

На правах рукописи

Осинников Егор Вячеславович

**СОСТОЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН И ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ
ДИФФУЗИЯ В Ni и Nb, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург - 2023

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

Научный руководитель: **Попов Владимир Владимирович**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории диффузии ФГБУН Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты: **Страумал Борис Борисович**, доктор физико-математических наук, руководитель Научного центра РАН в Черногловке ФГБУН Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, заведующий лабораторией поверхностей раздела в металлах ФГБУН Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Гущина Наталья Викторовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории пучковых воздействий, ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Защита состоится 27 октября 2023 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 на базе ИФМ УрО РАН, расположенном по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Ультрамелкозернистые металлы и сплавы с субмикроструктурной структурой в ряде случаев демонстрируют комплекс уникальных свойств, например, высокую прочность и твердость, низкотемпературную сверхпластичность при высоких скоростях деформации, улучшенные электрические и магнитные свойства.

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является одним из основных способов получения ультрамелкозернистых материалов, и в последние десятилетия были разработаны различные методы интенсивной пластической деформации. Уникальностью этих методов является возможность деформирования материала на большие степени деформации без значительного изменения внешних размеров изделия, то есть деформация методами интенсивной пластической деформации, главным образом, направлена на изменение внутренней структуры материалов, а именно, размеров структурных элементов.

Наряду с ультрадисперсной структурой важнейшей особенностью ультрамелкозернистых материалов, полученных интенсивной пластической деформацией, является присутствие деформационно-модифицированных («неравновесных») границ кристаллитов.

В последние годы исследованию неравновесных границ зерен (ГЗ) уделяется значительное внимание. Однако, как правило, такие исследования проводились с использованием одного метода исследования (электронной микроскопии, определения параметров диффузии, туннельной или атомно-силовой микроскопии и т.п.), что не позволяло всесторонне охарактеризовать состояние границ зерен. Поэтому существует необходимость комплексного исследования состояния границ зерен в ультрамелкозернистых материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации.

Другой проблемой является вопрос, насколько неравновесные границы зерен влияют на механические свойства материалов. Мнения разных ученых по этому вопросу расходятся. Поэтому существует необходимость однозначного выяснения, насколько неравновесные границы зерен могут повлиять на механические свойства материалов.

Цель работы – выяснить влияние интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением на состояние границ зерен в Ni и Nb в результате комплексного исследования и провести оценку вклада неравновесных границ зерен в упрочнение Ni и Nb. Для достижения заданной цели ставились следующие задачи:

1. На основании результатов электронно-микроскопических, рентгенографических и дюротрических исследований сделать заключение о влиянии интенсивной пластической деформации на характеристики структуры и прочностные свойства Ni и Nb, полученных методом кручения под высоким давлением

2. Методом послонного радиометрического анализа определить температурные зависимости параметров зернограницной диффузии Co в крупнокристаллических и ультрамелкозернистых Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией.

3. На основании результатов эмиссионных мессбауэровских исследований и сравнения значений коэффициентов зернограницной диффузии Co в крупнозернистых и ультрамелкозернистых Ni и Nb сделать заключение о состоянии границ зерен в них после интенсивной пластической деформации.

4. Методом измерения двугранных углов канавок химического травления определить относительные энергии границ зерен Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением.

5. Выявить основные механизмы упрочнения Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией.

Научная новизна работы.

1. Определены параметры зернограницной диффузии в крупнокристаллических и ультрамелкозернистых Ni и Nb, полученных кручением под высоким давлением.

2. На основании диффузионных и мессбауэровских исследований показано, что границы зерен в ультрамелкозернистых Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией, находятся в деформационно-модифицированном (неравновесном) состоянии и установлены

температурные интервалы существования неравновесных границ зерен в Ni и Nb, подвергнутых кручению под высоким давлением.

3. Показано, что атомы Co, диффундирующие по границам зерен крупнокристаллического и ультрамелкозернистого Nb, находятся в междоузлиях, что свидетельствует о реализации межузельного механизма зернограничной диффузии.

4. Установлено, что основным механизмом упрочнения в Ni и Nb, полученных кручением под высоким давлением, является зернограничное упрочнение, а вклад микронапряжений относительно невелик.

Практическая значимость работы. Проведенное систематическое исследование эволюции структуры никеля и ниобия при интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением дает вклад в понимание процессов, происходящих в материалах при интенсивной пластической деформации, и способствует развитию нанотехнологий, обеспечивающих создание материалов с уникальными свойствами. В ходе выполнения работы определены параметры зернограничной диффузии кобальта в никеле и ниобии, которые необходимы для описания диффузионно-контролируемых процессов в этих материалах при термической обработке. Выполнено всестороннее исследование состояния неравновесных границ зерен, формирующихся при ИПД, и проанализировано их влияние на свойства.

Методологические основы исследования. Исследования проводились на образцах Ni и Nb высокой чистоты. Были исследованы крупнозернистые образцы с релаксированными границами зерен и ультрамелкозернистые образцы, полученные интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением.

Исследования проводились методами металлографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, дюротрии (измерение твердости), рентгеноструктурного анализа, послыного радиометрического анализа, эмиссионной ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Атомы Co, диффундирующие по границам зерен крупнокристаллического и ультрамелкозернистого Nb, располагаются в междоузлиях, что свидетельствует о реализации межузельного механизма зернограничной диффузии.

2. Границы зерен в ультратрамелкозернистом Nb содержат избыточный свободный объем, а коэффициенты зернограничной диффузии ультрамелкозернистых Ni и Nb на несколько порядков превышают коэффициенты зернограничной диффузии в их крупнозернистых аналогах с релаксированными границами зерен.

3. При отжиге выше 473 К для Ni и 673-723 К для Nb неравновесные границы зерен, сформировавшиеся в результате интенсивной пластической деформации, претерпевают возврат и их состояние приближается к состоянию обычных высокоугловых границ зерен.

4. Границы зерен в ультрамелкозернистых Ni и Nb, подвергнутых кручению под высоким давлением, обладают повышенной относительной энергией, что свидетельствует об их неравновесном (деформационно-модифицированном) состоянии.

5. Основной вклад в упрочнение при кручении под высоким давлением дает зернограничное упрочнение, а микронапряжения, обусловленные неравновесным состоянием границ, дают относительно небольшой вклад.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием метрологически аттестованного оборудования и апробированных методик, применением разнообразных современных взаимодополняющих методов исследования. Выводы, приведенные в работе, не противоречат литературным данным, опубликованным в открытой печати.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования проводилась диссертантом Е.В. Осинниковым совместно с научным руководителем В.В. Поповым. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии под руководством научного руководителя В.В. Попова. Автор лично готовил образцы для структурных исследований, для послыного радиометрического анализа и мессбауэровских исследований. Автор лично проводил мессбауэровские исследования. Послыный

радиометрический анализ проводился автором совместно с Р.М. Фалахутдиновым и А.Ю. Истоминой.

Электронно-микроскопические исследования были выполнены Е.Н. Поповой при участии В.В. Макарова. Исследования методом сканирующей микроскопии выполнены Н.В. Николаевой при участии автора. Рентгенографические исследования были выполнены В.С. Гавико. Съемка на туннельном микроскопе проводилась И.В. Блиновым при участии автора. Все электронно-микроскопические и рентгенографические исследования были выполнены в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Деформирование образцов методом КВД проводилось на оборудовании лаборатории физики высоких давлений ИФМ УрО РАН при участии В.П. Пилюгина и Р.М. Фалахутдинова.

Обработка всех результатов исследований была выполнена автором совместно с научным руководителем.

Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем В.В. Поповым.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Работа соответствует пункту 1 (теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления) и пункту 3 (изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния) Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-18), (г. Екатеринбург, 2017); XVIII Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых, (г. Екатеринбург, 2017); XX Юбилейная Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20), (г. Екатеринбург, 2020); XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), (г. Екатеринбург, 2021); 11th International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2021) (Дебрецен, Венгрия); LXIV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (АПП-2022), (г. Екатеринбург, 2022); XVI Международная конференция Мессбауэровская спектроскопия и ее применения (Екатеринбург, 2022 г.)

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях в российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, а также 6 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

Научные программы и проекты, связанные с диссертацией. Диссертационная работа выполнена в лаборатории диффузии Института физики металлов УрО РАН в соответствии с планами государственных научных программ и проектов РФФИ и РНФ. Среди них Государственное задание МИНОБРНАУКИ России «Современные функциональные наноматериалы и исследование их кристаллической и магнитной структуры методами спектроскопии» (шифр «Функция» № гос. регистрации 122021000035-6); проект Российского фонда фундаментальных исследований «Влияние интенсивной пластической деформации на структуру, состояние границ зерен и зернограничную диффузию в никеле» (Проект РФФИ № 20-32-90100 Аспиранты); проект Российского научного фонда «Исследование и моделирование структуры и свойств границ зерен и зернограничной диффузии в крупнокристаллических и ультрамелкозернистых материалах» (Проект РНФ № 21-13-00063). В 2022 году автору диссертации была присуждена молодежная премия ИФМ УрО РАН имени профессора С.К. Сидорова.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем работы 116 страниц, включая 57 рисунков и 20 таблиц. Список литературы составляет 171 наименование на 14 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, перечислены ее цели и задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, описана научная новизна и указана практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** проведен литературный обзор по влиянию интенсивной пластической деформации на структуру, свойства и состояние границ зерен в металлах. Рассмотрены основные методы интенсивной пластической деформации, такие как кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование (РКУП). Показано, что при ИПД формируется субмикроструктурная или даже нанокристаллическая структура. Рассмотрено образование «неравновесных» (деформационно-модифицированных) границ зерен при ИПД и проанализированы их свойства. Проанализированы особенности зернограницной диффузии в материалах, полученных ИПД.

Во **второй главе** описаны исследуемые материалы и основные методики исследования. Исследования проводились на образцах крупнокристаллических и ультрамелкозернистых Ni и Nb. Образцы поликристаллического никеля отжигали в вакууме при температуре 1000°C в течение 2 часов, а поликристаллического Nb при температуре 850°C в течение 4 ч. Эти обработки проводились с целью формирования однородной структуры и получения релаксированного состояния ГЗ. После таких обработок средний размер зерен Ni составлял ~160 мкм, а Nb - ~ 25 мкм.

