

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

**ЕНИКЕЕВ Нариман Айратович**  
**ГРАНИЦЫ ЗЁРЕН И СВЕРХПРОЧНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ**  
**МАТЕРИАЛОВ**

01.02.04 — Механика деформируемого твёрдого тела

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
д.ф-м.н., профессор Валиев Р.З.

Уфа — 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	6
1 Моделирование процессов интенсивной пластической деформации на разных масштабных уровнях с учётом измельчения зёрен	18
1.1. Макроуровень: пластическое течение материала с учётом технологических параметров ИПД .....	21
1.2. Мезоуровень: деформационное поведение материала при ИПД с учётом его поликристаллического строения .....	27
1.3. Микроуровень: описание процессов измельчения зёрен и их влияния на деформирование материала при ИПД .....	29
1.3.1. Разработка дисклинационного критерия деления зёрен в результате несовместности деформации соседних зёрен	30
1.3.2. Энергетический анализ условий расщепления зерна . . . .	33
1.3.3. Адаптация дисклинационного критерия деления зёрен для комбинированного использования совместно с формализмом ВПСС .....	34
1.4. Применение многоуровневой схемы моделирования ИПД, совмещающей макро-, мезо- и микро- масштабные уровни, для описания процесса РКУП .....	39
1.4.1. Результаты моделирования, совмещённого на макро- и мезоуровнях, применительно к технически чистой меди, подвергнутой первому проходу РКУП .....	40
1.4.2. Моделирование процесса РКУП меди в приближении простого сдвига, совмещённое на микро- и мезоуровнях . . .	45

1.4.3.	Моделирование многоциклового РКУП меди, совмещённое на макро-, микро- и мезоуровнях . . . . .	49
1.5.	Краткие выводы по главе 1 . . . . .	55
2	Применение многоуровневого моделирования для численного расчёта процессов получения, микроструктуры и свойств наноструктурных материалов . . . . .	57
2.1.	Применение разработанной концепции многоуровневого моделирования для численных расчётов процессов получения, параметров микроструктуры и свойств наноструктурного биосовместимого титана для медицинского применения . . . . .	57
2.1.1.	Принципы применения концепции моделирования на разных масштабных уровнях для описания деформационных процессов при ИПД . . . . .	60
2.1.2.	Программы для моделирования получения длинномерных заготовок биосовместимого наноструктурного титана . . . . .	63
2.2.	Применение многоуровневого моделирования для установления деформационных механизмов при осадке УМЗ палладия . . . . .	66
2.3.	Краткие выводы по главе 2 . . . . .	78
3	Формирование и особенности структуры неравновесных границ зёрен в УМЗ материалах . . . . .	79
3.1.	Моделирование эволюции плотности дислокаций в ходе ИПД в рамках кинетического дислокационного подхода . . . . .	79
3.1.1.	Определяющие уравнения для моделирования эволюции плотности дислокаций в рамках дислокационной кинетической теории . . . . .	80
3.1.2.	Экспериментальные исследования эволюции плотности дислокаций при РКУП меди . . . . .	85
3.1.3.	Расчёт плотности дислокаций и средней разориентировки при ИПД меди . . . . .	87

3.2.	Моделирование рентгеновского рассеяния для определения степени неравновесности границ зёрен . . . . .	92
3.2.1.	Теоретические представления для моделирования неравновесных границ зёрен . . . . .	93
3.2.2.	Методика моделирования рентгеновского рассеяния на УМЗ материалах . . . . .	95
3.2.3.	Методика моделирования неравновесных границ зёрен .	99
3.2.4.	Определение плотности ВЗГД с помощью компьютерного моделирования . . . . .	101
3.3.	Определение параметров дислокационной структуры границ зёрен в ИПД материалах . . . . .	104
3.4.	Краткие выводы по главе 3 . . . . .	111
4	Явление зернограничной сегрегации в ИПД сплавах	112
4.1.	Образование сегрегаций на границах зёрен в УМЗ сплавах, полученных ИПДК . . . . .	112
4.1.1.	Косвенные свидетельства деформационно–внесённых зернограничных сегрегаций в Al–Mg сплаве . . . . .	113
4.1.2.	Прямые доказательства образования деформационно–внесённых зернограничных сегрегаций в Al–Mg сплаве . . . . .	116
4.1.3.	Формирование зернограничных сегрегаций в аустенитной нержавеющей стали . . . . .	118
4.2.	Морфология сегрегаций и неравновесные структуры в ИПД материалах . . . . .	121
4.2.1.	Распределение атомов магния в крупнозернистом отожжённом сплаве Al–Mg . . . . .	121
4.2.2.	Зернограничные сегрегации в различных УМЗ состояниях сплава Al–Mg . . . . .	123
4.2.3.	Особенности конфигурации зернограничных сегрегаций в УМЗ состояниях сплава 1570 с различной неравновесностью . . . . .	127

4.3.	Природа формирования зернограничных сегрегаций в ИПД сплавах . . . . .	134
4.3.1.	Увеличенная мобильность атомов магния, связанная с повышенной диффузией при ИПД . . . . .	134
4.3.2.	Перемещение атомов магния в границу движущимися дислокациями . . . . .	137
4.3.3.	Вакансионный механизм переноса примесных атомов в границы и неравновесные зернограничные сегрегации . .	139
5	Зернограничные сегрегации и сверхпрочность УМЗ материалов	146
5.1.	Сверхпрочность наноструктурных сплавов на основе железа и алюминия, полученных ИПДК . . . . .	146
5.1.1.	Сверхпрочность наноструктурного Al–Mg сплава, полученного ИПДК при комнатной и повышенной температурах . . . . .	146
5.1.2.	Сверхпрочность наноструктурной аустенитной нержавеющей стали, полученной ИПДК при комнатной и повышенной температурах . . . . .	151
5.2.	Зернограничные сегрегации и сверхпрочность УМЗ аустенитной нержавеющей стали при воздействии повышенных температур . . . . .	156
5.2.1.	Изменение химического состава границ зёрен в наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре и 400°С, после отжига . . . . .	157
5.2.2.	Изменение параметров микроструктуры и прочностных свойств наноструктурной стали 316 при нагреве в диапазоне температур 400–700°С . . . . .	160
5.3.	Анализ упрочнения ИПД сплавов, обусловленного наличием зернограничных сегрегаций . . . . .	169
5.3.1.	Композитная модель эффекта сверхпрочности ИПД сплавов . . . . .	169

5.3.2.	Модель испускания дислокаций границами зёрен и изменение активационного объёма . . . . .	171
5.3.3.	Упрочнение, связанное с преодолением дислокацией препятствий на границах зёрен . . . . .	173
6	Наноструктурный дизайн и стойкость наноструктурных материалов к радиационному воздействию . . . . .	180
6.1.	Наноструктурный дизайн УМЗ материалов, полученных ИПД . . . . .	181
6.1.1.	Специфические наноструктурные особенности ИПД материалов, обуславливающие комплекс повышенных свойств . . . . .	181
6.1.2.	Однородная УМЗ структура . . . . .	183
6.1.3.	Состояние границ зёрен . . . . .	185
6.1.4.	Нанодвойники в ИПД материалах . . . . .	188
6.1.5.	Сегрегации и кластеры легирующих элементов . . . . .	189
6.1.6.	Выделение частиц вторичных фаз в ходе ИПД и последующей термической обработки . . . . .	189
6.2.	Стойкость ИПД материалов к радиационному облучению . . . . .	191
6.2.1.	Границы зёрен и повышенная радиационная стойкость наноструктурных материалов . . . . .	191
6.2.2.	Стойкость аустенитной нержавеющей наноструктурной стали к облучению ионами . . . . .	197
6.2.3.	Стойкость аустенитной нержавеющей наноструктурной стали к нейтронному облучению с условиях активной зоны атомного реактора . . . . .	200
6.3.	Краткие выводы по главе 6 . . . . .	212
	Заключение . . . . .	213
	Список использованных сокращений . . . . .	220
	Список литературы . . . . .	220

# ВВЕДЕНИЕ

## Актуальность темы

Наноструктурные материалы являются предметом пристального внимания учёных в области физики металлов и физического материаловедения, поскольку могут демонстрировать комбинацию повышенных механических и служебных свойств [1, 2]. Это делает их чрезвычайно интересными как с научной, так и с прикладной точки зрения, особенно привлекательными являются наноматериалы, полученные методами интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяющими наноструктурировать образцы широкого спектра металлических материалов [2, 3]. Разработка методов ИПД направлена на получение объёмных наноструктурных металлов и сплавов с использованием очень высоких пластических деформаций ( $\epsilon > 4-6$ ) в условиях значительных приложенных давлений и является развитием представлений о больших пластических деформациях, введённых в научную литературу В.А. Лихачёвым, В.В. Рыбиным, В.Е. Паниным и другими отечественными и зарубежными исследователями.

