Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Осинников Егор Вячеславович

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

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: профессор, доктор технических наук Попов Владимир Владимирович

Екатеринбург – 2023

# ОГЛАВЛЕНИЕ

BBE,	ДЕНИ	1E	.4
1 И СС	ВЛИЯ ОСТО	ІНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ, СВОЙСТВА ЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	10
1.1	l N	Летоды интенсивной пластической деформации	11
1.2	2 E	Злияние ИПД на структуру и свойства металлов и сплавов	14
1.3	3 E	Злияние ИПД на состояние границ зерен	17
1.4	4 (	Особенности зернограничной диффузии в материалах, полученных ИПД	27
1.5	5 I	Іостановка задачи исследования	35
2	MAT	ЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	37
2.1	l I	Ісследуемые материалы	37
2.2	2 N	Летоды исследования	39
,	2.2.1	Метод оптической металлографии	39
,	2.2.2	Метод просвечивающей электронной микроскопия	39
,	2.2.3	Метод сканирующей электронной микроскопии	40
,	2.2.4	Рентгеноструктурный анализ	40
,	2.3	Методика определения относительной энергии границ зерен	42
,	2.4	Методика эмиссионных мессбауэровских исследований	44
,	2.5	Послойный радиометрический анализ	45
,	2.6	Метод определения твердости	48
3 MET	ЭВОЈ ЮДО]	ІЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ М КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	50
	3.1	Эволюция структуры никеля	50
	3.2	Эволюция структуры ниобия	59
Bb	ывод	Ы ПО ГЛАВЕ 3	68
4 УЛЬ	3EPH TPAN	ОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ Со В КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И 1ЕЛКОЗЕРНИСТЫХ Ni И Nb	69
4	4.1	Зернограничная диффузия в никеле	69
4	4.1.1	Зернограничная диффузия крупнозернистом в Ni	69
2	4.1.2	Зернограничная диффузия в УМЗ Ni, полученном кручением под высоким давлением	74
4	4.2	Зернограничная диффузия в ниобии	78
4	4.2.1	Зернограничная диффузия в крупнозернистом Nb	78
4	4.2.2	Зернограничная диффузия в УМЗ Nb, полученном кручением под высоким давлением	81
Bb	ывод	Ы ПО ГЛАВЕ 4	84
5 ЕГО	ОЦЕН ВЛИ.	НКА НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ ИПД, ЯНИЯ НА УПРОЧНЕНИЕ	И 86
:	5.1 ультр	Мессбауэровские исследования границ зерен крупнокристаллического и амелкозернистого ниобия	86

5.2 Влияние интенсивной пластической деформации на энергию границ зерен Ni и Nb	91
5.3 Анализ факторов, определяющих влияние интенсивной пластической деформации на упрочнение	94
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
БЛАГОДАРНОСТИ	99
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	100
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	103

#### ВВЕДЕНИЕ

#### Актуальность темы исследования.

Ультрамелкозернистые металлы и сплавы с субмикрокристаллической 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 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 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 поставленной цели ставились следующие задачи:

1. На основании результатов электронно-микроскопических, рентгенографических и дюрометрических исследований сделать заключение о влиянии интенсивной

пластической деформации на характеристики структуры и прочностные свойства Ni и Nb, полученных методом кручения под высоким давлением

- Методом послойного радиометрического анализа определить температурные зависимости параметров зернограничной диффузии Со в крупнокристаллических и ультрамелкозернистых Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией.
- 3. На основании результатов эмиссионных мессбауэровских исследований и сравнения значений коэффициентов зернограничной диффузии Со в крупнозернистых и ультрамелкозернистых Ni и Nb сделать заключение о состоянии границ зерен в них после интенсивной пластической деформации.
- Методом измерения двугранных углов канавок химического травления определить относительные энергии границ зерен Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением.
- 5. Выявить основные механизмы упрочнения Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией.

#### Научная новизна.

- 1. Определены параметры зернограничной 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.
- Показано, что атомы Со, 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 данной работы определены параметры зернограничной диффузии кобальта в никеле и ниобии, которые являются важными для описания диффузионно-контролируемых процессов в этих материалах при термической обработке.

Выполнено всестороннее исследование состояния неравновесных границ зерен, формирующихся при интенствной пластической деформации и проанализировано их влияние на свойства.

О практической значимости работы свидетельствует приведенный ниже список грантов, при поддержке которых выполнялась работа.

#### Положения, выносимые на защиту.

- Атомы Со, 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.
- 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.
- 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.

#### Методология и методы 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, дюрометрии (измерение твердости), рентгеноструктурного анализа, послойного радиометрического анализа, эмиссионной ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии.

#### Достоверность результатов.

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 Осинниковым Е.В. 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 послойного радиометрического анализа и мессбауэровских исследований. Автор лично проводил мессбауэровские исследования. Послойный радиометрический анализа 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 с 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.

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); ХХ Юбилейная Всероссийская школасеминар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20), (г. Екатеринбург, XXI Всероссийская проблемам 2020); школа-семинар по 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 Мёссбауэровская спектроскопия и её применения (Екатеринбург, 2022 г.)

#### Работа выполнена в рамках следующих программ и грантов.

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 «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.

# Публикации.

Основные результаты работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, а также в 6 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

# Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав, заключения, списка использованных обозначений и сокращений, списка публикаций автора по теме диссертации, благодарностей и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 116 страниц, 57 рисунков, 20 таблиц. Список литературы содержит 171 наименование на 14 страницах.

# 1 ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ (ИПД) НА СТРУКТУРУ, СВОЙСТВА И СОСТОЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Одним из наиболее эффективных способов получения объемных ультрамелкозернистых (VM3) материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД), получившая широкое развитие в последние десятилетия [1 – 6]. Различные способы ИПД приобрели большую популярность по причине своей достаточно легкой применимости к разнообразным металлическим материалам. Использование ИПД позволяет измельчить размер зерен в таких материалах до субмикронного или нанометрового масштаба [2, 5]. Такое измельчение зерна сопровождается образованием большого количества дефектов кристаллической решетки и возникновением уникальных особенностей микроструктуры, что приводит к улучшению механических и функциональных свойств УМЗ материалов, превосходящих свойства их крупнозернистых аналогов [6, 7].

В ряде исследований показано, что УМЗ-материалы, полученные ИПД, могут демонстрировать значительно более высокую прочность, чем предсказывается соотношением Холла-Петча для диапазона ультрамелких зерен [8, 9]. Причина такой сверхпрочности может быть связана с влиянием различных наноструктурных особенностей, наблюдаемых в металлах и сплавах, подвергнутых ИПД. Эти особенности могут располагаться как в объеме зерен (дислокационные субструктуры, наноразмерные частицы вторых фаз, нанодвойники), так и по их границам (нанокластеры и сегрегации) [10]. Кроме того, ИПД оказывает значительное влияние на состояние границ зерен (ГЗ). В работе [11] было высказано предположение, что ГЗ в УМЗ-материалах, подвергнутых ИПД, находятся в сильно «неравновесном» метастабильном состоянии. По мнению авторов работы, эти «неравновесные» ГЗ должны отвечать за улучшенные механические свойства материалов, обработанных интенсивной пластической деформацией, которые превышают свойства, ожидаемые только на основе изменений размеров зерен [7].

Концепция «неравновесных» ГЗ не свободна от внутренних противоречий, особенно с учетом того факта, что любые границы зерен являются неравновесными дефектами кристаллического строения. Поэтому в последнее время стали также использовать термин деформационно-модифицированные ГЗ [12]. Тем не менее, термин «неравновесные ГЗ» получил широкое распространение в научной литературе, и мы будем его использовать.

В этой главе дается обзор влияния ИПД на структуру, свойства и состояние ГЗ металлических материалов.

#### 1.1 Методы интенсивной пластической деформации

К настоящему времени разработан ряд методов интенсивной пластической деформации, обзор которых дан в работах [1, 5, 6]. Это кручение под высоким давлением (КВД), равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняя ковка, накапливаемое соединение прокаткой, винтовая экструзия, динамическое канально-угловое прессование и другие. Обзор истории развития ИПД и современного состояния исследований в этой области дан в работе [1]. В работе [13] сформулированы требования, которые следует учитывать при разработке методов интенсивной пластической деформации для получения наноструктур в объемных материалах. Это возможность получения УМЗ структур, однородных по объему образца, а также отсутствие механических повреждений или разрушений, несмотря на интенсивное деформирование. Два метода ИПД – кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование - получили наибольшее внимание и развитие.

Метод КВД был разработан Бриджменом [14]. Схема ИПД кручением под высоким давлением показана на рисунке 1.1. В этом случае образец помещается между наковальнями и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа. Верхняя наковальня вращается и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом.



Рисунок 1.1 – Схема интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением

Образец имеет геометрическую форму в виде диска диаметром 10 – 20 мм и толщиной 0.5 – 1.5 мм, что обеспечивает условия квазигидростатического сжатия для основного объема материала. В результате деформируемый образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается.

По сравнению с другими способами ИПД технология КВД предлагает несколько следующих преимуществ. Наиболее важно, что при использовании этого способа может быть достигнута экстремально высокая степень деформации, которую обычно невозможно получить другими методами. Кроме того, КВД позволяет интенсивно деформировать относительно

хрупкие и высокопрочные материалы, для которых ИПД другими способами невозможна. При использовании этого метода имеется возможность прецизионно контролировать степень и скорость деформации. Кроме того, существует возможность нагрева или охлаждения наковален, что позволяют проводить деформацию в широком диапазоне температур. Самый большой недостаток стандартного КВД - это ограниченный размер образца.

При расчете степени сдвиговой деформации при КВД используют формулу [2, 15]:

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{h},\tag{1.1}$$

где *R* – радиус образца, *N* – число оборотов, *h* – толщина образца.

Для сопоставления степени сдвиговой деформации при кручении со степенью деформации при других типах деформирования используют так называемую эквивалентную деформацию [16], которая выражается как

$$\varepsilon_{_{3KB}} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \tag{1.2}$$

Поскольку КВД применимо к широкому кругу материалов, этот метод внес значительный вклад в различные области науки, такие как материаловедение, химия, физика, геология.

В течение прошлого века метод КВД постепенно превратился из инструмента, используемого в основном для изучения структурных изменений под высоким давлением, в способ ИПД для производства наноматериалов. Обзор современного состояния вопроса о физических основах и возможностях КВД представлен в работе [2].

Метод равноканального углового прессования был разработан В.М. Сегалом с сотрудниками в 70-х годах прошлого столетия [17, 18]. Этот метод позволяет реализовывать деформацию массивных образцов простым сдвигом без изменения поперечного сечения, что создает возможность для повторного деформирования. При деформировании этим методом заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Схема интенсивной пластической деформации равноканального углового прессования

Сдвиговая деформация за 1 проход при РКУП равна [19]:

$$\gamma = \left[ \operatorname{ctg}\left\{ \left( \Phi/2 \right) + \left( \Psi/2 \right) \right\} + \Psi \operatorname{csc}\left\{ \left( \Phi/2 \right) + \left( \Psi/2 \right) \right\} \right]$$
(1.3)

где  $\Psi$  - внешний угол, а  $\Phi$  - внутренний.

Из этого выражения можно получить формулу для расчета эквивалентной степени деформации образца при деформации РКУП, используя формулу (1.2) [19]:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \operatorname{ctg}\left\{ \left( \Phi/2 \right) + \left( \Psi/2 \right) \right\} + \Psi \operatorname{csc}\left\{ \left( \Phi/2 \right) + \left( \Psi/2 \right) \right\} \right]$$
(1.4)

Из этого выражения следует, что при наиболее часто используемых углах Φ =90° и Ψ=20° каждый проход соответствует добавочной степени деформации приблизительно равной 1.

Для структурообразования при РКУП важными являются направление и число проходов заготовки через каналы. Обычно выделяют три основных маршрута РКУП: А, В и С (рисунок 1.3) [13]



Рисунок 1.3 – Маршруты РКУП [13] а – маршрут А, б – маршрут В, в – маршрут С

В случае маршрута А образец продавливается через каналы без какой-либо переориентации образца, в случае маршрута В образец перед каждым последующем проходом проворачивается на 90° относительно продольной оси, маршрут С – образец перед каждым проходом поворачивается на 180°.

В случае больших деформаций обычно используют истинные или логарифмические степени деформации.

Для расчета степени деформации при кручении под высоким давлением применяются различные соотношения.

Так в работе [20] было предложено рассчитывать степень истинной логарифмической деформации, е, как сумму деформации сдвигом, *е*<sub>сдвига</sub> и деформации осадкой, *е*<sub>осадки</sub>:

$$e = e_{\text{сдвига}} + e_{\text{осадки}} = \ln\left(1 + \left[\frac{\varphi R}{h_k}\right]^2\right)^{1/2} + \ln\left(\frac{h_o}{h_k}\right)$$
(1.5)

где  $\varphi$  - угол скручивания в радианах, R – расстояние от оси вращения, мм;  $h_0$  и  $h_k$  - толщина образца до и после деформации, мм.

В случае РКУП степень истинной деформации может быть рассчитана на основании значения сдвиговой деформации как [21]:

$$e = \ln\left(\frac{\gamma}{2} + \left[\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + 1\right]^{1/2}\right)$$
(1.6)

Следует отметить, что имеются данные [22 – 24], которые говорят о расхождении между степенью деформации, рассчитанной по формулам (1.1) и (1.2), и изменениями структуры, то есть степени деформации, рассчитанные по предложенным методикам, лишь приблизительно равны реальным степеням деформации.

В работе [25] показано, что формирование структуры при ИПД происходит не только под действием внешних, но и внутренних напряжений, и в многочисленных экспериментах показано, что при КВД существует возможность формирования однородной структуры по радиусу образца, хотя по расчетам в центре образца не должно происходить значительных изменений.

## 1.2 Влияние ИПД на структуру и свойства металлов и сплавов

При ИПД происходит большая деформация обычно при высоких давлениях. Это, естественно, приводит к значительным микроструктурным изменениям. При этом характер формирующейся структуры зависит от применяемого способа ИПД, режима обработки и характеристик деформируемого материала.

К настоящему времени выполнен большой объем исследований, направленных на выявление закономерностей эволюции структуры в металлах и сплавах при ИПД. Эти исследования показали, что формирование структуры при ИПД носит стадийный характер. Уже в одной из первых работ, посвященных выявлению закономерностей эволюции микроструктуры при ИПД, на примере Ni и Cu была изучена последовательность эволюции структуры при КВД [26]. Было показано, что измельчению зеренной структуры предшествует зарождение и развитие ячеистой структуры. По мере увеличения степени деформации плотность дислокаций в границах ячеек увеличивается и это способствует росту разориентировок таких границ. В дальнейшем, по мнению авторов, может происходить трансформация таких границ в высокоугловые границы.

Более четко стадии формирования УМЗ структуры при КВД сформулированы в работах [27, 28]. Согласно этим работам, для первой стадии характерна ячеистая структура с относительно крупными ячейками и углами разориентации между соседними ячейками 2-3°. Дислокации концентрируются преимущественно в границах ячеек. На второй стадии имеет место формирование смешанной структуры. Наряду с дислокационными ячейками появляются новые структурные элементы – микрокристаллиты. С увеличением степени деформации происходит уменьшение среднего размера ячеек и увеличение разориентации соседних элементов структуры. Третья стадия характеризуется образованием однородной субмикро- или нанокристаллической структуры с высокоугловыми границами между кристаллитами. Эти стадии хорошо выявляются и на зависимостях прочностных свойств от степени деформации [28, 29].

Согласно [28], появление микрокристаллитов на второй стадии деформации связано с тем, что дислокационный механизм деформации, превалирующий на первой стадии, постепенно изменяется на ротационный. На третьей стадии ротационная деформация охватывает весь объем.

Согласно [13], ИПД кручением под высоким давлением обычно приводит к формированию в чистых металлах структуры со средним размером зерен около 100 нм, а при РКУП формируется структура со средним размером кристаллитов 200-300 нм.

Измельчение структуры сопровождается значительным упрочнением. Согласно [30, 31], твердость Ni и Nb после КВД при комнатной температуре почти в четыре раза выше, чем в исходном состоянии.

Однако при определенной степени деформации наступает насыщение, и дальнейшее увеличение степени деформации уже не приводит к измельчению структуры и упрочнению [25, 32, 33]. Насыщение достигается в результате протекания процессов динамического возврата [32, 33], динамической рекристаллизации [14, 34], а также вращения [35] и/или миграции границ

зерен [25]. Доля высокоугловых границ зерен, то есть с разориентацией >15°, в состоянии насыщения достигает 60-80% [25, 36 – 38].

Значительное влияние на дисперсность формирующейся структуры и прочностные свойства, достигаемые на стадии насыщения, оказывает температура деформации. В работах [39, 40] на примере чистого Fe и сплава Al<sub>3</sub>Mg, продеформированных КВД, было показано, что с понижением температуры деформации имеет место значительный рост твердости и уменьшение размеров зерен.

В работах [41 – 44] было показано, что деформация при криогенных температурах позволяет получить формирование нанокристаллической структуры и достигнуть высокой твердости. Согласно [41], в высокочистом никеле КВД при криогенной температуре приводит к образованию микродвойников и микрополос, задерживающих формирование однородной УМЗ структуры. В ниобии КВД в жидком азоте позволяет получить нанокристаллическую структуру со средним размером зерен 75 нм и твердостью 4800 МПа [42], то есть существенно меньший размер зерна и большую твердость по сравнению с ниобием, продеформированным при комнатной температуре [45]. Аналогичный эффект наблюдался в никеле при деформации в жидком азоте. Такая обработка позволяет получить нанокристаллическую структуру со средним размером кристаллитов 80 нм, а твердость достигает 6200 МПа, что существенно выше, чем после КВД при комнатной температуре [43].

Дефекты кристаллической решетки, такие как вакансии, дислокации, дефекты упаковки и двойники, а также границы зерен, существенно влияют на механические свойства металлических материалов. ИПД приводит к появлению большого количества дефектов.

В работах [46 – 49] с использованием методов позитронной аннигиляционной спектроскопии и рентгеноструктурно анализа было показано, что концентрация вакансий и плотность дислокаций после ИПД могут достигать значений 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-3</sup> и 10<sup>16</sup> м<sup>-2</sup>, соответственно. Было обнаружено, что чем выше температура плавления и ниже энергия дефекта упаковки, тем больше плотность дислокаций на стадии насыщения [50].

Среди всех известных способов ИПД кручение под высоким давлением дает самую высокую концентрацию вакансий, плотность дислокаций, вероятность образования двойников и наибольшую площадь границ зерен (т. е. наименьший размер зерна), поскольку большое приложенное гидростатическое давление препятствует аннигиляции дефектов во время этого процесса [48, 51].

Для достижения желаемых механических и функциональных свойств массивных УМЗ материалов структура дефектов может быть изменена с помощью соответствующего выбора условий ИПД и обработки после ИПД. Недавние исследования показали, что отжиг при

умеренных температурах может привести к дополнительному упрочнению материалов, обработанных ИПД [52, 53]. Этот эффект объясняется аннигиляцией подвижных дислокаций и перестройкой оставшихся дислокаций в низкоэнергетические конфигурации.

В результате исследований, проведенных методом позитронной аннигиляционной спектроскопии, было показано, что концентрация вакансий, вносимых ИПД, приближается к значениям, близким к таковым при температуре плавления [50]. Это согласуется с результатами моделирования и экспериментальных исследований, выполненных в работах [54, 55], в которых было показано, что в меди, подвергнутой КВД при комнатной температуре, концентрация вакансий превышает термодинамически равновесную приблизительно на 15 порядков. Согласно [54], одной из возможных причин столь высокой концентрации вакансий при КВД являются высокие гидростатические давления, которые подавляют миграцию вакансий к потенциальным стокам Именно высокой концентрацией вакансий, вносимых при ИПД, авторы [2] объясняют возможность протекания процессов возврата и рекристаллизации в процессе ИПД при комнатной температуре.

Наноматериалы, полученные интенсивной пластической деформацией, обладают высокой прочностью, но их пластичность обычно невысока, хотя были отдельные сообщения [17, 56], что металлы, подвергнутые ИПД, могут демонстрировать хорошее сочетание высокой прочности и высокой пластичности. В последние годы были предприняты серьезные попытки повысить прочность наноматериалов без снижения их пластичности за счет введения нанодвойников [57] и дефектов упаковки [58], формирования бимодальных структур [59], создания гетероструктур [59], создания градиентных структур [61] и т. п.

Несмотря на огромный накопленный экспериментальный материал о влиянии различных методов ИПД, в частности, КВД и РКУП, на структуру и свойства металлов и сплавов, можно с уверенностью утверждать, что возможности этих методов для усовершенствования структуры и повышения функциональных характеристик конструкционных материалов еще далеко не исчерпаны, и многие аспекты требуют дальнейших исследований.

## 1.3 Влияние ИПД на состояние границ зерен

Границы зерен являются важными микроструктурными особенностями поликристаллических материалов, влияющими на объемные свойства [62]. Состояние ГЗ в значительной степени определяет свойства металлов, в частности, протекание таких процессов, как зернограничное проскальзывание, сверхпластичность, межзеренное разрушение и т.п. [63].

При размерах зерен в субмикронном (100 –1000 нм) или нанокристаллическом (<100 нм) диапазоне ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы содержат в своей микроструктуре высокую плотность границ зерен *f*<sub>GB</sub>, объемную долю которых можно оценить с помощью выражения [64]:

$$f_{GB} = \frac{3\delta (D - \delta)^2}{D^3} \tag{1.7}$$

где *D* – размер зерна,  $\delta$  – ширина границы.

Вследствие большой объемной доли границ зерен в УМЗ материалах они могут существенно влиять на их свойства. В связи с этим УМЗ материалы часто рассматривают как материалы, контролируемые границами раздела [65].

Уже в первых работах по нанокристаллическим материалам было высказано предположение, что границы зерен в таких материалах могут обладать рядом особенностей с точки зрения их атомной структуры, в отличие от границ зерен в обычных поликристаллических материалах [65, 66]. Дальнейшие исследования подтвердили это предположение. В частности, специфические границы зерен были выявлены в ультрамелкозернистых материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации [6].