Структурные исследования проводились на образцах УМЗ Ni и Nb, подвергнутых КВД. Диски диаметром 10 мм и толщиной 0.5 мм деформировались под давлением 4 ГПа на 0.5; 1; 3 и 5 оборотов с угловой скоростью 0.3 об/мин.

Диффузионные исследования проводились на образцах крупнокристаллических Ni и Nb, и УМЗ Ni и Nb, подвергнутых КВД. Поликристаллические образцы имели диаметр 10 мм и толщину 3-5 мм. Образцы УМЗ Ni и Nb имели исходный диаметр 10 мм и толщину 1.5 мм. Они были продеформированы КВД на 5 оборотов при комнатной температуре под давлением 4 ГПа. После деформации образцы имели толщину ~ 1 мм.

Мессбауэровские исследования проводились на таких же образцах поликристаллического и УМЗ Nb, что и диффузионные исследования.

Исследования структуры проводились на оптическом микроскопе Neophot-23, сканирующем электронном микроскопе QUANTA-200 с приставкой для анализа обратно рассеянных электронов и просвечивающем электронном микроскопе Technai G-30 Twin.

Рентгенографические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical B.V. (PHILIPS) в излучении Cu K α . Текстура исследовалась методом построения и анализа обратных полюсных фигур. Параметры тонкой структуры определяли методом аппроксимации.

Определение относительной энергии границ зерен проводилось на основании измерения двугранного угла канавки, образованной путем химического травления. Изображения зеренной структуры были получены с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000, работающего в режиме туннельного микроскопа (СТМ). Обработка полученных изображений проводилась с помощью программы-приложения Gwyddion путем построения линий перпендикулярно границам зерен. В результате был получен профиль границы зерна, на основании которого вычислялось значение двугранного угла у дна канавки травления (рисунок 1). Относительная энергия границ зерен рассчитывалась с помощью выражения:

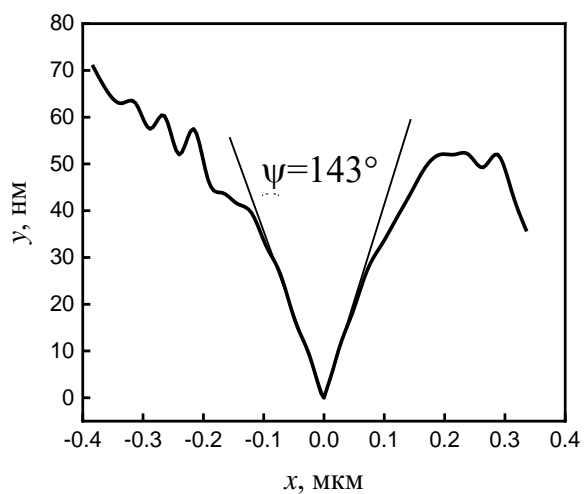


Рисунок 1 – Пример профиля ГЗ для расчета двугранного угла

$$\gamma_{\text{rel}} = \frac{\gamma_{\text{gb}}}{\gamma_s} = 2 \cos \frac{\Psi}{2}, \quad (1)$$

где γ_{rel} , γ_{gb} и γ_s – безразмерная относительная энергия границы зерна, энергия границы зерна и энергия свободной поверхности, соответственно, Ψ - угол у дна канавки.

Эмиссионные мессбауэровские исследования проводились на образцах поликристаллического крупнозернистого Nb и УМЗ ниобия, полученного деформацией КВД. Для получения мессбауэровских образцов-источников на одну из поверхностей образцов площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ методом электролитического осаждения наносили мессбауэровский радионуклид ^{57}Co в количестве 30 – 40 МБк. С целью внедрения мессбауэровских атомов в границы зерен образцы отжигали при температуре 400°C в течение 10 ч. Режим отжига был выбран так, чтобы обеспечить диффузию атомов Co по границам зерен Nb, но не допустить диффузию Co в объем кристаллитов. После отжига с поверхности образца удаляли остаточный непродиффундировавшийся радиоизотоп ^{57}Co , а также тонкий слой металла, в который атомы Co могли проникнуть не в результате диффузии вдоль высокоугловых границ зерен, а по дислокациям и малоугловым ГЗ. Измерение мессбауэровских спектров выполнено на мессбауэровском спектрометре MS-1101E с резонансным детектором БДГРС-2А-Fe. Получив ЯГР спектр образца, отожженного при 400°C , проводили отжиги при более высоких температурах с интервалом 25°C в течение 2 ч, и после каждого отжига снимали спектр. Обработку результатов ЯГР исследований проводили с использованием программы “Univem MS”.

Диффузионные исследования были проведены как на крупнозернистых образцах Ni и Nb, так и на ультрамелкозернистых образцах, полученных КВД деформацией на 5 оборотов. На одну из поверхностей, подготовленных образцов, электролитически осаждался радиоактивный ^{57}Co . Диффузионные отжиги образцов в случае крупнозернистого Ni проводились в интервале температур $350 - 800^\circ\text{C}$. Для образцов ультрамелкозернистого Ni отжиги проводились при температурах $120 - 300^\circ\text{C}$. Концентрационные профили измерялись посредством послойного радиометрического анализа. Для никелевых образцов применялось электрохимическое снятие слоев в растворе, содержащем сульфат никеля, борную кислоту и додецилсульфат натрия, для ниобиевых образцов использовалось анодное окисление в концентрированном растворе серной кислоты. Удельную слоевую активность вычисляли по интенсивности линии 122.14 кэВ по методу интегрального остатка Грузина при помощи цифрового гамма-спектрометра с NaI (Tl) детектором.

Твердость измеряли в оптическом комплексе НЕОРНОТ-21, и рассчитывали по формуле

$$H = \frac{18192 \cdot P}{D^2}, \text{ МПа} \quad (2)$$

где P – нагрузка в граммах, а D – диагональ отпечатка в микронах. Каждое значение D рассчитывалось как среднее по всем отпечаткам (не менее 9). При проведении измерений нагрузка была фиксированной и составляла 40 грамм. Погрешность измерения твердости составляла в среднем 2-3 % и не была выше 5 % при доверительной вероятности 0.95.

В **третьей главе** представлены результаты исследования микроструктуры Ni и Nb, продеформированных КВД. Закономерности изменения структуры Ni и Nb с увеличением степени деформации практически одинаковы. При относительно небольших степенях деформации КВД в Ni и Nb формируется структура, неоднородная по радиусу образцов. После деформации на 0.5 оборота в центральной части образцов формируется ячеистая структура, на середине радиуса структура смешанная – наряду с ячейками появляются субзерна и зерна, на краю образца формируется ультрамелкозернистая структура с преимущественно высокоугловыми границами. С увеличением степени деформации неоднородность структуры уменьшается. После деформации на 5 оборотов формируется зеренная структура, однородная по радиусу образцов. Эти закономерности отражаются и в изменениях твердости, что иллюстрирует рисунок 2, на котором показано изменение твердости по радиусу образцов Ni и Nb после КВД с разными степенями деформации. При относительно небольших деформациях (малых углах поворота наковален) разница в твердости

в центре и на периферии значительна, в то время как при деформации на 5 оборотов твердость по всему сечению образцов практически одинакова.

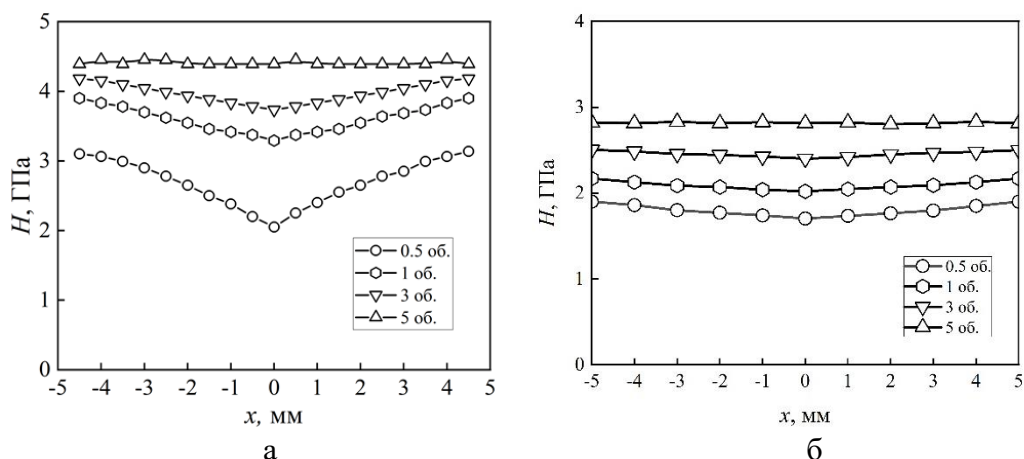


Рисунок 2 – Изменение твердости Ni (а) и Nb (б) вдоль радиуса образцов при различных степенях деформации КВД, где x – расстояние от центра образца, мм.

В таблицах 1 и 2 приведены параметры структуры образцов Ni и Nb, продеформированных КВД.

Таблица 1 – Параметры распределения зерен по размерам на середине радиуса образца в Ni после деформации КВД

Обработка	$D_{\text{ср.}}$, нм	$D_{\text{мин.}}$, нм	$D_{\text{макс.}}$, нм	СКО, нм
КВД 0.5 об.	330	75	950	140
КВД 1.0 об.	185	41	630	80
КВД 3.0 об.	140	43	430	60
КВД 5.0 об.	125	28	303	55

Таблица 2 – Параметры распределения зерен по размерам на середине радиуса образца в Nb после деформации КВД

Обработка	$D_{\text{ср.}}$, нм	$D_{\text{мин.}}$, нм	$D_{\text{макс.}}$, нм	СКО, нм
КВД 0.5 об.	202	52	742	120
КВД 1.0 об.	170	44	342	70
КВД 3.0 об.	123	33	307	64
КВД 5.0 об.	99	25	203	32

С увеличением степени деформации размеры зерен уменьшаются, и после деформации КВД на 5 оборотов в Ni формируется субмикроструктурная структура, а в Nb нанокристаллическая. С увеличением степени деформации структура становится более однородной и уменьшается разноразмерность.

