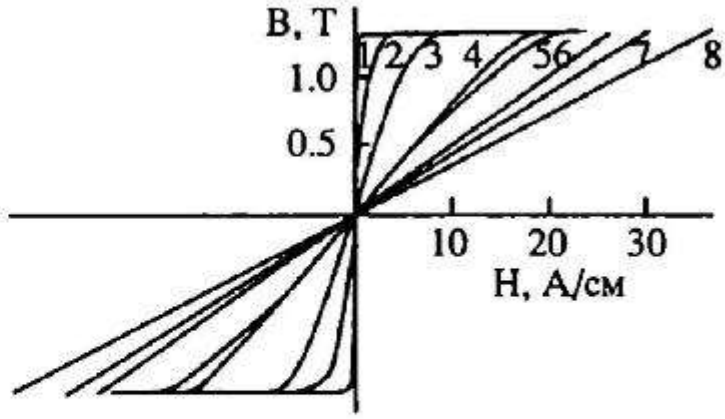


Рис. 6.16. Петли гистерезиса нанокристаллического сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, прошедшего отжиг при 530 °С, 1 ч в присутствии растягивающих напряжений: 1 — 0; 2 — 25; 3 — 60; 4 — 135; 5 — 180; 6 — 223; 7 — 300; 8 — 330 МПа [364]

то величина индуцированной (наведенной) магнитной анизотропии (ИМА) после обработки получается меньше, чем после ТМехО, совмещенной с НК. НК-отжиг в поперечном магнитном поле ($ТМО_\perp$), приводит к более слабому по сравнению с ТМехО влиянию на магнитные свойства [365—367].

Физическая природа ИМА сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ с ИМА, наведенной в результате ТМехО, до настоящего времени окончательно не ясна несмотря на то что имеются модели и представления о влиянии электронных и упругих характеристик материала на эффект ИМА [368, 369]. Ниже приведены данные о влиянии времени выдержки в процессе ТМехО на величину K_u и ее термическую стабильность в зависимости от структурных изменений сплава.

Для сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ТМехО осуществляли на воздухе при температуре 520 °С. Из петель гистерезиса рассчитывали значения констант наведенной магнитной анизотропии $K_u = -0.5 \cdot M_s \cdot H_s$, где M_s — намагниченность насыщения, а H_s — поле, в котором достигается насыщение. В табл. 6.3 приведены режимы обработок и значения K_u для сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$. Электронно-микроскопическое исследование структуры сплава с ИМА ($K_u = 2500$ Дж/м^3), наведенной в процессе совместной НК и ТМехО ($\sigma = 220$ МПа) в течение 2 и 8 ч. в сравнении с образцами ($K_u = 0$), прошедшими НК такой же продолжительности (рис. 6.17) обнаружило следующее. Как следует из рис. 6.17, а, в результате кристаллизации в течение 2 ч ($\sigma = 0$) структура имеет типичный вид нанокристаллического состояния с размером нанозерна, колеблющимся от 5 до 15 нм [367]. В результате кристаллизации в течение 2 ч в присутствии внешних напряжений, что соответствует состоянию с ИМА ($K_u = 2500$ Дж/м^3) (рис. 6.17, б), размер нанозерна существенно не изменяется. Однако на картине микродифракции рефлексы имеют размытый вид, что, по-видимому, отражает наличие остаточных внутренних напряжений в нанозернах. И в том, и в другом случае на дифракции при-

Таблица 6.3

Режимы ТМехО и значения K_u

№ п. п.	K_u, Дж·м$^{-3}$	НКО 520 °С, t, ч	ТМехО, 520 °С, t, ч; σ, МПа	ТМО 520 °С, t, ч; $H_\perp$, кЭ	ТО σ = 0; $H_\perp$ = 0, 520 °С, t, ч
1		2.0			
2		8.0			
3	2500		1.0; 220		
4	2500		2.0; 220		
5	2500		4.0; 220		
6	2500		8.0; 220		
7	260		2.0; 27.5		
8	400		2.0; 40		
9	1060		2.0; 105		
10	1700		2.0; 160		
11	4000		2.0; 320		
12	6400		2.0; 440		
13	270			2.0; 12.5	
14	350			2.0; 12.5	
15	1300		2.0; 220		2
16	1300		1.0; 120		
17	1300		4.0; 220		

Таблица 6.4

Значения межплоскостных расстояний фаз сплава после кристаллизации в различных условиях по данным электронной дифракции (в колонках указаны величины межплоскостных расстояний d, нм, рассчитанные по картине микродифракции)

Отжиг 520 °С, 2 ч, σ = 0 МПа (K_u = 0)	Отжиг 520 °С, 2 ч, σ = 220 МПа (K_u = 2500 Дж/м^3)	Отжиг 520 °С, 8 ч, σ = 0 МПа (K_u = 0)	Отжиг 520 °С, 8 ч, σ = 220 МПа (K_u = 2500 Дж/м^3)	Отжиг 520 °С, 2 ч, σ = 440 МПа (K_u = 6400 Дж/м^3)
			0.280	0.331 сл.
			0.241 сл.	0.273 сл.
0.199 о. с.	0.195 о. с.	0.199 о. с.	0.196 о. с.	0.207 о. с.
0.191	0.189	0.193	0.191	0.201 о. с.
0.185 с.	0.183 с.	0.185 с.	0.185 с.	0.180 сл.
0.139 с.	0.137 с.	0.139 с.	0.140 с.	0.145 ср.
			0.128 с.	0.140 ср.
			0.100 сл.	0.130 с.
0.115 с.	0.115 с.	0.115 с.	0.117 с.	0.117 с.

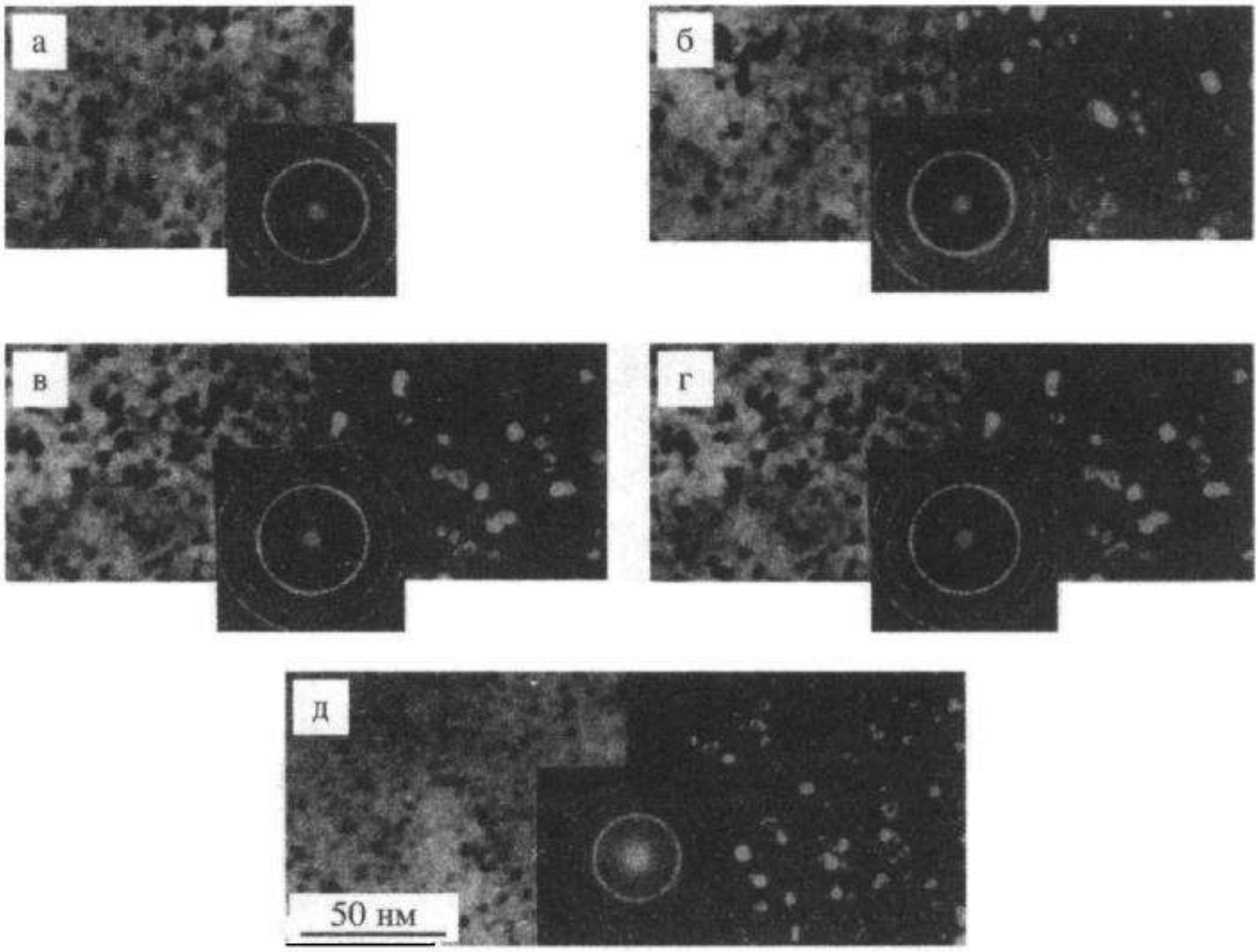


Рис. 6.17. Электронно-микроскопические снимки структуры и картины микродифракции аморфного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, закристаллизованного в различных условиях:

а — кристаллизация при 520 °С, 2 ч, σ = 0 МПа (K_u = 0); б — 520 °С, 2 ч, σ = 220 МПа (K_u = = 2500 Дж/м^3); в — 520 °С, 8 ч, σ = 0 МПа (K_u = = 0); г — 520 °С, 8 ч, σ = 220 МПа (K_u = = 2500 Дж/м^3); д — 520 °С, 2 ч, σ = 440 МПа (K_u = 6400 Дж/м^3); а, г — снимки в светлом поле, б, в, д — снимки в светлом и темном полях

сутствует слабое диффузное гало, свидетельствующее о наличии аморфной матрицы. Следует отметить также, что, как видно из темнопольной картины рис. 6.17, б, нанозерна основной фазы Fe + 18.2 % Si имеют по границам аморфный или сильно искаженный слой, возможно, относящийся к фазе FeNbB [367, 368]. На картине микродифракции присутствует рефлекс от фазы $Fe_2(NbB)$. Структура аморфного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ после НК в течение 8 ч (σ = 0) представлена на рис. 6.17, в. Размер нанозерна несколько увеличился (до 6—20 нм), на картине микродифракции практически отсутствует диффузное кольцо (кристаллизация полностью завершена). Фазовый состав основных структурных компонент в сплаве $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ после НК

Таблица 6.5

Табличные данные межплоскостных расстояний d различных фаз и твердых растворов, нм

Fe + 18.2%Si	FeNbB	Fe_3Si	Fe_3B	FeNb	α-Fe	Fe_2B
		0.326 сл.				
			0.230 сл.	0.239		0.256 ср.
	0.213 сл.	0.282 сл.		0.221 с.		0.212 ср.
	0.206 сл.		0.209 с.	0.204 с.	0.203 о.с.	0.201 о.с.
0.199 о.с.	0.190 сл.	0.199 сл.	0.203 о.с.	0.201 с.		0.181 сл.
		0.163 с.	0.188 с.			
	0.150 сл.		0.177 ср.	0.157 сл.		0.162 сл.
0.140 сл.	0.148 с.	0.141 с.	0.136 ср.	0.139 сл.	0.143 сл.	0.144 ср.
	0.142 о. с.		0.123 ср.	0.134 о. с.		0.135 ср.
0.115 сл.		0.118 сл.	0.118 ср.	0.119 о.с.	0.117 с.	

приведен в табл. 6.4 и 6.5. Определение основных структурных компонент в сплаве $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ после НК сделано ранее (см. гл. 3): в структуре сплава присутствуют сильномагнитная Fe—Si-фаза с (15—18) ат. % Si и слабомагнитные фазы, содержащие наряду с железом ниобий и бор.

Наибольшее значение K_u = 6400 Дж/м^3 получено после кристаллизации сплава в течение 2 ч с σ = 440 МПа. Результаты электронно-микроскопического и микродифракционного анализа приведены на рис. 6.17, д и в табл. 6.4. (столбец 5). Видно, что, по сравнению с рис. 6.17, г (образец с K_u = 2500 Дж/м^3) на картине микродифракции (рис. 6.17, д) присутствуют множественные рефлексы, соответствующие фазам с большими значениями межплоскостных расстояний (см. табл. 6.4, столбец 5). По-видимому, это рефлексы от фазы Fe_3Si, которая формируется, скорее всего, одновременно с основной фазой. Из рис. 6.17, д, видно также, что наряду с наноразмерными выделениями основной фазы α-твердого раствора Fe—Si присутствуют многочисленные более мелкие выделения, расположенные, как правило, на границе выделений основной фазы в местах ее окружения (на темнопольном снимке, рис. 6.17, в, — на месте светящегося ореола вокруг основной фазы). Эти мелкие выделения, скорее всего, можно отнести к фазам FeNbB и Fe_2B (сравни табличные межплоскостные расстояния этих фаз с данными табл. 6.4, столбец 5). Микродифракционная картина (см. рис. 6.17, д) позволяет считать, что релаксационные процессы не завершены и структура

нанокристаллического сплава имеет внутренние упругие напряжения менее высокие, чем в остальных рассматриваемых случаях. Что касается атомов Cu, то они, по-видимому, находятся, как малая примесь, практически во всех фазах.

Итак, следует, видимо, считать, что нанокристаллизация под нагрузкой с повышением ее величины проходит более глубоко с образованием нанокристаллических фаз состава FeNbB и Fe_2B в местах наиболее искаженных областей матрицы.

Судя по микроскопическим данным и результатам расшифровки мессбауэровских спектров [370], составы основных магнитных фаз в образцах с высокими значениями константы анизотропии близки к их стехиометрическим составам и можно говорить о том, что увеличивается также и объем парамагнитной фазы за счет поступления немагнитных компонент. Увеличение объема парамагнитной прослойки между магнитными выделениями приводит к улучшению их магнитной изоляции и, соответственно, влияет на процесс перемагничивания.

Термическая стабильность ИМА в зависимости от величины K_u, полученной в процессе совместной ТМехО при разных нагрузках в течение 2 ч, а также и в процессе совместной ТМО, изучалась при отжиге без внешних воздействий по 1 ч при температурах от 200 до 500 °С с шагом через 50°. После каждого отжига образцы охлаждались до комнатной температуры и на них измерялась K_u. На рис. 6.18 показано относительное изменение константы наведенной магнитной анизотропии в зависимости от температуры 1-часового отжига, $K_u(T)/K_u$, где K_u — значение наведенной магнитной анизотропии сразу после ТМО или ТМехО и $K_u(T)$ — после отжига без внешних воздействий, следующего после ТМО или ТМехО. Как видно, чем меньше величина K_u, тем ниже температура 1-часового отжига, при которой $K_u(T)$ начинает уменьшаться (кривые 1, 2 и 3, 4). Получены зависимости, аналогичные кривым 1 и 2 на рис. 6.18 (они совпадают), и для всех образцов с $K_u > 1000$ Дж/м^3; т. е. они имеют наибольшую термическую стабильность магнитной анизотропии (K_u не изменяется при отжиге в течение 1 ч вплоть до температуры 450 °С. Нужно заметить, что если величины K_u, полученные после ТМО и ТМехО, близки, то и термическая стабильность у них одинакова (ср. кривые 3 и 4), что может указывать на схожесть механизмов наведения магнитной анизотропии при ТМО и ТМехО.

В заключение отметим, что процесс изменения состава выделяющихся фаз не завершается ни при НК, ни при ТМО. Он до-

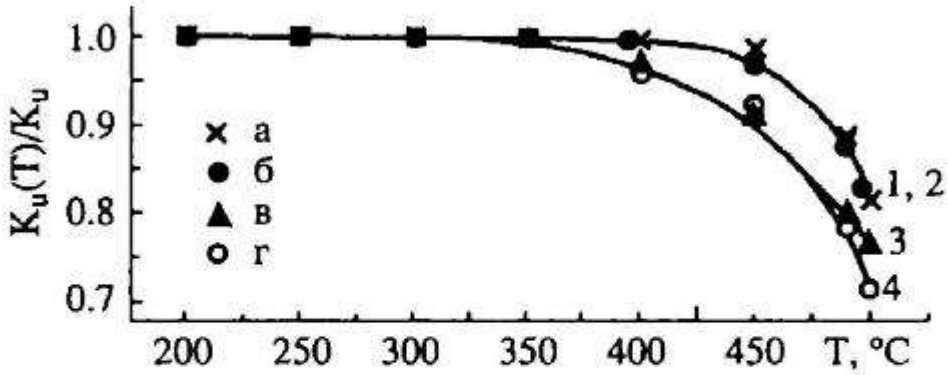


Рис. 6.18. Относительное изменение K_u, наведенной совместной ТМО или ТМехО, в процессе 1-часового отжига без внешних воздействий в зависимости от температуры этого отжига. Кривые 1, 2 и 3: для K_u, полученных после совместной ТМехО и равных 6400 (а), 2500 (б) и 400 Дж/м^3 (в), соответственно; кривая 4: для K_u, полученной после совместной ТМО и равной 350 Дж/м^3 (г)

стигает необходимой глубины только при ТМехО, совмещенной с НК, причем при 520 °С удельной нагрузки 220 МПа (приложенной в течение 2 ч) уже достаточно. Это обеспечивает не только большую величину K_u, но и ее термическую стабильность. За термическую стабильность константы ИМА ответствен процесс вторичного перераспределения атомов между парамагнитными и слабомагнитными областями сплава.

6.4. ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОТВЕРДЫХ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ИПД

В табл. 6.6 приведены магнитные свойства магнитотвердых фаз $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$ в сравнении с магнитомягкими материалами.

Выше показано, что магнитотвердые материалы характеризуются высоким значением коэрцитивной силы. По характеру приготовления из-за низкой пластичности они используются либо в литом состоянии, либо подвергаются размолу в шаровых мельницах с последующим прессованием изделий соответствующей формы. В процессе размола происходит загрязнение материала, а при приготовления компакта состав фаз в результате действия сильных пластических деформаций меняется. Это изменение трудно поддается контролю. В связи с этим с появлением новых технологий получения сильных пластических деформаций (сдвиг под избыточным давлением и равноканальное угловое прессование) стало возможным подвергать магнитотвердые материалы интенсивным пластическим деформациям, поз-

Таблица 6.6

Магнитные свойства магнитотвердых и магнитомягких ферромагнитных фаз

Тип фазы	Состав	T_c, K	K_1, МДж·м$^{-3}$	$4\pi I_s$, T	$k = 4K_1/4\pi I_s^2$	$\mu_0 H_A$, T
$k_1 >> 1$	$Nb_2Fe_{14}B$	585	9.4	1.57	19	15.1
$H_A = 2K_1/I_s$	$SmCo_5$	1003	11.9	1.05	54	28.6
$k << 1$	α-Fe	1043	0.047	2.13	0.05	1.06
H_A—$I_s/2$	$Fe_{23}B_6$	698	0.01	1.70	0.03	0.86
	Fe_3B	783	~ 0.2	1.60	0.39	0.80

воляющим получать более стабильный химический состав сплава и уменьшать загрязнение полифазной субмикрокристаллической структуры материала.