В зависимости от режимов ИПД в УМЗ-материалах могут формироваться разные типы границ зерен (больше- и малоугловые, специальные и случайные, равновесные и так называемые «неравновесные» границы зерен) [6, 67], что обусловливает путь к инженерии границ зерен УМЗ материалов, т.е. к управлению их свойствами путем изменения структуры ГЗ.

Специфические свойства границ в неравновесном состоянии обусловливают изменение характера деформационных и рекристаллизационных процессов, а также влияют на взаимодействие границ с примесями. Термин «неравновесные границы» был введен Грабским и Корским [68] еще в 1970 г., но его стали использовать в научной литературе значительно позже [69–73], причем им обозначали самые разные состояния границ. При этом нужно учитывать, что любая граница сама по себе является неравновесным дефектом кристаллического строения, поэтому понятие термодинамического равновесия границ зерен в известной степени условно.

Более детально понятие неравновесных границ представлено в работах Валиева и Назарова с соавторами на основании исследований взаимодействия решеточных дислокаций с границами зерен [11, 63, 74 – 76].

Согласно [63], равновесное состояние зернограничной структуры можно охарактеризовать минимальной свободной энергией при заданных кристалло-геометрических параметрах и внешних условиях (температур, давление, концентрация примесей). Если рассматривать зернограничные дефекты только дислокационной природы, то приведенное определение равновесия структуры границ эквивалентно требованиям, согласно которым граница не должна иметь дальнодействующих полей напряжений и ее структура должна быть устойчивой [77, 78]. Равновесная структура ГЗ, как правило, характеризуется периодическим распределением структурных единиц, дислокационных диполей или зернограничных дислокаций. Вследствие этого силы взаимодействия между элементами ее структуры взаимно уравновешены и в кристаллитах, разделенных равновесной границей, не возникает деформации. Равновесное состояние границы может быть получено в результате длительного отжига при достаточно высоких температурах.

Неравновесное состояние зернограничной структуры характеризуется повышенной энергией, и оно обусловлено наличием дефектов в структуре границы. Границы зерен являются эффективными барьерами для движения решеточных дислокаций, поэтому при пластической деформации происходит накопление захваченных границами решеточных дислокаций [63]. Электронно-микроскопические исследования структуры деформированных поликристаллов доказывают это общее свойство большеугловых границ зерен [79, 80]. Плотность захваченных границей дислокаций возрастает с увеличением степени деформации [81, 82]. Захваченные границами дислокации имеют решеточный вектор Бюргерса одного из зерен. Поэтому решеточная дислокация может расщепиться на зернограничные дислокации, которые являются внесенными зернограничными дислокациями [11, 63, 83]. Недиссоциированные захваченные зернограничные дислокации представляют собой частный случай внесенных зернограничных дислокаций. В общем случае, когда вектор Бюргерса захваченной зернограничной дислокации имеет компоненты как в плоскости границы, так и нормально к ней, то при ее диссоциации образуются скользящие (с вектором Бюргерса, параллельным плоскости границы) и сидячие (с вектором Бюргерса перпендикулярным плоскости границы) внесенные зернограничные дислокации.

Компоненты неравновесной структуры границ зерен были детально проанализированы А.А. Назаровым [76]. Этот анализ показывает, что периодическая стенка, образованная краевыми дислокациями с вектором Бюргерса, нормальным к плоскости ГЗ, образует равновесную структуру. Напротив, система скользящих дислокаций в ГЗ всегда является источником дальнодействующих напряжений, то есть является неравновесной. Другой тип неравновесности возникает вследствие того, что плотность дислокаций неоднородна вдоль границы. Неравномерное распределение зернограничных дислокаций при любой ориентации вектора Бюргерса является источником дальнодействующих напряжений. Дислокационное скольжение в общем случае микроскопически неоднородно и происходит по более или менее случайно распределенным плоскостям скольжения, и поэтому расположение дислокаций, захваченных границами при пластической деформации, будет случайным. Вследствие этого наличие подобных неравновесных ансамблей, внесенных зернограничных дислокаций должно быть характерным для структуры границ зерен в деформированных поликристаллах.

Поскольку границы зерен являются элементами структуры поликристалла, в котором существует сетка границ зерен, в них при деформации могут возникать дефекты, не характерные для отдельных зерен. Подробный анализ дефектных структур этого типа был проделан Рыбиным с соавторами [84 – 86]. Было показано, что при пластической деформации из-за разной ориентации соседствующих кристаллитов на разделяющей их границе появляется скачок тензора деформации. В свою очередь, накопление скачка пластической деформации на ГЗ приводит к появлению дефектов ротационного типа в тройных стыках, которые представляются в виде комбинации клиновой дисклинации с осью, совпадающей с линией стыка, с более сложным дефектом. В случаях, когда рассматривается деформация модельного двумерного поликристалла, стыковой дефект будет представляться в виде только стыковой дисклинации. Как показано Рыбиным [87], образование стыковых дисклинаций является характерным явлением при пластической деформации поликристаллов.

Таким образом, из анализа литературных данных можно, следуя [74 – 76], выделить следующие три типа неравновесных дислокационных структур, которые могут образовываться при пластической деформации поликристаллов (рисунок 1.4):

- Неупорядоченные ансамбли (сетки) дислокаций, являющиеся следствием микроскопической неоднородности скольжения в зернах.
- Стыковые дисклинации, которые накапливаются вследствие несовместности тензоров пластической деформации зерен.
- Ансамбли скользящих дислокаций, возникающие из-за произвольной ориентации векторов Бюргерса внесенных зернограничных дислокаций.



Рисунок 1.4 – Компоненты неравновесной дислокационной структуры границ зерен, формирующейся при пластической деформации [76]

(а) – неупорядоченная стенка дислокаций;
(б) – диполь стыковых дисклинаций;
(в) – ансамбль скользящих внесенных зернограничных дислокаций.

Неравновесное состояние границ зерен УМЗ материалов, полученных ИПД, характеризуется тремя основными особенностями: повышенной энергией, избыточным свободным объемом и наличием дальнодействующих полей упругих напряжений [74].

Для определения неравновесного состояния границ зерен используются различные методы. В частности, его можно зафиксировать по эффектам контраста на электронномикроскопических изображениях. Уже в первых электронно-микроскопических исследованиях материалов, полученных интенсивной пластической деформацией, был зафиксирован специфический вид границ зерен в сравнении с обычными отожженными материалами [88]. Впоследствии в работах [89, 90] была проанализирована физическая природа уширения изображений границ зерен на некоторых микрофотографиях и показано, что оно связано с высоким уровнем внутренних напряжений и искажений вблизи границ зерен в образцах, подвергнутых интенсивной пластической деформации. В работе [91] было показано, что неравновесные границы зерен демонстрируют структуру, подобную «застежке-молнии», и волнистый характер, показывая высокую плотность введенных дефектов (рисунок 1.5) и увеличенную ширину около 1.6 нм.



Рисунок 1.5 – Типичная структура границ зерен в УМЗ никеле, подвергнутом РКУП [91].

Определенные возможности для обнаружения неравновесного состояния границ зерен предоставляет высокоразрешающая электронная микроскопия. Этим методом можно обнаружить высокую плотность различных дефектов: ступенек, фасеток, дислокаций, с присутствием которых связаны упругие искажения вблизи границ, которые также могут быть зафиксированы этим методом. Например, в работах [6, 92, 93] сообщалось о «зигзагообразных», зубчатых ступенчатых конфигурациях границ зерен в УМЗ-материалах, полученных интенсивной пластической деформацией

Пример такой границы показан на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Электронная микрофотография высокого разрешения, показывающая два соседних зерна Ag<sub>10</sub>Pd<sub>90</sub> после 110 циклов деформации методом накапливаемого соединения прокаткой [93].

Однако одни только наблюдения за атомной структурой не могут однозначно доказать «неравновесный» характер ГЗ, поскольку в зависимости от параметров разориентации, фасетированные и диссоциированные на атомном масштабе ГЗ наблюдались и в идеально отожженных материалах [94]. Кроме того, этот метод не позволяет оценить, насколько состояние неравновесных ГЗ отличается от состояния релаксированных высокоугловых ГЗ, и в силу

локальности этого метода он не позволяет судить о доле «неравновесных» границ. Таким образом, этот метод также может использоваться только как дополнительный.

Как уже упоминалось выше, еще одним признаком неравновесного состояния границ зерен является избыточный свободный объем. Классические методы экспериментального определения свободного объема, например, метод, разработанный Швиндлерманом с соавторами [95], трудно использовать в случае ультрамелкозернистых материалов. В то же время существует ряд параметров, которые очень чувствительны к величине избыточного свободного объема. Это относится, в частности, к параметрам эмиссионных мессбауэровских спектров.

Метод исследования границ зерен и приграничных областей кристаллитов, основанный на использовании ускоренной диффузии по границам зерен в сочетании с эмиссионной ЯГР спектроскопией, был разработан В.Н. Кайгородовым и С.М. Клоцманом [96]. При использовании этого метода на поверхность поликристаллического образца осаждается радионуклид. Затем образец отжигается при температурах, когда объемная диффузия заведомо заморожена, и в процессе отжига атомы мессбауэровского изотопа диффундируют вдоль границ зерен. Мессбауэровский спектр снимается с приготовленного таким образом образца. Затем отжиги проводятся при более высоких температурах и после каждого отжига снимается спектр.

Уже первые эмиссионные мессбауэровские исследования границ зерен, проведенные с использованием этого метода, показали, что в эмиссионных мессбауэровских спектрах образцов присутствует две линии. Это иллюстрирует рис. 1.7, на котором показаны эмиссионные зернограничные спектры <sup>57</sup>Со в Си и <sup>119m</sup>Sn в Nb [97, 98]. Изомерный сдвиг одной из линий (компонента 1) значительно отличается от значений изомерного сдвига для атомов мессбауэровского изотопа, расположенных в регулярной решетке соответствующего элемента. Это свидетельствует о том, что атомы, формирующие эту линию, расположены в сильно искаженных участках областей сопряжения кристаллитов. Для другой линии (компонента 2) изомерный сдвиг близок к значениям изомерного сдвига в регулярной решетке. Это свидетельствует о том, что мессбауэровские атомы, формирующие эту линию, находятся в положениях, близких к положению атомов в идеальной решетке. С повышением температуры площадь компоненты 1 уменьшается вплоть до полного ее исчезновения, а площадь компоненты 2 увеличивается, и при самых высоких температурах она остается единственной компонентой мессбауэровского спектра.



Рисунок 1.7 – Эмиссионные зернограничные мессбауэровские спектры  ${}^{57}$ Co( ${}^{57}$ Fe) в Cu (a) и  ${}^{119m}$ Sn в Nb (б) [97, 98]

Во всех исследованных до сих пор поликристаллических металлах в мессбауэровских спектрах две компоненты присутствовали даже при самых низких температурах отжига, когда объемная диффузия заведомо заморожена. Для объяснения этого эффекта в работах [99, 100] была предложена модель зернограничной диффузии, согласно которой при низких температурах, когда объемная диффузия заморожена, атомы, диффундирующие по границам зерен, частично переходят в моноатомный приграничный слой. Следовательно, при низких температурах отжига компоненту 1 формируют атомы мессбауэровского изотопа, локализованные в границах зерен, а компоненту 2 – атомы, расположенные в моноатомных приграничных слоях.

В работах [101 – 105] для исследования границ зерен в материалах, полученных интенсивной пластической деформацией, использовалась эмиссионная мессбауэровская

24

спектроскопия. Эти исследования показали, что плотность электронов на ядрах атомов мессбауэровского изотопа, расположенных в ГЗ и приграничных областях кристаллитов УМЗ образцов, полученных ИПД, заметно ниже, чем в образцах их крупнозернистых аналогов с ГЗ рекристаллизационного происхождения. Это свидетельствует о наличии избыточного свободного объема в ГЗ и приграничных областях кристаллитов образцов, подвергнутых ИПД, и, следовательно, о неравновесном характере ГЗ в них. С повышением температуры отжига параметры мессбауэровских спектров, снятых с образцов, подвергнутых ИПД, приближаются к параметрам спектров, снятых с их крупнозернистых аналогов, что свидетельствует о протекании процессов возврата, приближающих состояние ГЗ в образцах, подвергнутых ИПД, к состоянию обычных ГЗ общего типа.

Повышенная энергия является одним из основных свойств неравновесных ГЗ.

Относительную энергию границ зерен чаще всего определяют с помощью измерения угла в канавке термического травления, образующейся при нагреве в вакууме до высоких температур, близких к температуре плавления, в месте выхода границ на поверхность (метод Маллинза [106, 107], рисунок 1.8). Уравнение Маллинса описывает равновесие в устье канавки термического травления на границе зерен:

$$\frac{\gamma_b}{\gamma_s} = 2\cos\frac{\Psi}{2} \tag{1.8}$$

где γ<sub>b</sub> и γ<sub>s</sub> – энергии границы зерна и свободной поверхности, соответственно, а Ψ - угол у дна канавки.



Рисунок 1.8 – Схематическое изображение сечения бикристалла, используемого для сравнения энергии межзеренной границы и свободной поверхности [108]

Введение в границу избыточных дефектов изменяет ее атомную структуру и сообщает дополнительную энергию.

Измерения избыточной энергии ГЗ в деформированных поликристаллах впервые были выполнены Грабским и Корским [68]. Из их экспериментов следовало, что в результате пластической деформации до 15% энергия ГЗ в никеле повышается от равновесного значения равного 0.3 $\gamma_s$ , до 0.6 $\gamma_s$ , то есть возрастает в два раза.

Известно два подхода к оценке энергии неравновесных границ. Первый подход развивался в работах Чувельдиева [109, 110]. Это термодинамический подход, в котором в качестве основного параметра, характеризующего структуру границ зерен, принят свободный объем. Согласно [109, 110], поглощенные границей решеточные дислокации увеличивают ее свободный объем, что и приводит к повышению энергии. Из расчетов [109] следует, что повышение свободной энергии ГЗ, соответствующее увеличению свободного объема на 0.5%, равно 25 % равновесной свободной энергии.

Другой подход к оценке энергии неравновесных границ зерен был развит в работах А.А. Назарова и др. [74 – 76]. Этот подход отличается тем, что в нем пренебрегают ролью ядер дислокаций и рассматривают упругие поля внесенных дислокаций, предполагая, что их роль является доминирующей в избыточной энергии границ.

Выполненная в работе [91] на основе модели Назарова и др. оценка избыточной энергии границ зерен в Ni, подвергнутом ИПД, дает значение приблизительно на 30% выше, чем соответствующие значения для ГЗ в релаксированном крупнозернистом Ni.

Экспериментальная оценка энергии границ зерен в УМЗ и нанокристаллических материалах стала возможной с появлением атомно-силовых и туннельных микроскопов. Определение относительной энергии равновесных границ зерен с использованием атомно-силовой и туннельной микроскопии на образцах, приготовленных методом вакуумного травления, дали хорошие результаты, например, [111, 112]. Были сообщения об определении относительной энергии границ зерен в образцах, подвергнутых ИПД [113, 114].

Так, в работе [113] было показано, что границы зерен в УМЗ меди после РКУП находятся в сильнонеравновесном состоянии и не релаксируют полностью при температуре отжига 400°С. Однако нужно отметить, что при температурах, необходимых для образования канавок при использовании термического травления, возможно протекание процессов возврата в границах зерен, в результате чего их состояние может значительно измениться. Поэтому получила распространение методика измерения относительной энергии границ зерен путем измерения двугранного угла в канавках, сформированных в результате химического травления [115, 116]. Сопоставление значений относительных энергий равновесных границ зерен, полученных измерением углов в канавках термического [113] и химического [116] травления показывает, что они достаточно близки: в случае термического травления относительная энергия границ зерен составляет 0.24, а в случае химического травления – 0.19. Таким образом, можно заключить, что определение относительных энергий границ зерен с использованием канавок химического травления достаточно корректно. Еще одним свойством неравновесных ГЗ по мнению некоторых авторов является наличие полей упругих напряжений [2, 9, 81, 90]. Однако однозначных доказательств наличия дальнодействующих полей упругих напряжений, вызванных неравновесными ГЗ, на сегодняшний день не получено. Поэтому большинство исследователей склоны делать более осторожные заключения о больших, но локализованных упругих деформациях [118].

Хотя к настоящему времени накоплено большое количество данных о микроструктуре и механических свойствах широкого спектра интенсивно деформированных металлов и сплавов, влияние изменения состояния ГЗ при ИПД на механические характеристики все еще остается дискуссионным.

# 1.4 Особенности зернограничной диффузии в материалах, полученных ИПД

Диффузия по границам зерен играет ключевую роль во многих процессах, протекающих в промышленных материалах при повышенных температурах, поскольку границы зерен являются путями ускоренной диффузии. Вследствие того, что коэффициент зернограничной диффузии  $D_{gb}$  значительно больше коэффициента объемной диффузии  $D_V$ , а энергия активации меньше,  $Q_{gb} < Q_V$ , зернограничная диффузия важна не только при высоких температурах, но также при относительно низких и даже комнатных температурах. Особенно велика роль зернограничной диффузии в нанокристаллических материалах.

Для обработки диффузионных экспериментов большинство исследователей используют классическую модель Фишера [119] (рисунок 1.9), согласно которой диффузия протекает по двум путям: непосредственно в объем зерен с относительно медленной скоростью, и намного быстрее по границам зерен, вследствие чего начинается объемная диффузия с двух «стенок» границы в окружающие кристаллы. В случае данной модели предполагается, что граница зерен представляет собой полубесконечный изотропный слой одинаковой толщины,  $\delta$ , с высоким коэффициентом диффузии,  $D_{gb}$ , заключенный в полубесконечный совершенный кристалл с низким коэффициентом диффузии,  $D_v$ , причем граница зерен перпендикулярна поверхности, на которую нанесен диффузант. Концентрации диффундирующих атомов в объеме и границе зерна обозначены как  $C_V(x,y,t)$  и  $C_{gb}(y,t)$ , соответственно.



Рисунок 1.9 – Модель зернограничной диффузии Фишера [119]

В диффузионном эксперименте на поверхность образца осаждается слой примесных атомов или атомов изотопа того же элемента, и образец отжигается при постоянной температуре T в течение времени t. В процессе отжига атомы диффундируют с поверхности в образец двумя путями: непосредственно в зерна и много быстрее вдоль ГЗ. В свою очередь, атомы, которые диффундируют вдоль ГЗ, со временем покидают границу и диффундируют в области решетки, соседствующие с ней, создавая зону объемной диффузии вокруг границы. Математически этот диффузионный процесс описывается системой из двух уравнений:

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \left( \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right)$$
 где  $|x| > \delta / 2$  (1.9)

$$\frac{\partial C_{gb}}{\partial t} = D_{gb} \frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial y^2} + \frac{2D_V}{\delta} \left(\frac{\partial C_V}{\partial x}\right)_{x=\delta/2}$$
(1.10)

Граничные условия на поверхностях раздела между границей зерна и окружающей матрицей для изотопной самодиффузии в чистый метал просто выражаются как непрерывность концентрации на поверхности раздела:

$$C_{ab}(y,t) = C_V(x = \pm \delta/2, y, t)$$
 (1.11)

Для диффузии примеси в чистом металле соответствующее условие выражается через равновесный коэффициент сегрегации (*s*):

$$C_{eb}(y,t) = sC_V(x = \pm \delta/2, y, t)$$
(1.12)

Основные уравнения модели Фишера (1.9) и (1.10) могут быть решены аналитически. Интегральное представление точного решения для постоянного и мгновенного источника выведены Уиплом [120] и Судзуокой [121, 122], соответственно. К сожалению, практическое значение всех таких решений очень ограничено вследствие их слишком сложной математической формы. Большинство измерений зернограничной диффузии сделаны с использованием техники радиоизотопов и последовательных сечений. Измеряемая в таких экспериментах величина – это средняя концентрация диффундирующей примеси в слое  $\overline{C}$  как функция глубины проникновения у. Эта функция называется профилем концентрации, проникновения или диффузии, который содержит информацию о параметрах зернограничной диффузии.

Методы обработки концентрационных профилей подробно рассмотрены в ряде монографий и обзоров [123 – 126]. Ниже дается краткое изложение этих вопросов, следуя этим работам.

Диффузия по границам зерен включает в себя, помимо собственно диффузии по границам, прямую объемную диффузию с поверхности, диффузионный отток от границы в объем и диффузию в объеме, прилегающем к границе. В зависимости от температуры и времени отжига, размера зерна и других условий тот или иной процесс может превалировать и определять суммарную скорость общего процесса. Знание контролирующего процесса существенно для правильного определения параметров диффузии, поскольку форма концентрационного профиля существенно зависит от доминирующего кинетического режима. Более того, диффузионные характеристики, которые могут быть извлечены из профиля проникновения, в общем случае отличаются для различных режимов.

Первой и наиболее широко используемой классификацией диффузионных режимов для поликристаллов является классификация, предложенная Харрисоном [127]. Она описывает диффузионное поведение в трех режимах, называемых А, В и С (рисунок 1.10), для которых получены приближенные решения, которые можно использовать для обработки экспериментальных результатов.



Рисунок 1.10 – Схема диффузионных кинетических режимов типа А (а), В (б) и С (в)

Режим А наблюдается при высоких температурах (обычно больше (0.7÷0.8)  $T_{пл.}$ )) и/или при длительных отжигах и/или мелких зернах. При таких условиях путь объемной диффузии  $(D_V t)^{1/2}$  намного больше размера зерна, D, так что диффузионные потоки от соседних границ встречаются. Условие реализации режима А имеет вид:

29

$$\left(D_V t\right)^{1/2} >> D \tag{1.13}$$

При таком режиме меченый атом пересекает много зерен и ГЗ в течение времени отжига t, что в результате дает плоский фронт диффузии с глубиной проникновения пропорциональной  $t^{1/2}$ .