Большинство границ зерен высокоугловые и с увеличением степени деформации доля высокоугловых границ увеличивается. При малых степенях деформации (0.5 – 1 оборот КВД) большинство ГЗ тонкие и прямые. С увеличением степени деформации до 3 – 5 оборотов КВД состояние ГЗ значительно меняется. Большинство границ неровные и искривленные, на некоторых присутствуют зубцы и ступеньки и наблюдается уширение изображений границ зерен на некоторых микрофотографиях (рисунок 3). Это позволяет предполагать, что они находятся в деформационно-модифицированном (неравновесном) состоянии.

В результате проведенных рентгенографических исследований обнаружено, что в Ni и Nb, обработанных КВД, формируются относительно слабо выраженные аксиальные текстуры. В Ni присутствует двухкомпонентная текстура с осями $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, а в Nb однокомпонентная

текстура с осью $\langle 110 \rangle$. Заметного изменения текстурованности с увеличением степени деформации зафиксировано не было.

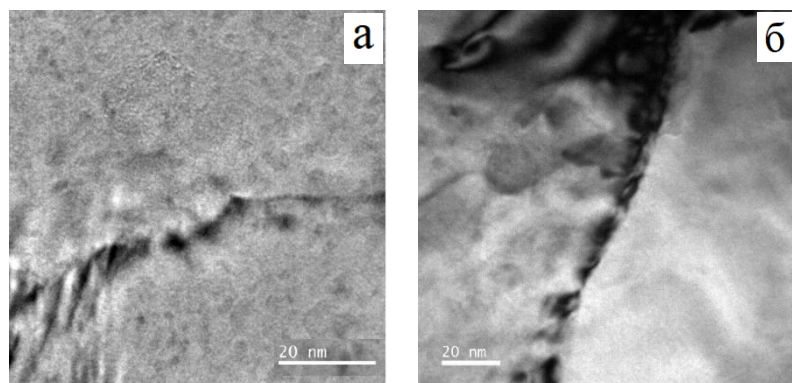


Рисунок 3 – Электронные микрофотографии границ зерен в Ni (а) и Nb (б), продеформированных КВД на 5 оборотов

В результате рентгенографических исследований были также определены параметры тонкой структуры (размеры областей когерентного рассеяния и величина микродеформаций) в Ni и Nb после КВД. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Размеры областей когерентного рассеяния (d) и значения микродеформаций (ε) в Ni и Nb, продеформированных КВД

Обработка	Ni		Nb	
	d , нм	ε	d , нм	ε
КВД, 0.5 об.	>150	0.0011	>150	0.0019
КВД, 1 об.	>150	0.0014	>150	0.0024
КВД, 3 об.	95	0.0015	84	0.0032
КВД, 5 об.	66	0.0017	54	0.0035

Для размера ОКР > 150 нм данная методика не позволяет точно определить размер ОКР. Тем не менее на основании полученных результатов можно заключить, что размер ОКР приблизительно соответствует размеру зерен, определенному на основании электронно-микроскопических исследований. Это позволяет сделать заключение, что в результате деформации КВД развитая блочная структура не формируется, то есть плотность дислокаций невелика.

При увеличении степени деформации величина микродеформаций в случае никеля увеличивается от 0.0011 для образцов, продеформированных КВД на 0.5 оборота, до 0.0017 для образцов, продеформированных на 5 оборотов, а для ниобия с 0.0019 в случае деформации на 0.5 оборота до 0.0035 при деформации на 5 оборотов.

В четвертой главе исследована зернограничная диффузия Co в крупнокристаллических и ультрамелкозернистых Ni и Nb. Исследования проводились в условиях реализации режима В, в котором на основании распределения концентрации можно определить тройное произведение $P = s\delta D_{gb}$ (s – коэффициент зернограничной сегрегации, δ – диффузионная ширина ГЗ, D_{gb} – коэффициент зернограничной диффузии), и в условиях реализации режима С, в котором можно непосредственно определить коэффициент зернограничной диффузии.

Для определения того или иного диффузионного режима рассчитывалось численное значение параметра α :

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}} \quad (3)$$

Согласно [1, 2], кинетический режим типа С реализуется при условии $\alpha > 1$, а режим В – при условии $\alpha < 0.1$.

Измерения профилей проникновения в крупнокристаллическом никеле были выполнены для 7 температур в диапазоне 623-1073 К.

Режимы диффузионных отжигов, расчетные глубины проникновения в результате объемной диффузии и значения параметра α , а также значения коэффициента зернограничной диффузии и тройного произведения приведены в таблице 4. При температурах $T \leq 723$ К, эксперименты выполнены в кинетическом режиме типа С, в этом случае $\alpha > 1$. На основании концентрационных профилей для этого температурного интервала были определены значения коэффициента зернограничной диффузии. При температурах $T \geq 803$ К эксперименты были выполнены в кинетическом режиме типа В, в этом случае $\alpha < 0.1$. На основании распределений концентрации для этого температурного интервала были определены значения тройного произведения.

Таблица 4 – Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии и тройного произведения для диффузии Со в крупнокристаллическом Ni

$T, \text{ К}$	$t, (10^3 \text{ с})$	$\sqrt{D_V t}, \text{ мкм}$	α	Режим	$P, \text{ м}^3/\text{с}$	$D_{gb}, \text{ м}^2/\text{с}$
623	36	$3.52 \cdot 10^{-6}$	70.94	С	–	$1.25 \cdot 10^{-17}$
673	36	$2.72 \cdot 10^{-5}$	9.18	С	–	$1.59 \cdot 10^{-16}$
723	18	$1.12 \cdot 10^{-4}$	2.23	С	–	$1.02 \cdot 10^{-15}$
803	108	$2.92 \cdot 10^{-3}$	$8.57 \cdot 10^{-2}$	В	$7.25 \cdot 10^{-24}$	–
873	18	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$3.79 \cdot 10^{-2}$	В	$7.21 \cdot 10^{-23}$	–
973	10.8	$3.85 \cdot 10^{-2}$	$6.50 \cdot 10^{-3}$	В	$8.50 \cdot 10^{-22}$	–
1073	10.8	$1.99 \cdot 10^{-1}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$	В	$3.74 \cdot 10^{-21}$	–

Температурные зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со в крупнокристаллическом Ni и тройного произведения приведены на рисунке 4.

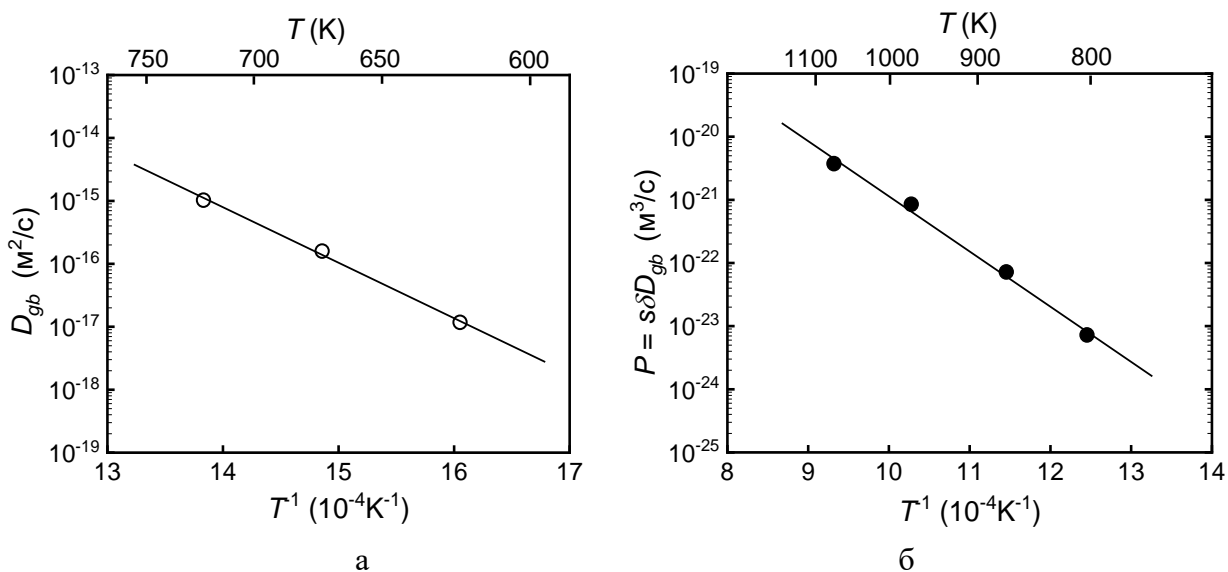


Рисунок 4 – Температурные зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со (а) и тройного произведения (б) в крупнокристаллическом Ni

Коэффициент зернограничной диффузии Со и тройное произведение в крупнокристаллическом Ni были аппроксимированы следующими Аррениусовскими зависимостями:

$$D_{gb} = (1.4_{-1.2}^{+5.4}) \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{(167.7 \pm 8.8) \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \quad (4)$$

$$P = \left(6.1_{-4.3}^{+14.7}\right) \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{(166.9 \pm 9.3) \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^3 \text{ с}^{-1} \quad (5)$$

Полагая, согласно [3], $\delta=0.5$ нм, можно, используя выражения (4) и (5), оценить значение коэффициента зернограничной сегрегации. Такая оценка показывает, что во всем исследованном интервале температур $s = 1 \pm 0.05$.

Чтобы получить более надежные температурные зависимости тройного произведения и коэффициента зернограничной диффузии, эти данные были обработаны совместно. Определенные в эксперименте значения P и значения D_{gb} , умноженные на $\delta = 0.5$ нм и $s = 1$, построенные как функция обратной температуры, показаны на рисунке 5.