На рис. 6.19 показаны гистерезисные петли и их изменение в зависимости от степени пластической деформации для сплава $Nb_2Fe_{14}B$ при сдвиге под избыточным давлением. Нетрудно заметить, что изменение коэрцитивной силы с увеличением степени деформации происходит немонотонно: H_c сначала увеличивается, а затем резко падает. Дальнейшие исследования [372, 373] изменения H_c с увеличением степени деформации сдвигом под избыточным давлением обнаружили, что в разных сплавах это изменение различно (рис. 6.20, а, б). Последующий отжиг (рис. 6.20, в) также различным образом влияет на H_c в разных по химическому составу сплавах.

Исследование влияния степени деформации на H_c магнитотвердых сплавов с использованием другого вида интенсивной деформации (равноканального углового прессования) проведено на сплавах $Pr_xFe_{93.3-x}B_{5.2}Cu_{1.5}$ [372, 374]. На рис. 6.21 показаны кривые размагничивания в зависимости от структурного состояния (литое, после ИПД, после ИПД + отжиг) сплавов с различным содержанием празеодима. Как видно, максимальное увеличение коэрцитивной силы удается получить на сплаве с 20 % Pr после деформации РКП и после деформации и отжига. На коэрцитивную силу сплава влияет содержание Pr и структурное состояние (размер зерна и дефекты деформационного происхождения). Кроме увеличения H_c при этом повышается индукция B_r по сравнению с недеформированным состоянием. Физическая природа высокого значения H_c в этих сплавах обсуждена в [371, 372, 374].

Обсуждаемые сплавы относятся к прочным, но хрупким (практически, с нулевой пластичностью при комнатной темпера-

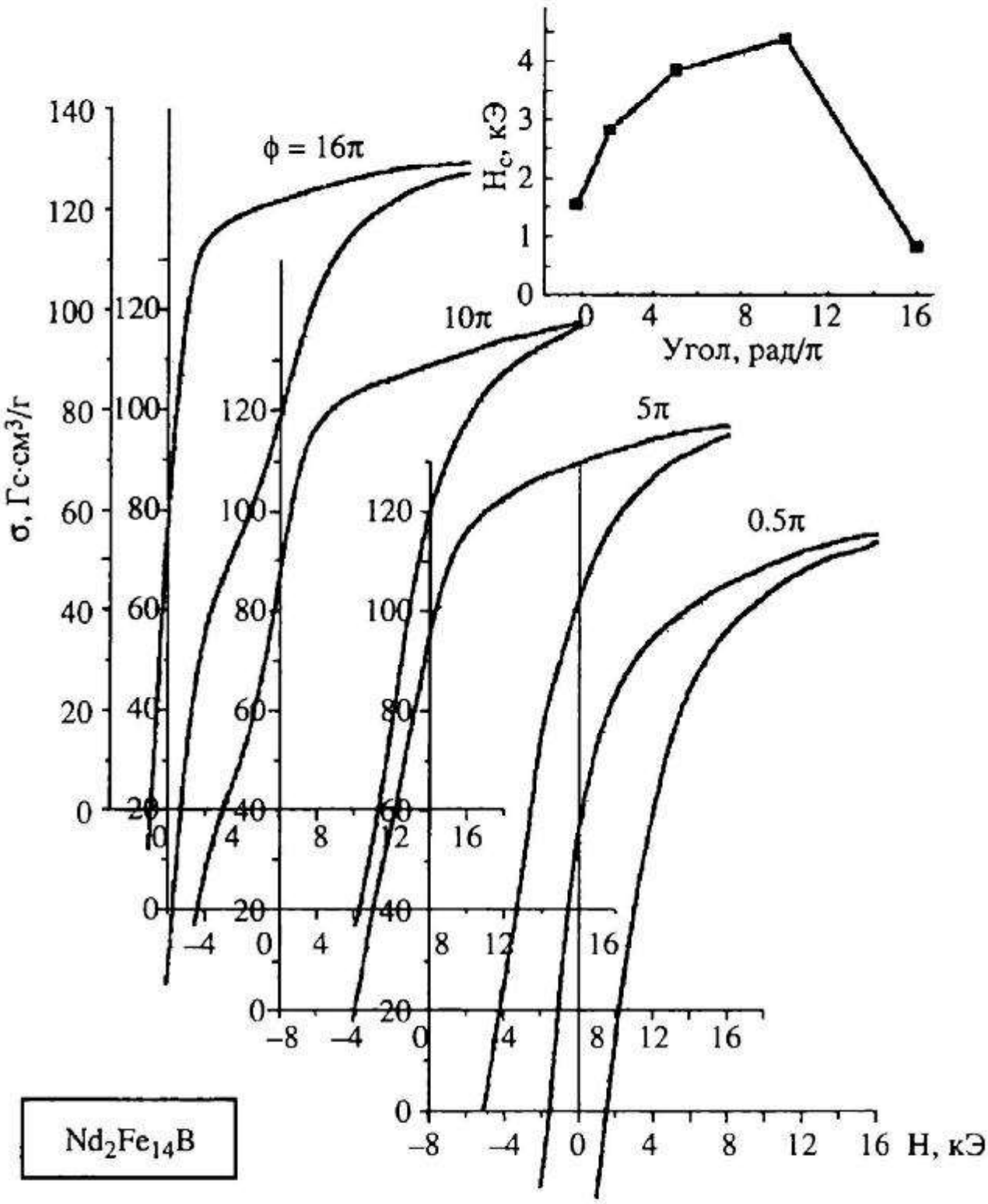
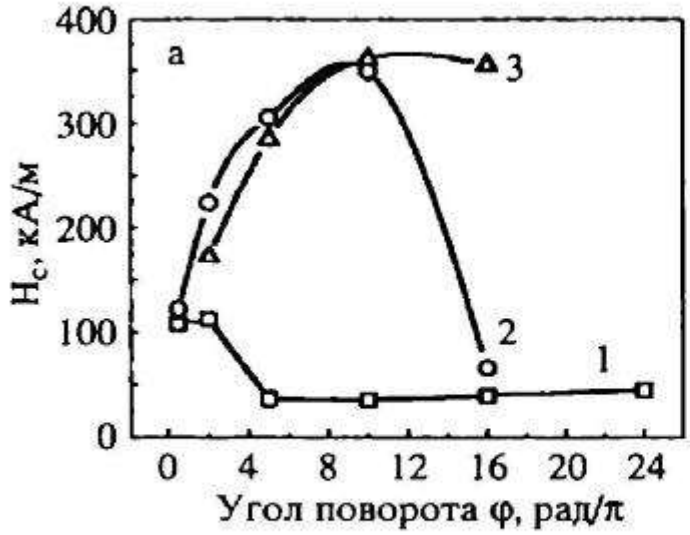
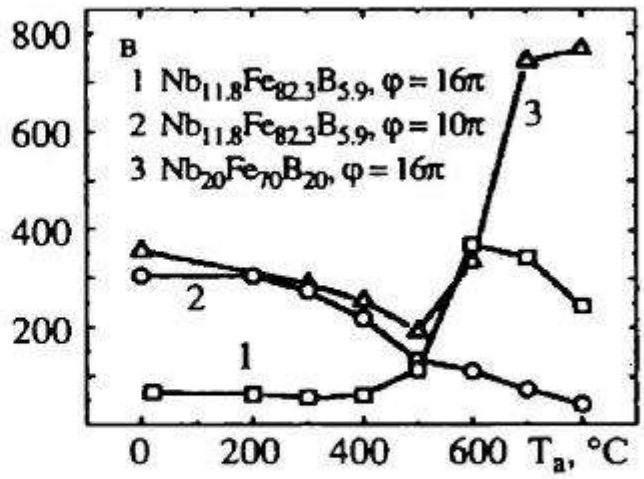


Рис. 6.19. Фрагменты петель гистерезиса образцов сплава $Nb_2Fe_{14}B$, деформированных на различную степень ИПД. В верхнем правом углу — зависимость коэрцитивной силы H_c от степени деформации φ [371]





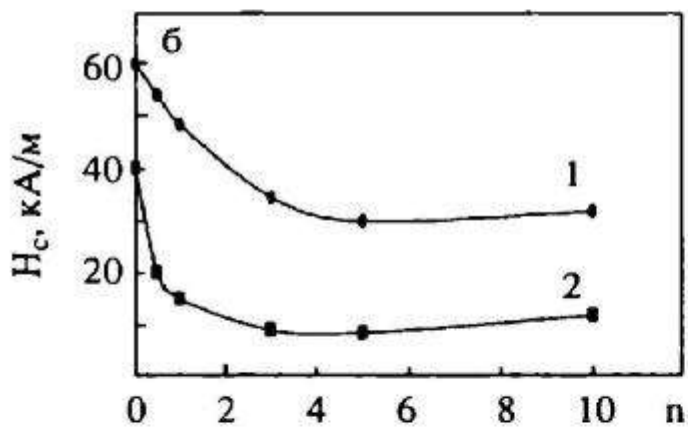


Рис. 6.20. Зависимость H_c различных магнитотвердых сплавов от степени деформации:
1 — $Nd_9Fe_{84}B_7$, 2 — $Nd_{11.8}Fe_{82.3}B_{5.9}$, 3 — $Nd_{20}Fe_{70}B_{10}$ (а), сплавов 30Х23К(1) и 25Х15К (2) (б), а также от температуры отжига T_a (в) [372, 374]

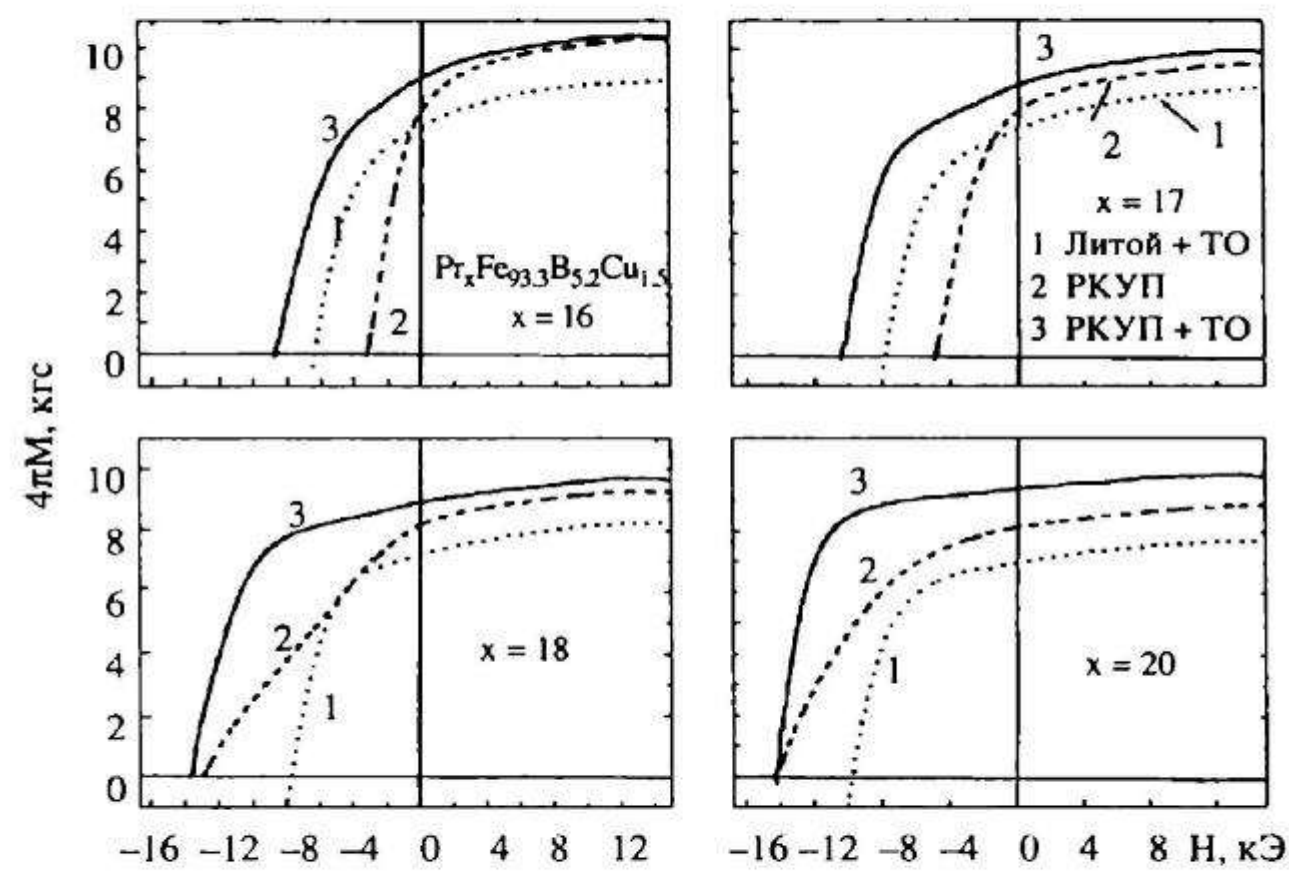


Рис. 6.21. Кривые размагничивания литых (1), деформированных (2) и затем отожженных (3) сплавов $Pr_xFe_{93.3-x}B_{5.2}Cu_{1.5}$ [374].
Деформация РУП проведена при 600 °С. Пунктирные линии относятся к измерениям на образцах, вырезанных из различных частей поперечного сечения прессованного прутка

Таблица 6.7

Магнитные параметры и пластичность (δ) некоторых магнитотвердых сплавов [372—375]

Структура сплава	d , нм	ρ, см$^{-2}$	T_c, °C	B_r, Т	H_c, кА/м	δ, %
$Mn_{70}Al_{29.5}C_{0.5}$	> 700	10^9	375	0.42	203	
$Mn_{70}Al_{29.5}C_{0.5}$	500	10^9	370	0.65	293	
$Mn_{70}Al_{29.5}C_{0.5}$	50	> 10^6	340	0.35	368	
$Nb_2Fe_{14}B$ (литое)	> 900	—	—	0.03/0.02	16	
$Nb_2Fe_{14}B$ (литое)	100	—	—	0.16/0.48	480	
30Х23К	250	10^6	—	—	60	0.3
30Х23К	50	10^8	—	—	40	0.8
30Х23К	20	10^8	—	—	40	3.4
$Pr_{20}Fe_{73.3}B_{5.2}Cu_{1.5}$	> 900	—	—		110	
$Pr_{20}Fe_{73.3}B_{5.2}Cu_{1.5}$	300	—	—	—	230	

туре). Поэтому для них существуют две проблемы: повышение магнитных и пластических свойств. Создание субмикрокристаллической или даже нанокристаллической структуры в этих сплавах, как показывают исследования [371—374] может быть полезно для решения этих проблем. В табл. 6.7 приведены данные магнитных свойств и пластичность магнитотвердых сплавов в разных структурных состояниях (с различным размером зерен).

Остановимся на представителях антиферромагнитных материалов, таких как NiO и CuO. Переход их в нанокристаллическое состояние вызывает также изменение их магнитных свойств [376]. На рис. 6.22 представлены петли гистерезиса NiO. Нанокристаллическое зерно в этих материалах получено методом га-

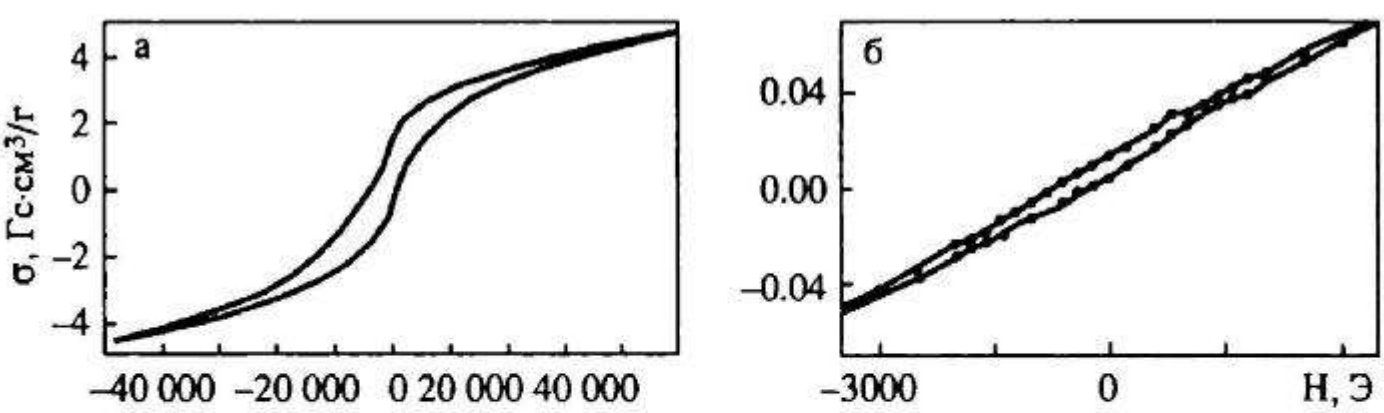


Рис. 6.22. Петли гистерезиса NiO с размером зерна 4 нм (а) и CuO с размером зерна 20 нм (б), после охлаждения их от 400 К до 4 К в поле 50 кЭ и от комнатной температуры до 2 К в поле 20 кЭ соответственно [376]

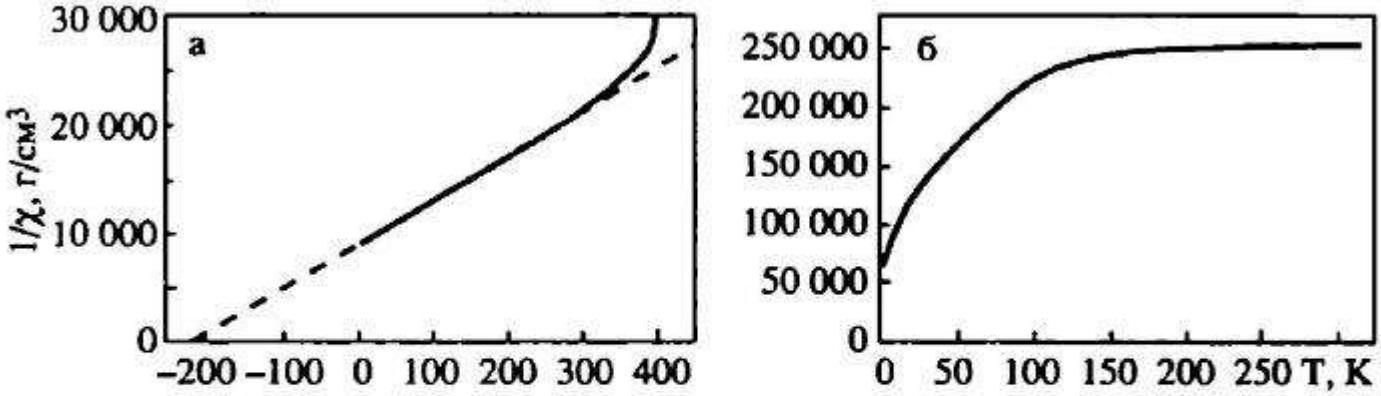


Рис. 6.23. Температурные зависимости обратной восприимчивости нанокристаллических образцов NiO и CuO [378]

зовой конденсации паров металла в объеме инертного газа (Ar), содержащего кислород. В процессе получения нанокристаллического NiO и CuO авторы [376] допускали присутствие в порошке металлического ядра в результате неполного окисления и образование в небольших количествах фазы Cu_2O.

Из петли гистерезиса NiO при 4 K (см. рис. 6.22, а) следует, что возникает большая коэрцитивная сила и происходит смещение петли гистерезиса. На открытой и необратимой петле гистерезиса CuO (см. рис. 6.22, б) также можно отметить ее смещение, возникающее только в более слабых полях. При повышенных температурах (выше 65 K) петля гистерезиса становится обратимой. На рис. 6.23, а, б приведены температурные зависимости обратной восприимчивости нанокристаллических образцов NiO и CuO.