Диффузионный профиль, измеренный в режиме А, можно аппроксимировать функцией Гаусса:

$$\bar{C} \propto \exp\left(-y^2 / 4D_{eff}t\right) \tag{1.14}$$

где  $D_{eff}$  - некоторый эффективный коэффициент диффузии, который представляет среднее  $D_V$  и  $D_{gb}$  с долями, пропорциональными относительным количествам диффундирующих атомов в ГЗ и в зернах, то есть

$$D_{eff} = fD_{gb} + (1 - f)D_V$$
(1.15)

Если температура ниже и/или время диффузионного отжига меньше, чем в предыдущем случае, то доминирует диффузия в так называемом режиме В. Условие этого режима следующее:

$$s\delta \ll \left(D_{v}t\right)^{1/2} \ll D \tag{1.16}$$

Здесь снова диффузия по ГЗ имеет место одновременно с объемной диффузией из ГЗ, но в противоположность режиму А поле объемной диффузии, соседствующее с ГЗ, не охватывает другие границы (рисунок 1.10б).

Условия реализации режимов В и С обычно определяют через параметр а, который равен

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}},\tag{1.17}$$

Условие (1.16) предполагает, что α<<1. Для практических целей обычно достаточно, чтобы α < 0.1.

Профиль проникновения в режиме В состоит из двух частей, как схематически показано на рисунке 1.11. Приповерхностная часть обусловлена объемной диффузией с поверхности. Хвост глубокого проникновения обусловлен одновременной зернограничной диффузией и поперечной объемной диффузией от границы в соседствующие области. Это тот хвост, который должен становиться прямой линией при построении графика  $\lg \overline{C}$  в зависимости от  $y^{6/5}$ .



Рисунок 1.11 – Схематичная форма типичного профиля проникновения в режиме В.

Зная наклон линейной части графика зависимости  $\lg \overline{C}$  от  $y^{6/5}$ , можно рассчитать тройное произведение  $s\delta D_{gb}$ . Конкретное выражение для расчета определяется типом источника и значением так называемого параметра Ле Клера  $\beta$ :

$$\beta = \frac{s\delta D_b}{2D_V \sqrt{D_V t}},\tag{1.18}$$

Для источника постоянной концентрации при условии β>10 выражение, связывающее тройное произведение с наклоном линейной части профиля, имеет вид:

$$s\delta D_{gb} = 1.322 (D_V / t)^{1/2} (-\partial \ln \bar{C} / \partial y^{6/5})^{-5/3}, \qquad (1.19)$$

Для мгновенного источника при условии  $\beta > 10^4$  выражение для тройного произведения имеет вид:

$$s\delta D_{gb} = 1.308 (D_V/t)^{1/2} (-\partial \ln \bar{C}/\partial y^{6/5})^{-5/3}$$
(1.20)

Если  $\beta < 10^4$ , то правая часть уравнения (1.20) более не является постоянной, а становится функцией  $\beta$ .

При условии  $10^2 < \beta < 10^4$  выражение (1.20) приобретает вид:

$$s\delta D_{gb} = 1.206 (D_V^{0.585} / t^{0.605})^{1/1.19} (-\partial \ln \bar{C} / \partial y^{6/5})^{-5/2.975}$$
(1.21)

а для 10<<<10<sup>2</sup>:

$$s\delta D_{gb} = 1.084 (D_V^{0.91}/t^{1.03})^{1/1.94} (-\partial \ln \bar{C}/\partial y^{6/5})^{-5/2.91}$$
(1.22)

Тройное произведение  $s\delta D_{gb}$  является единственной величиной, которая может быть определена в режиме В. В этом режиме уравнения (1.19) – (1.22) могут применяться для обработки профиля.

При переходе к более низким температурам и/или более коротким временам, в конце концов возникнет ситуация, когда объемная диффузия почти «заморожена», а имеет место только диффузия по границам зерен, по существу без какого-либо массопереноса в объем (рисунок 1.10 в). Это так называемый режим С. Режим С обычно реализуется при температурах ниже 0.4 *T*<sub>пл.</sub> Условие реализации режима С имеет вид:

$$\left(D_{V}t\right)^{1/2} \ll s\delta \tag{1.23}$$

Это соотношение показывает, что критерием режима С является α>>1. Согласно [123, 125] режим С реализуется при условии α > 10, но согласно [127] на практике достаточным может считаться условие α > 1.

Концентрационный профиль в режиме С является Гауссовой функцией для мгновенного источника:

$$\bar{C} \propto \exp\left(-y^2 / 4D_{gb}t\right) \tag{1.24}$$

или функцией ошибок для источника с постоянной концентрацией:

$$\bar{C} \propto \operatorname{erfc}\left(y/2\sqrt{D_{gb}t}\right) \tag{1.25}$$

При измерениях в режиме С можно непосредственно определить коэффициент зернограничной диффузии  $D_{gb}$ . В случае мгновенного источника выражение для расчета коэффициента зернограничной диффузии имеет вид:

$$D_{gb} = \frac{1}{4t} \left( -\frac{\partial \ln \overline{C}}{\partial y^2} \right)^{-1}$$
(1.26)

Механизмы диффузии по границам зерен обсуждались во многих монографиях и обзорах [61, 123 – 125]. К настоящему времени, прежде всего на основании атомистического моделирования, было показано, что зернограничная диффузия может протекать как по вакансионному механизму, так и по межузельному [129–131]. Более того, результаты этих работ показывают, что даже для равновесных специальных ГЗ могут реализовываться разнообразные, в том числе сложные многоступенчатые механизмы диффузии.

Одним из немногих методов, которые позволяют сделать заключения о доминирующем механизме диффузии по границам зерен, является эмиссионная мессбауэровская спектроскопия [132]. В работе [132] было показано, что реализация того или иного механизма зернограничной диффузии определяется соотношением размеров атомов матрицы и диффундирующего элемента. Если радиус диффундирующих атомов заметно меньше радиуса атомов матрицы, то диффузия по границам зерен протекает по межузельному механизму. Напротив, если радиус атомов диффундирующего элемента близок или больше радиуса атомов матрицы, то реализуется вакансионный механизм зернограничной диффузии.

В последние годы идет лавинообразный рост количества работ, посвященных, наноматериалам. В частности, большое внимание уделяется исследованию диффузии в этих материалах [118, 133 – 135].

Пионерские измерения коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ-материалах фактически дали в некоторой степени противоречивые и неубедительные результаты. Хотя сообщалось об ускорении диффузии Си в Ni, обработанном методом РКУП, и самодиффузии Fe в нанокристаллическом сплаве Fe [133, 136], для зернограничной диффузии <sup>59</sup>Fe в УМЗ палладии не наблюдалось ускорения диффузии по сравнению с крупнозернистым материалом [134]. В работе [137] также не было обнаружено ускоренной зернограничной диффузии в УМЗ алюминии и сплаве Al-3 мас.% Mg, обработанных РКУП.

В работе [134] противоречивость результатов ранних исследований зернограничной диффузии объясняется необходимостью учета при исследованиях зернограничной диффузии в УМЗ материалах таких факторов, как структурная релаксация, рост зерна, остаточная пористость и т.п.

В работе [135] были детально проанализированы проблемы исследования зернограничной диффузии в УМЗ материалах, полученных интенсивной пластической деформацией. На основании анализа исследований зернограничной диффузии в УМЗ металлах и сплавах, обработанных РКУП, сделан вывод о мульти-модальности коэффициентов зернограничной диффузии. Хотя большая часть границ зерен демонстрирует коэффициенты диффузии, которые очень близки к коэффициентам диффузии высокоугловых ГЗ в крупнозернистом аналоге, существует часть ГЗ, которые демонстрируют необычно высокие коэффициенты диффузии. Это так называемые «неравновесные» или деформационно-модифицированные ГЗ.

В работе [135] приводятся следующие возможные пути ускоренной диффузии в последовательности, отвечающей увеличению их скорости:

- когерентные двойниковые границы;
- индивидуальные дислокации;
- дислокационные стенки;
- малоугловые ГЗ;
- высокоугловые ГЗ;
- высокоугловые ГЗ в неравновесном (деформационно-модифицированном) состоянии;
- взаимосвязанная цепочка внутренних полостей, перколяционная пористость.

Как видно из приведенного списка, два типа путей ускоренной диффузии характеризуются большей скоростью по сравнению с обычными высокоугловыми ГЗ, а именно,

неравновесные ГЗ и перколяционная пористость. Это так называемые пути сверхбыстрой диффузии. Ниже анализируются диффузионные свойства и влияние интенсивной пластической деформации на эти пути сверхбыстрой диффузии.

Как отмечалось в предыдущем разделе, в ряде работ было показано, что ИПД вызывает особое состояние высокоугловых границ, так называемое неравновесное или «деформационномодифицированное» состояние. Во многих исследованиях [11, 91, 138] было показано, что коэффициенты зернограничной диффузии в УМЗ материалах, полученных ИПД, на несколько порядков превышают значения коэффициентов зернограничной диффузии в крупнозернистых отожженных материалах, особенно при низких температурах, и это, по-видимому, связано с формированием неравновесных ГЗ при низких температурах. Это иллюстрирует рисунок 1.12.



Рисунок 1.12 – Сравнение температурных зависимостей коэффициентов зернограничной самодиффузии <sup>63</sup>Ni в Ni, обработанном РКУП (символы), и в отожженном крупнозернистом Ni [91]

Видно, что вплоть до 440 К значение коэффициента зернограничной самодиффузии для УМЗ Ni, обработанного РКУП, превышает значение для отожженного крупнозернистого Ni на несколько порядков, что свидетельствует об образовании при ИПД неравновесных ГЗ, являющихся путями сверхбыстрой диффузии. Это показывает, что присутствие неравновесных ГЗ можно выявить на основании диффузионных исследований. Более того, согласно [118], на основании сравнения параметров диффузии можно сделать определенные оценки относительно деформационно-модифицированного состояния ГЗ. Из рисунка 1.12 видно, что вплоть до 400 К соблюдается аррениусовская зависимость коэффициента самодиффузии в Ni, что позволяет утверждать, что при отжиге в температурном диапазоне ниже 400 К сохраняется состояние ГЗ, сформировавшееся при ИПД. Повышение температуры отжига выше 400 К приводит к значительному отклонению коэффициента самодиффузии от линейной температурной зависимости аррениусовского типа. При этом значения коэффициентов самодиффузии для УМЗ Ni приближаются к значениям для отожженного крупнозернистого Ni. По-видимому, это происходит вследствие релаксационных процессов в неравновесных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам обычных высокоугловых ГЗ.

Еще одним путем сверхбыстрой диффузии является перколяционная пористость. Известно, что интенсивная пластическая деформация может приводить к образованию нано- и микропор в УМЗ материалах. В литературе имеется несколько примеров этого, например, в обработанных РКУП Ті [139] или сплаве Cu-1 мас.% Pb [140].

В работе [141] в результате проведенных исследований зернограничной диффузии Ag в УМЗ Cu, обработанной РКУП, было обнаружено, что скорости диффузии приближаются к значениям, характерным для поверхностной диффузии. Были проведены специальные эксперименты, которые подтвердили наличие взаимосвязанной системы пор - проникающей (взаимосвязанной) пористости, что позволило объяснить сверхбыструю диффузию существованием нового и специфического для обработки ИПД транспортного канала – перколяционной пористости.

Отдельные поры не обязательно связаны с взаимопроникающей (перколяционной) пористостью, которая способствует переносу атомов на большие расстояния. Например, в титане, обработанном РКУП, экспериментально обнаружены отдельные поры [138], в то время как перколяционная пористость в этом материале не обнаружена.

Перколяционная пористость обнаруживалась и при деформации другими способами ИПД. Например, в меди она обнаруживалась после КВД [142].

Таким образом, очевидно, что при ИПД возможно образование перколяционной пористости, которая является путем сверхбыстрой диффузии, и это может исказить результаты измерений зернограничной диффузии.

#### 1.5 Постановка задачи исследования

Из приведенного обзора литературы следует, что к настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных о влиянии ИПД на структуру и свойства металлов и сплавов, а также о структуре и свойствах границ зерен в материалах, полученных ИПД, и о диффузии по границам зерен в таких материалах. Однако до сих пор не предпринималось попыток количественно оценить степень отклонения состояния неравновесных (деформационномодифицированных) ГЗ от состояния большеугловых границ общего типа. Были лишь отдельные попытки связать состояние ГЗ с механическими свойствами таких материалов, что необходимо для развития методов зернограничной инженерии УМЗ материалов, то есть целенаправленного изменения свойств материалов путем модификации зернограничной структуры. Несмотря на мнение ряда ученых, что именно неравновесные ГЗ отвечают за повышенные механические свойства материалов, полученных ИПД, однозначных доказательств этого до сих пор не получено, не говоря уже о том, чтобы связать уровень внутренних напряжений и свойства материалов, полученных ИПД, с состоянием ГЗ. Кроме того, большинство исследований проводилось с использованием ограниченного количества методов, что не позволяло получить всестороннюю информацию о влиянии ИПД на состояние ГЗ и влиянии последних на механические свойства материалов.

Поэтому в настоящей работе ставилась задача на примере Ni и Nb, полученных кручением под высоким давлением, выполнить всестороннее исследование влияния ИПД на структуру, свойства и состояние ГЗ и оценить степень влияния состояния ГЗ на уровень внутренних напряжений и свойства.
## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

## 2.1 Исследуемые материалы

Исследования проводились на образцах Ni и Nb номинальной чистоты 99.98%. Химический состав определялся методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo. Результаты анализа представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Содержание примесей в исследованном Ni

Элемент примеси	Al	Со	Cr	Cu	Fe	Mn	Mg	Р	Si	Ti	V
Содержание, 10 <sup>-4</sup> мас. %	61	35	<3	17	4	<1	13	<30	10	7	7

Таблица 2.2 – Содержание примесей в исследованном Nb

Элемент примеси	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mg	Р	Si	Ti	V
Содержание, 10 <sup>-4</sup> мас.%	<50	<20	<30	<30	36	<2	<60	<400	<300	40	<10

Образцы поликристаллического никеля отжигали при температуре 1000°С в течение 2 часов, а поликристаллического Nb при температуре 850°С в течение 4 ч. Отжиги проводились в высоковакуумной печи Varian. Эта обработка проводилась с целью формирования однородной структуры и получения релаксированного состояния ГЗ. Структура образцов после такой обработки была изучена методом оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Эти исследования показали, что образцы поликристаллического Ni после отжига имеют однородную структуру с размером зерен от 70 до 300 мкм. На рисунке 2.1 показана ориентационная карта отожженного Ni, полученная методом ДОРЭ (дифракции обратно рассеянных электронов) и распределение границ зерен по углам разориентировки. Средний размер зерен после такой обработки составляет ~160 мкм, и в структуре преобладают большеугловые границы.

Образцы поликристаллического ниобия после отжига также имеют однородную структуру с размером зерен от 3.5 до 100 мкм. На рисунке 2.2 показана ориентационная карта отожженного Nb, полученная методом ДОРЭ, и распределение границ зерен по углам разориентировки. Средний размер зерен после такой обработки составляет ~ 25 мкм. Как и в случае поликристаллического Ni, в структуре поликристаллического Nb преобладают большеугловые границы.



Рисунок 2.1 – Ориентационная ДОРЭ-карта (а) и распределение границ зерен по углам разориентировки (б) в поликристаллическом никеле, отожженном при 1000°С



Рисунок 2.2 – Ориентационная ДОРЭ-карта (а) и распределение границ зерен по углам разориентировки (б) в поликристаллическом ниобии, отожженном при 850°С

Структурные исследования проводились на образцах УМЗ Ni и Nb, подвергнутых ИПД методом КВД. Прутки диаметром 10 мм нарезались на диски толщиной 0.5 мм и деформировались в открытых наковальнях Бриджмена при комнатной температуре под давлением 4 ГПа на 0.5; 1; 3 и 5 оборотов с угловой скоростью 0.3 об/мин.

Величину истинной деформации *е* рассчитывали, как сумму истинных деформаций сдвигом и осадкой [20]:

38

$$e = \ln \sqrt{1 + \left(\frac{\varphi R}{h_k}\right)^2} + \ln \frac{h_0}{h_k}, \qquad (2.1)$$

где  $\phi$  – угол скручивания в радианах, R – расстояние от оси вращения, мм;  $h_0$  и  $h_k$  - толщина образца до и после деформации, мм.

Оценочные величины истинной деформации на середине радиуса образцов, продеформированных КВД, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Расчетные значения истинной деформации на средине радиуса образцов, продеформированных КВД

Обороты КВД	0.5	1	3	5
е	3.6	4.1	5.7	6.4

Диффузионные исследования проводились на образцах поликристаллических Ni и Nb, и УM3 Ni и Nb, подвергнутых КВД. Поликристаллические образцы имели диаметр 10 мм и толщину 3-5 мм. Образцы УM3 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. Расчетное значение истинной деформации на середине радиуса образца после такой обработки составляет 4.75.

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

#### 2.2 Методы исследования

#### 2.2.1 Метод оптической металлографии

Металлографические исследования образцов поликристаллических Ni и Nb были проведены с помощью оптического микроскопа Neophot-23. Поверхность образцов подвергали механической шлифовке и полировке. Для выявления микроструктуры образцы подвергали химическому травлению. Образцы Ni подвергали травлению в 4 % растворе HNO<sub>3</sub>, а образцы ниобия в травителе 20%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-40%HNO<sub>3</sub>-20%HF-20% H<sub>2</sub>O.

#### 2.2.2 Метод просвечивающей электронной микроскопия

Исследование структуры образцов, претерпевших ИПД, проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Technai G-30 Twin. Для получения фольг исследуемые образцы утонялись вручную на наждачной бумаге с различной степенью абразивности от самого крупного

до самого мелкого. Далее образцы подвергались последующей полировке на сукне с алмазной пастой. Для приготовления фольг из образцов никеля диски подвергали электрохимической полировке в растворе, состав которого приведен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Состав электролита для электрополировки никеля

Компонент	Концентрация компонента, г/л
Хромовый ангидрид CrO <sub>3</sub>	100
Ортофосфорная кислота H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	860

Для изготовления фольг из ниобиевых образцов применялся электролит состава 90% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) + 10% HF (48%) при постоянном перемешивании. Далее образцы промывались в этиловом спирте (95%) с целью удаления остатков раствора кислот.

После электрополировки фольги готовились методом окна в аналогичных электролитах, причем окно должно находиться на середине радиуса образцов.

Средний размер зерен рассчитывали по электронно-микроскопическим снимкам с помощью промышленного программно-аппаратного комплекса анализа изображений SIAMS– 600. При этом обрабатывалось не менее 100 зерен с каждого образца для получения статистически достоверных результатов. В результате обработки полученных изображений строились гистограммы распределения зерен по размерам.

#### 2.2.3 Метод сканирующей электронной микроскопии

С помощью электронного сканирующего микроскопа QUANTA-200 с приставкой для анализа обратно рассеянных электронов проводился анализ распределений зерен по размерам и границ зерен по разориентировкам.

Электронно-микроскопические исследования выполнены в отделе электронной микроскопии центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов».

#### 2.2.4 Рентгеноструктурный анализ

Рентгенографические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical B.V. (PHILIPS) в излучении Cu Kα.

Текстура исследовалась методом построения и анализа обратных полюсных фигур. Для этого снимались профили линий (111), (200), (220), (311) и (331) для никеля и (110), (111), (200), (211), (310), (321) для Nb с нетекстурованных отожженных поликристаллических образцов и текстурованных образцов, продеформированных КВД.

Полюсная плотность рассчитывалась по формуле:

$$P_{hkl} = \frac{I_{T,HLK} / I_{0,HKL}}{\sum_{n} \left( Z_{hkl} I_{T,HKL} / I_{0,HKL} \right)} \sum_{n} Z_{hkl}, \qquad (2.2)$$

где *hkl* – индексы плоскости, *HKL* – индексы интерференции, *I<sub>T,HKL</sub>* – интенсивность текстурированного (индекс Т интерференционного пика для образца означает «текстурированный»)  $I_{0,HKL}$ интерференционного И \_ интенсивность пика для нетекстурированного эталона (индекс 0 обозначает «нетекстурированный»), а Z<sub>hkl</sub> – коэффициент повторяемости кристаллографической плоскости с индексами hkl.

На основании проведенных исследований строились обратные полюсные фигуры.

Параметры тонкой структуры определяли методом аппроксимации, описанным в [143].

Дифракционные профили были сняты для образцов (экспериментальные профили) и эталонов (инструментальные профили), последние представляли собой отожженные в вакууме Ni и Nb. Для Ni снимались профили линий (111) и (222), а для Nb (110) и (220).

Метод аппроксимации заключается в аппроксимации интерференционного пика некоторыми аналитическими функциями, что позволяет получить выражения, связывающие интегральную ширину пика образца *B* и эталона *b* с истинным физическим уширением  $\beta$ . Предварительный анализ дифракционных профилей показал, что они лучше всего аппроксимируются функцией вида  $(1 + \gamma x^2)^{-2}$ . В этом случае связь между интегральными ширинами истинного профиля  $\beta$ , экспериментального профиля *B* и профиля инструментального уширения *b* выражается следующим образом:

$$\beta = 0.5B \left( 1 - b/B + \sqrt{1 - b/B} \right).$$
(2.3)

Были сняты два дифракционных профиля, чтобы отделить вклады в истинное уширение профиля от дисперсности областей когерентного рассеяния (ОКР)  $\beta_M$  и микродеформаций  $\beta_N$ . Уширение дифракционного профиля за счет дисперсности ОКР и уширение за счет микродеформаций аппроксимировались функцией  $(1 + \gamma x^2)^{-2}$ . Выбор таких аппроксимирующих функций был обусловлен тем, что, согласно [144], такое приближение является наилучшим для кубических кристаллов. При использовании таких аппроксимационных функций интегральная ширина истинного профиля связана с составляющими по выражению:

$$\beta = \frac{\left(\beta_M + 2\beta_N\right)^2}{\beta_M + 4\beta_N} \,. \tag{2.4}$$

Размер ОКР D рассчитывали как  $D = 0.94 \lambda / \beta_M \cos \Theta$ , а микродеформацию є определяли как  $\varepsilon = 1/4\beta_N tg\Theta$ , где  $\lambda$  – длина волны, нм; а  $\Theta$  – угол Вульфа-Брэгга.