Совместная обработка этих данных дает следующее выражение для температурной зависимости тройного произведения:

$$P = \left(6.0_{-1.9}^{+2.9}\right) \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{(166.7 \pm 2.5) \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}. \quad (6)$$

Соответственно, выражение для коэффициента зернограничной диффузии имеет вид:

$$D_{gb} = \left(1.2_{-0.4}^{+0.6}\right) \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{(166.7 \pm 2.5) \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}. \quad (7)$$

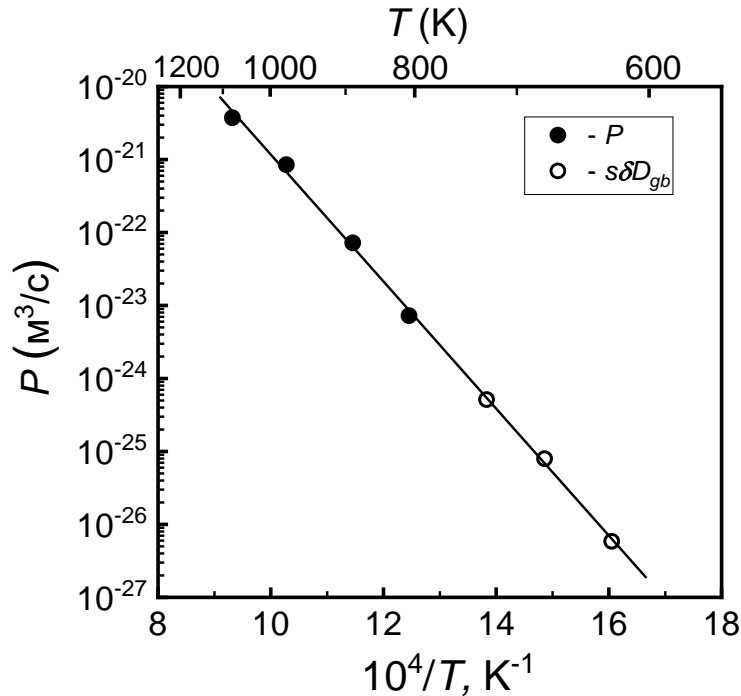


Рисунок 5 – Совместная температурная зависимость тройного произведения и коэффициента зернограничной диффузии S_0 в Ni, умноженного на коэффициент сегрегации ($s = 1$) и диффузионную ширину ГЗ ($\delta = 0.5$ нм)

Зернограничная диффузия в УМЗ Ni исследовалась на образцах, продеформированных КВД на 5 оборотов. Исследования проведены в условиях реализации режима С, когда диффузия протекает только по границам зерен. В таблице 4 приведены режимы диффузионных отжигов, расчетные глубины проникновения в результате объемной диффузии и значения параметра α , а также измеренные значения коэффициента зернограничной диффузии.

Таблица 5 – Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограницной диффузии Co в УМЗ Ni

T, K	$t, 10^3 c$	$\sqrt{D_V t}, \text{мкм}$	α	D_{gb}
393	172.8	$7.81 \cdot 10^{-13}$	$3.2 \cdot 10^8$	$8.41 \cdot 10^{-18}$
418	172.8	$1.06 \cdot 10^{-11}$	$2.36 \cdot 10^7$	$1.17 \cdot 10^{-16}$
423	172.8	$1.72 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^7$	$2.02 \cdot 10^{-16}$
443	172.8	$1.07 \cdot 10^{-10}$	$2.33 \cdot 10^7$	$6.63 \cdot 10^{-16}$
473	86.4	$8.85 \cdot 10^{-10}$	$2.83 \cdot 10^5$	$1.02 \cdot 10^{-15}$
493	36.0	$2.48 \cdot 10^{-9}$	$1.01 \cdot 10^5$	$3.77 \cdot 10^{-16}$
523	36.0	$1.83 \cdot 10^{-8}$	$1.37 \cdot 10^4$	$1.41 \cdot 10^{-16}$
573	36.0	$3.19 \cdot 10^{-7}$	783.19	$1.06 \cdot 10^{-16}$

На рисунке 6 представлены определенные значения коэффициента зернограницной диффузии в УМЗ Ni в сравнении с коэффициентом зернограницной диффузии в крупнозернистом никеле с обычными высокоугловыми границами зерен.

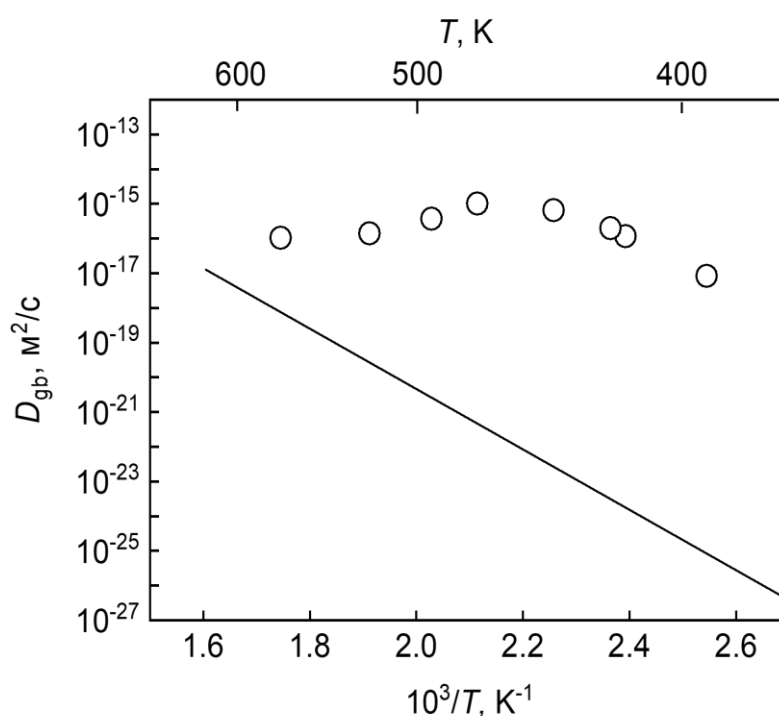


Рисунок 6 – Измеренные коэффициенты зернограницной диффузии Co в УМЗ Ni (маркеры) в сравнении с коэффициентом зернограницной диффузии по высокоугловым границам общего типа в крупнозернистом Ni (линия).

Коэффициент зернограницной диффузии Co в УМЗ Ni, полученном интенсивной пластической деформацией, на несколько порядков превышает коэффициент зернограницной диффузии в крупнозернистом Ni. По-видимому, это связано с образованием при ИПД деформационно-модифицированных (неравновесных) ГЗ, которые являются путями сверхбыстрой диффузии.

Обращает на себя внимание отсутствие аррениусовской зависимости коэффициента зернограницной диффузии Co в УМЗ Ni, то есть отсутствие линейной зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной абсолютной температуры. Это не позволяет оценить энергию активации диффузии.

С повышением температуры скорость увеличения коэффициента зернограницной диффузии замедляется, а выше 473 К повышение температуры приводит даже к снижению коэффициента зернограницной диффузии. По мере повышения температуры коэффициент зернограницной

диффузии Co в УМЗ Ni приближается к значению коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа. По-видимому, это обусловлено протеканием процессов возврата в неравновесных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых ГЗ общего типа.

Исследования зернограничной диффузии Co в крупнозернистом Nb проводились только в условиях реализации режима C, поскольку для режима B в литературе имелись надежные данные для температурной зависимости тройного произведения [4]. Измерения были выполнены для четырех температур в диапазоне 723 - 873 К. Режимы диффузионных отжигов, расчетные глубины проникновения в результате объемной диффузии и значение параметра α , а также определенные значения коэффициента зернограничной диффузии приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии Co в крупнокристаллическом Nb

T, K	$t, (10^3 c)$	$\sqrt{D_v t}, \text{ мкм}$	α	$D_{gb}, \text{ м}^2/\text{с}$
723	36	$2.08 \cdot 10^{-4}$	244	$7.13 \cdot 10^{-17}$
773	36	$8.26 \cdot 10^{-4}$	53	$4.90 \cdot 10^{-16}$
823	36	$2.77 \cdot 10^{-3}$	14	$1.88 \cdot 10^{-15}$
873	36	$8.10 \cdot 10^{-3}$	4	$8.00 \cdot 10^{-15}$

Температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии Co в крупнокристаллическом Nb приведена на рисунке 7.

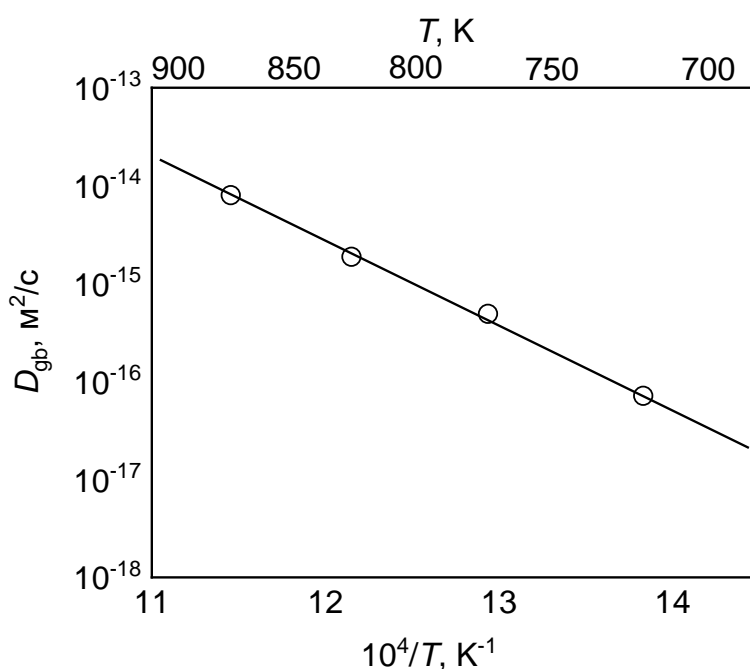


Рисунок 7 – Температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии Co в крупнозернистом Nb

Коэффициент зернограничной диффузии Co в Nb может быть экстраполирован следующей Аррениусовской зависимостью:

$$D_{gb} = (4.49_{-2.40}^{+5.17}) \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left[-\frac{(163.0 \pm 5.0) \text{ кДж/моль}}{RT}\right], \text{ м}^2 \text{ с}^{-1} \quad (8)$$

Зернограничная диффузия Co в Nb в режиме B была подробно изучена в работе [4] и получено следующее выражение для температурной зависимости тройного произведения:

$$s\delta D_{gb} = (4.83_{-2.68}^{+5.99}) \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left[-\frac{(149.5 \pm 7.7) \text{ кДж/моль}}{RT}\right], \text{ м}^3 / \text{с} \quad (9)$$

Зная температурные зависимости коэффициента зернограничной диффузии и тройного произведения и предполагая, что диффузионная ширина границы зерна $\delta=0.5$ нм, из выражений (8) и (9) можно получить температурную зависимость коэффициента зернограничной сегрегации s . В результате было получено следующее выражение для коэффициента зернограничной сегрегации S_0 в Nb:

$$s = 21.5 \cdot \exp \left[\frac{13.5 \text{ кДж/моль}}{RT} \right] \quad (10)$$

Зернограничная диффузия в УМЗ Nb исследовалась на образцах, продеформированных КВД на 5 оборотов. Исследования проведены в интервале температур 573-773 К в условиях реализации режима С.