Если сравнить зависимости рис. 6.23 с кривой обратной восприимчивости для антиферромагнитного материала (см. рис. 6.1), то можно обнаружить, что они отличаются и в том и в другом случае. Это непосредственно указывает на то, что нанокристаллическая структура материала влияет на формирование магнитного состояния и антиферромагнитных материалов.

6.5. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Формирование СМК-структуры в меди приводит к повышению ее электросопротивления. Если измерить при температуре жидкого азота удельное электросопротивление меди, находящейся в разных структурных состояниях (после ИПД и после ИПД + отжиг), то можно установить величину его прироста за

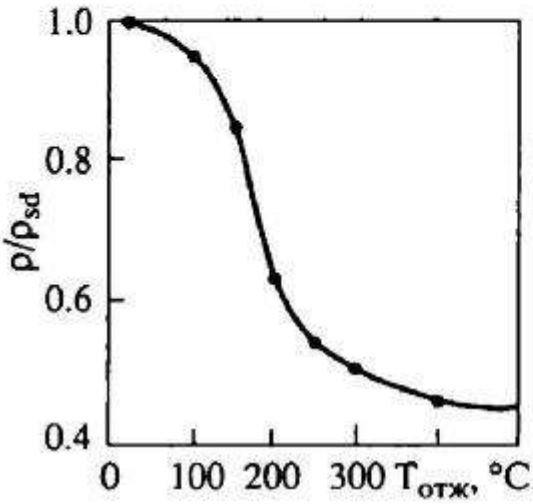


Рис. 6.24. Зависимость удельного электросопротивления деформированной меди, измеренного при 78 К, от температуры отжига.

ρ_{sd} — удельное сопротивление после деформации

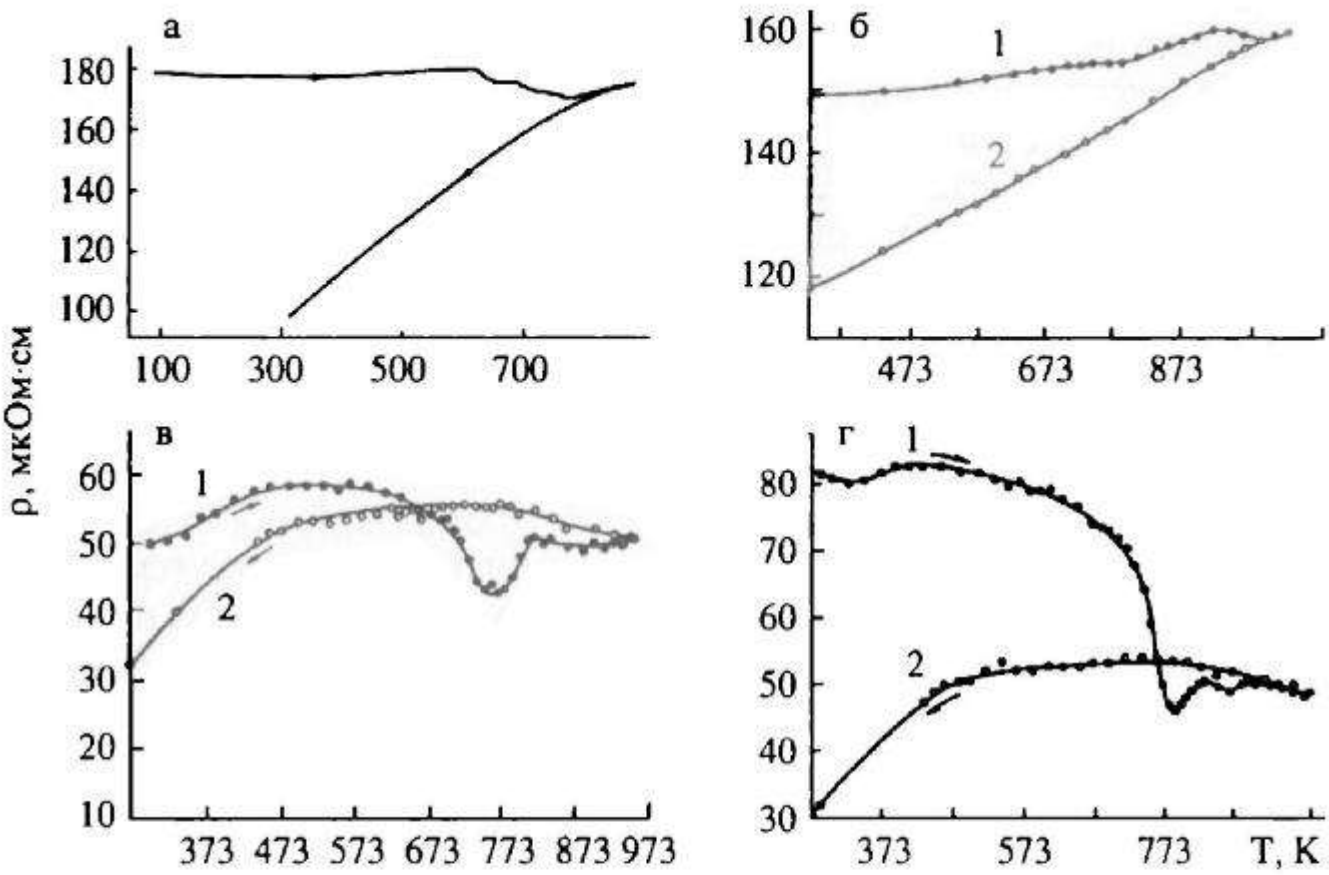


Рис. 6.25. Температурная зависимость удельного электросопротивления сплавов в аморфном (нагрев) и нанокристаллическом (охлаждение) состояниях:

а — типичная зависимость удельного сопротивления от температуры для аморфного (нагрев) и закристаллизованного без перехода в нанокристаллическое состояние (охлаждение); б — $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$; в — $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$; г — $Pd_{80}Cu_7Si_{13}$; 1 — нагрев, 2 — охлаждение

счет дефектов, возникающих при ИПД меди. На рис. 6.24 приведены результаты таких измерений.

Общеизвестно, что повышение отношения удельного сопротивления металла ($\rho/\rho_{деф}$) от дефектов деформационного происхождения и измеренного при температуре жидкого азота не превышает 2 %. Значительное увеличение ρ/ρ_{sd} в СМК-меди, по-видимому, обусловлено структурными особенностями субмикрокристаллического состояния металла.

При измерении температурной зависимости удельного сопротивления нанокристаллических многофазных сплавов наблюдается отклонение от нормального хода температурной зависимости. На рис. 6.25 показаны зависимости $\rho = f(T_{изм})$ для аморфного состояния (нагрев) и нанокристаллического состояния (охлаждение) различных сплавов.

Данные рис. 6.25 указывают на то, что нанокристаллизация сплавов наряду с созданием наноразмерных различных фаз вызывает появление метастабильных фаз (даже квазикристаллических), что существенно изменяет температурный ход удельного электросопротивления.

Глава 7

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Вопросы полиморфного превращения в субмикро- и нанокристаллических чистых металлах и сплавах рассмотрены только в некоторых работах [379—383]. Однако влиянием размера зерна на процессы мартенситного превращения в сталях интересовались еще в середине прошлого столетия [384, 385]. Структурные изменения, вызванные полиморфным превращением, исследованы в многочисленных работах, наиболее значимые из них [386, 387]. В связи со структурными исследованиями в материаловедении появились такие представления, как явление фазового наклепа, явление стабилизации аустенита, мартенсит деформации и т. п. Создание нанокристаллического структурного состояния вновь привлекает внимание исследователей к процессам фазового превращения.

7.1. ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ Co

Температура полиморфного превращения в СМК-Co при нагреве, согласно результатам измерений методами дифференциального и рентгеновского анализов, имеет пониженное на 25 K значение [377]. На рис. 7.1 представлены результаты колориметрических исследований СМК-Co (d ~ 150 нм).

Таким образом, уменьшение размера зерна до нанометрических размеров влияет на температуру фазового превращения.

Интересные исследования проведены [378, 379] на B2-сплавах систем Ti—Ni, TiNi—TiCo, TiNi—TiFe с эффектом памяти формы. Быстрой закалкой из расплава со скоростями охлаждения 10^4—10^7 K/c в сплавах зафиксированы субмикрокристаллическая и нанокристаллическая структуры. При этом все исследованные сплавы при охлаждении испытали мартенситные превра-

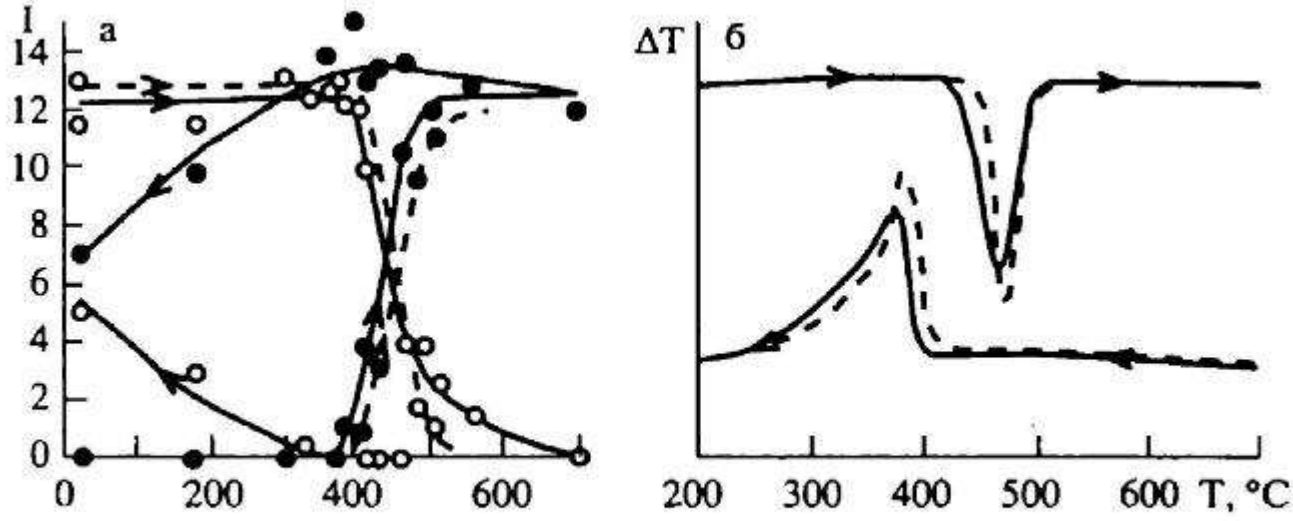


Рис. 7.1. Температурные кривые для СМК-Co:
а — температурная зависимость относительной интегральной интенсивности дифракционной линии (101) ГПУ-фазы (черные точки) и линии (200) ГЦК-фазы (светлые точки), штриховые линии — исходный недеформированный Co со средним размером зерна 50 мкм; б — результаты колориметрических измерений дифференциальным методом деформированного (сплошная линия) и исходного недеформированного (штриховая) Co [377]

щения фактически такие же, которые происходят и в массивных крупнозеренных образцах. Отмечено сужение температурного интервала гистерезисов фазовых переходов и некоторое понижение их критических температур. Данные о микроструктуре позволили считать, что доминирующим механизмом мартенситных превращений любого типа в указанных нанофазных сплавах является зерно → зерно.

7.2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ГО РОДА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕ И ЖЕЛЕЗЕ

Измерения температурной зависимости удельной изобарической теплоемкости проведены для нанокристаллического никеля, полученного компактированием наноразмерного (d = 70 нм) порошка. На кривой температурной зависимости удельной изобарической теплоемкости нанокристаллического никеля, как и на кривой температурной зависимости удельной теплоемкости крупнозернистого никеля, имеется аномалия, соответствующая фазовому переходу 2-го рода — переходу "ферромагнетик—паромагнетик". Однако температура этого перехода на 30 K ниже справочной величины. Кроме этого, в интервале температур от 300 до 573 K теплоемкость нанокристаллического никеля больше на 5 %, чем справочные значения.

Провести измерения температуры магнитного перехода у нанокристаллических ферромагнитных переходных металлов не позволяет рост нанозерен при нагреве образца до температур, близких к температуре Кюри. Эта проблема может быть частично решена при условии выделения наноразмерных частиц ферромагнитной фазы в интервале температур, близких к температуре Кюри, например в медной матрице. Этот случай использован для стабилизации размера зерен в СМК-Cu + 0.005 % Fe при измерении температурной зависимости магнитной восприимчивости (см. гл. 6). Измерения исходных недеформированных образцов показали, что образцы диамагнитны, их восприимчивость отрицательна, а температурная зависимость восприимчивости совпадает со справочными данными для меди (см. гл. 6). Интенсивная пластическая деформация образца вызвала существенный рост восприимчивости до положительных значений. Нагрев деформированного образца до температур 875 K привел к снижению восприимчивости до значений, характерных для обычной крупнозернистой меди. Однако отжиг при более высоких температурах вызвал повторный рост восприимчивости (см. рис. 6.4). После нагрева при 1040 K и выше восприимчивость вновь снижается, и ее температурная зависимость возвращается и становится такой же, как и у обычной меди. Положительная величина, а также зависимость восприимчивости от магнитного поля в СМК-образце подтверждают наличие в нем выделений ферромагнитных частиц железа. Данные исследования структуры методом просвечивающей электронной микроскопии позволяют считать размер выделений около 60 нм. Поэтому первое исчезновение ферромагнитного вклада в результате нагрева до температуры 875 K, которая значительно меньше температуры Кюри железа, обусловлено снижением температуры магнитного перехода для малых выделений. Дальнейший нагрев образца приводит к росту размера частиц железа в нем до 2 мкм и более и как следствие к появлению ферромагнитного вклада в магнитную восприимчивость и его повторному исчезновению при температуре Кюри обычного крупнозернистого железа.

Глава 8

ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Исследования диффузии в металлах и сплавах начиная с 20-х годов прошлого столетия позволили сформулировать основные закономерности диффузионных процессов в твердом теле. Основные результаты этих исследований и фундаментальные представления о законах диффузии в монокристаллах, поликристаллах (с размером зерен > 100 мкм), объемной, зернограничной и поверхностной самодиффузии и гетеродиффузии, о влиянии величины разориентации зерен, горофобности и горофильности примесных атомов на коэффициент зернограничной диффузии и влияние диффузионных процессов на скорость ползучести, пластичность, жаростойкость и другие физические явления можно найти в монографиях [386—388].

Рассмотренные выше прочностные и пластические свойства в широком интервале температур и условий деформирования (в процессе ползучести и сверхпластичности) субмикро- и нанокристаллических материалов указывают на то что, помимо изменения упругих свойств кристаллической решетки материалов, изменяются их диффузионные свойства (самодиффузия и гетеродиффузия) объема зерен и межзеренных границ. В исследованиях с помощью радиоактивных изотопов, а также непосредственно по определению диффузионного фронта диффундирующего элемента показано, что коэффициент зернограничной диффузии по отношению к коэффициенту объемной диффузии для нанокристаллического состояния может увеличиться на несколько порядков [389—395], в то время как в [388] показано, что для поликристаллического состояния (d > 1 мкм) это соотношение не превышает 40 раз.

8.1. ДИФФУЗИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПАЛЛАДИИ И НИКЕЛЕ

Значительная диффузия радиоизотопа ^{59}Fe в СМК-Pd наблюдалась при неожиданно низких температурах [389]. Уже при температурах около 100 °С коэффициент диффузии достигал значе-

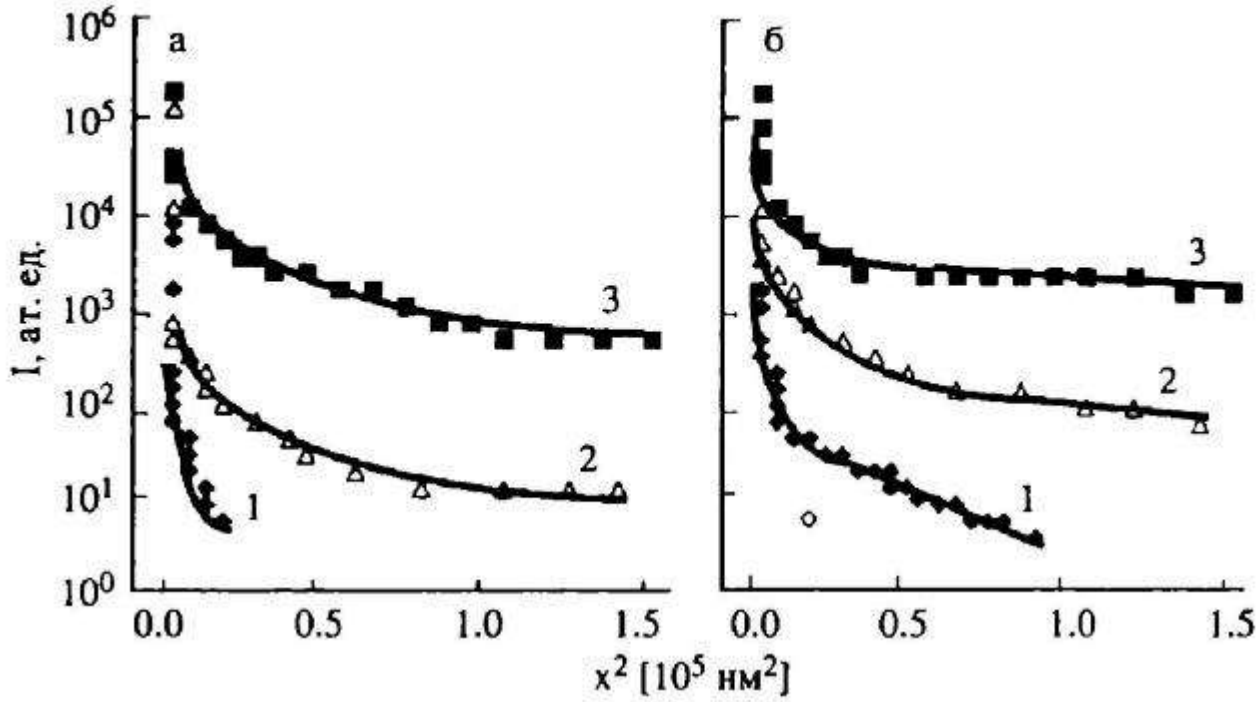


Рис. 8.1. Движение фронта диффузии изотопа ^{59}Fe в нанокристаллический палладий, полученный теплым (100 °С) компактированием наноразмерного порошка (плотность компакта составляла 91 % от плотности палладия):
1 — без диффузионного отжига; 2 — диффузионный отжиг при 300 °С, 1 ч + 200 °С, 5 ч; 3 — при 200 °С, 1 ч + 175 °С, 15 ч

ний, характерных для крупнозернистого Pd при 900 °С. Такое аномальное поведение наблюдалось вплоть до отжига СМК-образца при 230 °С и исчезало после отжига образца при температуре 260 °С (рис. 8.1). При исследовании самодиффузии в нанокристаллическом никеле авторы [387] обращали внимание на зернограничную диффузию. Нанокристаллический никель был получен методом сублимации и, кроме этого, путем напыления нанесен на нанокристаллическое золото, которое получено также методом сублимации. Результаты исследования представлены в табл. 8.1. Из нее следует, что коэффициент диффузии в нанокристалличе-

Таблица 8.1

Параметры диффузии в границе и в объеме нанозерна, см^2·с$^{-1}$

Система	T, K	D_{nb}	D_{nv}	δD_b	D_v
Ni/Ni	293	$1.14\cdot10^{-16}$	—	$1.4\cdot10^{-29}$	$3.4\cdot10^{-50}$
	373	$1.05\cdot10^{-14}$	—	$3.3\cdot10^{-25}$	$1.2\cdot10^{-39}$
	423	$4.0\cdot10^{-14}$	—	$2.7\cdot10^{-23}$	$4.3\cdot10^{-35}$
	473	$\delta D_{nb} = 2.0\cdot10^{-20}$*	$1.6\cdot10^{-15}$	$8.4\cdot10^{-22}$	$1.7\cdot10^{-31}$
Au/Ni	448	$s\delta D_{nb} = 3.3\cdot10^{-23}$**	$4.3\cdot10^{-19}$	$s\delta D_b = 5.6\cdot10^{-24}$	$3.1\cdot10^{-31}$

* Обычно δ = (0.5—1.0) нм; ** s — коэффициент.