2.3 Методика определения относительной энергии границ зерен

Определение относительной энергии границ зерен проводилось на основании измерения двугранного угла канавки, образованной путем химического травления.

Подготовка образцов для исследований включает в себя следующие этапы:

- 1. Шлифовка образца на наждачной бумаге различной зернистости.
- Механическая полировка с использованием алмазной пасты 1.0 мкм для создания зеркальной поверхности. Контроль чистоты поверхности проводился на микроскопе Carlzeiss Jena при увеличении x80.
- 3. Электролитическая полировка образца для формирования более гладкого рельефа после механической полировки. Для оценки качества электрополировки образцов было проведено исследование состояния поверхности с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000 и оценена среднеквадратичная шероховатость, которая составила около 2 нм, что свидетельствует о гладкой поверхности исследуемых образцов.
- 4. Химическое травление для выявления границ зерен.

В случае Ni электрополировка проводилась в растворе, состав которого приведен в таблице 2.5.

Компонент	Концентрация компонента, г/л
Серная кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1200
Ортофосфорная кислота H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120 - 150
Лимонная кислота	15 - 20

Химическое травление ГЗ Ni осуществлялось в 11% растворе персульфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> для выявления границ зерен.

Электрополировка Nb проводилась в растворе серной и плавиковой кислот в соотношении 9:1. Химическое травление ГЗ Nb проводилось в растворе, состав которого приведен в таблице 2.6.

Компонент	Объем, мл
Дистиллированная вода	70
$H_2O_2$	20
NH <sub>4</sub> OH	10

Таблица 2.6 – Состав раствора для травления ниобия

Для оценки качества электрополировки образцов проводилось исследование состояния поверхности с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000 и оценивалась среднеквадратичная шероховатость поверхности. Эти оценки показали, что она для всех исследованных образцов составляла около 2 нм, что свидетельствует о гладкой поверхности.

Изображения зеренной структуры были получены с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000, работающего в режиме туннельного микроскопа (СТМ). Съемка проводилась на середине радиуса исследуемых образцов. Пример изображения структуры, полученного с помощью СТМ, показан на рисунке 2.3а. Данный прибор позволяет получать трехмерные изображения. Обработка полученных изображений проводилась с помощью программы-приложения Gwyddion путем построения линий перпендикулярно границам зерен (рисунок 2.36). В результате был получен профиль границы зерна, совместимый с программой Origin, на основании которого вычислялось значение двугранного угла у дна канавки травления (рисунок 2.4).



Рисунок 2.3 – Изображение зеренной структуры Nb после КВД на 0.5 оборота, полученное с помощью туннельного сканирующего микроскопа (а) и примеры траекторий (б)



Рисунок 2.4 – Пример профиля для расчета двугранного угла

Относительная энергия границ зерен рассчитывалась с помощью выражения:

$$\gamma_{\rm rel} = \frac{\gamma_{\rm gb}}{\gamma_{\rm s}} = 2\cos\frac{\psi}{2},\tag{2.5}$$

где γ<sub>rel</sub>, γ<sub>gb</sub> и γ<sub>s</sub> – безразмерная относительная энергия границы зерна, энергия границы зерна и энергия свободной поверхности, соответственно, Ψ - угол у дна канавки.

## 2.4 Методика эмиссионных мессбауэровских исследований

Мессбауэровские исследования проводились на образцах поликристаллического крупнозернистого Nb и УMЗ ниобия, полученного деформацией КВД.

Образцы для мессбауэровских исследований готовили следующим образом. Поверхность образцов шлифовали, а затем полировали до зеркального качества с помощью стандартных металлографических процедур. После этого образцы подвергали электрополировке для снятия поверхностного слоя толщиной ~ 0.1 мм.

Для получения мессбауэровских образцов-источников на одну из поверхностей образцов площадью ~ 1 см<sup>2</sup> методом электролитического осаждения наносили мессбауэровский радионуклид <sup>57</sup>Со в количестве 30 – 40 МБк.

С целью внедрения мессбауэровских атомов в границы зерен образцы отжигали при температуре 400°С в течение 10 ч. Режим отжига был выбран так, чтобы обеспечить диффузию атомов Со по ГЗ Nb, но не допустить диффузию Со в объем кристаллитов.

Оценка с использованием данных [145] о коэффициенте объемной диффузии Со в Nb показывает, что при таком режиме отжига глубина проникновения атомов Со в объем Nb составляет ~0.043 нм. Следовательно, при таком режиме отжига объемная диффузия Со в Nb подавлена и возможна только диффузия по границам зерен.

После отжига с поверхности образца удаляли остаточный непродиффундировавший радиоизотоп <sup>57</sup>Со, а также тонкий слой металла, в который атомы Со могли проникнуть не в результате диффузии вдоль высокоугловых границ зерен, а по дислокациям и малоугловым ГЗ. Слой непродиффундировавшего изотопа удалялся 20% раствором HCl.

Для снятия приповерхностного слоя применялось анодное окисление в концентрированной серной кислоте с последующим растворением оксидной пленки в гидроксиде калия. Режим анодного окисления подбирался таким образом, чтобы удалялся поверхностный слой толщиной не более 50 нм.

Измерение мессбауэровских спектров выполнено на мессбауэровском спектрометре MS-1101E с резонансным детектором БДГРС-2А-Fe. Получив ЯГР спектр образца Nb, отожженного при 400°C, проводили отжиги при более высоких температурах с интервалом 25°C в течение 2 ч, и после каждого отжига снимали спектр. Верхняя граница температур была выбрана 600°C, поскольку предыдущие наши исследования показали, что вплоть до этой температуры в Nb, подвергнутом деформации КВД на 5 оборотов, не наблюдается роста зерен [45].

Обработку результатов ЯГР исследований проводили с использованием программы "Univem MS".

В случае эмиссионной мессбауэровской спектроскопии образец является источником  $\gamma$ квантов. Поэтому в экспериментах измеряли изомерный сдвиг поглотителя, который находился в резонансном детекторе, по отношению к источнику. После этого производили пересчет на поглотитель <sup>57</sup>Fe в  $\alpha$ -Fe. Далее везде приводятся значения изомерного сдвига <sup>57</sup>Fe в  $\alpha$ -Fe по отношению к образцу-источнику.

#### 2.5 Послойный радиометрический анализ

Диффузионные исследования были проведены как на крупнозернистых образцах поликристаллического Ni и Nb, так и на ультрамелкозернистых образцах, полученных КВД

деформацией на 5 оборотов. Образцы для послойного радиометрического анализа готовились следующим образом.

Одна поверхность образцов шлифовалась, а затем полировалась до зеркального качества по стандартной металлографической методике.

После этого никелевые образцы подвергали электрополировке в растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте, а ниобиевые – в растворе серной и плавиковой кислот в соотношении 9:1 (объемные доли) при постоянном напряжении 5В в течение 2 минут для удаления поверхностного слоя толщиной около 0.1 мм, в котором при шлифовании и полировании могли возникать микронапряжения и проникать абразивные частицы.

На одну из поверхностей, подготовленных образцов площадью около 1 см<sup>2</sup> электролитически из нейтрального водного раствора осаждался радиоактивный <sup>57</sup>Со из препарата без носителя, очищенного дополнительно ионно-обменными смолами. Активность диффузионного источника для послойного радиометрического составляла порядка 1 МБк.

Диффузионные отжиги проводились в высоковакуумной печи Varian. в динамическом вакууме 10<sup>-9</sup> Па. В случае крупнозернистого Ni отжиги проводились в интервале температур 350 – 800 °C. Для образцов ультрамелкозернистого Ni отжиги проводились при температурах 120 – 300 °C

Концентрационные профили измерялись посредством послойного радиометрического анализа. В качестве электролита для проведения эксперимента был выбран электролит, состав которого указан в таблице 2.7.

Компонент	Концентрация компонента, г/л
Сульфамат никеля $Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$	400
Борная кислота H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30
Додецилсульфат натрия C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	0.1

Таблица 2.7 - Состав электролита для послойного радиометрического анализа никеля

Для определения оптимальной (около 20 - 200 нм) толщины снятого слоя были проведены градуировочные измерения при различных условиях (напряжение в цепи, плотность тока, температура электролита). Толщина *х* снимаемого слоя задавалась значением силы тока *I* экспериментально измеренной калибровочной кривой. Калибровочная кривая была получена по результатам прямых измерений масс слоев, снятых анодным окислением с монокристалла никеля общей площадью около 10 см<sup>2</sup>.

Для снятия слоев с ниобиевых образцов применялось анодное окисление в концентрированном растворе серной кислоты. Для определения оптимальной толщины снятого

слоя были проведены калибровочные измерения на образце поликристаллического ниобия. Толщина формирующейся оксидной пленки рассчитывалась исходя из разницы в весе образца до и после снятого слоя при фиксированном напряжении. Затем полученные результаты были сопоставлены с данными, приведенными в работах [146, 147].

Сравнение полученных данных показало, что расхождение в процессе расчета толщины оксидной пленки путем взвешивания образцов до и после анодного окисления составило не более 5%. Формирование оксидной пленки контролировалось с помощью мультиметра, работающего в режиме измерения постоянного тока. Затем полученная оксидная пленка растворялась в растворе КОН.

Образцы взвешивали до и после электрополировки на высокоточных аналитических весах ВЛ-120М с точностью  $10^{-5}$  г. Разницу в массе до и после электрополировки использовали для расчета толщины снятого слоя  $x_i$  и, как следствие, глубины проникновения:

$$x_i = \frac{\Delta m}{\rho S},\tag{2.6}$$

где  $\Delta m$  – разница в весе образца до и после снятия слоя, кг;  $\rho$  – плотность образца, кг/м<sup>3</sup>; *S* – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>.

Удельную слоевую активность вычисляли по интенсивности линии 122.14 кэВ по методу интегрального остатка Грузина [148] при помощи цифрового гамма-спектрометра с NaI (Tl) детектором. Чтобы учесть радиоактивный распад <sup>57</sup>Со, а также различные факторы, влияющие на измерение интенсивности, специально был создан стандарт из того же радиоактивного препарата Со. После каждого снятого слоя наряду с измерением интенсивности образца измерялась интенсивность стандарта. Соотнося изменение показаний стандарта, вводилась соответствующая поправка к измерениям образца.

С учетом формы спектра, состоящего из двух гауссиан, выделялась искомая линия 122.14 кэВ. Для этого спектр раскладывался на 2 компоненты: искомая линия, обозначающая остаточную активность на образце, и «пик вылета» кристалла сцинтиллятора, обусловленный особенностью кристалла детектора. Полученное разложение представлено на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Пример разложения спектра

В результате получалась зависимость вида  $\ln C_{y\partial} = f(y^k)$ , где параметр k выбирается в зависимости от реализации типа диффузионного кинетического режима. В случае реализации режима С k = 2, для режима В k = 6/5 [126].

Для определения кинетического режима рассчитывался параметр α по выражению (1.17). Согласно [123, 126], режим С реализуется, когда α > 10, но, как отмечалось ранее, согласно [128] на практике для реализации режима С достаточно условия α > 1.

Условие реализации режима В имеет вид α < 0.1 [126].

В случае реализации режима С на основании диффузионного профиля можно непосредственно рассчитать коэффициент зернограничной диффузии *D*<sub>gb</sub> по формуле (1.26). В случае режима В определялось тройное произведение по выражениям (1.20) – (1.22) в зависимости от величины параметра β.

## 2.6 Метод определения твердости

Образцы для испытаний готовили шлифовкой на наждачной бумаге с последующей механической полировкой на алмазной пасте на сукне для получения плоскопараллельной зеркальной поверхности без поверхностных неровностей. После этого образцы подвергали электрополировке для снятия поверхностного слоя толщиной ~ 0.1 мм.

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

$$H = \frac{18192 \cdot P}{D^2}, \text{MIIa}$$
(2.7)

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.

Если отпечаток имел несовпадающие по размеру диагонали, то принималось среднее значение между измеренными диагоналями отпечатка.

Испытания твердости образцов проводили в двух взаимно перпендикулярных направлениях с шагом 0.5 мм.

Погрешность измерения твердости составляла в среднем 2-3 % и не была выше 5 % при доверительной вероятности 0.95.

# 3 ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

#### 3.1 Эволюция структуры никеля

При кручении под высоким давлением деформация распределяется по радиусу образца неравномерно, увеличиваясь от центра в периферии, вследствие чего и структура измельчается неравномерно, а значит, и твердость может различаться в зависимости от удаленности от центра.

С другой стороны, многие экспериментальные данные, в том числе и наши, указывают на то, что с увеличением степени деформации КВД эта неоднородность структуры и свойств (в частности, твердости) выравнивается [149 – 151]. Это иллюстрирует рисунок 3.1, на котором показано изменение твердости по радиусу образцов 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. Значительная разница в твердости в центре и на периферии при относительно небольших деформациях свидетельствует о значительной неоднородности структуры по радиусу образца.



Рисунок 3.1 – Изменение твердости Ni вдоль радиуса образцов при различных степенях деформации КВД

На рисунке 3.2 показана зависимость твердости (на середине радиуса образцов) от степени деформации (числа оборотов). Видно, что с увеличением степени деформации твердость образца значительно возрастает.



Рисунок 3.2 – Зависимость твердости Ni от степени деформации при КВД

Известно, что при КВД измельчение зерен происходит в три стадии [27, 28]. Первая стадия – образование ячеистой структуры, когда с ростом степени деформации плотность дислокаций увеличивается, и они концентрируются в стенках ячеек. Вторая стадия – образование смешанной структуры, содержащей ячейки более мелких размеров и субзерна с малоугловыми границами, разориентация которых увеличивается с ростом степени деформации. И, наконец, третья стадия характеризуется образованием однородной субмикро- или нанокристаллической структуры с высокоугловыми границами между кристаллитами.

Проследить эти стадии можно на образце Ni, продеформированном КВД на 0.5 оборота, при переходе от центра к периферии. В центре образца наблюдается ячеистая структура с размерами ячеек 0.5 – 0.9 мкм, высокой плотностью дислокаций и их неравномерным распределением (рис. 3.3 a, б). При этом на электронограммах видны рефлексы от одной из плоскостей обратной решетки. На середине радиуса структура смешанная, наряду с ячейками появляются субзерна, а на электронограммах наблюдаются дебаевские кольца, на которых видны группы близко расположенных рефлексов, что характерно для малоугловых границ (рис. 3.3 в, г). На краю образца формируется УМЗ структура с преимущественно высокоугловыми границами, и на электронограммах рефлексы образуют почти сплошные дебаевские кольца (рис. 3.3 д, е).



Рисунок 3.3 – Структура Ni после КВД на 0.5 оборота в центре образца (а,б), на середине радиуса (в,г) и на периферии (д,е): (а,в,д) – светлые поля; (б) – темное поле в рефлексе (002)<sub>Ni</sub> и электронограммы; (г,е) – темные поля в рефлексах (111)<sub>Ni</sub> и электронограммы

С увеличением степени деформации до e = 4.1 на середине радиуса (КВД на 1 оборот) происходит дальнейшая фрагментация структуры, измельчение становится более выраженным, хотя сохраняется неоднородность по радиусу образца. На середине радиуса формируется субмикрокристаллическая структура с размерами кристаллитов ~ 185 нм, а электронограммы кольцевые, с большим количеством рефлексов на дебаевских кольцах (рис. 3.4 а, б). Границы зерен в основном тонкие и прямые. Это хорошо видно на микрофотографиях, снятых с большими увеличениями (рис. 3.4 в).



Рисунок 3.4 – Структура Ni после КВД на 1 оборот (на середине радиуса): (а, в) – светлые поля; (б) - темное поле в рефлексе (111)<sub>Ni</sub> и электронограмма

Существенное изменение структуры наблюдается после кручения на 3 оборота. Структура становится более однородной по радиусу образца, хотя некоторая неоднородность все же сохраняется. После кручения на 3 оборота в никеле достигается субмикрокристаллическая структура со средним размером кристаллитов ~140 нм. Все электронограммы кольцевые, с большим количеством рефлексов на дебаевских кольцах. Структура этого образца представлена на рис. 3.5.





Рисунок 3.5 – Структура Ni после КВД на 3 оборота на середине радиуса: (а, в, г) – светлые поля; (б) - темное поле в рефлексе (111)<sub>Ni</sub> и электронограмма

В этом состоянии преобладают высокоугловые границы. Наряду с тонкими и прямыми границами присутствуют сильно искривленные и неровные границы с зубцами (рис.3.5 в, г), что косвенно указывает на особое неравновесное состояние границ.

На большинстве исследованных участков кристаллиты имеют равноосную форму. В большинстве зерен присутствует небольшое количество дислокаций. Неравномерное распределение контраста внутри некоторых кристаллитов (например, на рис. 3.5г) свидетельствует о высоком уровне внутренних упругих напряжений. Все электронограммы кольцевые, с большим количеством рефлексов на дебаевских кольцах.

Наибольший интерес представляет структура никеля после КВД на 5 оборотов, поскольку при такой деформации достигается стадия насыщения, при которой с ростом степени деформации уже не происходит дальнейшее измельчение и не повышается твердость. Это наиболее дисперсная структура, близкая к нанокристаллической, равномерная по радиусу образцов (рис. 3.6а, б). В наиболее крупных кристаллитах присутствуют отдельные дислокации, но плотность дислокаций невелика. Все электронограммы кольцевые. Близко ориентированным микрокристаллитам отвечают сгущения рефлексов на некоторых участках дебаевских колец (рис. 3.6б). Большинство границ неровные и искривленные, на некоторых присутствуют зубцы и ступеньки (рис 3.6в, г). Кроме того, наблюдается уширение изображений границ зерен на некоторых микрофотографиях, что согласно [13], связано с высоким уровнем внутренних напряжений и искажений вблизи ГЗ. Все это свидетельствует о неравновесном характере границ зерен.



Рисунок 3.6 – Структура Ni после КВД на 5 оборотов на середине радиуса: (а, в, г) – светлые поля; (б) - темное поле в рефлексе (111)<sub>Ni</sub> и электронограмма

Электронные микрофотографии структуры Ni после КВД были обработаны с помощью программы SIAMS-600. На основании результатов этой обработки были построены гистограммы распределения зерен по размерам (рисунок 3.7) и проведена статистическая обработка полученных результатов (таблица 3.1). Видно, что с увеличением степени деформации средний размер кристаллитов и разнозернистость уменьшаются.



Рисунок 3.7 – Гистограммы распределения зерен по размерам в Ni после деформации КВД: а – 0,5 об; б – 1 об; в – 3 об; г – 5 об.

В таблице 3.1 приведены значения среднего размера зерен на середине радиуса, и твердость образцов Ni, продеформированного КВД.

Таблица 3.1 – Параметры распределения зерен по размерам на середине радиуса образца в Ni после деформации КВД

Обработка	<i>D</i> <sub>ср.,</sub> нм	$D_{ ext{muh.}}$ , нм	$D_{ m Makc.}$ , 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

Видно, что с увеличением степени деформации размеры зерен уменьшаются, и после деформации КВД на 5 оборотов формируется структура, близкая к нанокристаллической. С увеличением степени деформации структура становится более однородной и уменьшается разнозернистость.

56

Близкие значения средних размеров зерен и характера их распределения по размерам дают исследования, проведенные с помощью сканирующей электронной микроскопии методом ДОРЭ. Этим методом были также изучены распределения границ зерен по углам разориентации в Ni после КВД. Полученные в результате этих исследований гистограммы распределения границ зерен по углам разориентации после деформации КВД приведены на рисунке 3.8. Видно, что при увеличении степени деформации доля малоугловых границ зерен уменьшается, а высокоугловых – увеличивается.



Рисунок 3.8 – Гистограммы распределения границ зерен по углам разориентации в Ni после деформации КВД на 0.5 (а), 1 (б), 3 (в) и 5 оборотов (г)

Проведенные рентгенографические исследования методом построения обратных полюсных фигур показали, что после ИПД методом кручения под высоким давлением в образцах Ni формируется не очень острая текстура.

На рисунке 3.9 показаны обратные полюсные фигуры в виде стандартных стереографических треугольников для образцов, продеформированных на 0,5 и 5 оборотов. Видно, что уже после деформации на 0.5 оборота КВД в образце формируется двухкомпонентная аксиальная текстура с осями <111> и <100>. Обе указанные компоненты текстуры имеют примерно одинаковый вклад. Увеличение степени деформации очень слабо сказывается на

характеристиках текстуры. После деформации на 5 оборотов вклад обеих компонент текстуры остается приблизительно на том же уровне, что и после деформации на 0.5 оборота.



Рисунок 3.9 – Обратные полюсные фигуры образцов Ni, продеформированного на 0,5 (а) и 5 (б) оборотов КВД

В результате рентгенографических исследований были также определены параметры тонкой структуры (размеры областей когерентного рассеяния и величина микродеформаций) в Ni после КВД. Полученные результаты приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры рентгеновских спектров, снятых с Ni после КВД:  $\beta$  - физическое уширение (интегральная ширина);  $\beta_M$  - вклад от областей когерентного рассеяния (ОКР);  $\beta_N$  - вклад микродеформаций; d – размер ОКР;  $\varepsilon$  – величина микродеформаций

Обработка	е	β <sup>(111)</sup> , рад.	β <sup>(222)</sup> , рад.	$\beta_{M}^{(111)}$ , рад.	$\beta_N^{(111)}$ , рад.	β <sub>M</sub> <sup>(222)</sup> , рад.	$\beta_N^{(222)}$ , рад.	<i>d</i> , нм	3
КВД, 0.5 об.	3.5	0.00266	0.00639	0.00102	0.00186	0.00145	0.00528	>150	0.0011
КВД, 1 об.	4.1	0.00289	0.00738	0.00073	0.00233	0.00103	0.00660	>150	0.0014
КВД, 3 об.	5.7	0.00372	0.00764	0.00165	0.00242	0.00233	0.00684	95	0.0015
КВД, 5 об.	6.4	0.00472	0.0106	0.00238	0.00283	0.00337	0.00799	66	0.0017

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

При увеличении степени деформации величина микродеформаций увеличивается от 0.0011 для образцов, продеформированных КВД на 0.5 оборота до 0.0017 для образцов, продеформированных на 5 оборотов.