В таблице 7 приведены основные параметры диффузионных отжигов и определенные значения коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ Nb.

Таблица 7 – Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии S_0 в УМЗ Nb

T, K	$t, (10^3 \text{ c})$	$\sqrt{D_v t}, \text{ мкм}$	α	$D_{gb}, \text{ M}^2/\text{c}$
573	36	$7.89 \cdot 10^{-7}$	115900	$6.58 \cdot 10^{-16}$
623	36	$6.82 \cdot 10^{-6}$	10680	$4.85 \cdot 10^{-15}$
673	36	$4.28 \cdot 10^{-5}$	1402	$1.73 \cdot 10^{-14}$
723	36	$2.08 \cdot 10^{-4}$	244	$2.54 \cdot 10^{-14}$
773	36	$8.26 \cdot 10^{-4}$	53	$1.80 \cdot 10^{-14}$

На рисунке 8 представлены определенные значения коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ Nb в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии в крупнозернистом ниобии с высокоугловыми границами зерен общего типа. Видно, что коэффициент зернограничной диффузии S_0 в УМЗ Nb, полученном интенсивной пластической деформацией, на несколько порядков превышает коэффициент зернограничной диффузии в крупнозернистом ниобии с границами зерен рекристаллизационного происхождения. По-видимому, как и в случае Ni, это связано с образованием в Nb при ИПД неравновесных ГЗ, которые являются путями сверхбыстрой диффузии.

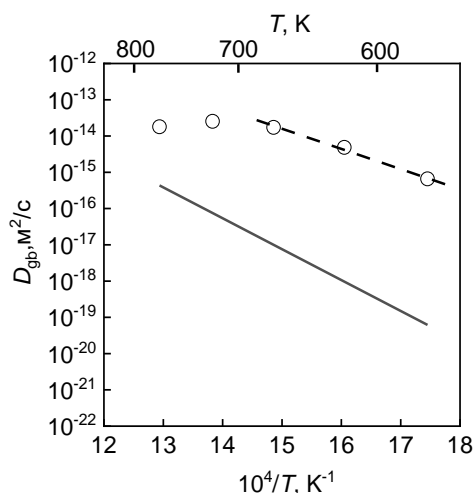


Рисунок 8 – Измеренные коэффициенты зернограничной диффузии S_0 в УМЗ Nb (маркеры) в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии по высокоугловым границам общего типа в крупнозернистом Nb) (сплошная линия).

Пунктирная линия – экстраполяция температурной зависимости D_{gb} в УМЗ Nb

При температурах менее 673 К коэффициент зернограничной диффузии S_0 в УМЗ Nb следует аррениусовской температурной зависимости (пунктирная линия на рисунке 8). Это позволяет утверждать, что при этих температурах в основном сохраняется состояние ГЗ, сформировавшееся при ИПД. Оценка энтальпии активации зернограничной диффузии S_0 в УМЗ Nb для этого температурного интервала дает значение 105.2 ± 8.5 кДж/моль, что в полтора раза меньше

энергии активации зернограничной диффузии Co в крупнозернистом Nb. Для интервала температур 573 – 673 К было получено следующее выражение для коэффициента зернограничной диффузии:

$$D_{gb} = (2.7^{+11.7}_{-2.2}) \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{(105.2 \pm 8.5) \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^2 / \text{с} \quad (11)$$

При температуре 723 К фиксируются отклонения от закона Аррениуса и начиная с этой температуры наблюдается приближение значений коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ Nb к значениям коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Nb с высокоугловыми ГЗ общего типа. По-видимому, это связано с изменением состояния ГЗ при этой температуре вследствие начала процессов возврата в ГЗ. При температуре 773 К эти отклонения еще более значительны. Коэффициент зернограничной диффузии при этой температуре даже ниже, чем при более низкой температуре 723 К. Это свидетельствует о значительных изменениях состояния ГЗ.

В пятой главе приводятся результаты эмиссионных мессбауэровских исследований состояния границ зерен в крупнокристаллическом и УМЗ Nb, рассматривается влияние интенсивной пластической деформации на энергию границ зерен в Ni и Nb и анализируется степень влияния неравновесных границ зерен на прочностные свойства.

В работе были выполнены эмиссионные мессбауэровские исследования состояния границ зерен в крупнокристаллическом Nb и УМЗ Nb, полученном деформацией КВД на 5 оборотов.

Примеры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{57}Co (^{57}Fe), снятых с образцов крупнокристаллического Nb и УМЗ Nb после различных температур диффузионного отжига, представлены на рисунке 9.

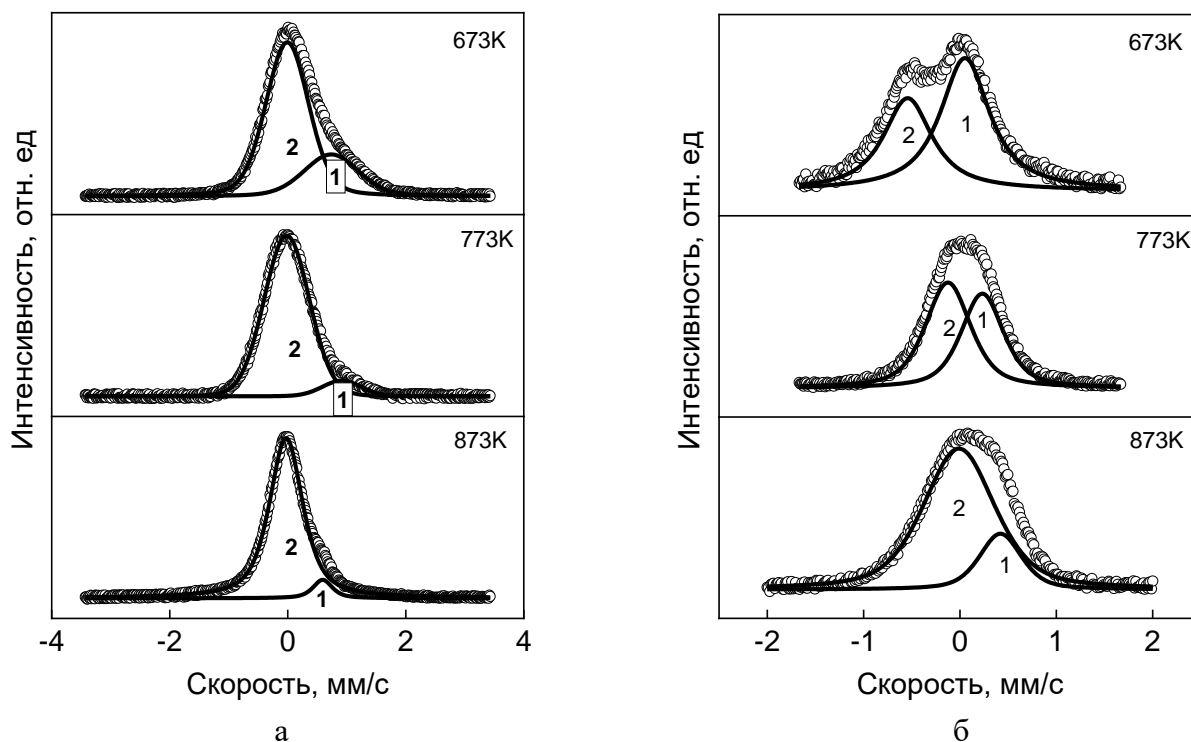


Рисунок 9 – Примеры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{57}Co (^{57}Fe), снятых с образцов крупнокристаллического (а) и УМЗ (б) Nb после отжига при различных температурах
Цифры у спектральных линий указывают номер компоненты

Видно, что при всех температурах отжига в эмиссионных спектрах присутствуют две компоненты. Причина появления двух линий в зернограничных мессбауэровских спектрах была установлена в предыдущих исследованиях [5]. На основании анализа температурных зависимостей относительных интенсивностей и изомерных сдвигов спектральных линий было установлено, что компоненту 1 формируют атомы мессбауэровского изотопа, локализованные в границах зерен, а компоненту 2 – атомы, расположенные в приграничных областях кристаллитов.

На рисунке 10 показаны зависимости относительных интенсивностей спектральных линий в крупнозернистом и УМЗ Nb от температуры отжига. Видно, что с повышением температуры отжига относительные интенсивности зернограничных линий (компоненты 1) монотонно уменьшаются, а объемных (компоненты 2) увеличивается. Проведенная оценка показала, что при температурах менее 773 К глубина проникновения Co в Nb в результате объемной диффузии не превышает 1 нм. Поэтому уменьшение относительной интенсивности зернограничной линии и увеличение интенсивности объемной в этом температурном интервале можно объяснить только перераспределением Co между границей зерна и моноатомным приграничным слоем. При более высоких температурах изменение относительных интенсивностей спектральных линий уже объясняется отводом атомов из ГЗ в результате объемной диффузии. Обращает на себя внимание, что относительная интенсивность зернограничной линии (компоненты 1), особенно при температурах отжига менее 773 К, в спектре УМЗ Nb значительно больше, чем в спектре крупнозернистого Nb. По-видимому, это объясняется неравновесным состоянием ГЗ в УМЗ Nb.