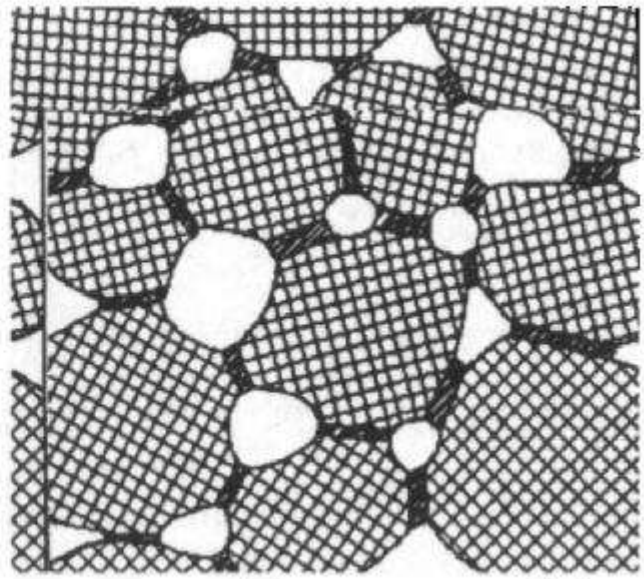


Рис. 8.2. Схема строения нанокристаллического компакта, содержащего кластеры из нанозерен и зернограничные прослойки с порами [386]

ском никеле увеличивается более чем на 10 порядков по межзеренным границам и более чем на 5 порядков в объеме нанозерна по сравнению с коэффициентом диффузии в объеме зерна крупнокристаллической структуры.

Для объяснения эффекта повышения коэффициента диффузии в нанокристаллическом состоянии в [389] предложена "кластерная" модель строения компакта из наноразмерных частиц, согласно которой компакт состоит из кластеров, содержащих нанозерна, границы нанозерен и поры (рис. 8.2). В большом обзоре [391] результатов исследования диффузии в нанокристаллических металлах Cu, Pd , TiO_2 закономерности ускоренной само- и гетеродиффузии в объеме и по границам нанозерен обсуждались на основе учета состояния атомов в границе нанозерен.

8.2. ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ В СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ И ПОЛЗУЧЕСТИ

В главе 5 рассмотрены условия возникновения сверхпластичности в СМК- и НК-металлах и сплавах. Общепринято считать, что в условиях сверхпластичности главную роль в процессе пластической деформации берут на себя границы зерен, по которым реализуются массоперенос и движение дефектов. Изучение особенностей зернограничной диффузии в условиях сверхпластичности [392] и ползучести [393, 394] обобщено в работах [395, 396]. В этом случае исследование выполнено на субмикрокристаллических и наноструктурных меди, никеле и композите Cu + 0.5 % Al_2O_3. Результаты этих исследований представлены в табл. 8.2.

Как видно, в субмикрокристаллическом состоянии материал при повышении температуры активного растяжения или ползучести обнаруживает повышенную пластичность (или увеличивается скорость ползучести), что, несомненно, вызы-

Таблица 8.2

Пластичность (ε_{max}) субмикро- и нанокристаллических металлов и сплавов в условиях сверхпластичности ($T_{исп}$, $\dot{\varepsilon}$ — температура и скорость деформации) и ползучести ($\dot{\varepsilon}_{полз}$ — скорость ползучести)

Материал	d, нм	$T_{исп}$, K	$\dot{\varepsilon}$, c^{-1}	ε_{max}, %	$\dot{\varepsilon}_{полз}$, c^{-1}	D_g, $см^2 \cdot c^{-1}$	D_v, $см^2 \cdot c^{-1}$
Al—5Mg—0.2Zr—1.8Li	400	673	10^{-1}	1240	—	—	—
	> 5000	723	$4 \cdot 10^{-4}$	> 700	—	—	—
Al—4Cu—0.5Zr	150	523	$4 \cdot 10^{-4}$	850	—	—	—
	> 6000	773	$6 \cdot 10^{-3}$	950	—	—	—
Cu	10 000	423	—	10	$5.7 \cdot 10^{-6}$		$1.8 \cdot 10^{-29}$
Cu(Al)*	300	423	—	10	$2.7 \cdot 10^{-5}$		$1.0 \cdot 10^{-20}$
Cu	10 000	473	—	~ 50	$3.3 \cdot 10^{-6}$		
Cu(Al)*	300	473	—	~ 50	$5.3 \cdot 10^{-6}$		
Ni	> 320	423	—	—	$2.8.10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-23}$	
—"—	> 290	423	—	—	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-14}$	
Cu	> 300	423	—	—	$2.3 \cdot 10^{-7}$		
—"—	> 280	423	—	—	$2.2 \cdot 10^{-6}$		
Cu—0.5Al_2O_3	200	423	—	—	$4.3 \cdot 10^{-7}$		
	250	423	—	—	$6.2 \cdot 10^{-7}$		

* На СМК-Cu нанесен тонкий слой Al.

вается увеличением скорости самодиффузии или гетородиффузии по границам зерен. Введение наноразмерных частиц упрочняющей фазы Al_2O_3 в субмикрокристаллическую медную матрицу приводит к повышению термостабильности структуры и, по-видимому, к подавлению зернограничных диффузионных потоков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время разработаны и имеются технологические методы и физические способы создания субмикрокристаллической и нанокристаллической структур в металлах и сплавах. Это открывает новую область высоких технологий получения материалов с удивительными физическими и функциональными свойствами. Развитие нанотехнологий привело к открытию новых состояний углерода: фулллерены, металлофуллерены, фуллереновые нанотрубки, фуллереновые нанотрубки инкапеллированные металлами. Нанокристаллические материалы оказались особенно интересны в проявлении своих свойств на стыке различных наук, что вызвало развитие новых научных направлений, таких как магнетизм нанокристаллических магнитомягких и магнитотвердых материалов, физика прочности и пластичности нанокерамических, наногетеростлойных материалов и создание новых разделов науки: наноструктурные полимеры, наноэлектроника, наносенсоры, нанобиотехнология, нанокосметика.

Исследования электронной структуры позволили установить, что в зернограничных прослойках нанокристаллических материалов изменяются по сравнению с крупнозернистыми металлами и сплавами фундаментальные характеристики — температура Дебая, количество ближайших соседей атома. Энергетические характеристики электронов, эмитированных полем из нанокристаллического металла, отличаются от энергетических характеристик крупнозернистого металла. В случае эмиссии с участков, содержащих границу нанозерен, наблюдается дополнительный пик в низкоэнергетической части или перегиб в высокоэнергетической части эмиссионного спектра электронов. В нанокристаллической структуре металла, полученной с помощью интенсивной пластической деформации, по-видимому, возникают пути тока с пониженной работой выхода (границы нанозерна), что может быть обусловлено изменением плотности упаковки.

В области физического материаловедения субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы не только оказались прекрасными объектами для исследования связи структуры и свойств металлов и сплавов, но и позволили расширить наши представления о получении высокого уровня прочностных и пластических свойств этих материалов. Действительно, формирование субмикро- и нанокристаллической структуры в металлах и сплавах приводит к существенному изменению его физических (механических, тепловых, диффузионных свойств, фазовых переходов) свойств. Проведенные комплексные исследования микроструктуры нанокристаллических металлов и сплавов, сверхтонкой электрической и магнитной структуры и физических свойств позволили установить, что изменение свойств вызывается особенностями возникающей при этом неравновесной структуры.

Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы, а также керамики с размером зерна 4—150 нм имеют в своей структуре внутренние упругие искажения, высокий уровень которых обусловливает в большинстве своем низкотемпературную пластичность этих материалов. Для получения нанокристаллических материалов с повышенной пластичностью следует снизить уровень внутренних упругих напряжений и обеспечить оптимальные температурные и скоростные режимы деформации. В нанокристаллических сплавах следует учитывать распределение и размер различных по химическому составу фаз, а также возможность протекания фазовых превращений и процессов микродвойникования. В нанокерамиках при выполнении всех указанных условий необходимо добиваться предельной плотности материала.

Уменьшение размера зерна до десятков нанометров в субмикрокристаллических и нанокристаллических металлах и сплавах сопровождается ростом их прочности и твердости (выполняется закон Холла—Петча). Однако при достижении размеров нанозерен < 40 нм эта зависимость нарушается. Изучение активной деформации нанокристаллических металлов и сплавов в колонне электронного микроскопа показало, что деформация реализуется за счет активного движения дислокаций и их взаимодействия с границами зерен, если размер нанозерна больше 70 нм. Для нанокристаллических материалов с размером нанозерен 40–60 нм механизм пластической деформации изменяется, и в нем начинают преобладать ротационные методы деформации. Уменьшение

модуля сдвига для зернограничной области в нанокристалличес-ком материале связано с неравновесным состоянием границ нанозерен. Это, как и ротационный механизм деформации, вызывает отклонение от выполнения закона Холла—Петча.

На основании результатов исследования деформации ГЦК, ОЦК и ГПУ нанокристаллических материалов методом in situ, можно, по-видимому, считать справедливым для всех кристаллических структур, что с уменьшением размера нанозерна в нанокристаллическом материале при деформации растяжением возникают ротационные моды деформации, которые вследствие своей кооперативности приводят к развитию мезоскопических деформационных сдвигов. Представление процесса деформации нанокристаллического материала за счет разворота нанозерен, их смещения вдоль границ и развития малых сдвигов за счет зернограничных дислокаций в самих границах наиболее близко, по-видимому, к реальному механизму деформации.

Получение сплавов с субмикрокристаллической и нанокристаллической структурой в настоящее время позволило иметь материалы на алюминиевой основе с пределом прочности более 1500 МПа и на железной основе с пределом прочности 3800 МПа. Вместе с тем при относительно небольшой потере прочности, например в титане и титановом сплаве с субмикрокристаллической структурой, снижена температура (с 600 до 400 °С) перехода в сверхпластичное состояние этих материалов.

В результате исследования магнитных свойств субмикро- и нанокристаллических металлов и сплавов получены магнитомягкие материалы с рекордно низкими значениями коэрцитивной силы (H_c = 0.2 А·м$^{-1}$), а для магнитотвердых материалов в субмикрокристаллическом состоянии получены материалы с высокой коэрцитивной силой ($H_c = 0.8 \cdot 10^6$ А·м$^{-1}$). Субмикрокристаллические и нанокристаллические материалы — прекрасные материалы, еще не все их возможности раскрыты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макмиллан Н. Идеальная прочность твердых тел // Атомистика разрушения. М.: Мир, 1987. С. 35—103.
2. Коттрел А. Прочность материалов // Механические свойства новых материалов. М.: Мир, 1966. С. 7—20.
3. Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.: Наука, 1983. 280 с.
4. Носкова Н. И. Дефекты и деформация монокристаллов. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. 180 с.
5. Родионов Д. П., Счастливцев В. М. Стальные монокристаллы. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 273 с.
6. Валиев Р. З., Вергазов А. Н., Герцман В. Ю. Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ в практике электронной микроскопии. М.: Наука, 1991. 230 с.
7. Gleiter H. Nanostructured materials: state of art and perspectives // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 3—14; Birringer R., Gleiter H. Nanocrystalline materials // Encyclopedia of materials science and engineering. Suppl. 1988. V. 1. P. 339—349.
8. Fech H. Nanostructure formation by mechanical attrition // J. Nanostructured Materials, 1995. V. 1. P. 33—42.
9. Koster U., Schunemann U., Blank-Bewersdorff M. et al. Nanocrystalline materials by crystallizations of metall- metalloid glasses // Mater. Sci. Eng. 1991. V. A133. P. 611—615.
10. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал, В. И. Резников, В. И. Копылов и др. Минск: Наука и техника, 1994. 231 с.
11. Кайбышев О. А., Валиев Р. З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 213 с.
12. Noskova N. I., Ponomareva E. G. Structure transformations in amorphous Fe, Co and Pd based allays at transitionin a nanocrystalline state // Nanostructured Materials. 1997. V. 19. P. 379—382.
13. Носкова Н. И., Ярцев С. В. Квазикристаллы и квазикристаллические фазы // ФММ. 1994. Т. 78, вып. 6. С. 34—48; 13а. Hirotsu Y., Uehara M. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 3081.
14. Kear B. H., Strutt P. R. // Nanostructured Materials. 1995. V. 6, N 1—4. P. 227 —234.
15. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 199 с.
16. Котов Ю.А., Азаркевич Е.И., Бекетов И.В. и др. Получение нанопорошков оксидов металлов электрическим взрывом проволоки // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов / Под ред. Г. Г. Талуца, Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. С. 28—36.

17. Иванов В. В., Котов Ю. А., Вихрев А. Н., Носкова Н. И. Горячее динамическое компактирование наноразмерных порошков оксидов алюминия и титана // РАН. Сер. физ. 1997. Т. 352, № 6. С. 752—761.
18. Андриевский Р.А., Вихрев А.Н., Иванов В.В. и др. Компактирование ультрадисперсного нитрида титана магнитоимпульсным методом и в условиях деформации сдвигом под давлением // ФММ. 1996. Т. 81, вып.1. С. 137—145.
19. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 10. Pt. 2. P. 6044—6046.
20. Глазер А. А., Лукшина В. А., Потапов А. П., Носкова Н. И. Нанокристаллический сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, полученный из аморфного состояния быстрой кристаллизацией при повышенных температурах // ФММ. 1992. № 8. С. 96—100; 20а. Стародубцев Ю. Н., Белозеров В. Я. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2002. 279 с.
21. Глазер А. А., Носкова Н. И., Лукшина В. А. и др. Влияние быстрой кристаллизации аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ на его магнитные свойства // ФММ. 1993. Т. 76, вып. 2. С. 171—174.
22. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Глазер А. А. и др. Влияние предварительной деформации и низкотемпературного отжига на размер нанокристаллов сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, полученных при кристаллизации аморфной ленты // ФММ. 1993. Т. 76, вып. 5. С. 171—173.
23. Koster U., Schunemann U., Blank-Bewersdorff et al. Nanocrystalline materials by crystallization of metal-metalloid glasses // Mater. Sci. and Eng. 1991. V. A133. P. 611—615.
24. Носкова Н. И., Коршунов Л. Г, Потапов А. П. и др. Нанокристаллизация аморфных сплавов, вызванная тепловым и силовым воздействием в различных средах // Структура и свойства нанокристаллических материалов / Под ред. Г. Г. Талуца и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 25—34.
25. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Кузнецов В. Н. и др. Кристаллизация аморфного сплава Pd—Cu—Si в условиях ползучести // ФММ. 1994. Т. 77, вып. 5. С. 89—94.
26. Kuznetsov V. N., Ponomareva E. G., Noskova N. I. Nanocrystallization of amorphous Pd—Cu—Si alloy under creep conditions // J. Non-Crystall. Solids. 1996. V. A180, N 100. P. 270.
27. Носкова Н. И., Коршунов Л. Г., Потапов А. П. и др. Нанокристаллизация аморфных сплавов, вызванная тепловым и силовым воздействием в различных средах // Структура и свойства нанокристаллических материалов / Под ред. Г. Г. Талуца и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 26—36.
28. Носкова Н. И., Потапов А. П., Спивак Л. В. Влияние насыщения водородом аморфного сплава FeCuNbSiB на его нанокристаллизацию и свойства // Тез. докл. VIII Междунар. семинара "Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов". Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 118.
29. Болдырев В., Векслер А., Носкова Н. и др. Исследование кинетики кристаллизации аморфного сплава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ // ФММ. 1999. Т. 87, № 5. С. 83—86.

30. Рыбин В. В. Большие пластические деформации. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
31. Смирнова Н. А., Левит В. И., Пилюгин В. И. и др. Эволюция структуры ГЦК-монокристаллов при больших пластических деформациях // ФММ. 1986. Т. 61. С. 1170—1177.
32. Valiev R., Korznikov A., Mulyukov R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. 1993. V. A168. P. 141—148.
33. Сегал В. М., Резников В. И., Дробышевский Ф. Е., Копылов В. И. Пластическая обработка металлов простым сдвигом // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 1. С. 115—123.
34. Дегтярев М. В., Воронова Л. М., Чащухина Т. И. и др. Упрочнение железа при сдвиге под давлением // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 200—206.
35. Ivanisenko Yu. 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. V. 6. P. 433—436.
36. Валиахметов О. Р., Галеев З. М., Салищев Г. А. Механические свойства титанового сплава ВТ8 с субмикрокристаллической структурой // ФММ. 1990. № 10. С. 204—206.
37. Salishchev G., Zaripova R., Galeev R., Valiakhmetov O. Nanocrystalline structure formation during severe plastic deformation in metals and their deformation behavior // Nanostructured Materials. 1994. V. 6. P. 913—916.
38. Валитов В. А., Салищев Г. А., Мухтаров Ш. Х. Сверхпластичность жаропрочного никелевого сплава с субмикрокристаллической структурой // Изв. АН. Металлы. 1994. № 3. С. 127—133.
39. Сагарадзе В. В. Формирование ультрадисперсной поликристаллической структуры при циклических фазовых превращениях и облучении // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов / Под ред. Г. Г. Талуца и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. С. 93—101.
40. Froes F. H., Suryanarayna C. Nanocrystalline metals for structural application // J. Met. 1989. N 6. P. 12—17.
41. Fecht H. J. Nanophase materials by mechanical attrition: syntesis and characterization // Proc. NATO ASI. Nanophased Materials / Ed. By G. C. Hadjipanais and R. W. Siegel. Kluwer Acad. Publ. 1994. P. 125—144.
42. Chow G. M. Nanocrystalline Co—Cu powders synthesized by chemical methods // Proc. "The Structure, Phases Transformation and Properties of Nanocrystalline Alloys". Ekaterinburg : UD RAS, 1997. P. 20—27.
43. Kodama R. H., Nash A. E., Spada F. E., Berkovwitz A. E. Spark erosion for production of nanocrystalline materials // Proc. NATO ASI. Nanophased Materials / Ed. By G. C. Hadjipanais and R. W. Siegel. Kluwer Acad. Publ., 1994. P. 101—108.
44. Barrett C. S. Line widths for cold worked metals // Phys. Rev. 1950. V. 81, N 2. P. 311.
45. Warren B. E., Warecois E. P. Stacking faults in cold worked alpha-brass // Acta Met. 1955. V. 3, N 5. P. 473—479.
46. Warren B. E., Averbach B. L. The effect of cold-work distortion on effect *X*-ray patterns // J. Appl. Phys. 1950. V. 21, N 6. P. 595—599.
47. Wagner C. N. J. *X*-ray study of low-temperature cold-work in silver and aluminum // Acta Met. 1957. V. 5, N 9. P. 477—482.