#### 3.2 Эволюция структуры ниобия

В случае ниобия закономерности формирования структуры при интенсивной пластической деформации методом КВД в основном подобны тем, которые имели место в случае КВД никеля. Как и в случае Ni при относительно небольших степенях деформации фиксируется значительная неоднородность структуры по радиусу образца, которая уменьшается с увеличением степени деформации. Это иллюстрирует рисунок 3.10, на котором показано изменение твердости по радиусу образцов Nb после КВД с разными степенями деформации



Рисунок 3.10 – Изменение твердости Nb вдоль радиуса образцов при различных степенях деформации КВД

В случае образца, продеформированного на 0.5 оборота (*e* = 3.6), разница в твердости в центре образца и на периферии достигает ~ 200 МПа. Это свидетельствует о значительной неоднородности структуры по радиусу образца.

С увеличением степени деформации разница в твердости в центре и на периферии уменьшается. В случае деформации на 1 оборот КВД (e = 4.1) она составляет ~ 150 МПа. После 3 оборотов КВД (e = 5.7) она уменьшается до ~100 МПа, а в образцах, продеформированных на 5 оборотов (e = 6.4), твердость практически не изменяется по радиусу образца.

На рисунке 3.11 показана зависимость твердости ниобия (на середине радиуса образцов) от степени деформации (числа оборотов). Видно, что с увеличением степени деформации твердость образца значительно возрастает. Наиболее резкий рост твердости наблюдается при относительно небольших степенях деформации (0.5 и 1 оборот КВД). При дальнейшем увеличении степени деформации рост твердости замедляется и при деформации на 5 оборотов КВД достигается состояние насыщения, как это было показано ранее в работе [45].



Рисунок 3.11 – Зависимость твердости Nb от степени деформации при КВД

Проведенные электронно-микроскопические исследования также свидетельствуют, что после деформации КВД на 0.5 оборота (*e* = 3.5) структура неоднородна по радиусу образца (рисунок 3.12).



Рисунок 3.12 – Структура Nb после КВД на 0.5 оборота в центре образца (а,б), на середине радиуса (в,г) и на периферии (д,е): (а,в,д) – светлые поля; (б,г,е) – темные поля в рефлексах (011)<sub>Nb</sub> и электронограммы

Как и в случае Ni, в образце Nb, продеформированном КВД, на 0,5 оборота, при переходе от центра образца к периферии можно наблюдать три стадии измельчения структуры.

В центре диска, в области наименьшей деформации, фрагментация выражена слабо (рисунок 3.12 а, б). Плотность дислокаций относительно невысокая, и они распределены неравномерно. Более выраженная фрагментация видна на участках, расположенных на середине радиуса образца (рисунок 3.12 в, г). Плотность дислокаций увеличивается, размеры ячеек и кристаллитов уменьшаются, а разориентация между ними увеличивается. Происходит переход от точечных электронограмм, характерных для крупнокристаллической структуры, к кольцевым, которые указывают на образование субмикрокристаллической структуры. Еще более дисперсная структура наблюдается в периферийных участках образца (рисунок 3.12 д, е). При этом на светлопольных изображениях видно, что плотность дислокаций на периферийных участках выше. Наряду с широкими дислокационными появляются почти прямые и более тонкие высокоугловые границы. На темнопольных изображениях видны сильно разориентированные кристаллиты близкой к равноосной формы.

С увеличением степени деформации до e = 4.1 (на середине радиуса, КВД на 1 оборот) происходит дальнейшая фрагментация структуры, измельчение становится более выраженным (рисунок 3.13), хотя сохраняется неоднородность по радиусу образца. На середине радиуса появляются кристаллиты полиэдрической формы, с более четкими границами, а электронограммы имеют тенденцию к образованию дебаевских колец, хотя и с небольшим количеством рефлексов. Границы зерен в основном тонкие и прямые, что хорошо видно на микрофотографиях, снятых с большими увеличениями (рис. 3.13 в).



Рисунок 3.13 – Структура Nb после КВД на 1 оборот (на середине радиуса): (а, в) – светлые поля; (б) - темное поле в рефлексе (011)<sub>Nb</sub> и электронограмма

Существенное изменение структуры наблюдается после кручения на 3 оборота (*e* = 5.7) (рисунок 3.14). После такой деформации структура становится более однородной по радиусу образца, хотя некоторая неоднородность все же сохраняется. После кручения на 3 оборота в ниобии достигается субмикрокристаллическое состояние, электронограммы кольцевые, с большим количеством рефлексов на дебаевских кольцах. В этом состоянии преобладают высокоугловые границы. Большинство границ неровные и искривленные, на некоторых присутствуют зубцы и ступеньки (рис 3.14 в, г). Кроме того, наблюдается уширение изображений границ зерен на некоторых микрофотографиях, что как отмечалось выше, повидимому, связано с высоким уровнем внутренних напряжений и искажений вблизи ГЗ. Все это позволяет предполагать, что значительная доля ГЗ находится в неравновесном деформационномодифицированном состоянии.





Рисунок 3.14 – Структура ниобия после КВД на 3 оборота (на середине радиуса): (а, в, г) – светлые поля; (б) - темное поле в рефлексе (011)<sub>Nb</sub> и электронограмма

Наибольший интерес представляет структура ниобия после КВД на 5 оборотов (*e* = 6.4), поскольку при такой деформации, как было показано ранее [45], достигается стадия насыщения, при которой с ростом степени деформации уже не происходит дальнейшее измельчение и твердость практически не изменяется.

После 5 оборотов КВД была получена наиболее дисперсная структура, равномерная по радиусу образцов (рис. 3.15). Все электронограммы кольцевые, что свидетельствует об ультрамелкозернистой структуре. В структуре наблюдаются как сильно разориентированные микрокристаллиты (рис. 3.15 б), так и группы микрокристаллитов, имеющих близкие ориентировки (рис. 3.15 г). В более крупных кристаллитах присутствуют дислокации и дислокационные субграницы, разделяющие микрокристаллит на слаборазориентированные области. Плотность дислокаций относительно высокая.





Рисунок 3.15. Структура ниобия после КВД на 5 оборотов (на середине радиуса): (а, в) – светлые поля; (б) - темное поле в рефлексе (011)<sub>Nb</sub> и электронограмма; (г) – темное поле

С целью выявления формы и особенностей высокоугловых границ в этом образце (после КВД на 5 оборотов) были проведены электронно-микроскопические исследования структуры с большими увеличениями (рис. 3.16).

Обнаружено, что некоторые границы тонкие и почти прямые (рисунок 3.16а), но большинство границ имеют большую ширину и на них просматриваются зубцы и ступеньки. Это

позволяет предполагать, что большинство ГЗ после такой обработки находятся в неравновесном состоянии.



Рисунок 3.16 – Структура ниобия после КВД на 5 оборотов (на середине радиуса)

Как и в случае Ni, электронные микрофотографии структуры Nb после КВД были обработаны с помощью программы SIAMS-600 и на основании результатов этой обработки были построены гистограммы распределения зерен по размерам (рисунок 3.17) и проведена статистическая обработка полученных результатов (таблица 3.3). Видно, что с увеличением степени деформации средний размер кристаллитов и разнозернистость уменьшаются и после деформации КВД на 5 оборотов в Nb формируется нанокристаллическая структура.

Таблица 3.3 – Параметры	распределения	зерен 1	по разм	иерам на	середине	радиуса	образца	вNb
после деформации КВД								

Обработка	$D_{ m cp.,}$ нм	$D_{ m MИH.}$ , НМ	<i>D</i> <sub>макс.</sub> , 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



Рисунок 3.17 – Гистограммы распределения зерен по размерам в Nb после деформации КВД на 0.5 (а), 1 (б), 3 (в) и 5 оборотов (г)

Близкие, хотя и несколько большие, значения средних размеров зерен и характера их распределения по размерам дают исследования, проведенные с помощью сканирующей электронной микроскопии методом ДОРЭ. Этим методом были также изучены распределения границ зерен по углам разориентации в Nb после КВД. Полученные в результате этих исследований гистограммы распределения границ зерен по углам разориентации после деформации КВД приведены на рисунке 3.18. Видно, что при увеличении степени деформации доля малоугловых границ зерен уменьшается, а высокоугловых – увеличивается.



Рисунок 3.18 – Гистограммы распределения границ зерен по углам разориентации в Nb после деформации КВД на 0.5 (а), 1 (б), 3 (в) и 5 оборотов (г)

Проведенные рентгенографические исследования методом построения обратных полюсных фигур показали, что после ИПД методом кручения под высоким давлением в образцах Nb формируется не очень острая текстура.

На рисунке 3.19 показаны обратные полюсные фигуры в виде стандартных стереографических треугольников для образцов, продеформированных на 0.5 и 5 оборотов. Видно, что уже после деформации на 0.5 оборота КВД в образце формируется аксиальная текстура с осью <110>. Увеличение степени деформации слабо сказывается на характеристиках текстуры. Это иллюстрирует сравнение представленных полюсных фигур для образцов, продеформированных на 0.5 и 5 оборотов



Рисунок 3.19 – Обратные полюсные фигуры образцов Nb, продеформированных на 0.5 (а) и 5 (б) оборотов КВД.

В результате рентгенографических исследований были также определены параметры тонкой структуры (размеры областей когерентного рассеяния и величина микродеформаций) в Nb после КВД. Полученные результаты приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Параметры рентгеновских спектров, снятых с Nb после КВД: β - физическое уширение (интегральная ширина); β<sub>M</sub> - вклад от областей когерентного рассеяния (ОКР); β<sub>N</sub> - вклад микродеформаций; *d* – размер ОКР; ε – величина микродеформаций

Обработка	е	β <sup>(110)</sup> , рад.	β <sup>(220)</sup> , рад.	β <sub>M</sub> <sup>(110)</sup> , рад.	β <sub>N</sub> <sup>(110)</sup> , рад.	β <sub>M</sub> <sup>(220)</sup> , рад.	$\beta_N^{(220)}$ , рад.	<i>d</i> , нм	З
КВД, 0.5 об.	3.5	0.00324	0.00739	0.00077	0.00265	0.00096	0.00666	>150	0.0019
КВД, 1 об.	4.1	0.00412	0.00936	0.00100	0.00336	0.00124	0.00842	>150	0.0024
КВД, 3 об.	5.7	0.00588	0.01298	0.00183	0.00447	0.00229	0.01123	84	0.0032
КВД, 5 об.	6.4	0.00711	0.01502	0.00284	0.00489	0.00357	0.01228	54	0.0035

Размер ОКР, рассчитанный на основании рентгенографических исследований коррелирует с размером кристаллитов, определенным на основании электронномикроскопических исследований.

При увеличении степени деформации величина микродеформаций увеличивается от 0.0019 для образцов, продеформированных КВД 0.5 оборота, до 0.0035 для образцов, продеформированных на 5 оборотов. Можно отметить, что величина микродеформаций в Nb, обработанном КВД, заметно больше, чем в Ni после аналогичной обработки.

Основные результаты, изложенные в данной главе диссертации, опубликованы в работах [A4, A5].

67

#### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

- Показано, что при относительно небольших степенях деформации КВД в Ni и Nb формируется структура неоднородная по радиусу образца, а с увеличением степени деформации неоднородность структуры уменьшается и после деформации на 5 оборотов формируется структура однородная по радиусу образца субмикрокристаллическая в случае Ni и нанокристаллическая в случае Nb.
- С увеличением степени деформации происходит изменение структуры от ячеистой до субмикрокристаллической в случае Ni или даже нанокристаллической в случае Nb. При этом увеличивается величина микродеформаций.
- 3. 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, что свидетельствует о неравновесном характере ГЗ.
- 4. Обнаружены относительно слабо выраженные аксиальные текстуры в Ni и Nb, обработанных КВД. В Ni присутствует двухкомпонентная текстура с осями <111> и <100>, а в Nb однокомпонентная текстура с осью <110>. Заметного изменения текстурованности с увеличением степени деформации зафиксировано не было.

## 4 ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ Со В КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ Ni И Nb

Диффузия по границам зерен играет ключевую роль во многих процессах, таких как развитие зернограничной пластической деформации, межзеренное разрушение, ползучесть Кобла, спекание, различные прерывистые реакции, рекристаллизация и рост зерен, коалесценция зернограничных фаз и некоторых других, протекающих в металлах и сплавах при повышенных температурах. Поэтому информация о параметрах зернограничной диффузии представляет, как научный, так и практический интерес. Кроме того, сравнение параметров диффузии в крупнозернистых материалах с границами зерен рекристаллизационного происхождения и в ультрамелкозернистых материалах, полученных интенсивной деформацией, позволяет сделать определенные заключения о состоянии ГЗ в последних и его изменении при нагреве.

В связи с этим в настоящей работе были предприняты исследования зернограничной диффузии в Ni и Nb, как в крупнозернистых образцах с ГЗ рекристаллизационного происхождения, так и в ультрамелкозернистых, полученных интенсивной пластической деформацией.

## 4.1 Зернограничная диффузия в никеле

#### 4.1.1 Зернограничная диффузия крупнозернистом в Ni

Образцы крупнозернистого Ni отжигались при температуре 1273 К в течение 2 ч для снятия напряжений, стабилизации зеренной структуры и формирования релаксированного состояния ГЗ. Более подробно методика приготовления образцов для диффузионных исследований описана в разделе 2.1.

В результате проведенных исследований планировалось определить температурные зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со в Ni и коэффициента зернограничной сегрегации. Поэтому измерения были проведены в условиях реализации диффузионных кинетических режимов В и C.

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

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}} \tag{4.1}$$

Как было указано в разделе 2.5, кинетический режим типа C реализуется при условии  $\alpha > 1$ , а режим В – при условии  $\alpha < 0.1$ . При расчете параметра  $\alpha$  коэффициент объемной диффузии Co в Ni рассчитывался по формуле [152]:

$$D_V = 2.77 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{285100}{RT}\right), \, \text{m}^2 \text{c}^{-1}$$
(4.2)

В работах [153, 154] было продемонстрировано, что диффузионная ширина границы зерна в никеле независимо от его чистоты близка к 0.5 нм. Исходя из этого, при оценке значения параметра α мы также полагали, что диффузионная ширина границы зерна, δ, равна 0.5 нм.

Измерения профилей проникновения были выполнены для 7 температур в диапазоне 623-1073 К. Режимы диффузионных отжигов, расчетные глубины проникновения в результате объемной диффузии и значения параметра α приведены в таблице 4.1.

Из таблицы видно, что режимы отжигов для трех самых низких температур соответствуют кинетическому режиму С, а для четырех более высоких температур – режиму В.

<i>T</i> , K	$t, (10^3 \mathrm{c})$	$\sqrt{D_V t}$ , мкм	α	Режим	β	<i>P</i> , м <sup>3</sup> /с	$D_{gb}$ , m <sup>2</sup> /c
(22	26	2.52.10-6	70.04	C			1.05.10-17
623	36	3.52.10 °	/0.94	C		—	1.25.10-17
673	36	$2.72 \cdot 10^{-5}$	9.18	С		_	1.59·10 <sup>-16</sup>
723	18	1.12.10-4	2.23	C		—	$1.02 \cdot 10^{-15}$
803	108	2.92.10-3	8.57·10 <sup>-2</sup>	В	$1.58 \cdot 10^{7}$	7.25.10-24	_
873	18	6.60·10 <sup>-3</sup>	3.79.10-2	В	$2.26 \cdot 10^{6}$	7.21.10-23	_
973	10.8	3.85.10-2	$6.50 \cdot 10^{-3}$	В	$8.07 \cdot 10^4$	8.50.10-22	_
1073	10.8	1.99·10 <sup>-1</sup>	$1.26 \cdot 10^{-3}$	В	$2.66 \cdot 10^3$	3.74.10-21	_

Таблица 4.1 – Экспериментальные параметры и значения коэффициентов зернограничной диффузии и тройных произведений для диффузии Со в Ni

При температурах  $T \le 723$  К, эксперименты выполнены в кинетическом режиме типа *C*, в этом случае  $\alpha >1$ . Измеренные концентрационные профили для режима C представлены на рисунке 4.1 как функция квадрата глубины проникновения. После резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа, соответствующего объемной диффузии и диффузии по дислокациям и малоугловым границам, профили следуют гауссову решению уравнения диффузии. Коэффициенты зернограничной диффузии,  $D_{gb}$ , были рассчитаны по соответствующим наклонам с помощью выражения (1.26). Определенные коэффициенты зернограничной диффузии,  $D_{gb}$ , представлены в таблице 4.1 и показаны на рисунке 4.2.



Рисунок 4.1 – Концентрационные профили для диффузии Со в крупнозернистом Ni для температур диффузионного отжига 623 (а), 673 (б) и 723 К (в) Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно гауссову решению уравнения диффузии.



Рисунок 4.2 – Температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии Со в крупнокристаллическом Ni

При  $T \le 723$  К коэффициент зернограничной диффузии Со в Ni,  $D_{gb}$ , может быть аппроксимирован Аррениусовской зависимостью

$$D_{gb} = \left(1.4^{+5.4}_{-1.2}\right) \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{\left(167.7 \pm 8.8\right) \kappa \Im \varkappa / \text{моль}}{RT}\right), \, \text{м}^2 \text{c}^{-1}$$
(4.3)

При температурах  $T \ge 803$  К эксперименты были выполнены в кинетическом режиме типа В,  $\alpha < 0.1$ . Измеренные концентрационные профили для режима В представлены на рисунке 4.3 как функция глубины проникновения  $y^{6/5}$ . После резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа профили линеаризуются в зависимости от  $y^{6/5}$  согласно анализу Ле Клера [155].



Рисунок 4.3 – Концентрационные профили для диффузии Со в крупнокристаллический Ni для температур диффузионного отжига 803 (а), 873 (б), 923 (в) и 1073 К Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно гауссову решению уравнения диффузии.

С использованием выражения (1.20) были вычислены значения величин тройных произведений  $P = s \delta D_{gb}$ , а затем по формуле (1.18) рассчитаны значения параметра  $\beta$ . Рассчитанные значения параметра  $\beta$  приведены в таблице 4.1. Для температуры 1073 К параметр
β оказался в интервале 10<sup>2</sup> – 10<sup>4</sup>. Поэтому значение тройного произведения для этой температуры было пересчитано по выражению (1.21).

Определенные тройные произведения для зернограничной диффузии Со в Ni представлены в таблице 4.1 и показаны на рисунке 4.4.



Рисунок 4.4 – Температурная зависимость тройного произведения для зернограничной диффузии Со в крупнокристаллическом Ni

При *T* ≥ 803 К тройное произведение, *P*, может быть аппроксимировано Аррениусовской температурной зависимостью

$$P = \left(6.1_{-4.3}^{+14.7}\right) \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{\left(166.9 \pm 9.3\right) \kappa \text{Дж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^{3} \text{c}^{-1}$$
(4.4)

Полагая, как и раньше,  $\delta$ =0.5 нм, можно, используя выражения (4.3) и (4.4), оценить значение коэффициента зернограничной сегрегации. Такая оценка показывает, что во всем исследованном интервале температур *s* = 1 ± 0.05.

Чтобы получить более надежные температурные зависимости тройного произведения и коэффициента зернограничной диффузии, эти данные были обработаны совместно. Возможность такой процедуры обусловлена тем, что было оценено значение коэффициента зернограничной сегрегации, которое оказалось близким к единице. Определенные в эксперименте значения P (красные маркеры) и значения  $D_{\rm gb}$ , умноженные на  $\delta = 0.5$  нм и s = 1 (синие маркеры), построены как функция обратной температуры на рисунке 4.5.



Рисунок 4.5 – Совместная температурная зависимость тройного произведения (красные маркеры) и коэффициента зернограничной диффузии Со в Ni, умноженного на коэффициент сегрегации (*s* = 1) и диффузионную ширину ГЗ (δ = 0.5 нм) (синие маркеры)

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

$$P = \left(6.0^{+2.9}_{-1.9}\right) \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{\left(166.7 \pm 2.5\right) \kappa \text{Дж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^{3} \text{c}^{-1}$$
(4.5)

Соответственно, выражение для коэффициента зернограничной диффузии будет иметь вид:

$$D = \left(1.2^{+0.6}_{-0.4}\right) \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{\left(167 \pm 2.5\right) \kappa \mathcal{J} \times / \text{моль}}{RT}\right), \, \text{м}^2 \text{c}^{-1}$$
(4.6)

## 4.1.2 Зернограничная диффузия в УМЗ Ni, полученном кручением под высоким давлением

Зернограничная диффузия в УМЗ Ni исследовалась на образцах, продеформированных КВД на 5 оборотов (*e* = 4.75). Электронно-микроскопические исследования показали, что после такой обработки образцы имеют однородную по радиусу структуру. Средний размер кристаллитов составляет 125 нм. Проведенные исследования термической стабильности показали, что вплоть до 573 К структура стабильна и размер зерен практически не меняется по сравнению с состоянием после деформации. При более высоких температурах наблюдается интенсивный рост зерен и происходит рекристаллизация.

Исследования проведены в условиях реализации режима С, когда диффузия протекает только по границам зерен. Для реализации кинетического режима типа С параметр α должен

74

быть меньше единицы. При оценке параметра α мы полагали коэффициент сегрегации *s* равным единице, как это было показано в предыдущем разделе на основании результатов исследований зернограничной диффузии Со в крупнокристаллическом Ni с границами зерен рекристаллизационного происхождения.

Коэффициент объемной диффузии Со в Ni рассчитывался по формуле (4.1), а диффузионная ширина границы зерна полагалась равной 0.5 нм. В таблице 4.2 приведены режимы диффузионных отжигов, расчетная глубина проникновения в результате объемной диффузии и расчетное значение параметра  $\alpha$ . Видно, что для всех использованных режимов диффузионного отжига выполняется условие  $\alpha > 1$ , то есть реализуется режим С.