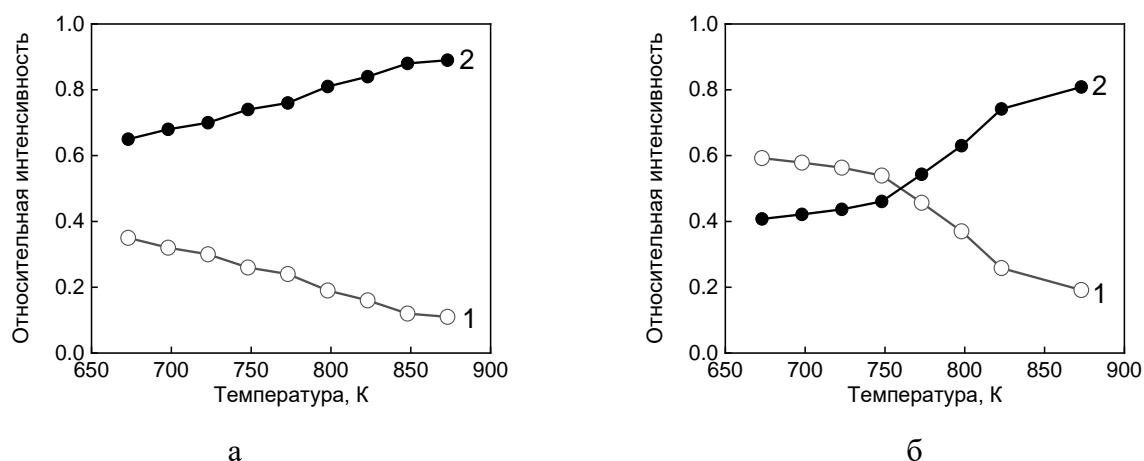


Рисунок 10 – Зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига для образцов крупнокристаллического (а) и УМЗ Nb (б)
Цифры у кривых обозначают номер компоненты спектра

На рисунке 11 приведены зависимости изомерных сдвигов спектральных линий, снятых с образцов крупнозернистого и УМЗ Nb, от температуры отжига. Как в случае крупнокристаллического образца, так и в случае УМЗ образца, полученного ИПД, изомерный сдвиг зернограничной линии (компоненты 1) существенно превышает изомерный сдвиг объемной линии (компоненты 2). Следовательно, электронная плотность на ядрах атомов мессбауэровского изотопа, расположенных в границах зерен, больше, чем на ядрах атомов в объеме кристаллитов. Это означает, что диффундирующие атомы Co занимают межузельные позиции в границах зерен Nb, то есть зернограничная диффузия Co как в крупнокристаллическом, так и в УМЗ Nb протекает по межузельному механизму.

В случае крупнозернистого Nb с повышением температуры отжига изомерные сдвиги обеих линий несколько увеличиваются, приближаясь к табличному значению изомерного сдвига $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$ в совершенной решетке Nb. Основной причиной изменений изомерных сдвигов компонент в мессбауэровских спектрах чистых металлов являются происходящие в них объемные изменения, приводящие к изменению плотности электронов на ядрах атомов мессбауэровского изотопа [6]. Увеличение объема, приходящегося на атом, приводит к понижению плотности s-электронов на ядрах атомов радиоизотопа и как следствие, уменьшению изомерного сдвига соответствующей компоненты эмиссионного ЯГР спектра. Наиболее вероятной причиной пониженных значений изомерного сдвига спектральных линий при низких температурах отжига является образование сегрегаций примесей внедрения, что приводит к увеличению межатомных расстояний. При повышении температуры отжига происходит увеличение изомерных сдвигов обеих линий, что, вероятно, объясняется уходом атомов примесей внедрения из ГЗ и приграничных

областей кристаллитов, и после отжига при 873 К значение изомерного сдвига объемной линии (компоненты 2) практически не отличается от значения, приводимого в литературе для $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$ в идеальной решетке Nb.

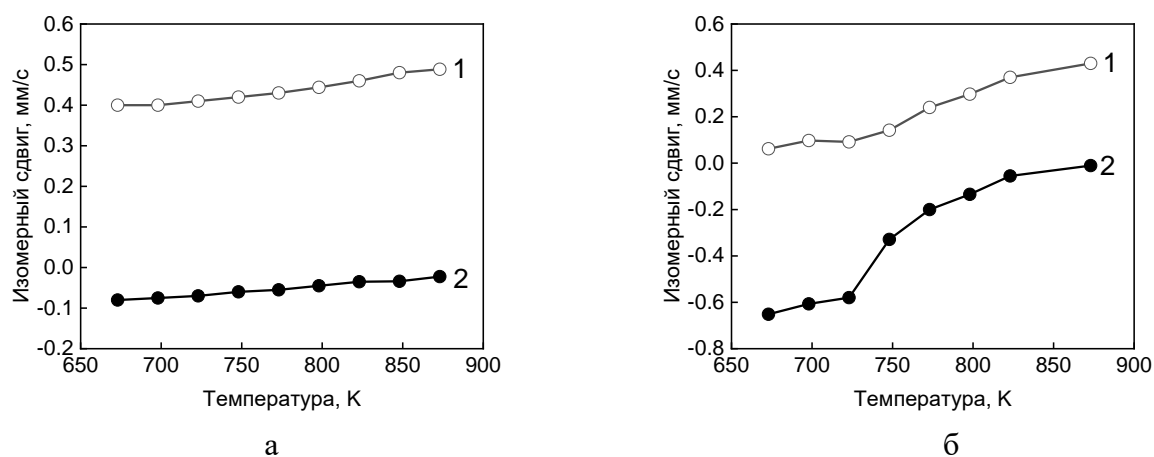


Рисунок 11 – Зависимости изомерных сдвигов спектральных линий $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$, снятых с образцов крупнозернистого (а) и УМЗ (б) Nb, от температуры отжига. Цифрами обозначены компоненты спектра

В случае образца УМЗ Nb изомерные сдвиги обеих линий значительно ниже, чем для образца крупнокристаллического Nb. Различие особенно велико при относительно низких температурах (673 – 723 К). Это различие, по-видимому, объясняется особым деформационно-модифицированным (неравновесным) состоянием ГЗ, сформировавшимся в результате ИПД. Одним из основных признаков деформационно-модифицированного состояния ГЗ является избыточный свободный объем, следствием которого являются пониженные значения изомерного сдвига. При температурах отжига 673 – 723 К изомерный сдвиг обеих линий почти не меняется. По-видимому, это объясняется тем, что при этих температурах не происходит заметных изменений состояния ГЗ и приграничных областей кристаллитов. С повышением температуры отжига выше 723 К изомерные сдвиги обеих линий резко увеличиваются, и после отжига при 873 К изомерный сдвиг объемной линии УМЗ образца приближается к значению для крупнозернистого образца. Рост изомерного сдвига при повышении температуры отжига объясняется протеканием процессов возврата в ГЗ и приграничных областях кристаллитов.

Температура, при которой фиксируется заметное изменение изомерных сдвигов спектральных линий (748 К), свидетельствующее о протекании процессов возврата в ГЗ, сформировавшихся при ИПД, удовлетворительно согласуется с температурой, выше которой наблюдается отклонение температурной зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со в УМЗ Nb от закона Аррениуса (773 К).

Таким образом, различные методы исследования предсказывают близкие значения температуры, выше которой возможно протекание процессов возврата в неравновесных ГЗ.

Еще одним методом для оценки состояния неравновесных границ зерен была сканирующая туннельная микроскопия. Чтобы количественно оценить степень неравновесности ГЗ, относительная энергия границ зерен в УМЗ Ni и Nb, продеформированных КВД, была определена методом измерения двугранного угла канавок химического травления.

На рисунке 12 приведены гистограммы распределения границ зерен в УМЗ Ni по относительной энергии, а в таблице 7 средние относительные энергии границ зерен образцов, полученных интенсивной пластической деформацией методом КВД. Для сравнения в таблице 7 приведена средняя относительная энергия ГЗ для отожженного крупнокристаллического Ni по данным работы [7].

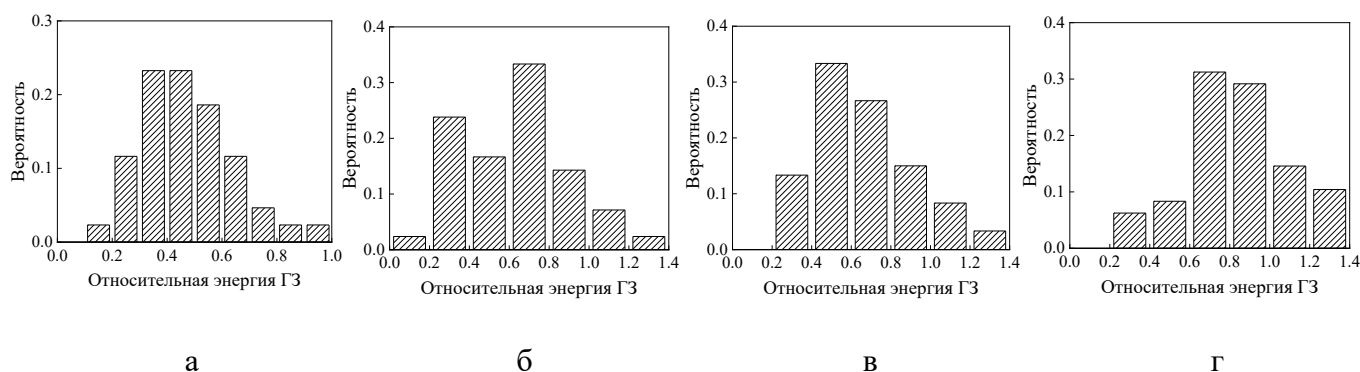


Рисунок 12 – Гистограммы распределения границ зерен по относительной энергии в Ni, продеформированном КВД на 0.5 (а), 1 (б), 3 (в) и 5 оборотов (г)

Как видно из таблицы 8, средняя относительная энергия границ зерен образцов Ni, полученных ИПД, значительно больше относительной энергии границ зерен крупнокристаллического образца с обычными релаксированными высокоугловыми границами общего типа. Это свидетельствует о том, что границы зерен в Ni, претерпевшем ИПД, находятся в неравновесном (деформационно-модифицированном) состоянии.

Таблица 8 – Средняя относительная энергия границ зерен крупнокристаллического образца Ni и образцов, полученных интенсивной пластической деформацией методом КВД

Обработка	Средняя относительная энергия границ зерен
Крупнокристаллический образец	0.30 [7]
КВД, 0.5 оборота	0.48
КВД, 1 оборот	0.63
КВД, 3 оборота	0.75
КВД, 5 оборотов	0.85

С увеличением степени деформации относительная энергия границ увеличивается. Приведенные гистограммы показывают, что относительные энергии границ зерен в Ni, подвергнутом КВД, находятся в достаточно широком диапазоне. С увеличением степени деформации доля границ с высокой относительной энергией возрастает.

Аналогичное влияние КВД оказывает на энергию ГЗ в Nb. На рисунке 13 приведены гистограммы распределения границ зерен по относительным энергиям в отожженном крупнокристаллическом Nb с релаксированными ГЗ и в образцах, продеформированных КВД, а в таблице 9 приведены относительные энергии ГЗ.