Согласно принятой международной терминологии ([www.nanospd.org](http://www.nanospd.org)) под термином ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы будем подразумевать объёмные материалы с однородной равноосной структурой с размером зерен менее 1 мкм, подавляющее большинство границ которых имеют высокоугловые разориентации. Под термином наноструктурные материалы — объёмные поликристаллические материалы, обладающие УМЗ структурой с внутренними структурными элементами размером менее 100 нм, существенно влияющими на свойства данных материалов. Как правило, оба эти термина являются

взаимозаменяемыми применительно к ИПД материалам, в дальнейшем будем употреблять термин «УМЗ материал/структура» в случае, когда акцент делается на диапазон размеров зёрен, и «наноструктурные материалы», когда внимание привлекается к тонким особенностям микроструктуры ИПД материалов, которые могут существенно повлиять на их свойства.

В отличие от других методов получения наноматериалов (осаждение в среде инертного газа, шаровой размол с последующей консолидацией и др.), преимуществом методов ИПД является возможность получения объёмных УМЗ материалов, характеризующихся полной плотностью, химическим составом, идентичным исходному крупнозернистому материалу и наноструктурными параметрами, обеспечивающими комплекс повышенных механических и служебных свойств.

Важнейшим параметром, характеризующим УМЗ ИПД материалы, является размер зёрен — структурных элементов, разделённых большеугловыми границами зёрен. Именно эта величина определяет характерный масштаб процессов, влияющих на изменение физико–механических свойств наноструктурных материалов, а формирование большеугловых границ зёрен определяет качественное отличие УМЗ материалов от подвергнутых традиционным металлургическим методам, таким как прокатка, волочение и т.д. Ярким примером такого отличия является эффект сверхпластичности, наблюдаемый в УМЗ сплавах, полученных ИПД, который смещается в сторону на порядок более высоких скоростей деформации, более того, проявляющийся в материалах, потенциально не являвшихся сверхпластичными [4, 5].

Несмотря на то, что прочностные свойства наноструктурных материалов обуславливаются в первую очередь измельчением зёрненной структуры, в случае наноструктурных сплавов, существует ряд других особенностей, способных оказывать существенное влияние на их свойства, такие как состояние и параметры границ зёрен, фазовый состав, плотность и конфигурация внесённых кристаллографических дефектов, текстура, наличие выделений и сегрегаций и т.д. [2, 6]. Среди этих факторов особое место принадлежит гра-



ницам зёрен, объёмная доля которых в наноматериалах значительно вырастает [7], и они могут оказывать определяющее влияние на деформационные процессы и проявляемые свойства ИПД наноструктурных материалов. При этом, существует целый набор факторов, характеризующих границы зёрен в ИПД материалах — дефектная структура границ, определяющая степень их неравновесности; спектр разориентировок, описывающий долю большеугловых или специальных границ; химический состав границ зёрен в сплавах, где в результате ИПД возможно пространственное перераспределение атомов легирующих элементов [8]. Более того, вышеуказанные наноструктурные параметры могут варьироваться в широких пределах в зависимости от параметров ИПД.

Таким образом, детальный анализ роли границ зёрен при ИПД и их влияния на свойства получаемых наноматериалов, а также разработка научных основ управления их структурой для повышения свойств, в первую очередь, прочностных, является актуальной задачей физики и механики материалов. Другой важной задачей является исследование потенциала высокопрочных наноструктурных материалов с точки зрения их устойчивости к внешним воздействиям, таким как радиационное излучение. На момент постановки задачи работы систематизированные исследования в этой области не были представлены в литературе. Исходя из вышеизложенного, была сформулирована цель данной работы и определены задачи исследования.

## **Цель работы**

На основе компьютерного моделирования и прецизионных экспериментальных исследований провести детальный анализ формирования и характеристик границ зёрен, образующихся при ИПД, и их влияния на свойства получаемых наноструктурных материалов, а также установить механизмы достижения повышенных прочностных и функциональных свойств.

Для достижения цели работы последовательно решались следующие задачи исследования:

## Задачи исследования

1. Разработка концепции многоуровневого моделирования процессов ИПД с учётом образования и эволюции деформационно–внесённых границ зёрен при формировании ультра–мелких зёрен с большеугловыми границами при увеличении степени деформации.
2. Применение разработанной концепции для описания получения объёмных УМЗ образцов методами РКУП и деформационного поведения наноструктурных материалов.
3. Определение особенностей и параметров структуры границ зёрен в наноструктурных материалах (степень неравновесности, химический состав) в зависимости от параметров ИПД. Анализ влияния выявленных особенностей структуры границ зёрен на механизмы упрочнения наноструктурных материалов.
4. Установление влияния границ зёрен на устойчивость наноструктурных материалов к внешним воздействиям, в частности, к радиационному облучению

В качестве объектов исследования были выбраны как чистые материалы с разной кристаллической решёткой для модельных исследований (медь, титан, палладий), так и промышленные сплавы на основе алюминия и железа. Для решения поставленных задач были привлечены современные экспериментальные методы изучения тонкой структуры, в том числе на наноразмерном и атомном уровне, а также разработана концепция многоуровневого моделирования для описания образования и эволюции деформационно–внесённых границ зёрен и их дефектной структуры. В работе рассматривали основные методы ИПД — интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на установке Бриджмена [9], который позволяет достичь предельных степеней измельчения зёрненной структуры за счёт применения сверхбольших степеней деформации сдвигом в условиях высокого приложенного

давления [2, 10] и равноканальное–угловое прессование (РКУП) [11], позволяющее получать объёмные образцы наноструктурных материалов, пригодные для изготовления заготовок с перспективой промышленного применения [12].

## Научная новизна

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

1. Представлена концепция многоуровневого моделирования процессов наноструктурирования материалов методами ИПД, включающая в себя совмещение моделирования на макро- мезо и микроуровнях, учитывающих, соответственно: особенности течения материала и влияние технологических параметров ИПД; деформационное поведение материала, как поликристалла; измельчение микроструктуры материала под действием ИПД.
2. Разработаны микромеханические модельные представления для описания фрагментации и измельчения зёрновой структуры в ходе ИПД, учитывающие несовместность деформации между различным образом ориентированными зёрнами нагружаемого поликристалла в терминах стыковых дисклинаций, эти представления были использованы для расчётов совместно с вязко–пластической самосогласованной моделью.
3. При помощи разработанной схемы моделирования получены прямые свидетельства и количественные характеристики кооперативного некристаллографического вращения групп зёрен в УМЗ металлах, установленного на основе анализа экспериментальных данных по вызванному деформацией изменению ориентаций зёрен.
4. Рассчитан соответствующий экспериментальным данным характер эволюции плотности дислокаций в ходе ИПД и оценено изменение средней разориентации зёрен на основе модификации дислокационной кинетической модели Эстрина–Тота.