Таблица 4.2 – Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии Со в УМЗ Ni

Т, К	<i>t</i> , 10 <sup>3</sup> c	$\sqrt{D_V t}$ , мкм	α	$D_{gb}$
393	172.8	7.81.10-13	$3.2 \cdot 10^{8}$	8.41.10-18
418	172.8	1.06.10-11	2.36·10 <sup>7</sup>	$1.17 \cdot 10^{-16}$
423	172.8	1.72.10-11	$1.45 \cdot 10^7$	$2.02 \cdot 10^{-16}$
443	172.8	$1.07 \cdot 10^{-10}$	2.33.107	6.63·10 <sup>-16</sup>
473	86.4	8.85·10 <sup>-10</sup>	2.83·10 <sup>5</sup>	$1.02 \cdot 10^{-15}$
493	36.0	2.48.10-9	$1.01 \cdot 10^5$	3.77.10-16
523	36.0	1.83.10-8	$1.37 \cdot 10^4$	1.41.10-16
573	36.0	3.19.10-7	783.19	1.06.10-16

Примеры измеренных концентрационных профилей для диффузии Со в УМЗ Ni представлены на рисунке 4.6 как функция квадрата глубины проникновения. Видно, что после резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа профили следуют гауссову решению уравнения диффузии.

Рассчитанные значения коэффициента зернограничной диффузии Со в УМЗ никеле приведены в таблице 4.2. На рисунке 4.7 представлены определенные значения коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ Ni в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии в крупнозернистом никеле с высокоугловыми границами зерен общего типа.

Видно, что коэффициент зернограничной диффузии в УМЗ Ni, полученном интенсивной пластической деформацией, на насколько порядков превышает коэффициент зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni.

По-видимому, это связано с образованием при ИПД деформационно-модифицированных (неравновесных) ГЗ, которые являются путями сверхбыстрой диффузии. Подобный эффект наблюдался для ряда металлов, подвергнутых ИПД [91, 138, 140].



Рисунок 4.6 – Концентрационные профили для диффузии Со в УМЗ Ni для температур диффузионного отжига 423 (а), 473 (б), 523 (в) и 573 К (г) Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно гауссову решению уравнения диффузии.



Рисунок 4.7 – Измеренные коэффициенты зернограничной диффузии Со в УМЗ Ni (маркеры) в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии по высокоугловым границам общего типа в крупнозернистом Ni (уравнение 4.5) (линия).

Обращает на себя внимание отсутствие аррениусовской зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со 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 зернограничной диффузии замедляется, а выше 473 К повышение температуры приводит даже к снижению коэффициента зернограничной диффузии. По мере повышения температуры коэффициент зернограничной диффузии Со в УМЗ Ni приближается к значению коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа. Повидимому, это обусловлено протеканием процессов возврата в неравновесных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых ГЗ общего типа.

Аналогичный эффект наблюдался при исследовании самодиффузии в Ni, полученном ИПД методом равноканального углового прессования [91]. При отжигах выше 400 К наблюдалось отклонение температурной зависимости коэффициента зернограничной самодиффузии от закона Аррениуса и приближение его значений к значениям коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа.

#### 4.2 Зернограничная диффузия в ниобии

#### 4.2.1 Зернограничная диффузия в крупнозернистом Nb

Как и в случае крупнокристаллического Ni, образцы крупнокристаллического Nb подвергались отжигу для снятия напряжений, стабилизации зеренной структуры и формирования релаксированного состояния Г3. Зернограничная диффузия Со в Nb в режиме B была подробно изучена в работе [145] и было получено следующее выражение для температурной зависимости тройного произведения:

$$s\delta D_{gb} = (4.83^{+5.99}_{-2.68}) \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left[-\frac{(149.5 \pm 7.7) \text{ K} \text{Дж/моль}}{RT}\right], \text{ M}^3 / \text{ c}$$
(4.7)

Исследования зернограничной диффузии Со в Nb проводились только в режиме C, поскольку такие работы отсутствуют в литературе. Измерения были выполнены для четырех температур в диапазоне 723 - 873 К.

Режимы отжига были выбраны таким образом, чтобы обеспечить значение параметра  $\alpha$  больше единицы, то есть обеспечить реализацию режима С. При оценке параметра  $\alpha$  мы полагали коэффициент сегрегации *s* равным 100. Это допущение было сделано на основании следующих соображений. Согласно фазовой диаграмме Co-Nb [156], растворимость Со в Nb в твердом состоянии в температурном диапазоне наших измерений составляет около 4 ат.%. Согласно приведенной в работах [157, 158] эмпирической корреляции между растворимостью и зерногранничной сегрегацией, значение *s* должно составлять  $10^2 - 10^3$ . Следуя работе [159], диффузионную ширину границы зерна  $\delta$  полагали ~ 0.5 нм.

Коэффициент объемной диффузии Со в Nb рассчитывали по формуле:

$$D_V = 3.84 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{256100}{RT}\right), \text{ M}^2 \text{c}^{-1}$$
(4.8)

Это выражение было получено в работе [145] на основании анализа и обработки данных выполненных ранее работ, в которых исследовали объемную диффузию Со в Nb.

Режимы диффузионных отжигов, расчетная глубина проникновения в результате объемной диффузии и расчетное значение параметра α приведены в таблице 4.3. Видно, что для всех использованных режимов диффузионного отжига соблюдается условие режима С (α > 1).

<i>Т</i> , К	$t, (10^3 \mathrm{c})$	$\sqrt{D_V t}$ , мкм	α	$D_{gb}$ , м $^2$ /с
723	36	$2.08 \cdot 10^{-4}$	244	7.13·10 <sup>-17</sup>
773	36	8.26.10-4	53	4.90·10 <sup>-16</sup>
823	36	$2.77 \cdot 10^{-3}$	14	1.88.10-15
873	36	8.10·10 <sup>-3</sup>	4	8.00·10 <sup>-15</sup>

Таблица 4.3 – Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии Со в крупнокристаллическом Nb

Примеры измеренных концентрационных профилей представлены на рисунке 4.8 как функция квадрата глубины проникновения. Видно, что после резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа профили следуют гауссовскому решению уравнения диффузии.



Рисунок 4.8 – Профили проникновения для диффузии Со в крупнозернистом Nb для температур диффузионного отжига 723 (а), 773 (б), 823 (в) и 873 К (г). Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно гаусовскому решению

Коэффициент диффузии Со по границам зерен Nb рассчитывали на основании экспериментальных концентрационных профилей, используя выражение (1.26). Определенные коэффициенты зернограничной диффузии Со в Nb представлены в таблице 4.3, а на рис. 4.9 показана температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии Со в Nb.



Рисунок 4.9 – Температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии Со в крупнозернистом Nb

Используя выражение для температурной зависимости тройного произведения (4.6), полученное в работе [145], и предполагая, что диффузионная ширина границы зерна равна 0.5 нм, можно рассчитать коэффициент зернограничной сегрегации на основании найденных значений коэффициента зернограничной диффузии. Такая оценка дает значения даже больше 10<sup>2</sup>. Это подтверждает, что выбранные режимы отжига заведомо соответствуют режиму С, поскольку коэффициент сегрегации в действительности оказывается даже больше, чем предполагалось при оценке параметра α.

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

$$D_{gb} = (4.49^{+5.17}_{-2.40}) \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left[-\frac{(163.0 \pm 5.0) \,\mathrm{кДж/моль}}{RT}\right], \mathrm{M}^2 / \mathrm{c}$$
(4.9)

Зная температурные зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со в Nb,  $D_{gb}$ , и тройного произведения,  $s\delta D_{gb}$  из выражений (4.7) и (4.9), и предполагая, что диффузионная ширина границы зерна  $\delta$ =0.5 нм, можно получить температурную зависимость коэффициента зернограничной сегрегации *s*. В результате было получено следующее выражение для коэффициента зернограничной сегрегации Со в Nb:

$$s = 21.5 \cdot \exp\left[\frac{13.5 \,\text{кДж/моль}}{RT}\right] \tag{4.10}$$

Это выражение показывает, что коэффициент сегрегации уменьшается с повышением температуры.

# 4.2.2 Зернограничная диффузия в УМЗ Nb, полученном кручением под высоким давлением

Зернограничная диффузия в УМЗ Nb исследовалась на образцах, продеформированных КВД на 5 оборотов (*e* = 4.75). Электронно-микроскопические исследования показали, что после такой обработки образцы имеют однородную по радиусу структуру. Средний размер кристаллитов составляет ~100 нм. Проведенные в работе [45] исследования термической стабильности показали, что вплоть до 873 К структура стабильна и размер зерен практически не меняется по сравнению с состоянием после деформации.

Исследования проведены в интервале температур 573-773 К в условиях реализации режима С, когда диффузия протекает только по границам зерен. Как отмечалось ранее, для реализации кинетического режима типа С параметр  $\alpha$  должен быть меньше единицы. При оценке параметра  $\alpha$  коэффициент сегрегации *s* рассчитывался по формуле (4.10). Коэффициент объемной диффузии Со в Nb рассчитывался по формуле (4.8), а диффузионная ширина границы зерна полагалась равной 0.5 нм. В таблице 4.4 приведены режимы диффузионных отжигов, расчетная глубина проникновения в результате объемной диффузии и расчетное значение параметра  $\alpha$ . Видно, что для всех использованных режимов диффузионного отжига выполняется условие  $\alpha > 1$ , то есть реализуется режим С.

Таблица	4.4	_	Экспериментальные	параметры	И	значения	коэффициента	зернограничной
диффузии	а Со	в	VM3 Nb					

<i>Т</i> , К	$t, (10^3 \mathrm{c})$	$\sqrt{D_{_V}t}$ , мкм	α	$D_{gb},\mathrm{M}^{2/\mathrm{c}}$
573	36	7.89·10 <sup>-7</sup>	115900	6.58·10 <sup>-16</sup>
623	36	6.82·10 <sup>-6</sup>	10680	4.85.10-15
673	36	4.28·10 <sup>-5</sup>	1402	1.73.10-14
723	36	$2.08 \cdot 10^{-4}$	244	$2.54 \cdot 10^{-14}$
773	36	8.26.10-4	53	1.80.10-14

Примеры измеренных концентрационных профилей для диффузии Со в УМЗ Nb представлены на рисунке 4.10 как функция квадрата глубины проникновения. Видно, что после резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа профили следуют гауссову решению уравнения диффузии.



Рисунок 4.10 – Профили проникновения для диффузии Со в УМЗ Nb для температур диффузионного отжига 573 (а), 673 (б), и 773 К (г). Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно гауссову решению

Рассчитанные значения коэффициента зернограничной диффузии Со в УМЗ ниобии приведены в таблице 4.4. На рисунке 4.11 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 Со в УМЗ Nb, полученном интенсивной пластической деформацией, на насколько порядков превышает коэффициент зернограничной диффузии в крупнозернистом ниобии с границами зерен рекристаллизационного

происхождения. По-видимому, как и в случае Ni, это связано с образованием при ИПД Nb неравновесных ГЗ, которые являются путями сверхбыстрой диффузии.



Рисунок 4.11 – Измеренные коэффициенты зернограничной диффузии Со в УМЗ Nb (маркеры) в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии по высокоугловым границам общего типа в крупнозернистом Nb (выражение 4.5) (сплошная линия). Пуктирная линия – экстраполяция температурной зависимости D<sub>gb</sub> в УМЗ Nb

При температурах менее 673 К коэффициент зернограничной диффузии Со в УМЗ Nb следует аррениусовской температурной зависимости (пунктирная линия на рисунке 4.11). Это позволяет утверждать, что при этих температурах в основном сохраняется состояние ГЗ, сформировавшееся при ИПД. Оценка энтальпии активации зернограничной диффузии Со 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:

$$D_{gb} = (2.7^{+11.7}_{-2.2}) \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{(105.2 \pm 8.5) \,\mathrm{кДж/моль}}{RT}\right), \mathrm{M}^2 \,/\,\mathrm{c}$$
(4.11)

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.

Основные результаты, изложенные в данной главе диссертации, опубликованы в работах [A1 – A4, A7].

#### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Исследована зернограничная диффузия Со в крупнозернистом Ni с границами зерен рекристаллизационного происхождения и определены температурные зависимости коэффициента зернограничной диффузии и тройного произведения. Показано, что коэффициент зернограничной сегрегации Со в Ni близок к 1.

2. Определены значения коэффициента зернограничной диффузии Со в УМЗ Ni, полученном интенсивной пластической деформацией. Показано, что значения коэффициента диффузии в УМЗ Ni на несколько порядков больше коэффициента диффузии в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа, что позволяет предполагать образование при ИПД неравновесных границ.

3. С повышением температуры величина коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ Ni приближается к значениям коэффициента зернограничной диффузии Со в крупнозернистом Ni, что объясняется протеканием процессов возврата в неравновесных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых ГЗ общего типа.

4. Исследована зернограничная диффузия Со в крупнозернистом Nb с границами зерен рекристаллизационного происхождения и определена температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии. В результате сопоставления с имеющейся в литературе температурной зависимостью тройного произведения получено выражение для температурной зависимости коэффициента зернограничной сегрегации.

5. Определены значения коэффициента зернограничной диффузии Со в УМЗ Nb, полученном интенсивной пластической деформацией. Показано, что значения коэффициента диффузии в УМЗ Nb на несколько порядков больше коэффициента диффузии в крупнозернистом Nb с высокоугловыми ГЗ общего типа. Это позволяет предполагать образование при ИПД неравновесных границ.

6. При температурах менее 673 К коэффициент зернограничной диффузии Со в УМЗ Nb следует аррениусовской температурной зависимости. Это позволяет утверждать, что при этих температурах в основном сохраняется состояние ГЗ, сформировавшееся при ИПД. При более

высоких температурах наблюдаются отклонения от закона Аррениуса и приближение значений коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ Nb к значениям коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Nb с высокоугловыми ГЗ общего типа, что объясняется протеканием процессов возврата в неравновесных границах зерен.

5 ОЦЕНКА НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ ИПД, И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА УПРОЧНЕНИЕ

На основании электронно-микроскопических исследований и определения параметров зернограничной диффузии можно достаточно уверенно делать заключение о том, что при интенсивной пластической деформации образуются неравновесные границы зерен. Однако, это все-таки косвенные методы и поэтому в настоящей работе проведены дополнительные исследования, чтобы доказать неравновесное состояние ГЗ, сформировавшихся при ИПД.

Как отмечалось ранее, согласно модели Назарова и др. [74 – 76] неравновесные ГЗ характеризуются тремя основными признаками: избыточным свободным объемом, повышенной энергией и дальнодействующими полями упругих напряжений. С учетом этого в настоящей работе были выполнены следующие исследования. Для однозначного доказательства наличия избыточного свободного объема были проведены мессбауэровские исследования. Энергия ГЗ была оценена на основании результатов туннельной микроскопии. Упругие напряжения были оценены на основании величины микродеформаций, определенных из рентгенографических исследований. Ставилась также задача оценить, насколько велик вклад упругих напряжений в упрочнение.

### 5.1 Мессбауэровские исследования границ зерен крупнокристаллического и ультрамелкозернистого ниобия

Одним из наиболее эффективных методов исследования состояния ГЗ и приграничных областей кристаллитов является эмиссионная мессбауэровская (ядерная гамма-резонансная - ЯГР) спектроскопия на ядрах радиоизотопов, введенных в ГЗ. Как показано в работах [101, 103, 132, 138], на основании сравнения параметров мессбауэровских спектров, снятых с образцов с релаксированными границами и образцов с неравновесными ГЗ, можно сделать заключение о наличии избыточного свободного объема в последних.

В данном разделе излагаются результаты таких исследований для крупнокристаллического и УМЗ Nb, полученного интенсивной пластической деформацией. Таких исследований для Ni не проводилось, поскольку, как отмечалось в работах [132, 160], в ферромагнитных материалах очень трудно разделить объемную и зернограничную линию мессбауэровского По работы [160] это спектра. мнению авторов объясняется дальнодействующим характером магнитного дипольного взаимодействия в ферромагнитных материалах.

Для исследований использовался крупнокристаллический Nb, отожженный при температуре 850 °C (1123 K) и ультрамелкозернистый Nb, продеформированный KBД на 5 оборотов. Примеры эмиссионных мессбауэровских спектров <sup>57</sup>Co (<sup>57</sup>Fe), снятых с образцов поликристаллического Nb после различных температур диффузионного отжига, представлены на рисунке 5.1. Видно, что при всех температурах отжига в эмиссионных спектрах присутствует две компоненты. Причина появления двух линий в зернограничных мессбауэровских спектрах была установлена в предыдущих исследованиях [132].



Рисунок 5.1 – Примеры эмиссионных мессбауэровских спектров <sup>57</sup>Со(<sup>57</sup>Fe), снятых с образца крупнокристаллического Nb после отжига при 673 K (а), 773 K (б) и 873 K (в) Цифры у спектральных линий указывают номер компоненты

Изомерный сдвиг одной из компонент (компоненты 1) значительно отличается от значений изомерного сдвига для атомов мессбауэровского изотопа, расположенных в регулярной решетке ниобия. Это свидетельствует о том, что атомы, формирующие эту линию, расположены в сильно искаженных областях границ зерен. Относительная интенсивность этой линии уменьшается с повышением температуры.

Изомерный сдвиг второй линии (компонента 2) близок к изомерному сдвигу атомов мессбауэровского изотопа в регулярной решетке Nb [161]. Эту линию формируют атомы мессбауэровского изотопа, локализованные в приграничных областях кристаллитов. Относительная интенсивность этой линии увеличивается с повышением температуры.

В работе [132] было показано, что на основании эмиссионных мессбауэровских исследований можно определить механизм зернограничной диффузии. Если изомерный сдвиг зернограничной линии (компоненты 1) превышает изомерный сдвиг объемной линии (компоненты 2), это означает, что электронная плотность на ядрах атомов мессбауэровского изотопа, расположенных в границах зерен, больше, чем на ядрах атомов в объеме. Это показывает, что атомы Со занимают межузельные позиции в границах зерен Nb и диффузия протекает по межузельному механизму. Напротив, если изомерный сдвиг зернограничной линии

меньше, чем объемной, то есть электронная плотность на ядрах атомов в границах зерен меньше, чем в объеме, то это свидетельствует о вакансионном механизме зернограничной диффузии.

В работе [132] было показано, что межузельный механизм зернограничной диффузии реализуется, если размер диффундирующих атомов заметно меньше размеров атомов матрицы. Если же размер диффундирующих атомов больше или близок к размеру атомов матрицы, то реализуется вакансионный механизм зернограничной диффузии.

Радиус атомов Со (0.125 нм) существенно меньше радиуса атомов Nb (0.145 нм) [162]. Поэтому можно было ожидать, что зернограничная диффузия Со в Nb протекает по межузельному механизму. Как видно из рисунка 5.1, изомерный сдвиг зернограничной линии (компоненты 1) больше, чем объемной (компоненты 2). Это доказывает, что зернограничная диффузия Со в Nb действительно протекает по межузельному механизму.Примеры мессбауэровских спектров, снятых с образца УМЗ Nb, полученного КВД, после различных температур диффузионного отжига, представлены на рисунке 5.2. Видно, что, как и в случае крупнозернистого Nb, в спектрах присутствует две компоненты 1 больше, чем компонента 1) и объемная (компонента 2). При этом изомерный сдвиг компоненты 1 больше, чем компоненты 2. Это показывает, что, как и в крупнозернистом Nb, диффузия Со по границам зерен УМЗ Nb протекает по межузельному механизму.



Рисунок 5.2 – Примеры эмиссионных мессбауэровских спектров <sup>57</sup>Co(<sup>57</sup>Fe) снятых с образца УМЗ Nb после отжига при 673 K (а), 773 K (б) и 873 K (в) Цифры у спектральных линий указывают номер компоненты

На рисунке 5.3 показаны зависимости относительных интенсивностей спектральных линий в крупнозернистом и УМЗ Nb от температуры отжига.

Проанализируем сначала температурную зависимость спектральных линий для образца крупнокристаллического Nb (рисунок 5.3 а). Видно, что при повышении температуры отжига относительная интенсивность зернограничной линии монотонно уменьшается, а объемной увеличивается.



Рисунок 5.3 – Зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига для образцов крупнокристаллического (а) и УМЗ Nb (б) Цифры у кривых обозначают номер компоненты спектра.

В таблице 5.1 приведены расчетные значения глубины проникновения Со в Nb в результате объемной диффузии за время диффузионных отжигов. Видно, что вплоть до 773 К глубина проникновения Со 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 Со 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.

Таблица 5.1 – Расчетная глубина проникновения Со в Nb в результате объемной диффузии в процессе диффузионных отжигов.

Т, К	673	698	723	748	773	798	823	848	873
х, нм	0.043	0.086	0.179	0.369	0.739	1.429	2.669	4.821	8.443

В случае УМЗ Nb, полученного КВД, относительная интенсивность зернограничной линии по крайней мере при температурах 673 – 748 К значительно больше, чем в случае крупнокристаллического Nb (рисунок 5.36). По-видимому, это объясняется неравновесным состоянием ГЗ в УМЗ Nb. С повышением температуры вплоть до 748 К относительные интенсивности спектральных линий в спектрах УМЗ Nb меняются мало. Вероятно, в этом температурном интервале имеет место только перераспределение Nb между ГЗ и моноатомным приграничным слоем. При более высоких температурах наблюдается резкий рост интенсивности

объемной линии и уменьшение интенсивности зернограничной, что объясняется началом объемной диффузии при этих температурах.

На рисунке 5.4а приведены зависимости изомерных сдвигов спектральных линий, снятых с образцов крупнозернистого Nb, от температуры отжига.



Рисунок 5.4 – Зависимости изомерных сдвигов спектральных линий <sup>57</sup>Co(<sup>57</sup>Fe), снятых с образцов крупнозернистого (а) и УМЗ (б) Nb, от температуры отжига. Цифрами обозначены компоненты спектра

Видно, что в случае крупнозернистого Nb с повышением температуры отжига изомерные сдвиги обеих линий несколько увеличиваются, приближаясь к табличному значению изомерного сдвига <sup>57</sup>Co(<sup>57</sup>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 [163].