48. Лысак Л. И. Фазовые и структурные изменения в сталях при низких температурах. Киев: Наук. думка, 1976. 12 с.
49. Zhang K., Alexandrov I. V., Lu K. // Nanostructured Materials, 1997. V. 9. P. 347.
50. Alexsandrov I. V., Valiev R. Z. Computer simulation of *X*-ray diffraction patterns of nanocrystalline materials // Phil. Mag. B. 1996. V. 73. N 6. P. 861—872.
51. Valiev R. Z., Alexandrov I. V., Islamgaliev R. K. Processing and mechanical properties of nanostructured materials prepared by severe plastic deformation // Nanocrystalline Materials: Science and Technology. NATO ASI / Ed. by G. M. Chow, N. I Noskova. Kluwer Acad. Publ., 1998. P. 121—142.
52. Krill C. E., Birringer R. Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from *X*-ray diffraction profile analysis // Phil. Mag. 1998. V. 77, N 3. P. 621—640.
53. Thomas G. J., Siegel R. W., Eastman J. A. // Scripta Metall Mater. 1990. V. 24. P. 201; Ishida Y., Wunderlich K. // Scr. Met. 1990. V. 24. P. 403—408.
54. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Мышляев М. М. Строение нанофаз и границ раздела в нанокристаллическом многофазном сплаве $Fe_{73}Ni_{0.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ и в нанокристаллической меди // ФММ. 1997. Т. 83, № 5. С. 73—79.
55. Straub W. M., Gessmann T., Sigle W. et al. High-resolution transmission electron microscopy study of nanostructured metals // Nanostructured Materials. 1995. V. 5—8. P. 571—576.
56. Thomas G. F.,Siegel R. W., Fastman F. A. Grain boundaries in nanophase palladium: high resolution electron microscop and image simulation // Scr. Met. 1990. V. 24. P. 201—204.
57. Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K. High-resolution electron microscopy of interfaces in nanocrystalline materials // Nanostructured materials. 1995. V. 6. P. 115—124.
58. Valiev R. Z., Musalimov R. Sh. High-resolution transmission electron microscopy of nanocrystalline materials // Phys. Met. Metallography. 1994. V. 78, N 6. P. 666—670.
59. Surinach S., Otero A., Baro M. D. et al. Nanocrystallization of amorphous FeCuNbSiB based alloys // Nanostructured materials. 1995. V. 6, N 1—4. P. 461—464.
60. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы — состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 5—11.
61. Мулюков Р. Р. // МиТОМ. 1998. Т. 8. С. 34.
62. Носкова Н. И., Корзников А. В., Идрисова С. Р. Структура, твердость и особенности разрушения наноструктурных материалов // ФММ. 2000. Т. 89, № 4. С. 103—110.
63. Qian Z., Shi J. L. Characterization of pure and doped zirconia nanoparticles with inerared transmission spectroscopy // Nanostructured Materials. 1998. V. 10, N 2. P. 235—244.
64. Inoue Z., Kimura H., Sasamory K. High-Strencth $Al_{94}(V, Ti)_4Fe_2$ Alloys consisting of nanogranular amorphous and FCC-Al phases // Nanostructured Materials. 1997. V. 9. P. 493—496.
65. Shiotz J., Di Tolla F. D., Jacobsen K. W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes // Nature. 1998. V. 391/5, N2. P. 561—563.

66. Weissmuller J., Loffler J., Kleber M. Atomic structure of nanocrystalline metals studied by diffraction techniques and EXAFS // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 105—114.
67. Greenberg B. A., Romanov E. P., Sudareva S.V. // NATO Science Series 3. High Technology. 2000. V. 80. P. 109—114.
68. Теплов В. А., Пилюгин В. П., Талуц Г. Г. Образование диссипативных структур и фазовые переходы в сплавах железа при сдвиге // Металлы. 1992. № 2. С. 109—115.
69. Теплов В. А., Пилюгин В. П., Кузнецов Р. И. и др. Фазовый ОЦК—ГЦК переход, вызываемый деформацией под давлением сплава железо—никель // ФММ. 1987. Т. 64, вып. 1. С. 93—100.
70. Тупица Д. И., Шабашов В. А., Голиков А. И. Исследование "*in situ*" под давлением фазовых превращений железоникелевых сплавов // ФММ. 1991. № 4. С. 128—132.
71. Смирнов Н. А., Левит В. И., Пилюгин В. П. и др. Особенности низкотемпературной рекристаллизации никеля и меди // ФММ. 1986. Т. 62, вып. 3. С. 566—570.
72. Теплов В. А., Коршунов Л. Г., Шабашов В. А. и др. Структурные превращения высокомарганцевых аустенитных сталей при деформировании сдвигом под давлением // ФММ. 1988. Т. 66, вып. 3. С. 563—571.
73. Носкова Н. И., Хапланова Т. Е. Особенности пластической деформации монокристаллов молибдена в широком диапазоне технологических условий гидроэкструдирования // Прочность и пластичность материалов под высоким давлением. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1977. С. 54—63.
74. Ещенко Р. Н., Носкова Н. И., Демчук К. М. и др. Исследование фазовых превращений в аустенитной стали Х18Н10Т под давлением // ФММ. 1985. Т. 59, вып. 5. С. 957—963.
75. Корзникова Г. Ф., Носкова Н. И., Аксёнов В. И. и др. Структура и механические свойства магнитотвердого сплава 30Х23К, подвергнутого деформации сдвигом под давлением // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 84—97.
76. Корзникова Г. Ф., Носкова Н. И., Аксенов В. И. и др. Структура и механические свойства магнитотвердого сплава 30Х23К, подвергнутого деформации сдвигом под давлением // ФММ. 2003. Т. 95, № 5. С. 72—79.
77. Иванесенко Ю., Корзников А. В., Сафаров И. М. и др. Формирование сверхмелкозернистой структуры в железе и его сплавах при больших пластических деформациях // Изв. РАН. Металлы. 1995. Т. 6. С. 16—131; ФММ. 2000. Т. 89. № 4. С. 77—90.
78. Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З., Копылов В. И., Мулюков Р. Р. Формирование субмикрозернистой структуры в меди и никеле с использованием интенсивного сдвигового деформирования // Изв. РАН. Металлы. 1992. № 5. С. 96—101.
79. Rempel A. A., Gusev A. I., Mulyukov R. R., Amirkhanov N. M. Microstructure, microhardness and magnetic susceptibility of submicrocrystalline palladium // Nanostructured Materials. 1996. V. 7, N 6. P. 667—674;
80. Ремпель А. А., Гусев А. И., Мулюков Р. Р., Амирханов Н. М. Микроструктура и свойства палладия, подвергнутого интенсивной пластической деформации // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18, № 7. С. 14—22.

81. Корзников А. В., Идрисова С., Носкова Н. И. Структура и термостабильность субмикрокристаллического молибдена // ФММ. 1998. Т. 85, № 3. С. 113—118.
82. Валиев Р. З., Мулюков Р. Р., Овчинников В. В. и др. О физической ширине межкристаллитных границ // Металлофизика. 1990. Т. 12, № 5. С. 124.
83. Красильников Н. А., Рааб Г. И., Жиляев А. П. Микроструктура и механические свойства хрома, подвергнутого деформации кручением под давлением // Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 178—184.
84. Носкова Н. И., Перетурина И. А., Столяров В. В. и др. Прочность и структура нанокристаллического титана // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 188—200.
85. Mulyukov R., Valiev R., Amipkhanov N., Abdullin B. Temperature of polymorphic transformation onset in submicrometer-grained Co // Abstr. of the 3rd European East-West Conf. Exibition on Materials and Processes. Strasbourg, France, 1992. P. P22.
86. Носкова Н. И. Структура, прочность и пластичность аморфных и нанокристаллических материалов // ФММ. 1998. Т. 86, № 2. С. 179—190.
87. Valiev R. Z., Musalimov R. Sh. High-resolution transmission electron microscopy of nanocrystalline materials // Phys. Met. Metallography. 1994. V. 78, N 6. P. 666—670.
88. Носкова Н. И., Волкова Е. Г., Мулюков Р. Р. и др. Локальная атомная структура и модуль сдвига границ зерен в нанокристаллических металлах // Тр. Междунар. науч. конф. "Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов". Уфа: ИПСМ РАН, 2000. С. 167—173.
89. Носкова Н. И., Волкова Е. Г. Деформация "*in situ*" нанокристаллических материалов // Наноструктурные материалы. Получение и свойства. Тр. Междунар. семинара "Наноструктурные материалы-2000: Беларусь—Россия". Минск: НАНБ, 2000. С. 42—45.
90. Носкова Н. И., Волкова Е. Г., Мулюков Р. Р., Корзников А. В. Подвижность дислокаций и формирование нанозерна в меди, молибдене и вольфраме при сильной деформации // Тез. докл. XV Урал. школы металловедов-термистов "Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов". Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2000. С. 158.
91. Валиев Р. З., Корзников А. В., Мулюков Р. Р. Структура и свойства металлических материалов с субмикрокристаллической структурой // ФММ. 1992. № 4. С. 70.
92. Носкова Н. И. Физика деформации нанокристаллических металлов и сплавов // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 159—169.
93. Zhilyaev A. P., Kim B. K., Nurislamova G. V. et al. Orientation imaging microscopy of ultrafine-grained nickel // Scr. Met. 2002. V. 46, N 8. P. 573—580.
94. Гляйтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. М.: Мир, 1975. 375 с.
95. Klug H. P., Alexander L. E. *X*-ray giffraction procedures for polycristalline and amorphous materials. N. Y.: John Wiley and Sons, 1954.

96. Носкова Н. И., Вильданова Н. Ф., Елкина О. А. и др. Соотношение сдвигового и ротационного механизмов деформации в нанокристаллических сплавах на основе алюминия и титана // Тезисы XIV Петербургских чтений по проблемам прочности. СПб.: ФТИ РАН, 2003. С. 28—29.
97. Носкова Н. И., Вильданова Н. Ф.,Филиппов Ю. И. и др. Структура и прочность Al—(Mg, Re, Hf, Ce, Zr, Sn, Nb) после сильной пластической деформации // Тезисы докладов "Актуальные проблемы прочности". Великий Новгород: НГТУ, 2002. С. 25.
98. Панин В. Е., Лихачев В. А., Гриняев Ю. В. Структурные уровни деформации твердых тел. Новосибирск: Наука, 1985. 230 с.
99. Корзникова Г. Ф., Носкова Н. И., Аксенов В. И. и др. Структура и механические свойства магнитотвердого сплава 30Х23К, подвергнутого деформации сдвигом под давлением // ФММ. 2003. Т. 95. № 5.
100. Корзникова Г. Ф., Носкова Н. И., Корнева А. В. и др. Структура, механические и магнитные свойства магнитотвердых сплавов системы Fe—Cr—Co, подвергнутых интенсивной пластической деформации // ФММ. 2003. В печати.
101. Бродова И. Г., Добромыслов А. В., Носкова Н. И. и др. Новые перспективные материалы и новые технологии. Екатеринбург: УрО РАН. 2001. 212 с.
102. Nuttall J., Nutting J. Structure and properties of heavily cold-worked fcc metals and alloys // Met. Sci. 1978. V. 12, N 9. P. 430.
103. Кайбышев О. А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 263 с.
104. Носкова Н. И., Сериков В. В., Глазер А. А. и др. Электронно-микроскопическое и мессбауровское исследование структуры и строения сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ в нанокристаллическом состоянии // ФММ. 1992. № 7. С. 80—86.
105. Noskova N. I.,Ponomareva E. G. Structure, strength, and plasticity of nanophase $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ Alloy. 1. Structure // Phys. Met. Metallography. 1996. V. 82, N 5. P. 542—548.
106. Noskova N. I.,Ponomareva E. G. Structure transformations in amorphous Fe, Co and Pd based alloys at transitionin a nanocrystalline state // Nanostructured Materials. 1997. V. 9. P. 379—382.
107. Noskova N., Korshunov L., Potapov A., Tchernenko N. Structural changes induced by severe plastic deformation of Fe- and Co-based amorphous alloys // Proc. "Investigation and Applications of Severe Plastic Deformation". Moscow / Eds. T. C. Lowe and R. Z. Valiev: Kluwer Acad. Publ., 2000. V. 3/80. P. 115—120.
108. Noskova N. I., Ponomareva E. G., Lukshina V. A., Potapov A. P. Effect of rapid crystallization of $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ glass on its properties // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 969—972.
109. Noskova N. I. The structure and properties of nanocrystalline polyphases alloys // Nanostructured Materials. 1997. V. 1.9. P. 505—508.
110. Носкова Н. И. Прочность, пластичность и разрушение металлов и сплавов с нанокристаллической структурой // Тр. Междунар. семинара "Наноструктурные материалы-2000. Беларусь—Россия". Наноструктурные материалы. Получение и свойства. Минск: НАНБ, 2000. С. 17—20.

111. Носкова Н. И., Ярцев С. В. Квазикристаллы и квазикристаллические фазы // ФММ. Т. 78, вып. 6. С. 34—48.
112. Noskova N. I., Ponomareva E. G., Yartsev S. V., Prekul A. F. Quasicrystalline phases in Al—Mn and Al—Cu—Fe Alloys // Phys. Met. Metallography. 1995. V. 79, N 2. P. 164—168.
113. Inoue A., Makino A. Improvement of soft magnetic properties of nanocrystalline Fe—M—B (M=Zr and Nb) alloys and their applications // Nanostructured Mater. 1997. V. 9. P. 403—412.
114. Yoshizawa Y., Yamauchi K. // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 307; Yamauchi K. Yoshizawa Y. Recent development of nanocrystalline soft magnetic alloys // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 247—254.
115. Koster U., Schunemann U., Blank-Bewersdorff M. et al. // Mat. Sci. and Eng. 1991. V. A133. P. 611—616.
116. Inoue A., Fan C., Takeuchi A. Synthesis of high strength bulk nanocrystalline alloys containing remaining amorphous phase // Mat. Sci. Forum. 1999. V. 1. P. 1—8.
117. Kwarciak J., Pajak L., Lelatko J. Crystallization kinetics of $(Fe, Co)_{78}Si_9B_{13}$ glasses // Zs. Metallkunde. 1988. Bd 79, N 11. P. 712—716.
118. Андриевский Р. А., Гребцова О. М., Домашнева Е. П. и др. Консолидация ультрадисперсного нитрида титана при высоких давлениях // ДАН СССР. 1993. Т. 331, № 3. С. 306—307.
119. Андриевский Р. А., Лютиков Р. А., Торбова О. Д. и др. Газовыделение и пористость при спекании нитрида титана // Неорган. материалы. 1993. Т. 29, № 12. С. 1641—1644.
120. Rabe T., Waesche R. Sintering behaviour of nanocrystalline titanium nitride powders // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 357—360.
121. Андриевский Р. А., Аникин В. Н., Домашнев И. А. и др. Спекание и горячее прессование ультрадисперсной смеси 80 мас.% Al_2O_3 + + 20 мас.% TiN // Неорган. материалы. 1994. Т. 30, № 5. С. 708—709.
122. Петрикин Ю. В., Петрунин В. Ф. Методы исследования и аттестации УДМ // Сб. науч. тр. IV Всерос. конф. ФХУДС. М., 1999. С. 209.
123. Chow G. M., Kurihara L. K., Kemner K. M. et al. Structural, morphological and magnetic study of nanocrystalline cobalt-copper powders synthesized by the polyol process // J. Mater. Res. 1995. V. 10, N 6. P. 1546—1554.
124. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // ФММ. 1999. Т. 8, № 1. С. 50—73.
125. Andrievski R. A., Kalinnikov G. V. Physical-mechanical properties of thin nanostructured boride/nitride films // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 142—144. P. 573—578.
126. Витязь П. А., Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди. Минск: Беларуска навука, 1998. 351 с.
127. Li Z. O., Zhang H. F., Zhang X. B. et al. Nanocrystalline tungsten carbide encapsulated in carbon shells // Nanostructured Materials. 1998. V. 10, N 2. P. 179—184; 126a. Gonser U. NANO'58 // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 517—520.
128. Gryaznov V. G., Trusov L. I. Size effect in micromechanics of nanocrystals // Progress in Materials Science. 1993. V. 37. P. 289—401;

127a. Gryaznov V. G., Polonsky I. B.,Romanov A. E., Trusov L. I. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 42—46.
129. Siegel R. W. Nanostructured materials — mind over mater // Nanostructured Materials. 1994. V. 4, N 1. P. 121—138; 128a. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направлений исследований / Под ред. М. Роко, Р. Уильямса, П. Аливисатоса; пер. с англ. А. Хачояна; под ред. Р. Андриевского. М.: Мир, 2002. 295 с.
130. Muller S. F. On structure and stability of nanostructured materials: a two-dimensional model // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 787—790.
131. Тихонов Л. В., Кононенко В. А., Прокопенко Г. И., Рафаловский В. А. Механические свойства металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1986. 558 с.
132. Lasalmonie A., Strudel J. L. Review infuence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials // J. Mat. Sci. 1986. V. 21. P. 1837—1852.
133. Полухин П. И., Горелик С. С., Воронцов В. К. Физические основы пластической деформации. М.: Металлургия, 1982. 584 с.
134. Recristallization of Metallic Materials / Ed. by Fr. Haessner. Stutgart: Riederer Verlag Gmb H., 1978. (Рекристаллизация металлических материалов / Под ред. Ф. Хейснера; пер. с англ. под ред. Ч. В. Копецкого. М.: Металлургия, 1982. 352 с.
135. Abdulov R. Z., Valiev R. Z., Krasilnikov N. A. Formation of Submicrometre-grained Structure in magnesium alloyelue to high plastic strains // J. Mat. Sci. Lett. 1990. V. 9. P. 1445.
136. Валиев Р. З., Мулюков Р. Р., Овчинников В. В. и др. О физической ширине межкристаллитных границ // Металлофизика. 1990. Т. 12, № 5. С. 124.
137. Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Ovchinnikov V. V., Shabashov V. A. Mossbauer analysis of submicrometer grained iron // Scr. Met. Mat. 1991. V. 25. N 12.
138. Rempel A. A., Gusev A. I., Mulyukov R. R., Amirkhanov N. M. Microstructure, microhardness and magnetic susceptibility of submicrocrystalline palladium // Nanostructured Materials. 1996.V. 7, N 6. P. 667—674; Рempель А. А., Гусев А. И., Мулюков Р. Р., Амирханов Н. М. Микроструктура и свойства палладия, подвергнутого интенсивной пластической деформации // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18, № 7. С. 14—22.
139. Новиков И. И. Теория термической обработки. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
140. Tschope A., Birringer R., Gleiter H. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. P. 5391.
141. Fecht H.-J. Nanostructure formation by mechanical attrition // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 33.
142. Moelle C. H., Fecht H.-J. Thermal stability of nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 421.
143. Зиновьев В. Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. М.: Металлургия. 1984. 200 с.
144. Chen L. C., Spaepen F. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 679.
145. Chen L. C., Spaepen F. // Nature. 1988. V. 336. P. 366.

146. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 156 с.
147. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник / Под ред. Л. Н. Ларикова, Ю. Ф. Юрченко. Тепловые свойства металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1985. 440 с.
148. Wilkens M. Das Spannungsfeld einer Anordnung von regellos Verteilten Versat zungen // Acta Met. 1967. V. 15. P. 1412.
149. Физическое металловедение. Вып. 3 / Под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968. 484 с.
150. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия. 1978. 248 с.
151. Triftshauser W., Mc Gervey J. D. // Appl. Phys. 1975. V. 6. P. 177.
152. Wurschum R., Greiner W., Valiev R. Z. et al. Interfacial free volumes in ultra-fine grained metals prepared by severe plastic deformation, by spark erosion, or by crystallization of amorphous alloys // Scr. Met. Mater. 1991. V. 25. P. 2451.
153. Musalimov R. Sh., Valiev R. Z. // Scr. Met. Mat. 1992. V. 27. P. 1685.
154. Валиев Р. З., Мусалимов Р. Ш. Электронная микроскопия высокого разрешения нанокристаллических материалов // ФММ. 1994. Т. 78, вып. 6. С. 114.
155. Орлов А. Н., Переверзев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 156 с.
156. Валиев Р. З., Владимиров В. И., Герцман В. Ю. и др. Дисклинационно-структурная модель и энергия границ зерен в металлах с ГЦК-решеткой // ФММ. 1990. № 3. С. 31—38.
157. Perevezentsev B. N., Rybin V. V., Chuvil'deev V. N. The theory of structural superplasticity — II. Accumulation of defects on the intergranular and interphase boundaries / Accomodation of grain-boundary sliding. The upper bound of the superplastic syrain rate // Acta Metal. Mater. 1992. V. 40, N 5. P. 895—906.
158. Zhilyaev A. P., Szpunar J. A., Gertsman V. Y. Statistical characterization of grain boundaries in nanocrystalline zirconia // Nanostructured Materials. 1997. V. 9 (1—8). P.343—346.
159. Старостенков М. Д., Демьянов Б. Ф., Кустов С. Л., Грахов Е. Л. Межзеренные границы наклона в сплаве Ni_3Fe // ФММ. 1998. Т. 85, № 5. С. 433—50.
160. Starostenkov M. D., Demyanov B. F., Sverdlova E. G., Grakhov E. I. Energies of the tilt grain boundaries in ordered alloy NiAl // Металлофизика и новейшие технологии. 1998. Т. 20, № 8. С. 55—59; Nanostructured Materials. 1998. V. 10. N 3. P. 493—501.
161. Languillaume, Chmelik F., Kapelski G. et al. Microstructure and hardness of ultrafine-grained Ni_3Al // Acta Metall. Mater. 1993. V. 41, N 10. P. 2962.
162. Morse Philip M. Thermal Physics. N. Y.; Amsterdam: W. A. Bengamin Inc., 1964.
163. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1976. 448 с.
164. Lebedev A. V., Pulnev S. A., Kopylov V. I. et al. Thermal stability of submicrocrystalline copper and Cu: ZrO_2 composite // Scr. Met. 1996. V. 35, N 9. P. 1077—1081.
165. Ying J. Y., Wang G-H., Fuchs H. et al. // Mat. Lett. 1992. V. 15. P. 180.

166. Лукшина В. А., Дмитриева Н. В., Носкова Н. И. и др. Нанокристаллический сплав $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$: структура и магнитные свойства. П. Термическая стабильность наведенной магнитной анизотропии // ФММ. 2002. Т. 93, № 6. С. 41—49.
167. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. М.: Мир, 1966. 172 с.
168. Литвинов В. С., Каракишев С. Д., Овчинников В. В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: Металлургия, 1982.
169. Herr U., Jing J., Birringer R. et al. Investigation of nanocrystalline iron materials by Mossbauer spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50, N 8. P. 472.
170. Herr U., Jing J. , Gonser U., Gleiter H. // Solid State Comm. 1990. V. 76. P. 192.
171. Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Ovchinnikov V. V. Direction of a grain-boundary phase in submicrometre grained iron // Phil. Mag. Lett. 1990. V. 62, N 4. P. 253.
172. Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Ovchinnikov V. V., Shabashov V. A. // Mossbauer analysis of submicrometer grained iron // Scr. Met. Mat. 1991. V. 25, N 12.
173. Голобородский Б. Ю. Мессбауэровское исследование упорядочивающихся сплавов с конкурируюшими обменными взаимодействиями Fe(Pd Au). Автореф. дис. ... к. ф.-м. н. Свердловск: УПИ, 1989.
174. Овчинников В. В., Гельд П. В. // ФММ. 1989 Т. 65, вып. 1. С. 23.
175. Wirshum R. Nuclear spectroscopy of nanocrystalline metals and alloys // Nanostructured Materials. 1995. V. 6, N 1. P. 93—104.
176. Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричков О. И. Интегралы и ряды. Элементарные функции. М.: Наука, 1981. 800 с.
177. Kaigorodov V. N., Klotsman S. M. Investigation of nanometer-sized-polycrystalline palladium by emissive nuclear γ-ray resonance spectroscopy // Phys. Rev. 1992. V. B46, N 10. P. 5928—5932.
178. Babanov Yu. A., Blaginina L. A., Mulyukov R. R. et al. EXAFS Study of Short-Range in Submicron-Grained Copper produced by Severe Plastic Deformation // Phys. Met. Metallography. 1998. V. 86, N 6. P. 559—562.
179. Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H. // Phys. Lett. 1989. V. A135. P. 461; 179а. Зубаиров Л. Р., Литвинов Е. А., Мулюков Р. Р.и др. // РАН. 2000. Т. 372, № 3. С. 319; 179б. Бахтизин Р. З., Лобанов В. М., Юмагузин Ю. М. // Приборы и техника эксперимента. 1987. № 4. С. 247; 179в. Modinos Field A. Thermoionic and secondary electron emission spectroscopy. Salford: Univ. Salford, Plenum Press, 1984; 179г. Мулюков Р. Р., Юмагузин Ю. М., Ивченко В. А., Зубаиров Л. Р. Полевая эмиссия из субмикрокристаллического вольфрама // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72, N 5. С. 377—381; 179д. Noskova N. I., Volkova E. G., Korznikov A. V., Mulykov R. R. The strength and Peculiarities of the Destruction of Nanostructure Materals // Металлофизика и новейшие технологии. 2001. Т. 23. С. 149—156; 179е. Mulyukov R. R., Litvinov E. A., Zubairov L. R. et al. Characteristics of field emission from nanocrystalline materials // Physica B. 2002. V. 324. P. 329—335; 179ж. Елинсон М. И., Васильев Г. Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: ГИФМЛ, 1958; 179з. Добрецов Л. Н., Гомоюмова М. В. Эмиссия электронов. М.: Наука, 1966.

180. Бернштейн М. Л., Займовский В. А. Механические свойства металлов. М.: Металлургия. 1979. 495 с.
181. Золоторевский В. С. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1983. 352 с.
182. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1978. 554 с.
183. Блантер М. С., Пигузов Ю. В., Ашмарин Г. М. и др. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях. Справочник. М.: Металлургия, 1991. 248 с.
184. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
185. Криштал М. А. Головин С. А. Внутреннее трение и структура металлов. М.: Металлургия, 1976. 376 с.
186. Фавстов Ю. К., Шульга Ю. Н., Рахштадт А. Г. Металловедение высокодемпфирующих сплавов. М.: Металлургия, 1980. 272 с.
187. Quimby S. L. // Phys. Rev. 1925. V. 25. P. 558.
188. Marx J. // Rev. Sci. Instr. 1951. V. 22. P. 503.
189. Соловьев В. А., Михайлов И. Г. // Изв. АН СССР. Сер.физ. 1956. Т. 20. С. 261.
190. McScimin H. J. J. // Acoust. Soc. Amer. 1950. V. 22. P. 413.
191. Баранов В. М., Коростин О. С., Милосердин Ю. В. // Зав. лабор. 1972. Т. 38, № 9. С. 1143—1144.
192. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А. М. Прохоров.; ред. кол. Д. М. Алексеев, А. М. Бонч-Бруевич, А. С. Боровик-Романов. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 928 с.
193. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов / Пер. с нем. М.; Л.: Физматгиз, 1963. 312 с.
194. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с. Теория упругости металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
195. Физическая акустика. Т. 3, ч. Б: Динамика решетки / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. 391 с.
196. Шермергор Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 400 с.
197. Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
198. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. М.: Машиностроение, 1974. Ч. 2. 368 с.
199. Прован Дж., Бамиро О. Упругий отклик границ зерен в меди и алюминии // Атомная структура межзеренных границ. М.: Изд-во иностр. лит., 1978. 210 с.
200. Wolf D., Kluge M. O. Relationship between shear reasistance and local atomic structure at grain boundaries in FCC metals // Scr. Met. 1990. V. 24, N 5. P. 907—912.
201. Лариков Л. Н., Бюханов А. А., Усов В. В. Влияние микроискажений на анизотропию упругих свойств листов меди в приближении Хилла // Дефектоскопия. 1992. Т. 14, № 1. С. 34—40.
202. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
203. Головин С. А., Пушкар А., Левин Д. М. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металических материаллов. М.: Металлургия, 1987. 190 с.

204. Kochler J. S. The influence of dislocations and impurities on the damping and the elastic constans of metal single crystals // Imperfection in Nearly Perfect Crystales. N.Y.: Willey, 1952. P. 197—215.
205. Granato A., Lucke K. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27, N 5. P. 583.
206. Niblett D. H., Wilks J. // Phyl. Mag. 1956. V. 1, N 5. P. 509.
207. Hasiguti R. R., Igata N., Kamashota G. // Acta Met. 1962. V. 10, N 4. P. 1215.
208. Ke T. S. // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 553.
209. Ke T. S. // Phys. Rev. 1947. V. 72. P. 41.
210. Woirgard J., Amirault J. P., Fonguet J. D. // Proc. ICIFUAS-5. Aachen. 1973. V. 1. P. 392.
211. Bonetti E., Evangelista E., Gondi P. et. al. // Nuovo Cimento. 1976. V. B33. P. 408.
212. Ke T. S. // J. Phys. (Fr.). 1985. V. 46. P. 351.
213. Iwasaki K. // Phys. Stat. Sol. 1985. V. A90. P. K35.
214. Kong Q. P., Day Y. // Phys. Stat. Sol. 1990. V. A118. P. 431.
215. Ивасаки К. Пики межкристаллитного внутреннего трения. История развития и современное положение (обзор) // Нихон киндзоку гаккай кайхо. 1987. Т. 26. N 5. С. 382.
216. Орлов А. Н., Переверзенцев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 156 с.
217. Косевич К. М., Иевлев В. М., Палатник Л. С., Федоренко А. И. Структура межкристаллитных и межфазных границ. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
218. Гейтс. Роль ЗГД в зернограничном проскальзывании // Атомная структура межзеренных границ. М.: Мир, 1978. С. 220—243.
219. Орлов А. Н. Границы зерен и механические свойства поликристаллов // Проблемы прочности и пластичности твердых тел. М.: Наука. 1979. С. 226—235.
220. Ашмарин Г. М., Чурюканова М. Н., Голубев М. Ю. Зависимость спектра внутреннего трения чистых металлов с ГЦК-решеткой от их структуры // Структура, механические и физические свойства металлических материалов. М.: Металлургия, 1989. С. 104—112.
221. Павлов В. Л., Антонова О. В., Адаховский Л. П. и др. Механические свойства и структура металлов и сплавов с предельно высокой степенью пластической деформации // ФММ. 1984. Т. 58, вып. 1. С. 177.
222. Korn D., Morsch A., Birringer R. et al. // J. Phys. Coll. C5. Suppl. 1988. T. 49. N 10. P. C5—769.
223. Gleiter H. // Progr. Mat. Sci. 1989. V. 33. P. 224.
224. Nieman G. W., Weertman J. R., Siegel R. W. // Scr. Met. 1990. V. 24. P. 145.
225. Nieman G. W., Weertman J. R., Siegel R. W. // J. Mater. Res. 1991. V. 6. P. 1012.
226. Weller M., Diehl J., Schaefer H.-E. Shear modulus and internal friction in nanometer-sized polycrystalline palladium // Phil. Mag. A. 1991. N 2.
227. Kristic V., Erb U., Palumbo G. Effect of porosity on young's modulus of nanocrystalline materials // Scr. Met. Mater. 1993. V. 29. P. 1501.
228. Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З., Кобелев Н. П. и др. Упругие свойства меди с субмикрокристаллической структурой // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 3155.

229. Akhmadeev N. A., Kobelev N. P., Mulyukov R. R. et al. The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure // Acta Met. Mater. 1993 . V. 41, N 4. P. 1041.
230. Лурье А. И. Теория упругости. М.: Наука, 1970. 940 с.
231. Musalimov R. Sh., Valiev R. Z. // Scr. Met. Mater. 1992. V. 27. P. 1685.
232. Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З., Мулюков Р. Р. Магнитная восприимчивость пластически деформированного палладия. // РАН. 1995. Т. 345, № 3. С. 330.
233. Левин В. П., Проскурин В. Б. Дислокационная неупругость в металлах. М.: Наука, 1993. 272 с.
234. Chan S.-W., Baluffi R. W. // Acta Met. 1985. V. 33. P. 1113.
235. Mulyukov R. R., Akhmadeev N. A., Valiev R. Z., Mikhailov S. B. // Mat. Sci. Eng. 1993. V. A171. P. 143.
236. Мулюков Р. Р., Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З. и др. Амплитудная зависимость внутреннего трения и прочность субмикрокристаллической меди // Металлофизика. 1993. Т. 15. С. 50.
237. Mulyukov R. R., Mikhailov S. B., Zaripova R. G., Salimonenko D. A. The amplitude dependence of damping of 18—10 type stainless steel with submicrocrystalline structure // Mat. Res. Byl. 1996. V. 31. P. 639.
238. Schaefer H.-E., Wurschum R., Birriger R., Gleiter H. // Physical Research. V. 8 / Ed. K. Hennig. Berlin: Akademie-Verlag, 1988. P. 580.
239. Mulyukov R. R., Schaefer H.-E., Weller M., Salimonenko D. A. Internal friction and superplasticity of submicrocristalline // Met. Mat. Sci. For. 1994. V. 170—172. P. 159.
240. Mulyukov R., Weller M., Valiev R. Z. et al. Internal friction and shear modulus in submicrograined Cu // Nanostructured materials. 1995. V. 6. P. 577.
241. Rotherham L., Pearson S. // J. Met. 1956. V. 8. P. 881.
242. Bordoni P. G. // Ric. Sci. 1949. V. 19, N 8. P. 851.
243. Alnazer W. E., Niblett D. H. // J. Phys. (Fr.). 1987. V. 48, N C8. P. 77.
244. Williams T. M., Leak G. M. // Acta Met. 1967. V. 15, N 15. P. 1111.
245. Magales L. B., Niblett D. H. // J. Phys. (Fr.). 1987. V. 48, N C8. P. 209.
246. Iwasaki K. Bull. // Jap. Inst. Metals. 1987. V. 26. P. 382.
247. Mulyukov R. R., Mikhailov S. B., Zaripova R. G., Salimonenko D. A. Damping properties of 18Cr—10Ni stainless steel with submicrocrystalline structure // Mat. Res. Bull. 1996. V. 31, N 6. P. 639.
248. Farkhutdinov K. G., Zaripova R. G., Breikina N. A. // Mat. Sci. Eng. 1994. V. A174. P. 217.
249. Черебин В. Т. Экспериментальная техника в физическом металловедении. Киев: Техника, 1968. 280 с.
250. Bozorth R. M. Ferromagnetism. Toronto; N.-Y.; L.: D. Van, Nostrand Company, 1951. P. 770.
251. Advani A. H., Murr L. E. // Scr. Met. Mat. 1991. V. A25. P. 349.
252. Мак Лин Д. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1963. 432 с.
253. Котрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М.: Металлургиздат, 1954. 255 с.
254. Конева Н. А., Козлов Э. В. Физика субструктурного упрочнения // Вестн. ТГАСУ. Естеств. науки. 1999. № 1. С. 21—35.

255. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский и др. Киев: Наук. думка, 1987. 245 с.
256. Травин О. В., Травина Н. Т. Структура и механические свойства монокристаллов гетерофазных сплавов. М.: Металлургия, 1985. 183 с.
257. Трефилов В. И. , Фирстов С. А., Мильман В. Ю. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наук. думка, 1975. 315 с.
258. Панин В. Е., Дударов Е. Ф., Бушнев Л. С. Структура и механические свойства твердых растворов замещения. М.: Металлургия, 1971. 205 с.
259. Эволюция дислокационной структуры, упрочнение и разрушение сплавов // Сб. науч. тр. под ред. Н. А. Коневой. Томск: ТГУ, 1992. 148 с.
260. Келли А. , Николсон Р. Дисперсионное твердение. М.: Металлургия, 1974. 200 с.
261. Lasalmonie H., Srudel F. L. Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strenght materials // J. Mat.Sci. Eng. 1986. V. 21. P. 1837—1852.
262. Lasalmonie H., Srudel F. L. Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strenght materials // J. Mat. Sci. Eng. 1986. V. 21. P. 1837—1852.
263. Kutumba V., Rao P. R., Taplin D. M. R. // Met. Trans. 1975. V. 6A. P. 77.
264. Gibbons T. B., Hopkins B. E. // Met. Sci. 1971. V. 5.P. 233.
265. Cahi R. W. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1982. V. 12. P. 51.
266. Hali I. O. // Proc. Phys. Soc. (L.). 1951. V. B64. P. 747.
267. Ashby M. F. // Phil. Mag. 1970. V. 21. P. 399.
268. Thompson A. W., Baskes M. I., Flanagan W. I. // Acta Met. 1973. V. 21. P. 1017
269. Hahn H., Mondal P., Padmanabhan K. A. Plastic deformation of nanocrystalline materials // Nanostructured Materials. 1997. V. 9. P. 603—606.
270. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г. Структура, прочность и пластичность нанокристаллического сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$. I. Структура// ФММ. 1996. Т. 82, № 5. С. 163—171.
271. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Перетурина И. А. Структура, прочность и пластичность нанокристаллического сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$. II. Прочность и пластичность // ФММ. 1996. Т. 82. № 6. С. 116—121.
272. Noskova N. I. The Nanocrystalline Alloys: The Structure and Properties // Nanostructured Materials: Science and Technology / Edi. by G.-M. Chow, N. I. Noskova: NATO ASI Series, 1998. 3. High Technology. V. 50. P. 93—119.
273. Носкова Н. И. Прочность, пластичность и разрушение металлов и сплавов с нанокристаллической структурой // Тр. Междунар. науч. конф. "Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов". Уфа: ИПСМ РАН, 2000. С. 44—55.
274. Носкова Н. И. Прочность, пластичность и разрушение металлов и сплавов с нанокристаллической структурой // Тр. семинара "Наноструктурные материалы-2000: Беларусь—Россия". Наноструктурные материалы. Получение и свойства. Минск: НАНБ, 2000. С. 17—20.
275. Носкова Н. И. Структура, прочность и пластичность аморфных и нанокристаллических материалов // ФММ. 1998. Т. 86, № 2. С. 179—190.