5. Для определения меры неравновесности границ зёрен в УМЗ материалах предложен физический подход и разработан алгоритм моделирования рентгеновского рассеяния на наноматериалах с учётом вида дислокационной структуры границ зёрен. Разработанная методика на основе анализа экспериментальных данных и компьютерного моделирования позволила оценить плотность внесённых зернограничных дислокаций в УМЗ металлах (составившую величину порядка  $0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ ).
6. Обнаружено, что формирование в сплавах УМЗ структур методами ИПД сопровождается образованием в них зернограничных сегрегаций с изменённой морфологией и увеличенной концентрацией легирующих элементов по сравнению с крупнозернистыми материалами, предложено физическое объяснение природы этого явления.
7. Установлено, что образование зернограничных сегрегаций в наноструктурных сплавах является дополнительным механизмом упрочнения и приводит к приросту предела текучести данных материалов и появлению эффекта «сверхпрочности», заключающийся в том, что предел текучести в таких материалах превышает значение, предсказанное для данного размера зёрен, исходя из соотношения Холла–Петча. Показано, что данный эффект связан с затруднением испускания дислокаций границами зёрен за счёт закрепления их примесными атомами.
8. Обнаружено изменение радиационного поведения нержавеющей стали в результате формирования УМЗ структуры и зернограничных сегрегаций. Показана повышенная стойкость исследованных УМЗ материалов к радиационному воздействию ионами и нейтронами.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Концепция многоуровневого моделирования процессов ИПД, включающая в себя совместное использование моделирования в рамках континуальной механики на макроуровне; модели поликристаллической пластич-

- ности (вязко-пластической самосогласованной модели деформационного поведения групп взаимодействующих зёрен; и разработанного в рамках дисклинационной модели микромеханического критерия измельчения зёрен при ИПД. Использование этого подхода для моделирования ИПД однофазных металлических материалов при различных схемах наноструктурирования с целью описания процессов образования новых границ зёрен, эволюции их разориентировки и анализа механизмов деформации.
2. Закономерности эволюции плотности дислокаций и средней разориентировки в ходе ИПД, установленные на основе модификации дислокационно-кинетической модели.
  3. Разработанные физический подход и алгоритм моделирования рентгеновского рассеяния на наноматериалах, позволяющий на основе экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа определять плотность внесённых зернограничных дислокаций в УМЗ материалах.
  4. Экспериментальное наблюдение и физическое описание образования деформационно-внесённых зернограничных сегрегаций в УМЗ сплавах, параметры которых (морфология и концентрация) значительно отличаются от характерных для крупнозернистых материалов. Анализ роли сегрегаций в проявлении эффекта сверхпрочности, обнаруженного в наноструктурных сплавах, заключающегося в дополнительном приросте предела текучести данных материалов, превышающем значения, рассчитанные для данного размера зёрен, исходя из соотношения Холла-Петча. Описание механизмов упрочнения наноструктурных материалов, учитывающее не только формирование ультрамелких зёрен, но и другие особенности наноструктур и границ зёрен, которые позволяют обеспечивать дополнительное повышение их механических и функциональных свойств.
  5. Подход к получению наноструктурных материалов с повышенной прочностью и радиационной стойкостью, связанных с формированием УМЗ

структуры и повышением доли границ зёрен, действующих как стоки для радиационно–внесённых дефектов.

## **Практическая значимость работы**

1. Разработанная концепция многоуровневого моделирования ИПД материалов была применена для моделирования процессов промышленного получения методом РКУП-К длинномерных заготовок биосовместимого технически чистого титана с повышенными свойствами для использования в медицине. В рамках работы международного коллектива участников проекта эти результаты нашли своё воплощение как составная часть разработанного в итоге программного комплекса многоуровневого компьютерного моделирования структурных трансформаций при интенсивной пластической деформации, диффузионных процессов, а также динамических, термических, механических свойств биосовместимых металлических наноматериалов. Получено государственное свидетельство о регистрации программы.
2. Обнаруженный эффект сверхпрочности УМЗ сплавов, обусловленный деформационно–внесёнными зернограничными сегрегациями, позволяет дополнительно повышать прочность в сплавах, полученных ИПД. В совокупности с принципами наноструктурного дизайна этот эффект может быть использован для создания новых перспективных высокопрочных УМЗ материалов с повышенным комплексом механических и функциональных свойств.
3. Результаты исследований, относящиеся к повышенной радиационной стойкости наноструктурных нержавеющей сталей, позволяют рассматривать их как материалы для потенциального применения в передовых энергетических приложениях.
4. Получили развитие методы РСА применительно к УМЗ материалам, полученным ИПД. Разработанная на основе сопоставления результатов мо-

делирования рассеяния рентгеновских лучей на наноматериалах с неравновесными границами зёрен и экспериментальных рентгеновских исследований методика определения плотности зернограницных дислокаций может быть использована для получения новых данных о структурных параметрах этих материалов.

## **Достоверность и апробация работы**

Достоверность полученных результатов работы и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов обеспечивается применением современных методов и программ обработки данных, валидации результатов моделирования при помощи полученных экспериментальных и тестовых данных, а также сопоставление с результатами, опубликованными в высокорейтинговых российских и зарубежных научных изданиях, использованием передового научного оборудования для исследования микроструктуры и свойств материалов, применением теоретических методов и подходов для анализа и обобщения полученных данных.

Результаты исследований были доложены и обсуждены на следующих отечественных и международных конференциях: на XIII Международной Конференции «Физика прочности и пластичности металлов и сплавов», Самара, 1992 г., Международной конференции по количественному описанию микроструктуры материалов Q-Mat'97, Варшава, Польша, 1997 г., XIV Уральской школе металловедов-термистов «Фундаментальные проблемы физического металловедения перспективных материалов» Ижевск, 1998 г., 10 Международном Симпозиуме «Металлография'98», Стара Лесна, Словакия, 1998 г., Всероссийской конференции молодых ученых «Математическое моделирование в естественных науках», Пермь, 1998 г., 9 Международной конференции «Межзёренные и межфазные границы в материалах», Прага, Чехия, 1998 г., Уральской Региональной школе-семинаре молодых ученых и студентов по физике конденсированного состояния, Екатеринбург, 1998 г., Международном семинаре Дислокационная структура и механические свойства металлов

и сплавов, Екатеринбург, 1999 г., Международной конференции IUMRS по перспективным материалам IUMRS–ICAM’99, Пекин, Китай, 1999 г., Международном семинаре NATO ARW «Исследование и применение интенсивной пластической деформации», Москва, 1999 г., V Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах ЕДС 2000», Барнаул, 2000 г., Международном симпозиуме «Bulk nanostructured materials: from fundamentals to innovations BNM-2007», Уфа, 2007 г., Международном симпозиуме по физике материалов «ISPMA 11», Прага, Чехия, 2008 г., Международном симпозиуме «Bulk nanostructured materials: from fundamentals to innovations BNM-2009», Уфа, 2009 г., Международном семинаре «Atomic transport in bulk nanostructured materials and related unique properties» Руан, Франция, 2010 г., Евразийской научно–практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2010», Москва, 2010 г., Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011», Москва, 2011 г., Международном симпозиуме по атомистическому моделированию для механики и мультифизике материалов «ISAM<sup>4</sup>», Токио, Япония, 2011 г., Международном семинаре «Механика, физика и химия объемных наноматериалов», Санкт-Петербург, 2013 г., Международной конференции «Processing and Manufacturing of Advanced Materials», Лас-Вегас, США, 2013г. (приглашённый доклад), Международной конференции «Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (nanoSPD–6)», Метц, Франция, 2014г. (приглашённый доклад), Международном симпозиуме «Bulk nanostructured materials:from fundamentals to innovations», Уфа, 2015 г. (приглашённый доклад), Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 2015 г., Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ, 2015 г. (приглашённый доклад), Международной конференции «Advanced Materials Week (AMW)», Санкт–Петербург, 2015 г., Международной конференции «Integrular and interphase boundaries in materials (iib-2016)», Москва, 2016 г.



## **Связь работы с научными программами и проектами**

Диссертация выполнена в рамках ряда научных программ и проектов, в частности, при поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» согласно контракту №14.583.21.0012 (Уникальный идентификационный номер: RFMEFI58315X0012), а также в рамках гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования, научных учреждениях государственных академий наук и государственных научных центрах Российской Федерации согласно государственному контракту №14.В25.31.0017 от 28 июня 2013 г. Кроме того, автор признателен за поддержку совместному проекту FP7-NMP-2011-EU-Russia (NMP.2011.1.4-5) скоординированному с государственным контрактом №16.523.12.3002 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», гранту Президента Российской Федерации №НШ-7996.2016.8 для поддержки ведущих научных школ и грантам РФФИ (2008–2016).