Увеличение объема, приходящегося на атом, приводит к понижению плотности sэлектронов 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. Подобный эффект наблюдали ранее для многих металлов [138, 163, 164]. 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  ${}^{57}$ Co( ${}^{57}$ Fe) в идеальной решетке Nb [161]. На рисунке 5.46 приведены зависимости изомерного сдвига спектральных линий, снятых с образца УМЗ Nb. Видно, что изомерные сдвиги обеих линий значительно ниже, чем для образца крупнокристаллического Nb. Различие особенно велико при относительно низких температурах (673 – 723 K). Это различие, по-видимому, объясняется особым деформационномодифицированным (неравновесным) состоянием Г3, сформировавшимся в результате ИПД. Одним из основных признаков деформационно-модифицированного состояния Г3 является избыточный свободный объем, следствием которого являются пониженные значения изомерного сдвига. При температурах отжига 673 – 723 K изомерный сдвиг обеих линий почти не меняется. По-видимому, это объясняется тем, что при этих температурах не происходит заметных изменений состояния Г3 и приграничных областей кристаллитов. С повышением температуры отжига выше 723 K изомерные сдвиги обеих линий резко увеличиваются, и после отжига при 873 K изомерный сдвиг образца. Рост изомерного сдвига при повышении температуры отжига объясняется к значению для крупнозернистого образца. Рост изомерного сдвига при повышении температуры отжига объясняется протеканием процессов возврата в Г3 и приграничных областях кристаллитов.

Температура, при которой фиксируется заметное изменение изомерных сдвигов спектральных линий (748 K), 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 K).

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

## 5.2 Влияние интенсивной пластической деформации на энергию границ зерен Ni и Nb

Повышенная энергия является одним из признаков неравновесного состояния ГЗ. Чтобы количественно оценить степень неравновесности ГЗ, энергия границ зерен в УМЗ Ni и Nb, продеформированных КВД, была определена методом измерения двугранного угла канавок химического травления.

На рисунке 5.5 приведены гистограммы распределения границ зерен в УМЗ Ni по относительной энергии, а в таблице 5.2 средние относительные энергии границ зерен крупнозернистого образца и образцов, полученных интенсивной пластической деформацией методом КВД.



Рисунок 5.5 – Гистограммы распределения границ зерен по относительной энергии в Ni, продеформированном КВД на 0.5 (а), 1 (б), 3 (в) и 5 оборотов (г)

Таблица 5.2 – Средняя относительная энергия границ зерен крупнокристаллического образца Ni по данным [116] и образцов полученных интенсивной пластической деформацией методом КВД

Обработка	Средняя относительная энергия границ зерен
Крупнокристаллический образец	0.30 [116]
КВД, 0.5 оборота	0.48
КВД, 1 оборот	0.63
КВД, 3 оборота	0.75
КВД, 5 оборотов	0.85

Как видно из таблицы 5.2, средняя относительная энергия границ зерен образцов, 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.

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.

Определенный вклад в увеличение относительной энергии ГЗ могло внести увеличение доли высокоугловых ГЗ, но результаты работ [114, 115] показывают, что в отожженных материалах, не содержащих неравновесных ГЗ относительная энергия ГЗ не превышает 0.5 – 0.6. В рассматриваем же случае значительная доля ГЗ имеет относительную энергию больше 0.6. Это свидетельствует о том, что значительная часть границ зерен в Ni, претерпевшем ИПД, находятся в неравновесном (деформационно-модифицированном) состоянии.

Аналогичное влияние КВД оказывает на энергию ГЗ в Nb. На рисунке 5.6 приведены гистограммы распределения границ зерен по относительным энергиям в отожженном крупнокристаллическом Nb с релаксированными ГЗ в образцах продеформированных КВД, в таблице 5.3 приведены относительные энергии ГЗ.



Рисунок 5.6 – 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)

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

Таблица 5.3 – Средняя относительная энергия границ зерен крупнокристаллического образца Nb и образцов, полученных интенсивной пластической деформацией методом КВД

Видно, что, как и в случае Ni, средняя относительная энергия Г3, образцов Nb, продеформированных КВД, значительно больше средней относительной энергии Г3 отожженного крупнозернистого образца. Это показывает, что Г3, по крайней мере значительная их часть, в Nb, претерпевшем деформацию КВД, находятся в неравновесном состоянии.

Гистограммы распределения зерен по относительным энергиям показывают, что подобно тому, как это наблюдалась для Ni, доля ГЗ с повышенной энергией, то есть неравновесных ГЗ, увеличивается с увеличением степени деформации.

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

5.3 Анализ факторов, определяющих влияние интенсивной пластической деформации на упрочнение

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 [6, 9, 93].

В настоящей работе была поставлена задача на примере Ni и Nb, обработанных КВД оценить, насколько справедливо мнение о значительном влиянии неравновесных ГЗ на свойства материалов, подвергнутых ИПД.

Прежде всего была проведена оценка, какой вклад в упрочнение дает измельчение зерен при ИПД. Для этого были построены зависимости твердости от корня квадратного из среднего

размера кристаллитов (зависимость Холла-Петча) для Ni и Nb (рисунок 5.7). Наряду с результатами, полученными в настоящей работе, на этом рисунке представлены данные, полученные в других исследованиях, не только после ИПД, но также после ИПД и последующего отжига, а также результаты для образцов, полученных другими способами (электроосаждением, прокаткой и др.).



Рисунок 5.7 – Зависимости твердости от размера зерна для никеля (а) и ниобия (б) после разных видов обработки

Видно, что для размера зерен до ~ 100 нм зависимости твердости от  $d^{-1/2}$  как для Ni, так и для Nb близки к линейной. Для Nb имеет место достаточно большой разброс. Тем не менее, тенденция явно просматривается. Подобная зависимость для Ni была получена в работе [69]. Это показывает, что как для никеля, так и для ниобия, подвергнутых ИПД, основным фактором упрочнения является измельчение зерна.

Согласно [74 – 76], неравновесные границы зерен дают вклад в упрочнение через дальнодействующие поля упругих напряжений. По мнению некоторых авторов этот вклад может быть очень существенным и даже определяющим в материалах, полученных интенсивной пластической деформацией [6, 9]. Попробуем оценить, насколько велик этот вклад в рассматриваемом случае.

С учетом результатов рентгенографических исследований, на основании которых была определена величина микродеформаций, можно оценить величину микронапряжений, умножив полученное значение микродеформаций на модуль упругости. Модуль упругости для никеля составляет 206.8 ГПа, а для ниобия 110.4 ГПа [171]. 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. Полученные результаты приведены в таблице 5.4.

Обработка	e	σ, ГПа
КВД, 0.5 об.	3.5	0.23
КВД, 1 об.	4.1	0.29
КВД, 3 об.	5.7	0.31
КВД, 5 об.	6.4	0.35

Таблица 5.4 – Величина микронапряжений в Ni, полученных интенсивной пластической деформацией методом КВД

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. Полученные результаты представлены в таблице 5.5. Поскольку определенный вклад в величину микродеформаций дают дислокации, вклад в упрочнение, даваемый неравновесными границами зерен, будет еще меньше.

Таблица 5.5 – Величина микронапряжений в Nb, полученных интенсивной пластической деформацией методом КВД

Обработка	е	σ, ГПа
КВД, 0.5 об.	3.5	0.21
КВД, 1 об.	4.1	0.26
КВД, 3 об.	5.7	0.35
КВД, 5 об.	6.4	0.39

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, подвергнутого КВД, дает измельчение зерна.

Основные результаты, изложенные в данной главе диссертации, опубликованы в работах [А3, А5, А6].

#### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

- 1. Показано, что атомы Со диффундируют по границам зерен как крупнокристаллического, так и УМЗ Nb, по межузельному механизму.
- На основании эмиссионных мессбауэровских исследований показано, что ГЗ в УМЗ Nb имеют избыточный свободный объем, что свидетельствует об их неравновесном состоянии. Определена температура, выше которой в неравновесных ГЗ идут процессы возврата, приближающие их состояние к состоянию релаксированных ГЗ.
- Показано, что средняя относительная энергия ГЗ в Ni и Nb, продеформированных КВД, существенно выше энергии релаксированых ГЗ в отожженных крупнозернистых аналогах, что также подтверждает их деформационно-модифицированное (неравновесное) состояние.
- Проанализировано влияние степени деформации на спектр энергий ГЗ и показано, что как в Ni, так и в Nb, 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 размера 100 нм эта зависимость близка к линейной, что позволяет утверждать, что основным фактором упрочнения при ИПД в рассматриваемых случаях является измельчение зерна.
- 6. Проанализирован вклад микронапряжений, возникающих при КВД, в упрочнение Ni и Nb и показано, что он относительно невелик.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- При интенсивной пластической деформации Ni и Nb методом кручения под высоким давлением структура измельчается до субмикрокристаллической 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 Со в крупнозернистых Ni и Nb с границами зерен рекристаллизационного происхождения и ульрамелкозернистых Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией. Установлено, что коэффициенты зернограничной диффузии Со в ультрамелкозернистых Ni и Nb на несколько порядков превышают их значения в крупнозернистых Ni и Nb, что позволяет предполагать образование при интенсивной пластической пластической деформации неравновесных границ зерен.
- 3. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии установлено, что атомы Со, 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 релаксированых 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.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Выполнение исследований по теме диссертационной работы не было бы возможным без помощи профессиональных, талантливых и близких людей, которые окружали меня на протяжении всего периода обучения в аспирантуре. Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю, главному научному сотруднику лаборатории диффузии ИФМ УрО РАН, доктору технических наук Попову Владимиру Владимировичу за предложенную тему исследований, за возможность личностного и профессионального роста в отличном коллективе, за заинтересованность в моем обучении и большую помощь в написании диссертации.

Выражаю глубокую признательность коллективу лаборатории диффузии за помощь при проведении исследований, особенно Блинову И.В., Истоминой А.Ю. и Фалахутдинову Р.М. Выражаю огрномную благодарность Поповой Е.Н. и Макарову В.В. за проведение электронномикроскопических исследований, Гавико В.С. за проведение рентгенографических исследований и Пилюгину В.П. за помощь в проведении интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением.

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В работе применяются следующие обозначения и сокращения:

- ИПД интенсивная пластическая деформация
- УМЗ ультрамелкозернистый
- ГЗ граница зерен
- КВД кручение под высоким давлением
- РКУП равноканальное угловое прессование
- ДОРЭ дифракция обратно рассеянных электронов
- ОКР область когерентного рассеяния
- ЯГР ядерная гамма-резонансная
- СТМ сканирующая туннельная микроскопия

#### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

#### Публикации в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК:

- A1.Grain Boundary Diffusion of <sup>57</sup>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.
- А2.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
- АЗ.Попов, В.В. Механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация 57Со в поликристаллическом ниобии / В.В. Попов, Е.В. Осинников // Физика металлов и металловедение. – 2021. – Т. 122. – С. 957–962.
- А4.Зернограничная диффузия <sup>57</sup>Со 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.
- А5.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.
- Аб.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 <sup>57</sup>Со 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 // ХХ Юбилейная Всеросс. школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20): тез.докл. Екатеринбург, 2019. С. 152.
- А11.Зернограничная диффузия 57Со 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.-Ekaterinburg, 2022. – С. 53.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances / K. Edalati, A. Bachmaier, V. A. Beloshenko, Y. Beygelzimer, V. D. Blank, W. J. Botta, K. Bryła, J. Čížek, S. Divinski, N. A. Enikeev, Y. Estrin, G. Faraji, R. B. Figueiredo, M. Fuji, T. Furuta, T. Grosdidier, J. Gubicza, A. Hohenwarter, Z. Horita, J. Huot, Y. Ikoma, M. Janeček, M. Kawasaki, P. Král, S. Kuramoto, T. G. Langdon, D. R. Leiva, V. I. Levitas, A. Mazilkin, M. Mito, H. Miyamoto, T. Nishizaki, R. Pippan, V. V. Popov, E. N. Popova, G. Purcek, O. Renk, Á. Révész, X. Sauvage, V. Sklenicka, W. Skrotzki, B. B. Straumal, S. Suwas, L. S. Toth, N. Tsuji, R. Z. Valiev, G. Wilde, M. J. Zehetbauer, X. Zhu// Materials Research Letters. – 2022. – Vol. 10, N 4. – P. 163-256.
- Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М: Академкнига. 2007. – 398 с.
- Козлов, Э. В. Основы пластической деформации наноструктурных материалов / Э.В. Козлов, А.М. Глезер, Н.А. Конева, Н.А. Попова – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. – 304 с.
- Zhilyaev, A.P. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A.P. Zhilyaev, Langdon T.G. // Progress in Materials Science. – 2008. – Vol. 53. – P. 893–979.
- Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – P. 782–817.
- 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.
- Valiev, R.Z. Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation / R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov // Progress in Materials Science. – 2000. – Vol. 45, N 2. – P. 103-189.
- Firstov, S.A. Transition from microstructures to nanostructures and ultimate hardening / S.A. Firstov, T.G. Rogul, O. A. Shut. // Funct. Mater. 2009. Vol. 16. P. 364–373.
- Валиев, Р.З. Сверхпрочность наноструктурных металлических материалов: физическая природа и механизмы упрочнения / Р.З. Валиев, Э.И. Усманов, Л.Р. Рязятова // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123, № 12. – С. 1355-1361.
- Valiev, R.Z. Using severe plastic deformation to produce nanostructured materials with superior properties / R. Z. Valiev, B. Straumal, T. G. Langdon // Annu. Rev. Mater. Res. – 2022. – Vol. 52. – P. 357–382.
- Valiev, R. Z. Grain Boundary Structure and Properties under External Influences / R. Z. Valiev, V.
   Yu. Gertsman, O.A. Kaibyshev // Phys. Stat. Sol. (a).– 1986.– Vol. 97.– P. 11–56.

- Effect of heat treatment on diffusion, internal friction, microstructure and mechanical properties of ultra-fine-grained nickel severely deformed by equal-channel angular pressing / S.V. Divinski, G.Reglitz, I.S. Golovin, M. Peterlechner, R. Lapovok, Y. Estrin, G. Wilde // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 82. – P. 11-21.
- 13. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Валиев Р.З., Александров И.В.– М.: Логос, 2000. 272 с.
- Bridgman, P.W. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure / P.W. Bridgman // Physical review. – 1935. – Vol. 48. – P. 825-847.
- Structure of Cu deformed by high pressure torsion / T. Hebesberger, H.P. Stuwe, A. Vorhauer, F. Wetscher, R. Pippan // Acta Materialia. 2005. Vol. 53. P. 393-402.
- Stuwe, H.P. Equivalent strains in severe plastic deformation. / H.P. Stuwe // Adv. Eng. Mater. 2003. – Vol. 5. – P. 291–295.
- 17. Пластическая обработка металлов простым сдвигом / В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов // Известия АН СССР. Металлы. 1981. № 1.– С. 115-123.
- Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников,
   В.И. Копылов, Д. А. Павлик, В. Ф. Малышев, А. В. Степаненко. Минск: Наука и техника.
   1994. 250 с.
- Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials / Y. Iwahashi, J. Wang, M. Nemoto, T. G. Langdon // Scripta Materialia. – 1996. – Vol. 35. – P. 143-146.
- 20. Влияние деформации сдвигом под давлением на параметры структуры железа в конструкционной стали 30Г2Р / М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чащухина, А.М. Пацелов // Материаловедение. – 2003. – № 2. – С. 28-31.
- 21. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев М: ФИЗМАТЛИТ, 1999. 416 с.
- 22. Ivanisenko, Yu. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion / Yu. Ivanisenko, H.J. Fecht, W. Lojkowski // Acta Materiala. 2003. Vol. 51. N 18. P. 5555 5570.
- 23. Liao, X.Z. Grain-size effect on the deformation mechanisms of nanostructured copper processed by high-pressure torsion / X.Z. Liao. Y.H. Zhao. Y.T. Zhu // Journal of Applied Physics – 2004. – Vol. 96. – N 1. – P. 636–640.
- Zhilyaev, A.P. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion / A.P. Zhilyaev, S. Lee. G.V. Nurislamova // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 44, N 12. – P. 2753-2758.

- Saturation of fragmentation during severe plastic deformation / R. Pippan. S. Scheriau. A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, A. Bachmaier // Annual review of materials research. – 2010. – Vol. 40. – P. 319-343.
- 26. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях / Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонов // ФММ. – 1986. – Т. 61, № 6. – С. 1170-1177.
- Structure and deformation behavior of Armco iron subjected to severe plastic deformation / R.Z.
   Valiev, Yu.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudelet // Acta Mater. 1996. V. 44. N 12. P. 4705-4712.
- 28. Дегтярев, М.В. Стадийность эволюции структуры железа и конструкционных сталей при сдвиге под давлением / М.В. Дегтярев // ФММ. 2005. Т. 99. № 6. С. 47–60.
- 29. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure deformation / M.V. Degtyarev, T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova, A.M. Patselov, V.P. Pilyugin // Acta Materialia. – 2007. – V. 55. – P. 6039–6050.
- Schafler, E. Effect of thermal treatment on microstructure in high pressure torsion (HPT) deformed nickel / Schafler E., Pippan R. // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vols. 387–389.
   – P. 799–804.
- 31. 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.
- 32. Mohamed, F.A. On the minimum grain size obtainable by high-pressure torsion / F.A. Mohamed, S.S. Dheda // Materials Science and Engineering: A. 2012. Vol. 558, N 15. P. 59–63.
- 33. Starink, M.J. Hardening of pure metals by high-pressure torsion: A physically based model employing volume-averaged defect evolutions / M.J. Starink, X.C. Cheng, S. Yang // Acta Mater. - 2013. – Vol. 61. – P. 183-192.
- 34. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions / T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J. J. Jonas // Prog. Mater. Sci. 2014. Vol. 60. P. 130-207.
- 35. Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis / A. Mishra, B.K. Kad, F. Gregori [et al.] // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55. – P. 13-28.
- 36. Kim, B.K. Fabrication of nanostructured powders by chemical processes / B.K. Kim, C.J Choi // Scripta Mater. – 2001. – Vol. 44. – P. 2161–2164.

- Kawasaki M. Microstructural evolution in high purity aluminum processed by ECAP / M. Kawasaki, Z. Horita, T.G. Langdon // Mater Sci Eng A. 2009. Vol. 524. P. 143–150.
- Xu, C. Microstructural evolution in an aluminum solid solution alloy processed by ECAP / C. Xu,
   Z. Horita, T.G. Langdon // Mater Sci Eng A. 2011. Vol. 528. P. 6059–6065.
- 39. Vorhauer, A. On the onset of a steady state in body-centered cubic iron during severe plastic deformation at low homologous temperatures. / A. Vorhauer, R. Pippan // Metall. Mater. Trans. A. 2008. Vol. 39. P. 417–29.
- 40. Bachmaier A. Rate independent and rate dependent structural evolution during severe plastic deformation. / A. Bachmaier, M. Hafok, R. Pippan // JIM Mater. Trans. 2010. Vol. 51, N 1. P. 8–13.
- 41. Эволюция структуры и твердости никеля при холодной и низкотемпературной деформации под давлением / В.П. Пилюгин, Т.М. Гапонцева, Т.И. Чащухина // ФММ. 2008. Т.105, № 4. С. 438–448.
- 42. Thermal stability of nanocryatalline structure in niobium processed by high pressure at cryogenic temperatures / V.V. Popov, E.N. Popova, A.V. Stolbovskiy, V.P. Pilyugin // Materials Science and Engeneering A. 2011. Vol. 528. P.1491-1496.
- 43. 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.
- 44. Influence of severe plastic deformation at cryogenic temperature on grain refinement and softening of pure metals: investigation using high-pressure torsion / K. Edalati, J.M. Cubero-Sesin, A. Alhamidi, I. F. Mohamed, Z. Horita // Mater Sci Eng A. – 2014. – Vol. 613. – P. 103 – 110.
- 45. Термическая стабильность нанокристаллического ниобия, полученного интенсивной пластической деформацией / Е. Н. Попова, В. В. Попов, Е. П. Романов, В.П. Пилюгин // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 101, № 1. С. 58–64.
- 46. Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1-16 passes / T.F. Dalla, R. Lapovok, J. Sandlin, P.F. Thomson, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma // Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 4819 4832.
- 47. Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry / E. Schafler, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber, M.J. Zehetbauer // Mater Sci Eng A. – 2005. – Vols. 410-411. – P. 169–173.
- Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion / J. Cizek, M. Janecek, O. Srba,
   R. Kužel, Z. Barnovská, I. Procházka, S. Dobatkin // Acta Mater. 2011. Vols. 59. P. 2322–2329.

- 49. High temperature thermal stability of ultrafine-grained silver processed by equal-channel angular pressing / Z. Hegedűs, J. Gubicza, M. Kawasaki, N. Q. Chinh, K. Süvegh, Z. Fogarassy, T. G. Langdon // J Mater Sci. 2013. – Vol. 48. – P. 1675–1684.
- 50. Gubicza, J. Lattice defects and their influence on the mechanical properties of bulk materials processed by severe plastic deformation / J. Gubicza // Mater Trans. 2019. – Vol. 60. – P. 1230– 1242.
- 51. The presence and nature of vacancy type defects in nanometals detained by severe plastic deformation / D. Setman, E. Schafler, E. Korznikova, M. J. Zehetbauer // Mater Sci Eng A. 2008. Vol. 493. P. 116–122.
- 52. Anneal hardening of a nanostructured Cu-Al alloy processed by high-pressure torsion and rolling / J. Tao, G. Chen, W. Jian, J. Wang, Y. Zhu, X. Zhu, T. G. Langdon // Mater Sci Eng A. – 2015. – Vol. 628. – P. 207–215.
- 53. Annealing induced hardening in ultrafine-grained Ni-Mo alloys / J. Gubicza, P. H. R. Pereira, G. Kapoor, Y. Huang, S. S. Vadlamani, T. G. Langdon // Adv. Eng. Mater. 2018. Vol. 20, N 9. P.1800184
- 54. The Role of Hydrostatic Pressure in Severe Plastic Deformation / M.J. Zehetbauer, A. Vorhauer, E. Schafler, E. Schafler, J. Kohout // Advan. Engin. Mater. 2003. Vol. 5, N 5. P. 330-337.
- 55. Sauvage, X. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite / X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige // Acta Materialia. 2005. Vol. 53, N 7. P. 2127–2135.
- 56. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T. C. Lowe // J Mater Res. – 2002. – Vol. 17. – P. 5–8.
- 57. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper / L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. Lu // Science. 2009. Vol. 323. P. 607–610.
- 58. Ultrastrong Mg alloy via nano-spaced stacking faults / W.W. Jian, G.M. Cheng, W.Z. Xu, H. Yuan, M. H. Tsai, Q. D. Wang, C. C. Koch, Y. T. Zhu, S. N. Mathaudhu // Mater Res Lett. – 2013. – Vol. 1. – P. 61–66.
- 59. High tensile ductility in a nanostructured metal / Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma //. Nature. 2002. – Vol. 419. – P. 912–915.
- 60. Heterostructured materials: superior properties from hetero-zone interaction / Y. Zhu, K. Ameyama, P. M. Anderson, I. J. Beyerlein, H. Gao, H. S. Kim, E. Lavernia, S. Mathaudhu, H. Mughrabi, R. O. Ritchie, N. Tsuji, X. Zhang, X. Wu // Mater Res Lett. 2021. Vol. 9. P. 1–31.
- Extra strengthening and work hardening in gradient nanotwinned metals / Z. Cheng, H. Zhou, Q. Lu, H. Gao, L. Lu // Science. 2018. Vol. 362, N 6414.