276. Носкова Н. И., Волкова Е. Г., Мулюков Р. Р. и др. Локальная атомная структура и модуль сдвига границ зерен в нанокристаллических металлах // Тр. Междунар. науч. конф. "Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов". Уфа: ИПСМ РАН, 2000. С. 167—173.
277. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Перетурина И. А., Кузнецов В. Н. Прочность и пластичность сплава Pd—Cu—Si в аморфном и нанокристаллическом состояниях // ФММ. 1996. Т. 81, вып. 1. С. 162—170.
278. Noskova N. I. The Structure and properties of nanocrystalline polyphases alloys // Nanostructured Materials. 1997. V. 9. P. 505—508.
279. Корзникова Г. Ф., Носкова Н. И., Аксёнов В. И.и др. Структура и механические свойства магнитотвердого сплава 30Х23К, подвергнутого деформации сдвигом под давлением // ФММ. 2003. Т. 95. № 5.
280. Pande C. S., Masumura R. A., Armstrong R. W. Pile-up based hall-petch for nanoscale materials // Nanostructured Mater. 1993. V. 2, N 3. P. 323—331.
281. Носкова Н. И., Корзников А. В., Идрисова С. Р. Структура, твердость и особенности разрушения наноструктурных материалов // ФММ 2000. Т. 89, № 4. С. 103—110.
282. Tabachnikova E. D., Bengus V. Z., Valiev R. Z. et al. Temperature mechanical properties of nanostructured Cu and Ni processed by severe plastic deformation // Proc. Conf. on the Structure and Properties of Nanocrystalline Materials. Ekaterinburg: UD RAS, 1999. P. 103—107.
283. Born M. Thermodynamics of crystals and melting // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 591—603.
284. Френкель Я. И. Введение в теорию твердого тела. М.: ГИФ МЛ, 1958. 386 с.
285. Tallon J. L. The volum dependence of elastic moduli and the boron-dudand melting hypothesis // Phil. Mag. A. 1979. V. 39. P. 151—161.
286. Langford G., Cohen M. Strain hardening of iron by severe plastic deformation // Trans. ASM. 1969. V. 62. P. 624—638.
287. Langford G., Cohen M. Microstructural analysis by high-voltage electron diffraction of severely drawn iron wires // Metal. Trans. 1975. V. 6A. P. 901—910.
288. Лихачев В. А., Рыбин В. В. Дисклинационная модель пластической деформации и разрушения металлов // Вестн. ЛГУ. Механика. 1976. № 7. С. 103—108.
289. Van Swygenhoven H., Caro A. Molecular dynamic computer simulation of nanophase Ni: structure and mechanical properties // J. Nanostructured Materials. 1997. V. 9. P. 669—672.
290. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 2. Механические и физические свойства // ФММ. 2000. Т. 89, № 1. С. 91—112.
291. Agnew S. R., Weertman J. R. The influence of texture on the elastic properties of ultrafine-grain copper // Mater. Sci. Eng. 1998. V. A242. P. 174—180.
292. Korn D., Morsch A., Birringer R. et al. // J. Phys. 1988. V. 49, N C5. P. 769.
293. Wolf D., Klude M. D. Relation between shear resistance and local atomic structure at grain boundaries in FCC metals // Scr. Met. Mater. 1990. V. 24. P. 907—912.

294. Klotsman S. M. Diffusion and defects in nanocrystalline materials // J. Defect and Diffusion Forum. 1993. V. 99—100. P. 25—52.
295. Носкова Н. И., Волкова Е. Г. Исследование деформации методом in situ нанокристаллической меди // ФММ. 2001. Т. 91, № 6. С. 100—107.
296. Носкова Н. И., Волкова Е. Г. Исследование деформации in situ нанокристаллического сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ // ФММ. 2001.Т. 92, № 4. С. 107— 111.
297. Носкова Н. И., Перетурина И. А., Столяров В. В. и др. Прочность и структура нанокристаллического титана // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 188—200.
298. Носкова Н. И. Физика деформации нанокристаллических металлов и сплавов // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 159—169.
299. Владимиров В. И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
300. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Перетурина И. А. Особенности дислокационной структуры монокристаллов с ОЦК-решеткой перед их разрушением // 1991. № 7. С. 198—205.
301. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Иващенко Р. К. Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена. Киев: Наук. думка, 1983. 232 с.
302. Schiotz J., Di Tolla F. D., Jacobsen K. W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes // Nature. 1998.V. 391/5, N 2. P. 561—563.
303. Romanov A. E. Continuum theory of defects in nanoscaled materials // Nanostructured Materials. 1995. V. 6, N 1—4. P. 125—134.
304. Nazarov A. A., Romanov A. E., Valiev R. Z. Models of the defect structure and analysis of the mechanical behavior of nanocrystals // Nanostructured Materials. 1995. V. 6, № 5—6. P. 775—778.
305. Малыгин Г. А. Нарушение закона Холла—Петча в микро- и нанокристаллических материалах //Физика твердого тела. 1995. Т. 37, № 8. С. 2281—2292.
306. Noskova N. I. Structural features, strengh, and mechanisms of deformation of nanocrystalline materials // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S119—S130.
307. Nazarov A. A. On the role of non-equilibrium grain boundary structure in the yield and flow stress of polycrystals // Phil. Mag. A. 1994. V. 69, N 2. P. 327—340; Назаров А. А. Неравновесные ансамбли зернограничных дислокаций и свойства нанокристаллов // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. С. 70—79.
308. Hahn H., Averback R. Low-temperature creep of nanocrystalline titanium (IV) oxide // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74, N 11. P. 2918—2921.
307. Lasalmonie A., Strudel J. L. Review influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21, N 6. P. 1837—1852.
309. Milligan W. W., Hackney S. A., Ke M., Aifanfis E. C. In situ studies of deformation and fracture in nanophase materials // Nanostructured materials. 1993. V. 2, N 3. P. 267—276.

310. Baudelet B., Languillaume J. Comportement mecanique des nanomateriaux—mechanical properties of nanocrystalline // Rev. Met. 1993. V. 90, N 9. P. 1101.
311. Greer A. L. The development of nanoscale microstructures in Al alloys // Recent Advances in Granular and Nanostructured Materials. Grenoble, France, 1998.
312. Pande C. S., Masumura R. A., Armstrong R. W. Pile-up based hall-petch relation for nanoscale materials // Nanostructured Materials. 1993. V. 2.
313. Glezer A., Pozdnykov V. Structural mechanism of plastic deformation of nanomaterials with amorphous intergranular layers // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. P. 767—769.
314. Gutkin M. Yu., Ovid'ko I. A., Mikaelyan K. N. On the role of disclination in relaxation and deformation processes in nanostructured materials // Nanostructured Materials. 1995. V. 6, N 5—8. P. 779—782.
315. Naimark O. B. Structural transition in solids and mechanisms of plasti city and failure. Perm: RAS UB Institute of Continuous Media Mechanics. 1995. 52 p.
316. Носкова Н. И. Структура и свойства нанокристаллических многофазных сплавов // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. С. 5—20.
317. Чувильдиев В. Н., Переверзенцев В. Н. Деформационно-стимулированное проскальзывание по границам зерен // Физика дефектов поверхностных слоев материалов. Л.: ФТИ, 1989. С. 175—184.
318. Чувильдиев В. Н. Микромеханизмы деформационно-стимулированной зернограничной самодиффузии. Ч. 2. Влияние внесенных в границы зерен решеточных дислокаций на диффузионные свойства границ зерен // ФММ. 1996.Т. 81, № 6. С. 5—13.
319. Чадек Й. Ползучесть металлических материалов. М.: Мир, 1987. 302 с.
320. Металловедение титана / Под. ред. И. И. Корнилова // Тр. Пятого совещания по металлургии, металловедению и применению титана. М.: Наука, 1964. 316 с.
321. Физика радиационных явлений и радиационное материаловедение / Под ред. А. М. Паршина, И. М. Неклюдова, Н. В. Камышанского. М.; СПб; Белгород, 1998. 417 с.
322. Sanders P. G., Rittner M., Kiedaisch E. et al. Creep of nanocrystalline Cu, Pd and Al—Zr // Nanostructured Materials. 1997. N 1—8. P. 433—439.
323. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю. Р. Колобов, Р. З. Валиев, Г. П. Грабовецкая и др. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
324. Grabovetskaya G. P., Kolobov Yu. R., Ivanov K. V., Girsova N. V. Structure and creep behavior of nanostructured materials produced by severe plastic deformation // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S37—S44.
325. Грабовецкая Г. П., Колобов Ю. Р., Иванов К. В., Гирсова Н. В. Диффузионно-контролируемые процессы и пластичность наноструктурных материалов // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 318—327.
326. Варгасов Н. Р., Рыбин В. В. Оптимизация температурно-скоростных режимов пластической деформации по критерию диссипации меха-

нической энергии // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. № 9. С. 52—56.
327. Варгасов Н. Р., Рыбин В. В. Аккумуляция и диссипация энергии при горячей деформации титанового сплава // Вопр. материаловедения. 1999. Вып. 1 (18). С. 63—68.
328. Stolyarov V. V., Shestakova L. O., Zharikov A. I. et al. Mechanical properties of nanostructured titanium alloys processed using severe plastic deformation //Proc. of 9 Inter. Conf. Titanium-99 // Ed. I. V. Gorynin, S. S. Ushkov. St-Petersburg: Nauka, 2000. V. 1. P. 466—472.
329. Столяров В. В., Шестакова Л. О., Гундеров Д. В., Валиев Р. З. Метастабильные состояния в наноструктурных сплавах // Структура и свойства нанокристаллических материалов [Тр. конф. под ред. Н. И. Носковой и Г. Г. Талуца]. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 248—253.
330. Stolyarov V. V., Zhu Y. T., Lowe T. C. et al. Processing, microstructure and mechanical properties of nanocrystalline Ti and Ti—TiO_2 nanocomposites processed by SPTS consolidation // J. Mater. Sci. Eng. 2000. V. A282—1—2. P. 78—85.
331. Носкова Н. И., Перетурина И. А., Столяров В. В. и др. Прочность и структура нанокристаллического Ti // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург. 2002. С. 188—200.
332. Салищев Г. А., Галеев Р. М., Валиахметов О. Р. и др. Структура и механические свойства субмикрокристаллического титана и его сплавов. // Мат-лы Всерос. конф. " Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем". Екатеринбург: УроРАН, 2000. С. 209.
333. Новиков И. И., Портнов В. К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981. 168 с.
334. Кайбышев О. А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 264 с.
335. Грабский М. В. Структурная сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 270 с.
336. Kaibyshev O. A. Superplasticity of Alloys. Intermetallides and Ceramics. Berlin: Springer, 1992. 280 p.
337. Nieh T. G., Wardsworth J., Sherby O. D. Superplasticity in Metals and Ceramics. Cambridge: Univer. Press, 1997. 290 p.
338. Mukherjee A. K. Treatise on Materials Science and Technology / Ed. R. Arsenault. N. Y.: Acad. Press, 1994. V. 6. P. 164.
339. Мышляев М. М. Сверхпластичность и ползучесть металлов и сплавов с позиций структурно-кинетического принципа // Тр. Междунар. конф. "Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов". Уфа: Гилем, 2000. С. 56—66.
340. Myshlyaev M. M., Kamalov M. M., Myshlyaeva M. M. Medvedev A. S. High Strain Rate Superplacticy of Aluminium-Lithium Alloys // Proc. of Second Inter. Conf. MEE-2002. Katsiveli-town. Crimea. Ukkraine: NASU, 2002. P. 98—99.
341. Noskova N. I., Korznikov A. V. Plasticity and Fracture of Nanostructured Materials // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S24—S29.
342. Рааб Г. И., Куранова Н. Н., Красильников Н. А. Влияние интенсивной деформации на формирование ультрамелкозернистых

структур в никеле // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 564—572.
343. Носкова Н. И., Павлов В. А. Дефекты упаковки в металлах и сплавах // ФММ. 1965. Т. 20, № 3. С. 428—432.
344. Кузьмина Н. Ф., Исламгалиев Р. К. Формирование высокопрочного и сверхпластического состояний в алюминиевых сплавах и композитах методом интенсивной пластической деформации // Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН. 1999. С. 108—115.
345. Noskova N., Andrievski R., Ivanov V. The deformation and peculiarities of the destruction of nanophase materials // J. Metastable Nanocryst. Mat. 1999. V. 307. P. 211—216.
346. Вейсс Р. Физика тердого тела. М.: Атомиздат, 1968. 456 с.
347. Мулюков Р. Р. Физические свойства субмикрокристаллического металла // Структура и свойства нанокристаллических материалов / Под. ред. Г. Г. Талуца и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 354—370.
348. Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1978. 1083 с.
349. Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I. Intrinsic and extrinsic defects in palladium and copper after severe plastic deformation // Структура и свойства нанокристаллических материалов / Под ред. Г. Г. Талуца и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 265—350.
350. Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З., Мулюков Р.Р. Магнитная восприимчивость пластически деформированного палладия // РАН. 1995. Т. 345, № 3. С. 310—333.
351. Столяров В. В., Назарова С. З., Кильмамедов А. А. и др. Особенности структуры и магнитная восприимчивость ультрамелкозернистого титана, полученного равноканальным угловым прессованием с последующей прокаткой // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 409—419.
352. Кекало И. Б., Менушенков В. П. Быстрозакаленные магнитотвердые материалы системы Nd—Fe—B. М.: МГИСИС, 2000. 87 с.
353. Hadjipanayis G. C. The coercivity in passivated Fe particles // J. Nanostructured Materials. 1997. V. 4—6. P. 117; 353а. Шматко О. А., Усов Ю. В. Справочник. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1987. 580 с.
354. Herzer G. Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets // Mater. Sci. Eng. 1991. V. 133A. P. 1—5; Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. Magn. 1990. V. 26, N 5. P. 1397—1402.
355. Валиев Р. З. , Мулюков Р. Р., Мулюков Х. Я. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 347, № 6. С. 750—754.
356. Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 462 с.
357. Структура и свойства нанокристаллических материалов / Под ред. Г. Г. Талуца и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 391 с.
358. Kohomoto O. et al. // J. Appl. Phys. 1978. V. 17. P. 257—258.
359. Глазер А. А., Шулика В. В., Потапов А. П. Влияние индуцированной магнитной анизотропии на статические и динамические магнит-

ные свойства аморфных магнитомягких сплавов с различной магнитострикцией // ФММ. Т. 78, вып. 4. С. 45—51.
360. Шулика В. В., Потапов А. П. // ФММ. 1998. Т. 80, № 4. С. 71—75.
361. Кекало Н. Б. и др. // Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1983. С. 54—87.
362. Noskova N. I., Shulika V. V., Potapov A. P. On the Nature of the Hysteresis Loop Shift in Amorphous Soft Magnetic Alloys // J. Materials Transactions, Special Issue on Nano-Metals 1, The Japan Institute of Metals, 2001. V. 42, N 8. P. 1540—1542; Noskova N., Shulika V., Potapov A. On the Effect of Nanophases in Amorphous based Fe- and Co Alloys on Hysteresis Loop Shift // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 391— 397.
363. Nielsen O. V., Hernando A., Madurga V., Gonzalez J. M. Experiments concerning the origin of stress anneal induced magnetic anisotropy in metallic glass ribbon // JMMM. 1985. V. 46, N 3. P. 341—349.
364. Глазер А. А., Клейнерман Н. М., Лукшина В.А. и др. Термомеханическая обработка нанокристаллического сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ // ФММ. 1991. № 12. С. 56—61.
365. Клейнерман Н. М., Сериков В. В., Лукшина В. А. и др. Структура и магнитные свойства нанокристаллического сплава FeCuNbSiB с наведенной магнитной анизотропией // Проблемы нанокристаллических материалов // Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 367—379.
366. Lukshina V. A., Dmitrieva N. V., Noskova N. I. et al. Nanocrystalline alloy $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, its structure and magnetic properties: II. Thermal stability of induced magnetic anisotropy // Phys. Met. Metallogr. 2002.V. 93. N 6. P. 536—543.
367. Лукшина В. А., Дмитриева Н. В., Носкова Н. И. и др. Нанокристаллический сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$: структура и магнитные свойства. II. Термическая стабильность наведенной магнитной анизотропии // ФММ. 2002. Т. 93, № 6. С. 41—49.
368. Nielsen O. V., Nielsen H. J., Masumoto T., Kimura H. Correlation between magnetic anisotropy induced by stress annealing and viscoelastic properties for a metallic glass ribbon // JMMM. 1981. V. 24, N 1. P. 88—92.
369. Hofmann B., Kronmüller H. Stress-induced magnetic anisotropy in nanocrystalline FeCuNbSiB alloy // JMMM. 1996. V. 152. P. 91—98.
370. Клейнерман Н. М., Сериков В. В., Лукшина В. А. и др. Нанокристаллический сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$: структура и магнитные свойства. Ч. 1. Исследование процесса кристаллизации из аморфного состояния в присутствии различных внешних воздействий // ФММ. 2001. Т. 91, № 6. С. 46—50.
371. Попов А. Г., Гавико В. С., Ермоленко А. С. и др. Влияние интенсивной пластической деформации и отжига на структуру и магнитные свойства интерметаллида $Nd_2Fe_{14}B$ // Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 245—253.
372. Попов А. Г., Столяров В. В., Гундеров Д. В. и др. Формирование нанокристаллической структуры и магнитной твердости в сплавах R—Fe—B (R = Pr, Nd) под воздействием интенсивной пластической деформации и отжига // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 331—343; Столяров В. В., Попов А. Г., Гундеров Д. В. и др. Влияние интенсивной пластиче-

ской деформации на структуру и магнитные свойства сплавов системы Pr—Fe—B—Cu // ФММ. 1997. Т. 83, вып. 2. С. 100—108.
373. Попов А. Г., Гундеров Д. В., Пузанова Т. З. и др. Влияние концентрации празеодима и режимов отжига на магнитные свойства сплавов Pr—Fe—B—Cu, подвергнутых равноканальному угловому прессованию // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 351—358.
374. Корзникова Г. Ф., Носкова Н. И., Аксёнов В. И. и др. Структура и механические свойства магнитотвердого сплава 30Х23К, подвергнутого деформации сдвигом под давлением // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 84—96.
375. Валиев Р. З., Корзникова Г. Ф., Столяров В. В. и др. Микроструктура и высококоэрцитивное состояние ферромагнитного сплава $Mn_{70}Al_{29.5}C_{0.5}$ // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. С. 99—103.
376. Ермаков А. Е., Мысик А. А., Королев А. В. и др. Структура и магнитные свойства нанокристаллического антиферромагнетика CuO и NiO // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 380—390.
377. Мулюков Р. Р. Физические свойства субмикрокристаллического металла // Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 354—370.
378. Пушин В. Г., Попов В. В., Коуров Н. И., Кунцевич Т. Э. Особенности микроструктуры и мартенситных превращений в быстрозакаленных TiNi, TiNiCo и TiNiFe // Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 348—354.
379. Пушин В. Г., Юрченко Л. И., Юрченко К. А., Коуров Н. И. Ультрамикрокристаллические мартенситные сплавы с памятью формы систем Ni—Al, Ni—Mn, Ni—Mn—Al Ni—Mn—Ti // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 519—527.
380. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. Физические основы металловедения. М.: Металлургиздат, 1949. 591 с.
381. Садовский В. Д. Структурная наследственность в стали. М.: Металлургиздат, 1954. 243 с.
382. Архаров В. И. Кристаллизация закалки стали. М.: Металлургиздат, 1951. 189 с.
383. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела. Томск: КУБУЧ, 1932. Т. 1. 305 с.
384. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М.: Наука, 1948.
385. Штейнберг С. С. Металловедение. М.: Наука, 1952. 417 с.
386. Бугаков В. З. Диффузия в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1949.
387. Зейт В. Диффузия в металлах. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
388. Герцрикен С. Д., Дяхтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Физ.-матгиз., 1960. 564 с.
389. Würschur R., Kubler A., Gruss S. at al. Tracer diffusion and crystalline growth in ultra-fine-grained Pd prepared by severe plastic deformation // Nanostructured Materials. 1996.
390. Schaefer H.-E., Würschur R., Gessmann T. et al. An. Diffusion and free volumes in nanocrystalline Pd // J. Nanostructured Materials. V. 6. P. 869—872.
391. Klotsman S. M. Diffusion and defects in nanocrystalline materials // Defect Diffusion Forum. Scitec Publ. Switzerland, 1993. V. 99—100. P. 25—52.