## **Личный вклад автора**

Автор непосредственно участвовал в постановке задач по разработке теоретических подходов и выполнении экспериментальных исследований по теме диссертации и организации выполняемых работ. Автор принимал личное участие в анализе экспериментальных и теоретических данных и обобщении полученных результатов, в написании ряда компьютерных процедур и программ для проведения моделирования и обработки данных, а также в написании и публикации статей по теме исследований. Автор разработал идею исследования, сформулировал цели и задачи, выдвинул научные положения

и обосновал выводы. В рамках совместных работ расчёты течения материала вариационно–разностным методом были проведены учёными ВНИИЭФ (Саров), радиационные эксперименты в активной зоне исследовательского атомного реактора — учёными НИИАР (Димитровград).

## **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 52 научные работы, в том числе две монографии, один патент и одно свидетельство о регистрации программы. 41 статья опубликована в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования результатов диссертационных работ, из них 10 в отечественных изданиях из списка ВАК, 26 — в рецензируемых международных журналах, имеющих импакт–фактор Web of Science, 5 - в изданиях без импакт–фактора, индексируемых Scopus.

## **Структура и объём диссертации**

Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, включающего 264 наименования, изложена на 252 страницах, иллюстрирована 90 рисунками и имеет в составе 11 таблиц.

## ГЛАВА 1.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА РАЗНЫХ МАСШТАБНЫХ УРОВНЯХ С УЧЁТОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЁРЕН

Известно, что технологические параметры ИПД (степень деформации, скорость, температура, дизайн оснастки, деформационные режимы, приложенное давление и др.) могут существенно влиять на особенности микроструктур, формирующихся в материалах в ходе наноструктурирования (размер зёрен, спектр разориентировок границ зёрен, кристаллографическая текстура, плотность дефектов кристаллического строения) [2, 3]. В свою очередь, параметры наноструктур оказывают определяющее влияние на свойства ИПД материалов, в первую очередь, механических. Таким образом, целенаправленное формирование заданных наноструктурных состояний является ключевым вопросом, позволяющим обеспечить повышенный уровень свойств в получаемых наноструктурных материалах.

Описание природы измельчения зёрен и формирования новых ГЗ в ходе ИПД представляет собой критически важную задачу для понимания процессов, приводящих к формированию наноструктур с заданными параметрами. В результате ИПД свойства материала полностью определяются наноструктурами, образованными границами деформационного происхождения, зародившимися и эволюционировавшими в силу аккомодации сверхвысоких степеней деформации, недостижимых при применении традиционных методов обработки металлических материалов.

Для широкого использования ИПД в практике необходимо выяснение связей между формирующимися структурами и условиями и маршрутами деформирования. В решении этой задачи, наряду с экспериментальными ме-

тодами, должны быть использованы теоретические методы и моделирование, основанные на понимании физических процессов, приводящих к образованию УМЗ и наноструктур. Задача описания формирования этих структур не может быть решена без моделирования процессов, происходящих на разных уровнях при ИПД, поскольку процессы наноструктурирования обусловлены как макроскопическими факторами (особенностями течения материала при конкретной схеме деформирования с учётом технологических параметров), так и эффектами коллективного деформирования на мезоуровне, а также механизмами деления зёрен на микро-

Традиционно поведение среды при упругопластическом деформировании описывается в рамках континуальной механики. Это сугубо макроскопический подход, использующий усредненные физико-механические параметры (предел текучести, предел прочности и т.д.) [13]. С другой стороны, накоплен большой экспериментальный материал по эволюции внутренней структуры металлов. Это позволяет привлечь теорию дислокаций к решению ряда задач, таких как деформационное упрочнение, формирование субструктур в процессе деформации и т.д. Однако привлечение только теории дислокаций оказалось недостаточным для создания теории, связывающей поведение среды на макроуровне с внутренним строением материала. Кроме того, путь прямого перехода от микромасштабного уровня к макромасштабному оказался неэффективным, поскольку решение математической задачи о самоорганизации  $10^{12} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$  дислокаций в структурно неоднородной среде в высшей степени затруднительно [13].

Все это потребовало рассмотрения промежуточного масштабного уровня описания среды: большего, чем микроскопический, но не являющегося макроскопическим. Этот уровень должен учитывать реальное строение материала, наличие внутренней границы раздела составляющих структурных элементов, а также неоднородности физико-механических характеристик. Теоретический этап изучения этого уровня был начат Паниным В.Е. с сотрудниками [14] и воплощен в рамках физической мезомеханики деформируемого

твёрдого тела. В рамках мезомеханики в явном виде выделяются различные масштабные уровни описания процессов деформации и разрушения материалов.

На основе этих положений появилась реальная возможность описания макродеформирования образца с учётом внутренней структуры материала. На основе экспериментальных данных о деформировании мезообъёма делается вывод о неоднородности развития пластической деформации с образованием блоков различных размеров. В структурно–неоднородной среде деформация может концентрироваться, в основном, в узких зонах, покрывая весь образец системами сопряженных полос, ориентированных (приблизительно) в направлении максимальных касательных напряжений. Проблема создания макроскопической механики упругопластичности, которая могла бы быть использована в качестве инженерной теории является актуальной и до сих пор до конца нерешённой научной проблемой. Попытки построить такую теорию сталкиваются с трудностью описания микроскопической структуры материалов методами макроскопической механики. При нагружении упругая и пластическая деформации в большинстве случаев протекают не однородно, а проявляют флуктуации на различных масштабных уровнях. Эта неоднородность играет ключевую роль в определении макроскопических свойств материалов.

В настоящей главе разработана общая концепция многоуровневого моделирования применительно к процессам ИПД для получения объёмных НСМ, обладающих повышенными механическими и служебными свойствами. Эта концепция включает в себя как теоретическое описание процессов наноструктурирования и механического поведения наноматериалов, так и комплекс экспериментальных работ по валидации результатов численных расчётов и обеспечения моделирования исходными данными. Подробно детали проведённых исследований изложены в публикациях [15–24]

## 1.1. Макроуровень: пластическое течение материала с учётом технологических параметров ИПД

Наиболее эффективным методом изучения влияния технологических параметров деформационной обработки металлических материалов является моделирование макроскопического течения материала при заданной схеме нагружения в рамках, в частности, метода конечных элементов (см., например, [25]). На макроуровне учитываются особенности пластического течения материала в процессе деформирования в зависимости от целого ряда технологических параметров. Для моделирования ИПД этот метод был впервые применён на рубеже XX–XXI веков [26, 27], где была показана его эффективность в исследовании РКУП в части однородности пластического течения материала и формировании напряжённо–деформированного состояния в зависимости от таких параметров, как степень деформации, маршрут прессования, дизайн оснастки, температура деформации, трение, противодействие, особенности деформационного упрочнения обрабатываемого материала и т.д. В данной работе использовали результаты вариационно–разностного метода, реализованном в разработанном учёными РФЯЦ ВНИИЭФ программном обеспечении [28] и адаптированного для случая РКУП [29, 30]

В рамках данного подхода [23, 28–30] система уравнений, определяющих процесс деформации среды, определяется в лагранжевых координатах. Движение среды описывается общим динамическим уравнением, следующим из принципа Даламбера–Лагранжа для возможных смещений. Для применения этого метода к моделированию РКУП необходимо было формулировать задачу в трёхмерном варианте, поскольку изменение маршрута прессования приводит к нарушению двумерной симметрии и требует рассмотрения процессов деформирования в пространстве. В этом случае уравнение имеет вид:

$$\int_V \delta \dot{\epsilon}^T C \sigma dV + \int_V \rho \delta \dot{u}^T \ddot{u} dV - \int_{\Omega} \delta \dot{u}^T p d\Omega = 0, \quad (1.1)$$

где

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix},$$

$V$  — объём полиэдрического элемента;  $\Omega$  — нагружаемая поверхность элемента  $V$ ;  $\varepsilon = [\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{xz}]^T$  и  $\sigma = [\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}]^T$  — векторы, состоящие из компонент тензора напряжений и тензора деформаций;  $u = [u_x, u_y, u_z]^T$  — вектор перемещений;  $p = [p_x, p_y, p_z]^T$  — вектор распределённой нагрузки,  $\rho$  — плотность материала.