- 62. Sutton, A.P. Interfaces in Crystalline Materials / A.P. Sutton, R.W. Balluffi. Clarendon Press, Oxford, 1995. 819 p.
- 63. Кайбышев, О.А. Границы зерен и свойства металлов / О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев // М.: Металлургия, 1987. 214 с.
- Palumbo, G. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials. / G. Palumbo, S. J. Thorpe, K. T. Aust // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1990. – Vol. 24, N 7. – P. 1347–1350.
- 65. Gleiter, H. Nanocrystalline material / H. Gleiter // Prog. Mater. Sci. 1989. Vol. 33, N 4. P. 223-315.
- 66. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta Mater.
   2000. Vol. 48, N 1. P. 1–29.
- 67. Valiev, R.Z. On Grain Boundary Engineering of UFG Metals and Alloys for Enhancing their Properties / R.Z. Valiev // Mater. Sci. Forum. 2008. Vols. 584–586. P. 22–28.
- 68. Grabski, M.W. Grain boundaries as sink for dislocations / M.W. Grabski, R. Korski // Phil. Mag. 1970. Vol. 22, N 1178. P. 707–715.
- 69. Pumphrey, P.H. On the structure of non-equilibrium high-angle grain boundaries / P.H. Pumphrey,
  H. Gleiter // Phil. Mag. 1975. Vol. 32, N 4. P. 881–885.
- 70. Varin, R.A. Spreading of extrinsic grain boundary dislocations in austenitic steel / R.A. Varin // Phys. Stat. Sol (a). – 1979. Vol. 52. – P. 347–356.
- Valiev, R.Z. Grain boundaries during superplastic deformation / R.Z. Valiev, O.A. Kaibyshev, S.K. Khananov // Phys. Stat. Sol. – 1979. – Vol. 52, N 2. – P. 447–453.
- 72. Lastigue, S. Stability of extrinsic grain boundary dislocations in relation with intergranular segregation and precipitation / S. Lastigue, L. Priester // Acta Metall. – 1983. – Vol. 31, N 11. – P. 1809–1819.
- 73. Копецкий, И.В. Специальные границы зерен в металлах / И.В. Копецкий, Л.К. Фионова // Поверхность. 1984. №2. С. 5–31.
- 74. 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.
- 75. 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.
- 76. Назаров А.А. Неравновесные ансамбли дислокаций в границах зерен и их роль в свойствах поликристаллов. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-
математических наук. Уфа, Российская академия наук: Институт проблем сверхпластичности металлов. 1998. - 297 с.

- 77. Герцман, В.Ю. О механизме действия границ зерен как стоков для дислокаций / В.Ю. Герцман, Р.З. Валиев // Поверхность. 1982. № 8. С. 101-105.
- Non-equilibrium state and recovery of grain boundary structure / R.Z. Valiev, V.Y. Gertsman, O.A. Kaibyshev, Sh. Kh. Khannanov // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 77, N 1. P. 97–105.
- 79. The creation and accommodation of extrinsic dislocations at grain boundaries / P.R. Hovell, A.R. Jones, A. Horswell, B. Ralph // Phil. Mag. 1976. Vol. 33, N 1. P. 21–31.
- 80. Dingley, D.J. On the interaction of lattice dislocations with grain boundaries / D.J. Dingley, R.C. Pond // Acta Metal. – 1979. – Vol. 27, N 4. – P. 667–682.
- 81. О роли границ зерен в деформационном упрочнении мелкозернистого поликристалла / В.Ю. Герцман, В.Ю. Бонус, Р.З. Валиев, О. А. Кайбышев // ФТТ. 1984. Т. 26, № 6. С. 1712–1718.
- Jenecek, M. Structure evolution and flow behavoiur of AISI 316L stainless steel polycrystals at room temperature / M. Jenecek, K. Tangi // Mater. Sci. Eng. (a). – 1991. Vol. 138. – P. 237–245.
- 83. Орлов, А.Н. Границы зерен в металлах / Орлов А.Н., Переверзенцев В.Н., Рыбин В.В. М.: Металлургия, 1980. – 156 с.
- 84. Рыбин, В.В. Стыковые дисклинации в пластически деформируемых кристаллах / В.В.
  Рыбин, А.А. Зисман, Н.Ю. Золоторевский // ФТТ. 1985. Т. 27, № 1. С. 181–186.
- 85. Рыбин, В.В. Дислокационно-дисклинационные структуры, формирующиеся на стадии развитой пластической деформации / В.В. Рыбин // Вопросы теории дефектов в кристаллах: Сб. науч. тр. / 1987. Л.: Наука. С. 68-84.
- 86. Rybin, V.V. Junction dislocations in plastically deformed crystals / V.V. Rybin, A.A. Zisman, N.Yu. Zolotorevsky // Acta Metall. Mater. – 1993. – Vol. 41, N 7. – P. 2211–2217.
- 87. Рыбин, В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / Рыбин, В.В. М.: Металлургия 1986. – 224 с.
- Valiev, R.Z. Structure and Properties of Ultrafine Grained Materials by Severe Plastic Deformation / R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov // Mater. Sci. Eng. – 1993. – Vol. 186. – P. 141– 148.
- 89. Исламгалиев, Р.К. Электронномикроскопические исследования дифракционного контраста на границах зерен в ультрамелкозернистом германии / Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев // ФТТ. – 1995. – Т.37. – С. 3597–3606.

- 90. Исламгалиев, Р.К. Распределение упругих деформаций вблизи границ зерен в ультрамелкозернистой меди / Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев // ФММ. – 1999. – Т.87, № 3. – С. 46–52.
- 91. 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 a // Acta Materialia. 2011. Vol. 59. –
  P. 1974 1985.
- 92. An investigation of grain boundaries in submicrometer-grained Al-Mg solid solution alloys using high-resolution electron microscopy / Z. Horita, D.J. Smith, M. Furukawa, M. Nemoto, R. Z. Valiev, T. G. Langdon // J. Mater. Res. – 1996. – Vol. 11, N 8. – P. 1880–1890.
- 93. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena / X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering A. 2012. – Vol. 540. – P. 1– 12.
- 94. Hsieh, T.E. Observations of roughening/de-faceting phase transitions in grain boundaries T.E. Hsieh, R.W. Balluffi // Acta metallurgica. – 1989. – Vol. 37, N 8. – P. 2133–2139.
- 95. Grain boundary excess free volume direct thermodynamic measurement / L.S. Shvindlerman, G. Gottstein, V.A. Ivanov, D. A. Molodov, D. Kolesnikov, W. Łojkowski // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 7725–7729.
- 96. Кайгородов, В.Н. Ядерный гамма-резонанс на ядрах железа-57, находящихся на границах зерен меди / В.Н. Кайгородов, С.М. Клоцман // Письма в ЖЭТФ. – 1978. – Т. 28, № 6. – С. 386-388.
- 97. Mössbauer investigation of Sn diffusion and segregation in grain boundaries of polycrystalline Nb / V.N. Kaigorodov, V.V. Popov, E.N. Popova, T. N. Pavlov, S. V. Efremova // J. Phase Equilibria and Diffusion. – 2005. – Vol. 26, N 5. – P. 510-515.
- 98. Попов, В.В. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поликристаллической меди / В.В. Попов // ФММ. 2012. Т. 113, № 9. С. 930-934.
- 99. Popov, V.V. Analysis of Possibilities of Fisher's Model Development / V.V. Popov // Solid State Phenomena. – 2008. – Vol. 138. – P. 133–144.
- 100.Попов, В.В. Модель зернограничной диффузии, учитывающая наличие приграничных слоев равновесного состава / В.В. Попов // ФММ. 2006. Т. 102, № 5. С. 485-493.
- 101.Popov, V.V. Mössbauer Spectroscopy Studies of Grain Boundaries in Nanostructured Metals / V.V. Popov // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – Vols. 273–276. – P. 506–513.
- 102.Structure and Properties of Grain Boundaries in Submicrocrystalline W Obtained By Severe Plastic Deformation / V.V. Popov, R.Z. Valiev, E.N. Popova, A.V. Sergeev, A.V. Stolbovsky, V.U. Kazihanov // Defect and Diffusion Forum. – 2009. – Vols. 283–286. – P. 629–638.

- 103.Popov, V.V. Emission Mössbauer Spectroscopy of Grain Boundaries in Poly- and Nanocrystalline Metals / V.V. Popov // Defect and Diffusion Forum. – 2009. – Vols. 289–292. – P. 633–640.
- 104.Структура и свойства границ зерен в субмикрокристаллическом молибдене, полученном кручением под высоким давлением / В.В. Попов, Г.П. Грабовецкая, А.В. Сергеев, И. П. Мишин, А. Н. Тимофеев, Е. В. Коваленко // ФММ. 2010. Т. 109, № 5. С. 594–600.
- 105.Попов, В.В. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен в ультрамелкозернистых W и Mo, полученных интенсивной пластической деформацией В.В. Попов, А.В. Сергеев, А.В. Столбовский // ФММ. – 2017. – Т. 118, № 4. – С. 372–379.
- 106.Mullins, W. W. Theory of thermal grooving / W. W. Mullins // J. Appl. Phys. 1957. Vol. 28. P. 333-339.
- 107.Mullins, W. W. Grain boundary grooving by volume diffusion / W. W. Mullins // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1960.– Vol. 218. – P. 354–361.
- 108.Popov, V.V. Structure and properties of grain boundaries / V.V. Popov // Chapter 3 in Current trends in chemical engineering / Houston, Texas: Studium Press, LLC. – 2010. – P. 49–103.
- 109.Чувельдиев, В.Н. Микромеханизм деформационно-стимулированной зернограничной самодиффузии. Часть 1. Влияние избыточного свободного объема на свободную энергию и диффузионные параметры границ зерен / В.Н. Чувельдиев // ФММ. – 1996. – Т. 81, № 5. – С. 5-13.
- 110.Чувельдиев, В.Н. Микромеханизм деформационно-стимулированной зернограничной самодиффузии. Часть 2. Влияние внесенных в границы решеточных дислокаций на диффузионные свойства границ зерен / В.Н. Чувельдиев // ФММ. 1996. Т. 81, № 6. С. 5-13.
- 111.Amouyal, Y. Correlation between grain boundary energy and geometry in Ni-rich NiAl / Y. Amouyal, E. Rabkin, Y. Mishin // Acta Materialia. 2005. Vol. 53. P. 3795–3805.
- 112.Measurement of the grain boundary energy of commercially-pure grade 2 titanium at high temperature / C.C. Camilo, E.C. de Souza, P.L Di Lorenzo, J. M. D. de Almeida Rollo // Braz. J. Biom. Eng. – 2011. – Vol. 27, N 3. – P. 175-181.
- 113. Amouyal, Y. A scanning force microscopy study of grain boundary energy in copper subjected to equal channel angular pressing / Y. Amouyal, , E. Rabkin // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55. – P. 6681–6689.

- 114.Relative grain boundary energies in ultrafine grain Ni obtained by high pressure torsion / J.
  Zimmerman, A. Sharma, S.V. Divinski, E. Rabkin // Scripta Materialia. 2020. Vol. 182. P. 90–93.
- 115.Нохрин, А.В. Особенности методики исследований зеренной структуры нано- и микрокристаллических металлов методом атомно-силовой микроскопии / А.В. Нохрин, И.М. Макаров // Микросистемная техника. 2003. № 3. С. 19-28.
- 116.Применение сканирующей туннельной микроскопии для характеристики зеренносубзеренной структуры СМК никеля после низкотемпературного отжига / П.В. Кузнецов, И.В. Петракова, Т.В. Рахматуллина, А.А. Батурин, А.В. Корзников // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 26-34.
- 117.Энергия внутренних границ раздела как характеристика эволюции структуры ультрамелкозернистых меди и никеля после отжига / П.В. Кузнецов, Т.В. Рахматуллина, И.В. Беляева, А.В. Корзников // ФММ. 2017. Т. 118, № 3. С. 255–262.
- 118.Wilde G. Grain Boundaries and Diffusion Phenomena in Severely Deformed Materials / G. Wilde,
  S. Divinski // Materials Transactions. 2019. Vol. 60, N 7. P. 1302-1315.
- 119.Fisher, J.C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion / J.C. Fisher // J. Appl. Phys. – 1951. – Vol. 22, N 1. – P. 74-85.
- 120.Whipple, R.T.P. Conception contours in grain boundary diffusion / R.T.P. Whipple // Phil. Mag. 1954. Vol. 45, N 351. P. 1225–1236.
- 121.Suzuoka, T. Lattice and grain boundary diffusion in polycrystals / T. Suzuoka // Trans. Jap. Inst. Met. – 1961. – Vol. 2, N 1. – P. 25–32.
- 122.Suzuoka, T. Exact solution of two ideal cases in grain boundary diffusion problem and application to sectioning method / T. Suzuoka // J. Phys. Soc. Jpn. 1964. Vol. 19. P. 839–851
- 123.Kaur, I. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion / Kaur I., Mishin Y., Gust W.
   John Wiley & Sons Ltd, 1995.
- 124.Бокштейн Б.С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Бокштейн Б.С, Ярославцев А.Б. М.: МИСИС, 2015. 362 с.
- 125.Grain boundary diffusion: fundamentals to resent developments / Y. Mishin, C. Herzig, J. Bernardini, W. Gust // Int. Mater. Rev. 1997. Vol. 42, N 4. P. 155–178.
- 126.Mishin, Y. Grain boundary diffusion: recent progress and future research / Y. Mishin, C. Herzig //
  Mater. Sci. Eng. A. 1999. Vol. A260. P. 55-71.
- 127.Harrison, L.G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides / L.G. Harrison, // Trans. Faraday Soc. 1961. Vol. 57. P. 1191–1199.

- 128.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.
- 129.Sorensen, M. R. Diffusion mechanisms in Cu grain boundaries / M. R. Sorensen, Y. Mishin, F. Voter // Phys. Rev. 2000. Vol. 62, N 6. P. 3658-3673.
- 130.Suzuki A. Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries / A. Suzuki, Y. Mishin // Interface Science. 2003. Vol. 11. P. 131–148.
- 131.Suzuki A. Diffusion Mechanisms in Grain Boundaries / A. Suzuki, Y. Mishin // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2004. – Vol. 19. – P. 1–24.
- 132.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.
- 133.Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов, Р. З. Валиев, Г.П. Грабовецкая, А.П. Жиляев, Е.Ф. Дударев, К.В. Иванов, М.Б. Иванов, О.А. Кашин, Е.В. Найденкин. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
- 134.Würschum, R. Diffusion in nanocrystalline metals and alloys A status report / R. Würschum, S. Herth, U. Brossmann // Advanced Engineering Materials. 2003. Vol. 5, N 5. P. 365–372.
- 135.Divinski, S.V. Grain boundary diffusion in severely deformed metals: State of the art and unresolved issues / S.V. Divinski // Diffusion Foundations. 2015. Vol. 5. P. 57-73
- 136.Self-Diffusion in Nanocrystalline Fe and Fe-Rich Alloys / S. Herth, T. Michel, H. Tanimoto, M. Eggersmann, R. Dittmar, H. E. Schaefer, W. Frank, R. Würschum // Defect and Diffusion Forum. 2001. Vols. 194-199. P. 1199-1204.
- 137.Fujita T. Characteristics of diffusion in Al-Mg alloys with ultrafine grain sizes / T. Fujita, Z. Horita, T.G. Langdon // Phil. Mag. 2002. Vol. A82, N 11. P. 2249-2262.
- 138.Попов, В.В. Зернограничная диффузия кобальта в субмикрокристаллическом молибдене, полученном кручением под высоким давлением / В.В. Попов, А.В. Сергеев // ФММ. – 2017. – Т. 118, № 11. – С.1149–1154.
- 139.Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling / V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering. – 2003. – Vol. A343. – P. 43-50.
- 140.Nano- and micro-scale free volume in ultrafine grained Cu-1 wt.%Pb alloy deformed by equal channel angular pressing / S.V. Divinski, J. Ribbe, D. Baither, G. Schmitz, G. Reglitz, H. Rösner, K. Sato, Y. Estrin, G. Wilde // Acta Mater. 2009. Vol. 57. P. 5706–5717.

- 141.Effect of annealing on percolating porosity in ultrafine-grained copper produced by equal channel angular pressing / J. Ribbe, G. Schmitz, D. Gunderov, Y. Estrin, Y. Amouyal, G. Wilde, S.V. Divinski // Acta Mater. – 2013. – Vol 61. – P. 5477-5486.
- 142.Percolating porosity in ultrafine grained copper processed by High Pressure Torsion / M. Wegner,
  J. Leuthold, M. Peterlechner, D. Setman, M. Zehetbauer; R. Pippan, S.V. Divinski, G. Wilde // J.
  Appl. Phys. 2013. Vol. 114. 183509.
- 143.Кристаллография. рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
- 144.Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
- 145. 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
- 146.Arora, M. R. On the anodic sectioning of Nb, Ta and W (studies on anodic sectioning-III) / M. R. Arora, R. Kelly // Electrochimi. Acta. 1974. Vol. 19. P. 413-419
- 147.Ablitzee, D. Diffusion of niobium, iron, cobalt, nickel and copper in niobium / D. Ablitzee // Philosophical Magazine. 1977. Vol. 35, N5. P. 1239–1256.
- 148.Грузин П. Л. Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии / П. Л. Грузин // ДАН СССР. 1952. Т. 86, № 2. С. 289–292.
- 149.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. Чащухина, Л.М. Воронова, А.М. Пацелов // ФММ. 2016. Т. 117, № 4. С. 349–361
- 150.Наноструктурирование Nb кручением под высоким давлением в жидком азоте и термическая стабильность полученной структуры / В.В. Попов, Е.Н. Попова, А.В. Столбовский, В.П. Пилюгин, Н.К. Архипова // ФММ. – 2012. – Т. 113, № 3. – С. 312–318.
- 151.Nanostructuring of pure metals by severe plastic deformation at cryogenic temperatures / V.V. Popov, E.N. Popova, V.P. Pilyugin, D.D. Kuznetsov, A.V. Stolbovsky // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 63. – P. 1–10.
- 152.Объемная диффузия кобальта и вольфрама в никеле / А.Б. Владимиров, В.Н. Кайгородов, С.М. Клоцман, И.Ш. Трахтенберг // ФММ. – 1978. – Т. 46, № 6. – С. 1232-1239.
- 153.Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: effect of material purity / D. Prokoshkina, V.A. Esin, G. Wilde, S.V. Divinski // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 61, N 14. – P. 5188 – 5197.

- 154.Divinski, S. V. Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels /
  S. V. Divinski, G. Reglitz, G. Wilde // Acta Materialia V58. 2010. P. 386 395.
- 155.Le Claire, A. D. The analysis of grain boundary diffusion measurements / A. D. Le Claire // Brit.
  J. Appl. Phys. 1963. Vol. 14. P. 351–356.
- 156. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 Т.: Т. 2 / Под общей редакцией Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
- 157.Hondros, E.D. Segregation to interfaces / E.D. Hondros, M.P. Seah // Int. Metall. Rev. 1977. Vol. 222. – P. 262-301.
- 158.Gupta, D. Influence of Solute Segregation on Grain-Boundary Energy and Self-Diffusion / D. Gupta // Metall. Trans. A. – 1977. – Vol. 8A. – P. 1431-1438.
- 159.Divinski, S.V. Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion / S.V. Divinski, B.S. Bokstein // Defect and Diffusion Forum. 2011. Vols. 309-310. P. 1–8.
- 160.Rexicker, R. Mössbauer spectroscopic studies of defect structure and alloying effects in nanostructured materials / R. Rexicker // Hyperfine Interactions. 2000. Vol. 130. P. 127–150.
- 161.Ingalls, R. Isomer shift of Fe57 under pressure / R. Ingalls, H.G. Drickamer, G. De Pasqualki // Phys. Rev. 1967. Vol. 155, N 2. P. 165–170.
- 162. Григорьев, И.С. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 163.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.
- 164.Кайгородов, В.Н. Сегрегации комплексов вакансия примесь внедрения в поликристаллическом тантале / В.Н. Кайгородов, С.М. Клоцман, Д.В. Жеребцов // ФММ. – 1998. – Т. 86, № 1. – С. 100–114.
- 165.Микроструктура и спектр границ зерен никеля, полученного интенсивной пластической деформацией / А.П. Жиляев, М.Д. Баро, З. Хорита, Дж.А. Шпунар, Т.Дж. Лэнгдон // Металлы. 2004. № 1. С. 72-86.
- 166.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.
- 167.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.

- 168.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.
- 169.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.
- 170.Рекристаллизация ниобия с субмикрокристаллической структурой при нагреве выше и ниже температуры термоактивируемого зарождения / М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чащухина, Д.В. Шинявский, В.И. Левит // ФММ. –2016. – Т. 117, № 11. – С. 1151–1159.
- 171. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна. В 3-х т. Т. 1. Методы испытаний и исследования / А.Г.Рахштадт, Л.М. Капуткина, С.Д. Прокошкин, А.В. Супов. М.: Интермет Инжинеринг, 2004. 688 с.