Как и в случае Ni, средняя относительная энергия ГЗ образцов Nb, продеформированных КВД, значительно больше средней относительной энергии ГЗ отожженного крупнозернистого образца. Это показывает, что границы зерен, по крайней мере значительная их часть, в Nb, претерпевшем деформацию КВД, находятся в неравновесном состоянии. Гистограммы распределения зерен по относительным энергиям в Nb показывают, что подобно тому, как это наблюдалась для Ni, доля ГЗ с повышенной энергией, то есть неравновесных ГЗ, увеличивается с увеличением степени деформации.

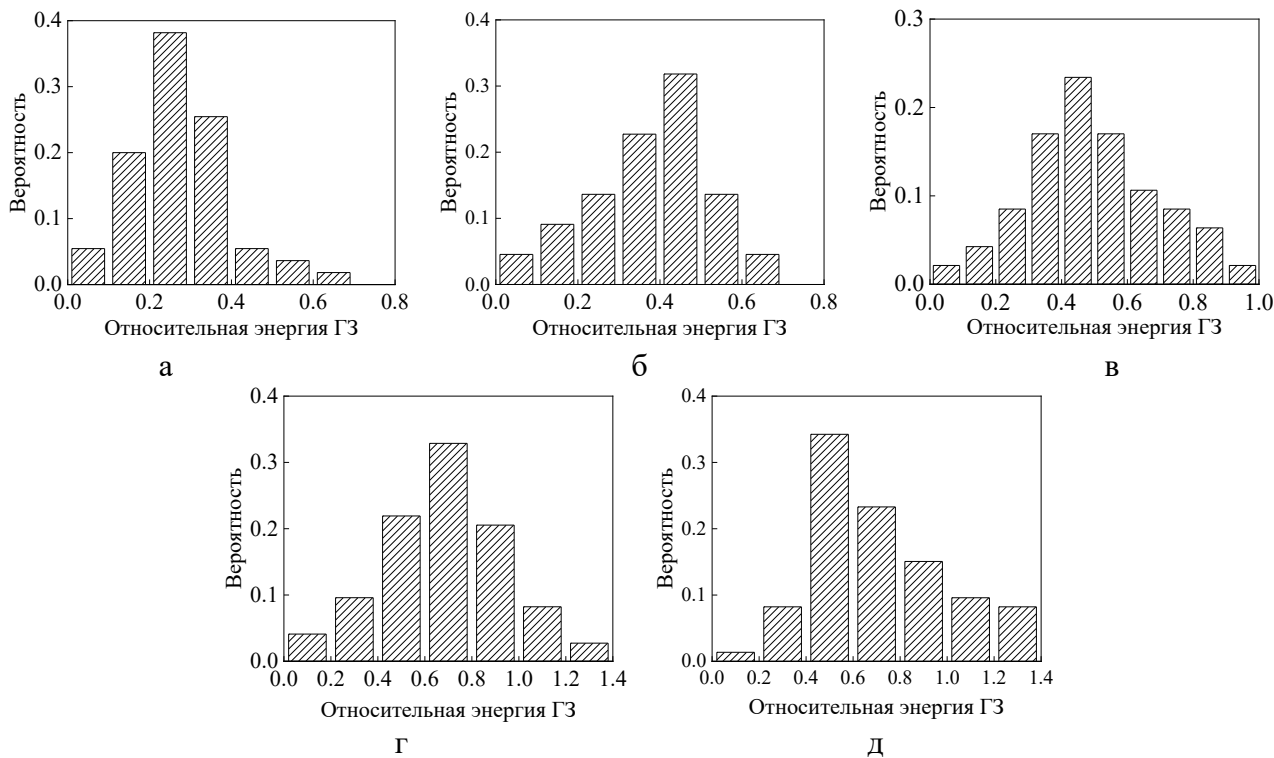


Рисунок 13 – Распределение границ зерен по энергиям в крупнозернистом ниобии (а) и ниобии, продеформированном КВД на 0.5 (б), 1 (в), 3 (г) и 5 оборотов (д)

Таблица 9 – Средняя относительная энергия границ зерен крупнокристаллического образца Nb и образцов, полученных интенсивной пластической деформацией методом КВД

Обработка	Средняя относительная энергия границ зерен
Крупнокристаллический образец	0.27
КВД, 0.5 оборота	0.40
КВД, 1 оборот	0.50
КВД, 3 оборота	0.69
КВД, 5 оборотов	0.71

Таким образом, результаты исследования относительной энергии ГЗ в Ni и Nb, подвергнутых КВД, показывают, что значительная часть ГЗ после ИПД находится в деформационно-модифицированном (неравновесном) состоянии.

При интенсивной пластической деформации происходят различные структурные превращения, следствием чего является исключительно высокий уровень прочностных свойств. ИПД не только формирует УМЗ структуру, но может также приводить к увеличению плотности дислокаций, образованию нанодвойников и некоторым другим структурным изменениям. Кроме того, некоторые авторы указывают, что существенный вклад в упрочнение может быть связан с формированием неравновесных ГЗ, являющихся источниками дальнедействующих полей упругих напряжений [8, 9].

В настоящей работе ставилась задача на примере Ni и Nb, обработанных КВД, оценить, насколько справедливо мнение о значительном влиянии неравновесных ГЗ на свойства материалов, подвергнутых ИПД. Была проведена оценка, какой вклад в упрочнение дает измельчение зерен при ИПД. Для этого были построены зависимости твердости от обратного корня квадратного из среднего размера кристаллитов (зависимость Холла-Петча) для Ni и Nb (рисунок 14). Наряду с результатами, полученными в настоящей работе, на этом рисунке представлены данные, полученные в других исследованиях, не только после ИПД, но и после ИПД и последующего

отжига, а также результаты для образцов, полученных другими способами (электроосаждением, прокаткой и др.).

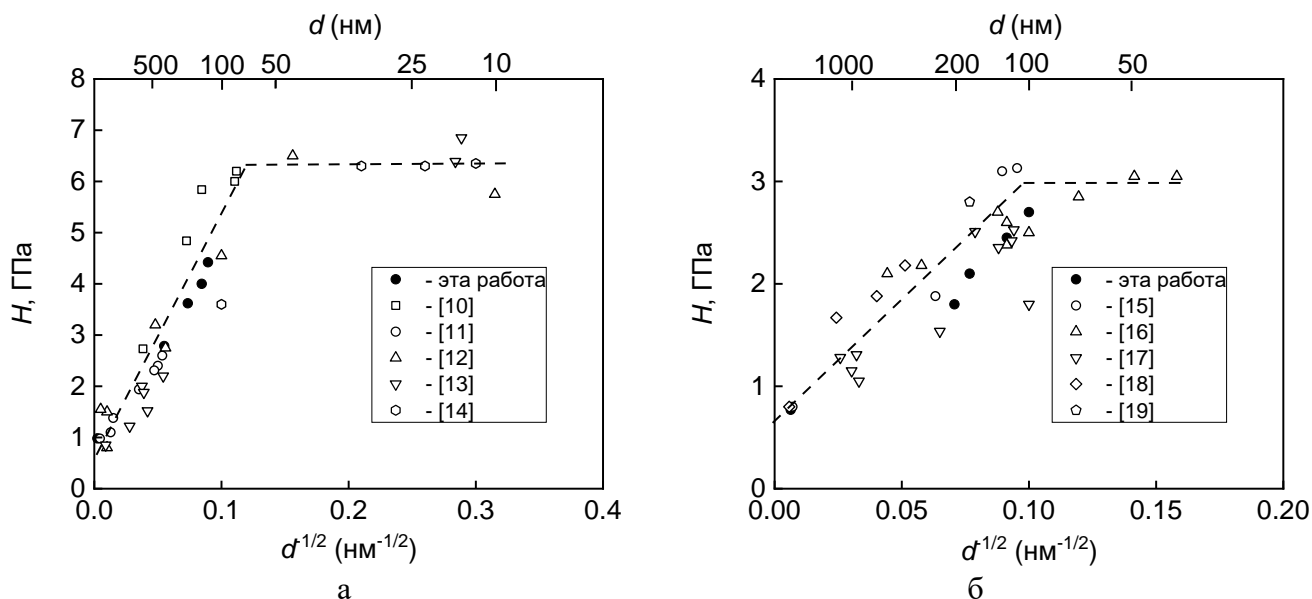


Рисунок 14 – Зависимости твердости от размера зерна для никеля (а) и ниобия (б) после разных видов обработки

Для размера зерен до ~ 100 нм зависимости твердости от $d^{-1/2}$ как для Ni, так и для Nb близки к линейным. Для Nb имеет место достаточно большой разброс. Тем не менее, тенденция явно просматривается. Это показывает, что как для никеля, так и для ниобия, подвергнутых ИПД, основным фактором упрочнения является измельчение зерна.

Согласно [20, 21], неравновесные границы зерен дают вклад в упрочнение через дальнедействующие поля упругих напряжений. По мнению некоторых авторов, этот вклад может быть очень существенным и даже определяющим в материалах, полученных интенсивной пластической деформацией [8, 9].

С учетом результатов рентгенографических исследований, на основании которых была определена величина микродеформаций, можно оценить величину микронапряжений. Оценка показывает, что величина микронапряжений в никеле, продеформированном КВД, меняется от 0.23 ГПа для образца, продеформированного на 0.5 оборота, до 0.35 для образца, продеформированного на 5 оборотов. Для ниобия соответствующий вклад меняется от 0.21 ГПа для образца, продеформированного на 0.5 оборота, до 0.39 для образца, продеформированного на 5 оборотов. Поскольку определенный вклад в величину микродеформаций дают дислокации, вклад в упрочнение, даваемый неравновесными границами зерен, будет даже меньше.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно заключить, что неравновесные границы зерен, формирующиеся при интенсивной пластической деформации, дают относительно небольшой вклад в суммарное упрочнение, а основной вклад в упрочнение Ni и Nb, подвергнутых КВД, дает измельчение зерна.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. При интенсивной пластической деформации Ni и Nb методом кручения под высоким давлением структура измельчается до субмикроструктурной в случае Ni и нанокристаллической в случае Nb. При малых степенях деформации (0.5-1 оборот КВД) большинство границ зерен тонкие и прямые, а с увеличением степени деформации до 3-5 оборотов границы становятся неровными и искривленными, с зубцами и ступеньками, что косвенно свидетельствует о неравновесном характере границ зерен.