Расчёт контактного взаимодействия осуществляли с использованием несогласованных разностных сеток, что позволило описать процесс деформации среды при произвольных смещениях контактных границ. При моделировании больших деформаций существует известная проблема, связанная с соответствующими сильными искажениями счётной сетки. Однако, ремешинг (перестроение сетки с использованием увеличенного количества элементов) может приносить существенную ошибку в результаты численного расчёта. В связи с этим, при моделировании ремешинг не использовался: на первом проходе РКУП степень деформации была достаточной для сохранения исходной сетки, а при следующих проходах, когда искажения формы элементов становились критичными для проведения корректных расчётов, сетку перестраивали с использованием следующего подхода:

- Поскольку сечение образца остаётся неизменным при данной геометрии процесса, то возможно построить новую расчётную сетку с учётом напряжённо-деформированного состояния, достигнутого при предыдущем проходе,
- для перенесения расчётных значений со старой сетки на новую использовали метод усреднения, а именно, оценивали вклад объёма ячейки ста-

рой сетки в объём новой и соответственно пересчитывали все параметры, характеризующие новую ячейку согласно

$$p_i = \sum_{j=1}^N \frac{\Delta V_j}{V_j} p_j,$$

где  $\frac{\Delta V_j}{V_j}$  — объёмная доля старой ячейки  $j$ , входящей в новую ячейку  $i$ ,  $p_i$ ,  $p_j$  — значения произвольного параметра соответственно новой и старой ячейки.

В ходе численных расчётов состояние материала описывали в рамках простого приближения изотропной деформации. Зависимость шаровых компонент тензоров напряжения и деформации описывали с использованием уравнения среды в форме Ми–Грюнайзена [31].

Девятерные компоненты тензора напряжений определяли с рамках дифференциальной теории термопластичности с изотропным упрочнением. В этом случае модуль сдвига  $G$  определяется как:

$$G = \frac{3(1 - 2\nu)}{2(1 + \nu)} \rho C_B^2,$$

где  $C_B^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S$  — объёмная скорость звука в сжатом состоянии,  $P$  — давление,  $\nu$  — соотношение Пуассона.

Вид зависимости предела текучести от накопленной деформации  $Y(\varepsilon_i^p)$  определяли согласно экспериментальным данным. С целью корректного учёта упрочнения при ИПД использовали рассчитанные по результатам опытных испытаний истинные кривые «напряжение–деформация» как для исходного состояния, так и для последующих проходов РКУП [32]. Известно, что в результате каждого прохода РКУП образец подвергается деформации, равной приблизительно 1 при угле пересечения каналов в  $90^\circ$ . Таким образом, сдвигая деформационную кривую после первого прохода (Рис. 1.1б) вдоль оси «деформация» на величину приращения накопленной деформации за один проход и совмещая её с кривой для исходного состояния (Рис. 1.1а), можно



получить уточненную диаграмму, описывающую одновременно и первый и второй проходы (Рис. 1.1в).

С точки зрения рассчитываемых компонент напряжённо–деформированного состояния основное внимание уделяли степени накопленной пластической деформации:

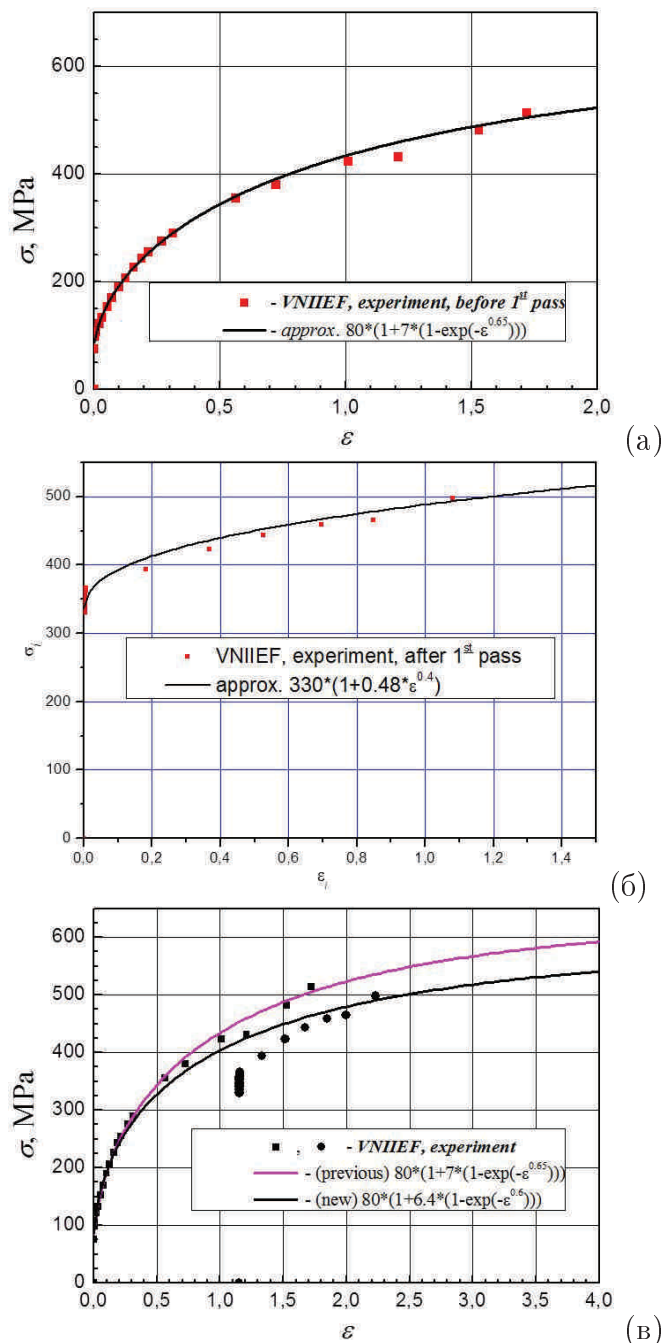


Рис. 1.1. Истинная кривая «напряжение–деформация» для технической чистой меди в исходном отожжённом состоянии (а), после первого прохода РКУП (б) и объединённая (в) [23, 30]

$$\varepsilon_{acc}^{pl} = \int \left( \frac{2}{3} \dot{\varepsilon}_{ij}^p \dot{\varepsilon}_{ij}^p \right)^{\frac{1}{2}} dt,$$

которая характеризует интегральное по времени деформационное воздействие на материал и определяет степень измельчения микроструктуры и соответствующее изменение прочностных свойств. Таким образом, при моделировании на макроуровне необходимо исследовать распределение величины этого параметра по объёму образцов с точки зрения однородности микроструктуры и свойств получаемых в результате ИПД наноструктурных материалов. Абсолютные значения степени накопленной деформации используются для оценки влияния числа проходов и типа маршрутов РКУП на измельчение микроструктуры в результате ИПД.

В результате расчётов были получены поля распределений накопленной деформации при заданных значениях числа проходов и для различных маршрутах прессования РКУП (Рис. 1.2).