392. Колобов Ю. Р., Иванов М. Б., Грабовецкая Г. П., Исламгалиев Р. К. Исследование возможности достижения сверхпластичности субмикрокристаллической меди // Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 146—152.
393. Грабовецкая Г. П., Колобов Ю. Г., Иванов К. В., Гирсова Н. В. Диффузионно-контролируемые процессы и пластичность наноструктурных материалов // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 318—328.
394. Kolobov Yu. R., Grabovetskaya G. P., Ivanov M. B. et al. // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 873.
395. Колобов Ю. Р., Валиев Р. З., Грабовецкая Г. П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
396. Колобов Ю. Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998. 164 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблицы межплоскостных расстояний различных фаз

Таблица 1

Возможные фазы и их межплоскостные расстояния, обнаруженные по картине микродифракции в сплаве $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ после отжига

Эксперимент					Табличные данные							
T = 813 K, 1 ч	T = 933 K, 5 с	T = 928 K, 1 ч	T = 1033 K, 1 ч	T = 1123 K, 1 ч	α-Fe	Fe + 13.9 % Si	Fe + 18.2 % Si	FeNbB	FeNb	Fe_3Si	Fe_3B	Fe_2B
0.331 сл.	0.328 сл.									0.326 сл.		
0.273 сл.	0.283 сл.		0.239 сл.	0.261 сл.					0.239 ср.		0.230 ср.	0.256 сл.
0.212 сл.				0.219 ср.				0.213 сл.	0.221 с.	0.282 сл.	0.209 с.	0.212 сл.
0.207 с	0.205 с.							0.206 сл.	0.204 с.			
0.201 с.	0.202 с.	0.204 о. с.	0.201 о. с.	0.196 о. с.	0.203 с.	0.200 о. с.	0.199 о. с.	0.190 сл.	0.201 с.	0.199 сл.	0.203 о. с.	0.201 о. с.
0.179 сл.	0.182 сл.										0.193 ср.	0.181 ср.
0.166 сл.										0.163 с.	0.188 с.	
		0.168 сл.	0.167 сл.	0.166 сл.							0.177 сл.	0.162 ср.
0.145 ср.	0.144 ср.							0.150 сл.	0.157 сл.	0.141 с.	0.168 ср.	
0.142 ср.	0.142 ср.				0.143 ср.			0.148 с.	0.138 сл.			0.144 сл.
0.130 сл.	0.128 сл.	0.143 сл.	0.141 сл.	0.138 сл.		0.141 ср.	0.140 ср.	0.142 о. с.	0.134 о. с.		0.136 сл.	0.135 сл.
				0.122 сл.				0.135 ср.	0.130 о. с.	0.129 о. с.		0.123 сл.
0.117 с.	0.116 с.				0.117 с.				0.125 о. с.		0.122 ср.	
		0.118 с.	0.110 сл.	0.119 сл.		0.116 ср.	0.115 ср.				0.118 сл.	
									0.122 сл.		0.117 ср.	
									0.119 о. с.		0.105 сл.	

Таблица 2

Всевозможные фазы и их межплоскостные расстояния (им), обнаруженные по картине микродифракции в сплаве $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ после нагрева in situ

Эксперимент				Табличные данные							
T = 773 K	T = 853 K	T = 903 K	T = 933 K	α-Fe	Fe + 13.9 % Si	Fe + 18.2 % Si	FeNbB	FeNb	Fe_3Si	Fe_3B	Fe_2B
									0.326 сл.		
								0.239 ср.		0.230 ср.	0.256 сл.
		0.220 сл.	0.209 сл.				0.213 сл.	0.221 с	0.282 сл.	0.209 с.	0.212 сл.
							0.206 сл.	0.204 с.			
0.199 о. с.	0.195 о. с.	0.195 о. с.	0.195 с.	0.203 с.	0.200 о. с.	0.199 о. с.	0.190 сл.	0.201 с.	0.199 сл.	0.203 о. с.	0.201 о. с.
		0.171 сл.	0.185 сл.							0.193 ср.	0.181 ср.
			0.165 сл.						0.163 с.	0.188 с.	
										0.177 сл.	0.162 ср.
			0.156 сл.				0.150 сл.	0.157 сл.	0.141 с.	0.168 ср.	
			0.138 ср.	0.143 ср.			0.148 с.	0.138 сл.			0.144 сл.
0.139 с.	0.139 с.	0.143 сл.			0.141 ср.	0.140 ср.	0.142 о. с.	0.134 о. с.		0.136 сл.	0.135 сл.
		0.121 сл.	0.126 сл.				0.135 ср.	0.130 о. с.	0.129 о. с.	0.123 сл.	
			0.113 с.	0.117 с.				0.125 о. с.		0.122 ср.	
0.116 с.	0.115 с.	0.115 с.			0.116 ср.	0.115 ср.				0.118 сл.	
			0.109 сл.					0.122 сл.		0.117 ср.	
			0.100 сл.					0.119 о. с.		0.105 сл.	
0.101 сл.	0.100 ср.	0.100 сл.									

Таблица 3

Всевозможные фазы и их межплоскостные расстояния (им), обнаруженные по картине микродифракции в предварительно растянутом сплаве $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ после нагрева in situ

Эксперимент			Табличные данные							
T = 773 K	T = 853 K	T = 933 K	α-Fe	Fe + 13.9 % Si	Fe + 18.2 % Si	FeNbB	FeNb	Fe_3Si	Fe_3B	Fe_2B
0.272 сл.								0.326 сл.		
		0.247 сл.					0.239 ср.		0.230 ср.	0.256 сл.
		0.211 сл.				0.213 сл.	0.221 с.	0.282 сл.	0.209 с.	0.212 сл.
						0.206 сл.	0.204 с.			
0.199 о. с.	0.197 о. с.	0.193 о. с.	0.203 с.	0.200 о. с.	0.199 о. с.	0.190 сл.	0.201 с.	0.199 сл.	0.203 о. с.	0.201 о. с.
									0.193 ср.	0.181 ср.
								0.163 с.	0.188 с.	
		0.177 сл.							0.177 сл.	0.162 ср.
		0.161 сл.				0.150 сл.	0.157 сл.	0.141 с.	0.168 ср.	
		0.153 сл.	0.143 ср.			0.148 с.	0.138 сл.			0.144 сл.
	0.140 с.	0.138 с.		0.141 ср.	0.140 ср.	0.142 о. с.	0.134 о. с.		0.136 сл.	0.135 сл.
0.121 ср.		0.127 сл.				0.135 ср.	0.030 о. с.	0.129 о. с	0.123 сл.	
		0.119 сл.	0.117 с.				0.125 о. с.		0.122 ср.	
	0.115 с.	0.113 с.		0.116 ср.	0.115 ср.				0.118 сл.	
							0.122 сл.		0.117 ср.	
	0.097 сл.	0.099 ср.					0.119 о. с.		0.105 сл.	

Таблица 4

Фазовый состав сплава после кристаллизации в различных условиях по данным электронной дифракции (в колонках указаны величины межплоскостных расстояний d, нм, рассчитанные по картине микродифракции)

Отжиг 520 °С, 2 ч, σ = 0 МПа (K_u = 0)	Отжиг 520 °С, 2 ч, σ = 220 МПа (K_u = 2500 Дж/м³)	Отжиг 520 °С, 8 ч, σ = 0 МПа (K_u = 0)	Отжиг 520 °С, 8 ч, σ = 220 МПа (K_u = 2500 Дж/м³)	Отжиг 520 °С, 2 ч, σ = 440 МПа (K_u = 6400 Дж/м³)
			0.280	0.331 сл.
			0.241 сл.	0.273 сл.
0.199 о. с.	0.195 о. с.	0.199 о. с.	0.196 о. с.	0.207 о. с.
0.191	0.189	0.193	0.191	0.201 о. с.
0.185 с.	0.183 с.	0.185 с.	0.185 с.	0.180 сл.
0.139 с.	0.137 с.	0.139 с.	0.140 с.	0.145 ср.
			0.128 с.	0.140 ср.
			0.100 сл.	0.130 с.
0.115 с.	0.115 с.	0.115 с.	0.117 с.	0.117 с.

Табличные данные межплоскостных расстояний d (нм) различных фаз и твердых растворов

Fe + 18.2 % Si	FeNbB	Fe_3Si	Fe_3B	FeNb	α-Fe	Fe_2B
		0.326 сл.				
			0.230 сл.	0.239		0.256 ср.
	0.213 сл.	0.282 сл.		0.221 с.		0.212 ср.
	0.206 сл.		0.209 с.	0.204 с.	0.203 о. с.	0.201 о. с.
0.199 о. с.	0.190 сл.	0.199 сл.	0.203 о. с.	0.201 с.		0.181 сл.
		0.163 с.	0.188 с.			
	0.150 сл.		0.177 ср.	0.157 сл.		0.162 сл.
0.140 сл.	0.148 с.	0.141 с.	0.136 ср.	0.139 сл.	0.143 сл.	0.144 ср.
	0.142 о. с.		0.123 ср.	0.134 о. с.		0.135 ср.
0.115 сл.		0.118 сл.	0.118 ср.	0.119 о. с.	0.117 с.	

Таблица 5

Возможные фазы и их межплоскостные расстояния (нм), обнаруженные по картине микродифракции в сплаве $Fe_5Cu_{70}Si_{15}B_{10}$

Эксперимент		Табличные данные							
T = 923 K, 10 с	T = 873 K, 1 ч	α-Fe	α-Co	β-Co	Co_2B	Fe_2B	CoB	Co_2Si	Fe_3Si
0.366									0.326
0.282	0.283							0.288	0.282
0.251	0.241				0.250	0.256	0.262		
	0.229								
0.218			0.218			0.212			
	0.199		0.192		0.197		0.199	0.197	0.199
0.202		0.203		0.204		0.201			
0.189						0.181			
	0.178			0.177	0.177		0.177	0.171	
	0.158				0.158	0.163	0.160	0.160	0.163
0.150			0.149						
0.141		0.143					0.141		0.141
	0.136				0.135	0.137		0.137	
0.123	0.120		0.125	0.125	0.127	0.128	0.125	0.126	0.129
0.113	0.111	0.117	0.115		0.118	0.119	0.118	0.117	0.115
			0.106	0.106				0.110	
0.101	0.102	0.101		0.102					

Таблица 6

Возможные фазы и их межплоскостные расстояния (нм), обнаруженные по картине микродифракции в сплаве $Fe_{81}Cu_7B_{12}$ после отжига при 1033 К, 1 ч и в сплаве $Fe_{89.877}Si_{5.1}B_3Ni_2C_{0.023}$ после ультразвукового воздействия

Эксперимент		Табличные и расчетные данные				
$Fe_{81}Si_7B_{12}$	$Fe_{89.877}Si_{5.1}B_3Ni_2C_{0.023}$	α-Fe	Fe + 13.9 % Si	Fe + 18.2 % Si	Fe_3Si	Fe_2Si
					0.326 сл.	
	0.296 о. с.				0.282 сл.	
	0.253 с.					0.256 сл.
0.234 сл.						
	0.209 ср.					0.212 сл.
0.195 о. с.		0.203 о. с.	0.200 о. с.	0.199 о. с.	0.199 сл.	0.201 о. с.
						0.181 ср.
0.151 сл.	0.162 о. сл.				0.163 с.	0.163 ср.
0.138 сл.		0.143 ср.	0.141 ср.	0.140 ср.	0.141 с.	0.137 сл.
	0.122 о. сл.				0.129 о. с.	0.128 ср.
0.122 сл.	0.111 ср.	0.117 с.	0.116 ср.	0.115 ср.	0.115 ср.	0.120 с.
0.114 ср.						0.119 ср.
	0.099 о. сл.	0.101 сл.				

Таблица 7

Возможные фазы и их межплоскостные расстояния (нм), обнаруженные по картине микродифракции в сплаве $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$ после ползучести при 500 °С, 20 мин, σ = 2.1 МПа

Эксперимент	Pd	CuPd	Cu_3Pd	Pd_5Si	Pd_3Si	Pd_4Si_2
0.308 сл.		0.299 сл.		0.282 сл.	0.287 сл.	0.291 сл.
				0.280 ср.	0.271 ср.	0.287 сл.
				0.277 с.	0.263 сл.	0.277 сл.
				0.274 сл.		0.268 сл.
				0.261 сл.		
0.261 с.			0.259 сл.	0.260 сл.	0.252 ср.	0.235 ср.
				0.257 сл.	0.239 ср.	0.231 ср.
				0.246 сл.	0.228 с.	0.226 с.
0.225 ср.	0.2246 о. с.		0.215 о. с.	0.239 ср.	0.227 о. с.	0.220 ср.
0.213 сл.				0.221 с.	0.216 ср.	0.217 ср.
0.195 ср.	0.1945 с.	0.209 о. с.	0.184 с.	0.203 с.	0.213 ср.	0.211 ср.
0.167 с.		0.171 сл.		0.182 с.	0.209 ср.	0.209 ср.
0.153 ср.		0.148 ср.	0.1497 ср.		0.202 ср.	0.197 ср.
0.138 сл.	0.1376 ср.	0.1326 ср.			0.194 сл.	
0.131 с.		0.1207 с.	0.1300 ср.		0.189 ср.	
0.118 ср.	0.1173 ср.		0.1227 сл.		0.188 сл.	
0.114 сл.	0.1123 сл.		0.1173 сл.		0.180 ср.	
0.108 сл.	0.0972 сл.	0.1046 ср.	0.1108 ср.		0.179 сл.	
0.100 ср.	0.0892 сл.	0.0985 сл.	0.1017 сл.		0.175 сл.	
0.090 сл.	0.0869 сл.		0.0918 сл.		0.170 сл.	

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава 1. **Основная структурная характеристика кристаллического металла — размер зерна** 6

1.1. Монокристаллы: их разновидность ("усы", монокристаллы чистых металлов, полимофные монокристаллы) и их дефекты. . . . 6
1.2. Поликристаллы крупнокристаллические, микрокристаллические, субмикрокристаллические. 8
1.3. Нанокристаллические материалы: наноразмерные порошки, чистые металлы, твердые растворы, сплавы, интерметаллиды, композиты. 9
1.4. Кластерные и аморфно-кристаллические металлы и сплавы . . . 15

Глава 2. Синтез субмикрокристаллических и нанокристаллических объемных материалов 16

2.1. Компактирование наноразмерных порошков 16
2.2. Закалка из расплава и кристаллизация 19
2.3. Интенсивная пластическая деформация 22
2.4. Физические методы (циклические фазовые превращения, размол, эмульсии, наполнители, мультислойное напыление) 25
2.5. Методы исследования субмикрокристаллических и наноструктурных материалов. 27

Глава 3. Структурные особенности субмикро- и нанокристаллических материалов. 31

3.1. Строение субмикрокристаллического металла. 31
3.1.1. Микроструктура образцов, полученных деформацией сдвигом под квазигидростатическим давлением 31
3.1.2. Микроструктура СМК-образцов, полученных равноканальным угловым прессованием. 42
3.2. Структурные особенности нанокристаллических материалов . . 46
3.2.1. Закалка из расплава и нанокристаллизация 47
3.2.2. Особенности нанокристаллической структуры, полученной компактированием наноразмерных порошков. 57
3.3. Термостабильность субмикро- и нанокристаллической структуры 59
3.3.1. Термостабильность микроструктуры СМК-образцов, полученных сдвигом под квазигидростатическим давлением 61
3.3.2. Термостабильность микроструктуры СМК-образцов, полученных равноканальным угловым прессованием 68

3.3.3. Термостабильность структуры наноструктурных материалов, полученных кристаллизацией аморфного состояния 71
3.4. Рекристаллизация и тепловыделение при нагреве. Избыточный объем и степень нерановесности границ зерен 73
3.4.1. Тепловыделение при нагреве СМК-меди 73
3.4.2. Степень неравновесности границ зерен 75
3.4.3. Пути повышения термостабильности СМК- и НК-структур 85

Глава 4. Особенности атомной и электронной структуры субмикро- и нанокристаллических материалов 87

4.1. Сверхтонкая электрическая и магнитная структура СМК-железа. 87
4.2. Особенности ближнего порядка в субмикро- и нанокристаллических материалах 99
4.3. Особенности электронной структуры нанокристаллического металла 101
4.3.1. Результаты экспериментальных исследований 101
4.3.2. Интерпретация экспериментальных данных 106

Глава 5. Упругие свойства, прочность, пластичность, ползучесть и характер разрушения субмикро- и нанокристаллических материалов . 111

5.1. Упругость и неупругость СМК- и НК-металлов и сплавов 111
5.1.1. Упругость материала 112
5.1.2. Неупругость материала 114
5.1.3. Упругие свойства СМК-меди и никеля 119
5.1.4. Демфирующие свойства нержавеющей стали 12Х18Н10Т с СМК-структурой 139
5.2. Прочность, пластичность, механизмы деформации, ползучесть, сверхпластичность и разрушение субмикро- и нанокристаллических материалов 147
5.2.1. Прочность, пластичность и механизмы деформации монокристаллов, поли-, микро-, субмикро- и нанокристаллических материалов 147
5.2.2. Ползучесть субмикро- и нанокристаллических материалов . 183
5.2.3. Сверхпластичность субмикро- и нанокристаллических материалов 190
5.2.4. Особенности разрушения субмикро- и нанокристаллических материалов 196

Глава 6. Магнитные свойства субмикро- и нанокристаллических материалов 206

6.1. Магнитная восприимчивость меди, палладия и титана в субмикрокристаллическом состоянии 207
6.2. Магнитные свойства ферромагнитных нанокристаллических материалов 211
6.2.1. Чистые металлы 211
6.2.2. Магнитные свойства нанокристаллических магнитомягких сплавов 214
6.3. Влияние условий нанокристаллизации на магнитные свойства магнитомягких нанокристаллических сплавов 217

6.3.1. Термомагнитная обработка аморфных магнитомягких сплавов 217
6.3.2. Механотермическая обработка нанокристаллических магнитомягких сплавов 220
6.4. Изменение магнитных свойств магнитотвердых субмикрокристаллических сплавов, полученных способом ИПД 226
6.5. Электросопротивление нанокристаллических металлов и сплавов 231

Глава 7. Полиморфные превращения в субмикро- и нанокристаллических материалах 234

7.1. Полиморфное превращение в субмикрокристаллическом Co . . . 234
7.2. Фазовые превращения 2-го рода в нанокристаллическом никеле и железе 235

Глава 8. Диффузионные свойства субмикро- и нанокристаллических материалов 237

8.1. Диффузия в нанокристаллическом палладии и никеле 237
8.2. Зернограничная диффузия в субмикро- и нанокристаллических сплавах в условиях сверхпластичности и ползучести 239

Заключение 241

Список литературы 244

Приложение (таблицы) 267

Необходимые исправления

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
244	3-я сверху	Коттрел А.	Коттрелл А.
257	4-я снизу	Котрелл А. Х.	Коттрелл А. Х.

Научное издание

Носкова Нина Ивановна
Радик Рафикович Мулюков

СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Рекомендовано к изданию
Ученым советом Института физики металлов
и НИСО УрО РАН

Редактор **Л. А. Урядова**
Технический редактор **Е. М. Бородулина**
Корректор **Г. Н. Старкова**
Компьютерная верстка **Г. П. Чащиной**

ЛР № 020764 от 24.04.98

НИСО УрО РАН № 11(03)—63. Сдано в набор 08.07.03. Подписано в печать 12.09.03. Формат 60×84 1/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 20. Тираж 150 экз. Заказ 167.

Отпечатано с готового оригинала-макета в типографии УрО РАН.
620219, Екатеринбург, ГСП-169, ул. С. Ковалевской, 18.