2. Определены температурные зависимости коэффициентов зернограничной диффузии и сегрегации Co в крупнозернистых Ni и Nb с границами зерен рекристаллизационного происхождения и ультрамелкозернистых Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией. Установлено, что коэффициенты зернограничной диффузии Co в ультрамелкозернистых Ni и Nb на несколько порядков превышают их значения в крупнозернистых Ni и Nb, что позволяет предполагать образование при интенсивной пластической деформации неравновесных границ зерен.
3. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии установлено, что атомы Co, диффундирующие по границам зерен Nb, располагаются в междоузлиях, что свидетельствует о реализации межузельного механизма зернограничной диффузии. Показано, что границы зерен в ультрамелкозернистом Nb имеют избыточный свободный объем, что свидетельствует об их неравновесном состоянии. Определена температура, выше которой в неравновесных границах зерен идут процессы возврата, приближающие их состояние к состоянию релаксированных границ зерен.
4. Показано, что средняя относительная энергия границ зерен в Ni и Nb, продеформированных кручением под высоким давлением, существенно выше энергии релаксированных границ зерен в отожженных крупнозернистых аналогах, что подтверждает их деформационно-модифицированное (неравновесное) состояние. Проанализировано влияние степени деформации на спектр энергий границ зерен и показано, что доля границ с высокой относительной энергией возрастает с увеличением степени деформации.
5. Проанализирована зависимость твердости Ni и Nb от обратного корня квадратного размера зерен и показано, что вплоть до 100 нм эта зависимость близка к линейной, что позволяет утверждать, что основным фактором упрочнения является измельчение зерен. Проанализирован вклад микронапряжений, возникающих при кручении под высоким давлением, в упрочнение Ni и Nb и показано, что он относительно невелик.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

- A1. Grain Boundary Diffusion of ^{57}Co in Nickel / V.V. Popov, E. V. Osinnikov, S.A. Murzinova, A.V. Stolbovsky, R.M. Falahutdinov // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2020. – V. 41. – P. 132–137.
- A2. Истомина, А.Ю. Разработка методики послойного радиометрического анализа методом электролитического снятия слоев для определения параметров зернограничной диффузии кобальта в поликристаллическом никеле / А.Ю. Истомина, Е.В. Осинников // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – 2020. – Т. 12. – С. 62–69
- A3. Попов, В.В. Механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация ^{57}Co в поликристаллическом ниобии / В.В. Попов, Е.В. Осинников // Физика металлов и металловедение. – 2021. – Т. 122. – С. 957–962.
- A4. Зернограничная диффузия ^{57}Co в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией / Е.В. Осинников, С.А. Мурзинова, А.Ю. Истомина, В.В. Попов, А.В. Столбовский, Р.М. Фалахутдинов // Физика металлов и металловедение. – 2021. – Т. 122. – С. 1049–1053.
- A5. Попов, В.В. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен ультрамелкозернистого ниобия, полученного интенсивной пластической деформацией / В.В. Попов, Е.В. Осинников, Р.М. Фалахутдинов // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123. – С. 881–887.
- A6. Применение сканирующей туннельной микроскопии для оценки степени неравновесности границ зерен в никеле, полученном кручением под высоким давлением / Е.В. Осинников,

И.В. Блинов, А.Ю. Истомина, В.В. Попов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – 2022. – Т. 14. – С. 79–85.

А7. Зернограничная диффузия ^{57}Co в ниобии / В.В. Попов, А. Ю. Истомина, Е.В. Осинников, Р.М. Фалахутдинов // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124, №3. – С. 298–302.

Материалы конференций и тезисы докладов:

А8. Осинников, Е.В. Определение параметров зернограничной диффузии кобальта-57 в поликристаллическом никеле / Е.В. Осинников, Р.М. Фалахутдинов, С.А. Мурзинова // XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-18): тез. докл. – Екатеринбург, 2017. – С. 130.

А9. Осинников, Е.В. Разработка методики послойного анализа методом электролитического снятия слоев для определения параметров зернограничной диффузии кобальта в поликристаллическом никеле / Е.В. Осинников, Р.М. Фалахутдинов, С.А. Мурзинова // Уральская школа молодых металловедов: матер. конф. – Екатеринбург: УрФУ, 2017. – С. 502 – 505.

А10. Определение параметров зернограничной диффузии кобальта-57 в никеле в режимах В и С / Е.В. Осинников, С.А. Мурзинова, В.В. Попов, Р.М. Фалахутдинов // XX Юбилейная Всеросс. школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20): Тез. докл. – Екатеринбург, 2019. – С. 152.

А11. Зернограничная диффузия ^{57}Co в никеле / Е.В. Осинников, С.А. Мурзинова, В.В. Попов А.В. Столбовский, Р.М. Фалахутдинов // XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21): Тез. докл. – Екатеринбург, 2021. – С. 201-202.

А12. Осинников, Е.В. Применение сканирующей туннельной микроскопии для оценки степени неравновесности границ зерен в никеле, полученном кручением под высоким давлением / Е.В. Осинников, В.В. Попов // LXIV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (АПП-2022): Тез. докл. – Екатеринбург, 2022. – С. 102 – 104.

А13. Попов, В.В. Эмиссионная ЯГР спектроскопия границ зерен крупнокристаллического и ультрамелкозернистого ниобия / В.В. Попов, Е.В. Осинников // XVI International Conference Mossbauer Spectroscopy and its Applications (ICMSA-2022): Тез. докл. – Екатеринбург, 2022. – С. 53.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur, I. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion / Kaur I., Mishin Y., Gust W. – John Wiley & Sons Ltd, 1995.
2. Divinski, S.V. Grain Boundary Diffusion and Segregation in Compacted and Sintered Nanocrystalline Alloys / S.V. Divinski, J-S. Lee, Chr. Herzig // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2004. – Vol. 19. – P. 55–68.
3. Divinski S.V., Bokstein B.S. Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion // Defect and Diffusion Forum 2011. V. 309-310. P. 1-8.
4. Koppers, M. Fast diffusion of cobalt along stationary and moving grain boundaries in niobium / M. Koppers, Yu. Mishin, Chr. Herzig // Acta metall mater. – 1994. – V. 42, N 8. – P. 2859–2868.
5. Popov, V.V. Mossbauer Spectroscopy of Interfaces in Metals / V.V. Popov // The Physics of Metals and Metallography. – 2012. – Vol. 113, N 13. – P. 1257–1289.
6. Kaigorodov, V.N. Impurity states in the grain boundaries and adjacent to them crystalline regions / V.N. Kaigorodov, S.M. Klotsman // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49, N 14. – P. 9374–9399.
7. Применение сканирующей туннельной микроскопии для характеристики зеренно-субзеренной структуры СМК никеля после низкотемпературного отжига / П.В. Кузнецов, И.В. Петракова, Т.В. Рахматуллина, А.А. Батурич, А.В. Корзников // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 26-34.

8. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, T. Y. Zhu // *JOM*. – 2006. – Vol. 58, N 4. – P. 33-39.
9. Валиев, Р.З. Сверхпрочность наноструктурных металлических материалов: физическая природа и механизмы упрочнения / Р.З. Валиев, Э.И. Усманов, Л.Р. Рязьтова // *Физика металлов и металловедение*. – 2022. – Т. 123, № 12. – С. 1355-1361.
10. Термическая стабильность структуры никеля, полученной кручением под высоким давлением в жидком азоте / В.В. Попов, Е.Н. Попова, Д.Д. Кузнецов, А.В. Столбовский, В.П. Пилюгин // *ФММ*. – 2014. – Т. 115, № 7. – С. 727 – 736.
11. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing / S.V. Divinski, G. Reglitz, H. Rosner, Y. Estrin, G. Wilde // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – P. 1974 – 1985.
12. Микроструктура и спектр границ зерен никеля, полученного интенсивной пластической деформацией / А.П. Жилиев, М.Д. Баро, З. Хорита, Дж.А. Шпунар, Т.Дж. Лэнгдон // *Металлы*. – 2004. – № 1. – С. 72-86.
13. On the Processing Pathway Dependence of Microstructure Evolution During Severe Plastic Deformation: Nickel as a Case Example / D. Prokoshkina, A. Moros, G. Reglitz, G.P. Dinda, D.D. Kuznetsov, V.V. Popov, A.V. Stolbovsky, E. Shorohov, S.V. Divinski, G. Wilde // *Advanced engineering materials*. – 2015. – Vol 17, N12. – P. 1842 – 1852.
14. Hall-petch strengthening for the microhardness of twelve nanometer grain diameter electrodeposited nickel / G.D. Hughes, S.D. Smith, C.S. Pande, H.R. Johnson, R. Armstrong // *Scr. Metall.* – 1986. – Vol. 20. – P. 93-97.
15. Эволюция структуры ниобия при интенсивной пластической деформации / Е.Н. Попова, А.В. Столбовский, В.В. Попов, В.П. Пилюгин // *Деформация и разрушение материалов*. – 2009. – № 7. С. – 13-17.
16. Влияние температуры деформации в наковальнях Бриджмена и исходной ориентировки на эволюцию структуры монокристаллического ниобия / Т.М. Гапонцева, М.В. Дегтярев, В.П. Пилюгин, Т.И. Чашухина, Л.М. Воронова, А.М. Пацелов // *ФММ*. – 2016. – Т. 117, № 4. – С. 349–361
17. Влияние степени деформации на структуру и термическую стабильность нанокристаллического ниобия, полученного сдвигом под давлением / Е.Н. Попова, В.В. Попов, Е.П. Романов, В.П. Пилюгин // *ФММ*. – 2007. – Т. 103, № 4. – С. 426–432.
18. Popov, V.V. Nanostructuring Nb by various techniques of severe plastic deformation / V.V. Popov, E.N. Popova, A.V. Stolbovskiy // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – Vol. 539. – P. 22–29.
19. Рекристаллизация ниобия с субмикрокристаллической структурой при нагреве выше и ниже температуры термоактивируемого зарождения / М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина, Д.В. Шинявский, В.И. Левит // *ФММ*. – 2016. – Т. 117, № 11. – С. 1151–1159.
20. Nazarov, A.A. On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries / A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev // *Acta Metall. Mater.* – 1993. – Vol. 41, N 4. – P. 1033–1040.
21. Nazarov, A. A. Nonequilibrium grain boundaries in bulk nanostructured metals and their recovery under the influences of heating and cyclic deformation. Review / A. A. Nazarov // *Letters on Materials*. – 2018. – Vol. 8, N 3. – P. 372–381.

Отпечатано на ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. №53

Объем 1.0 печ. л. Формат 60x84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18