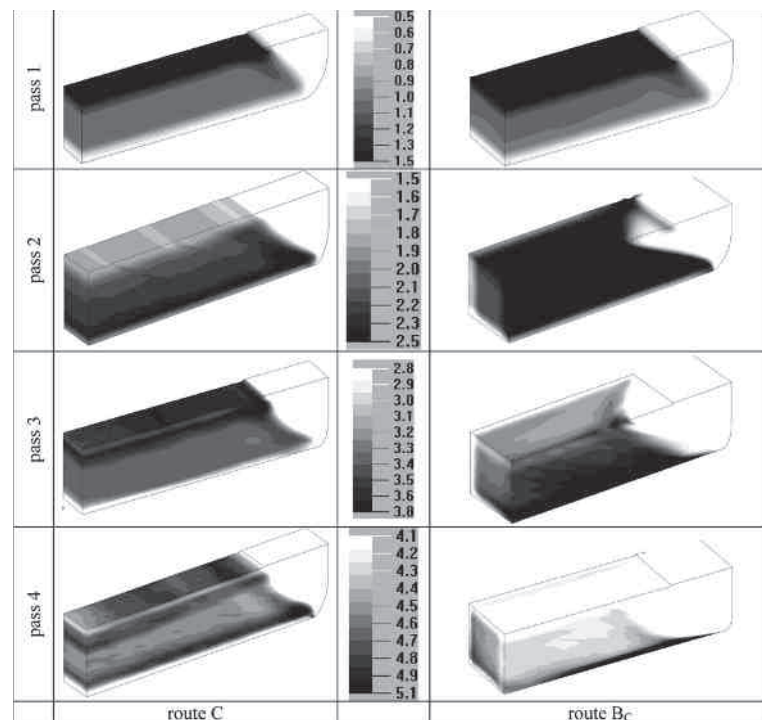


Рис. 1.2. Распределение полей накопленных деформаций в меди, подвергнутой РКУП по маршрутам С и Вс от одного до четырёх проходов [23, 30]

Расчёты были проведены специалистами РФЯЦ ВНИИЭФ (г. Саров) в

рамках совместной работы над проектом CRDF RE0-10505-SR-02 (LANL) Model-driven Manufacturing of Nanocrystalline Structures. В результате этих работ были получены данные о характеристиках напряжённо–деформированного состояния образцов технической чистой меди М1 квадратного сечения  $10 \times 10$  мм длиной 80 мм после 1-8 проходов РКУП по маршрутам С и Вс, как наиболее популярным маршрутам для получения наноструктурных материалов методом РКУП. Результаты моделирования на макроуровне были сопоставлены с экспериментальными данными испытаний прочностных свойств получаемых заготовок и измерения кривых нагружения в ходе ИПД, а также с результатами исследования однородности структуры образцов, полученных ИПД [23, 30]. Показано, что данные моделирования хорошо согласуются с опытными данными.

В дальнейшем, результаты моделирования на макроуровне о напряженно–деформированном состоянии (распределение полей накопленной деформации по объёму заготовки) были использованы в представленной работе как входные данные для моделирования на других масштабных уровнях в виде деформационной истории (градиента скоростей деформации или тензора скорости дисторсии), состоящего из компонент производных скорости смещений по координатам

$$L_{ij} = \frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j},$$

из которых рассчитывается тензор деформации

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Использование деформационной истории позволило учесть особенности конкретной реализации ИПД для данного материала исследований, полученные на макроуровне, для моделирования деформационного поведения материала на мезоуровне как поликристаллического агрегата [22–24].

## 1.2. Мезоуровень: деформационное поведение материала при ИПД с учётом его поликристаллического строения

В рамках моделирования на мезоуровне исследовали коллективное поведение зёрен–кристаллитов, для чего использовали модели поликристаллической пластичности, позволяющие рассчитать действие систем скольжения в агрегате различным образом ориентированных в пространстве зёрен относительно приложенной нагрузки [21–24]. В качестве модели поликристаллической пластичности выбрали вязко–пластичную самосогласованную модель [33, 34], преимуществом которой является возможность учёта взаимодействия зёрен в ходе деформирования, что делает её привлекательной для описания процессов больших деформаций, где важно принимать во внимание несовместность деформации соседних зёрен [35].

В данных моделях процесс деформирования зёрен–кристаллитов в результате решения проблемы совместной деформации включения — эллипсоидального кристаллита и окружающей его так называемой однородной эффективной среды, представляющей отклик поликристалла в целом. Первоначально рассчитывается пластическая деформация полости, занимаемой эллипсоидальным зерном, исходя из предположения об изотропности составляющего его материала. В условиях приложения внешних напряжений  $\sigma$  данное зерно подвергается пластической деформации. Затем такое же напряжение применяется к случаю отдельного анизотропного зерна, имеющего такую же форму и заданную пространственную ориентацию. Как следствие, данное зерно меняет свою форму, в общем случае, отличным от формы изотропного эллипсоида образом. Далее, к анизотропному зерну–кристаллиту применяют внутренние напряжения, вызывающие его деформацию, такую, чтобы зерно приобрело форму, соответствующую форме полости, заполненной изотропным материалом. Таким образом можно рассчитать напряжения, определить системы скольжения и тензор поворота как жёсткого целого для каждого индивидуального зерна на каждом шаге заданной деформации.

Поликристалл представляется в виде набора индивидуальных ориенти-

ровок с весовыми долями, представляющими исходную текстуру. Выбор действующих систем скольжения осуществляется на основе учета скоростной чувствительности напряжения течения, остальными эффектами второго порядка пренебрегают. В случае, когда пластическая деформация осуществляется сдвигом (что имеет место при реализации различных схем ИПД), шаровыми компонентами тензора пренебрегают, и пластичность можно описывать, рассматривая девиаторные компоненты тензоров напряжения и скорости деформации. Деформация индивидуального кристаллита описывается следующей системой нелинейных уравнений (1.2):

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^d = \dot{\gamma}_0 \sum_{\alpha} P_{ij}^{(\alpha)} \left( \frac{P_{kl}^{(\alpha)} \sigma_{kl}^d}{g^{(\alpha)}} \right)^n, \quad (1.2)$$

где  $P_{ij}^{(\alpha)}$  — тензор Шмидта  $\alpha$ -системы скольжения;  $\sigma_{kl}^d$  — девиаторные компоненты тензора напряжений;  $\dot{\varepsilon}_{ij}^d$  — девиаторные компоненты тензора скорости деформации;  $\dot{\gamma}_0$  — относительная скорость сдвига,  $g^{(\alpha)}$  — значение порогового приведённого сдвигового напряжения;  $n$  — величина, обратная параметру скоростной чувствительности.

В результате этих работ были получены функции распределения ориентировок зёрен (ФРО), описывающие кристаллографическую текстуру, данные об анизотропии получаемых материалов, спектры разориентировок, данные о деформационном поведении материалов в ходе ИПД. Эти результаты сопоставляли с данными о микроструктуре и текстуре, полученными опытным путём при помощи ПЭМ и РСА. Таким образом, моделирование на мезоуровне позволяет описывать деформирование ансамбля поликристаллов в условиях заданной схемы нагружения и получать данные о действующих системах скольжения, текстурообразовании и анизотропии свойств ИПД материалов.

### **1.3. Микроуровень: описание процессов измельчения зёрен и их влияния на деформирование материала при ИПД**

Одной из главных особенностей больших деформаций металлических материалов является существенная фрагментация микроструктуры [36, 37]. В случае ИПД этот процесс достигает качественно новых степеней, когда происходит трансформация фрагментированных структур в ультрамелкозернистые, когда микроструктура полученных материалов составлена зёрнами с типичными размерами вплоть до 100–200 нм и ниже, разделёнными высокоугловыми границами [2, 3]. В связи с этим, моделирование процессов ИПД должно учитывать измельчение зёрен для адекватного описания влияния этого фактора на деформационное поведение деформируемых материалов. Если моделирование на макро- и мезо- уровнях применительно к процессам ИПД было достаточно хорошо представлено в литературе, то работ по разработке физически обоснованных критериев учёта процессов измельчения микроструктуры при ИПД на момент постановки задачи практически не существовало.

В данном разделе представлены результаты разработки модели деформационно–обусловленного измельчения микроструктуры на микроуровне, где изучали процессы деления зёрен, связанные с аккомодацией деформации несоответствия соседних зёрен, связанной с их различной ориентацией относительно приложенной нагрузки [15–19, 21]. На основе рассмотрения процессов накопления деформации несоответствия был разработан дисклинационный критерий расщепления и деления зёрен. Моделирование на микроуровне позволило оценить степень измельчения зёрен, среднюю разориентировку деформационно-образованных границ зёрен, плотность кристаллографических дефектов в результате несовместности деформации соседних зёрен, которые сопоставляли с соответствующими характеристиками, полученными экспериментально.

### 1.3.1. Разработка дисклинационного критерия деления зёрен в результате несовместности деформации соседних зёрен

Экспериментальные и теоретические изыскания в области изучения процессов фрагментации при больших пластических деформациях были проведены группой учёных, возглавляемых В.В. Рыбиным, когда впервые было показано, что этот процесс может быть описан как зарождение на несовершенствах границ зёрен и распространение в тело зерна пар оборванных дислокационных границ, что можно интерпретировать, как образование и продвижение диполя частичных дисклинаций [37]. Образование и рост оборванных границ включает в себя перераспределение дислокаций в области движения таких границ в результате совместного действия внешних напряжений и внутренних напряжений, связанных с конфигурацией дисклинационного диполя и приводит к распространению микрополосы сдвига и накоплению разориентировки составляющих её границ. Теоретический анализ этого процесса был детально проведён Санкт–Петербургскими учёными, в частности А.А. Зисманом [38], а также В.И. Владимировым и А.Е. Романовым с коллегами [39, 40]. Другое интересное направление в изучении процессов деформационно–обусловленной фрагментации структуры было заложено работами В.Н. Перевезенцева и Г.Ф. Сарафанова, в которых установлены закономерности феномена фрагментации металлов с точки зрения динамики дислокаций в поле упругих напряжений, создаваемых дефектами на межзеренных границах и стыках [41]. Однако, количественные модели, которые могли бы позволить описывать процессы измельчения зёрен при ИПД на момент постановки задачи исследования отсутствовали.

Для решения этой задачи был рассмотрен процесс деформирования поликристалла в условиях заданной нагрузки. В зависимости от ориентации зёрен, они будут испытывать различную деформацию, заданную нагрузкой и окружающими зёрнами, в результате чего на границах зёрен будут накапливаться дислокации скольжения. Эти дефекты, обеспечивающие условие сплошности материала, как показано в [42], можно описать в виде сетки дис-

клинаций, расположенных в тройных стыках зёрен. Эти мезодефекты описывают запасённую энергию в подвергнутом деформации поликристалле, в дальнейшем энергия системы может уменьшаться в результате структурной аккомодации внутренних напряжений, в частности, путём деления зёрен. Для того, чтобы определить параметры образующихся субструктур необходимо разработать критерий, основанный на анализе деформации несоответствия в рамках описания её соответствующими дефектными конфигурациями.

Рассмотрим пробное зерно, представленное двумерным прямоугольником ( $2b \times 2a$ ) (Рис. 1.3). Под действием приложенной нагрузки рассматриваемое пробное зерно накапливает на границах дислокации, конфигурация которых обеспечивает деформацию данного зерна совместно с окружающим его материалом (Рис. 1.3а). Эта конфигурация кристаллографических дефектов может быть описана в виде суперпозиции двух компонент — квадруполья стыковых дисклинаций и дислокаций Сомилианы, состоящих из четырёх диполей дислокаций Сомилианы (Рис. 1.3б) и четырёх дисклинационных диполей, расположенных по сторонам пробного зерна (Рис. 1.3с). В общем случае неоднородной деформации дисклинации в стыках будут иметь различную мощность —  $\omega$ ,  $-q\omega$ ,  $-g\omega$  и  $k\omega$ , где  $q$ ,  $g$  и  $k > 0$  (Рис. 1.3с), образуя тем самым несимметричный дисклинационный квадруполь. При этом, компоненты данной конфигурации дефектов можно рассмотреть независимо: (i) дислокации Сомилианы создают поля внутренних напряжений, но не приводят к появлению разориентаций, и (ii) дисклинационный квадруполь, ответственный как за напряжения, так и за разориентации.

Экспериментально обоснованные теоретические исследования, проведенные группой под руководством В.В. Рыбина [37, 44, 45], дают основание полагать, что при достижении мощности деформационно-внесённой стыковой дисклинации критической величины порядка  $\Omega_c \approx 1-3^\circ$ , она может релаксировать посредством образования малоугловой границы, начиная из данного стыка — прямые экспериментальные свидетельства чему были представлены в [46] в результате интерпретации данных анализа обратно рассеянных



электронов на деформированной IF стали.

Допустим, что далее граница простирается через всё зерно, в итоге деля его на две части. Если рассмотреть этот процесс на примере несимметричного дисклинационного квадруполя, то образование таким образом малоугловых

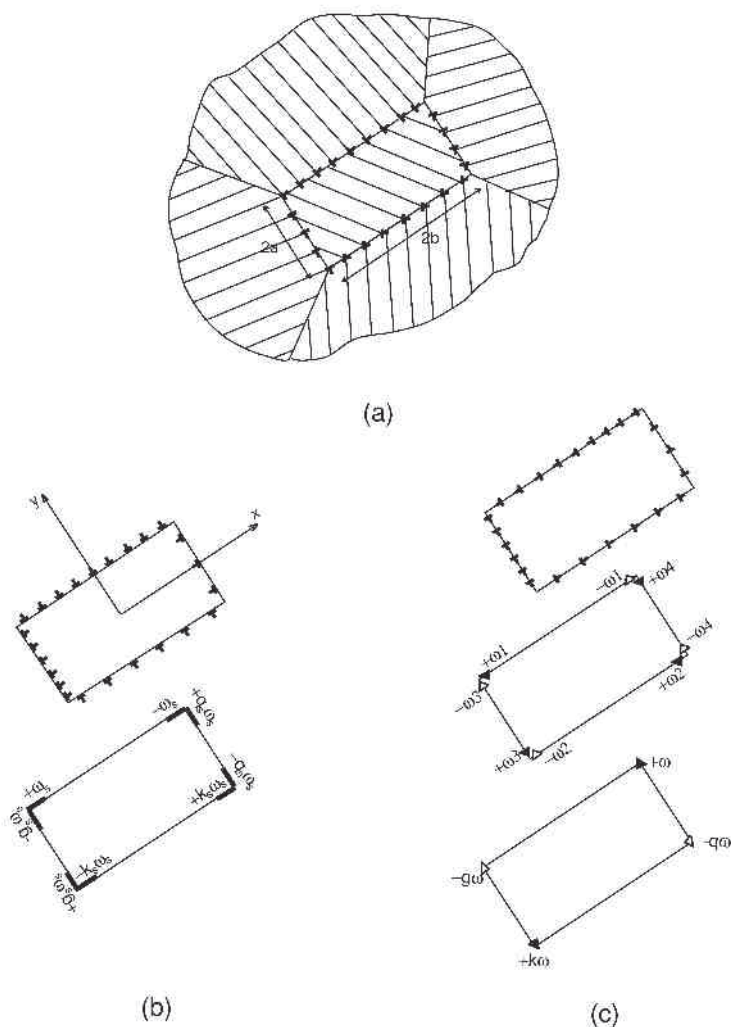


Рис. 1.3. Схема конфигурации мезоскопических дефектов, возникающих на границах и стыках пробного зерна из-за несовместной деформации с окружающими зёрнами. (а) Сформированная в результате действия систем скольжения разных зёрен конфигурация внесённых разностных дислокаций на границах пробного зерна. Представление дефектной структуры границ зёрен в виде составляющих её компонент — (b) скопления тангенциальных дислокаций, представляющих собой четыре диполя дислокаций Соммиляни и (c) стенки нормальных дислокаций, образующих дисклинационные диполи; а также результирующая конфигурация разностных дисклинационных диполей [43]

границ вдоль диагоналей пробного зерна приведёт к ситуации, схематически изображённой на Рис. 1.4. При достижении дисклинации мощности, равной  $\Omega_c \approx 1 - 3^\circ$ , образуются малоугловые границы (Рис. 1.4а) с некоторой разориентировкой  $\omega_x$ , разделяющие пробное зерно на четыре части (Рис. 1.4б). Данная схема хорошо согласуется с модельными представлениями, положенными в основу модели ВПСС, описанной в разделе 1.2..

### 1.3.2. Энергетический анализ условий расщепления зерна

Энергетический анализ условий расщепления зерна в рамках данной схеме выполнен в [43], где рассчитана разность  $\Delta E$  расщеплённой и нерасщеплённой конфигураций:

$$\Delta E = D\omega^2 \left[ -p(1 + q + g + k) \left( a^2 \ln \frac{b^2 + a^2}{a^2} + b^2 \ln \frac{b^2 + a^2}{b^2} \right) + 2p^2 \left( a^2 \ln \frac{b^2 + a^2}{a^2} + b^2 \ln \frac{b^2 + a^2}{b^2} \right) + \frac{2pB}{\omega} \sqrt{a^2 + b^2} \ln \frac{e\alpha}{2\pi p\omega} \right], \quad (1.3)$$

где  $D = G/[2\pi(1 - \nu)]$ ,  $G$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $B$  — вектор Бюргерса,  $\alpha = 2 \div 4$  — коэффициент для учёта вклада энергии дислокационных ядер,  $p = \omega_x/\omega$ .

Анализ разностной энергии позволяет констатировать, что процесс деления зерна в предложенной схеме представляется энергетически выгодным при различных комбинациях параметров, характеризующих систему дефектных конфигураций. В частности, если длина короткой стороны пробного зерна превышает значение порядка  $0.5 \mu\text{м}$ , его расщепление является энергетически выгодным при любом соотношении составляющих зерно сторон и произвольной разориентировке новых малоугловых границ. При этом, критический размер расщепляемого зерна составляет от  $2a_c \approx 50$  до  $100$  нм при  $\Omega_c = 1 \div 3^\circ$ , то есть предложенная модель может описывать экспериментально

наблюдаемую степень измельчения микроструктуры.

### 1.3.3. Адаптация дисклинационного критерия деления зёрен для комбинированного использования совместно с формализмом ВПСС

Как было описано в разделе 1.2., в модели ВПСС каждое зерно рассматривается как эллипсоидальное пластическое включение в однородной эффективной среде, представляющей поликристалл в целом. Эффективная среда, скорость деформации которой определяется усреднением скоростей деформации составляющих поликристалл зерен, деформируется согласно заданным условиям нагружения образца (то есть согласно граничным условиям, задаваемым тензором градиента скорости деформации (или тензора скорости дисторсии)  $\mathbf{L}$ ). На каждом шаге деформации определяются разности скоро-

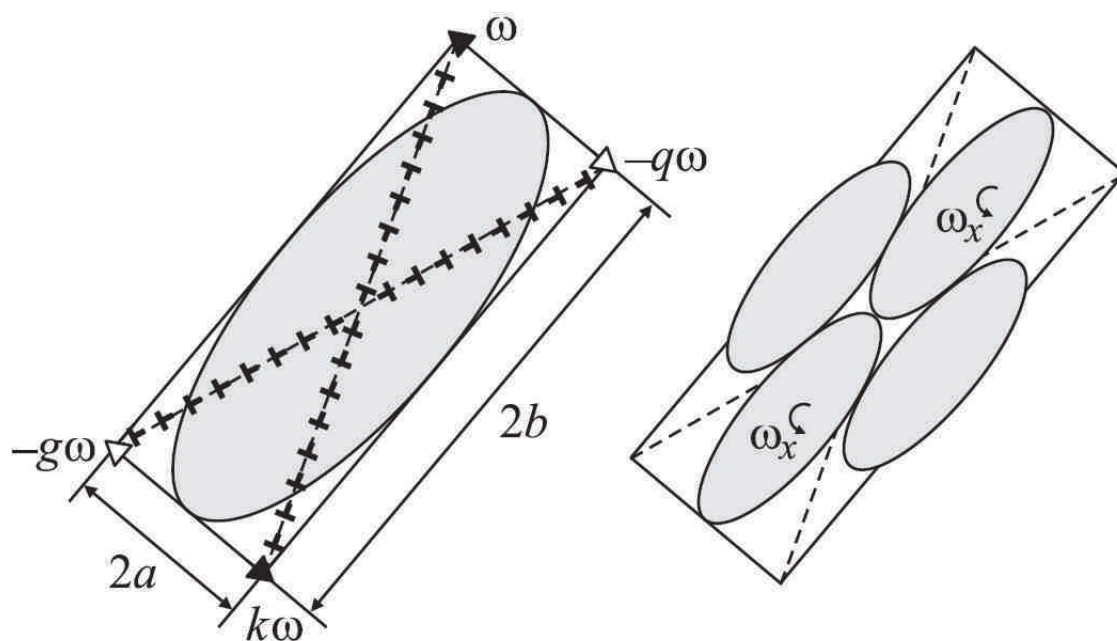


Рис. 1.4. Модельное представление образования малоугловых границ от тройных стыков пробного зерна, приводящего к его расщеплению. Представленные дислокационными стенками малоугловые границы, образующиеся от стыков, в которых располагаются дисклинации мощностью  $\omega$ ,  $-q\omega$ ,  $-g\omega$  и  $k\omega$  (а); четыре новых зерна, формирующихся в результате расщепления пробного зерна, два из них имеют разориентировку, отличающуюся от исходной на угол  $\omega_x$  (б) [43]

стей деформации зерна и эффективной среды, и напряжения, действующие в зернах, изменяются в соответствии с их жесткостью на данном шаге так, чтобы средняя скорость деформации удовлетворяла граничным условиям. Таким образом, с помощью этого метода можно рассчитывать разность между тензорами деформации каждого зерна и эффективной среды, что позволяет моделировать накопление с деформацией дисклинаций в стыках зерен. Однако, поскольку в модели ВПСС рассматриваются эллиптические зерна, необходимы специальные допущения, чтобы определить стыки, где будут накапливаться дисклинации, и откуда будет происходить образование новых границ зёрен.

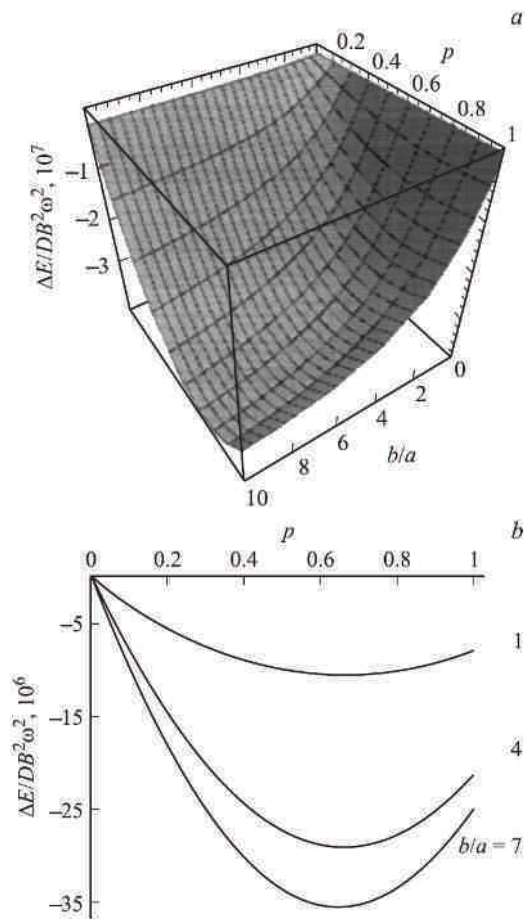


Рис. 1.5. Разностная энергия  $\Delta E$  между расщеплённой и нерасщеплённой конфигурацией пробного зерна. Зависимость  $\Delta E$  от соотношения сторон  $b/a$  и  $p$  при  $\nu = 3$ ,  $a = 200\text{нм}$  (а); зависимость  $\Delta E$  от размера пробного зерна (b) [43].

Таким образом, для того, чтобы адаптировать дисклинационную модель с точки зрения использования в формализме ВПСС, необходимо было вписать прямоугольные зёрна, использованные в качестве приближения для разработки дисклинационного критерия расщепления зёрен, в эллипсы, рассматриваемые в виде зёрен в ВПСС, а также обобщить модель для трёхмерного случая. Для этого было принято допущение о том, что каждому эллипсоиду, представляющему зерно в ВПСС, соответствует некий параллелепипед, описывающий этот эллипсоид для рассмотрения в дисклинационной модели [17, 19–21].

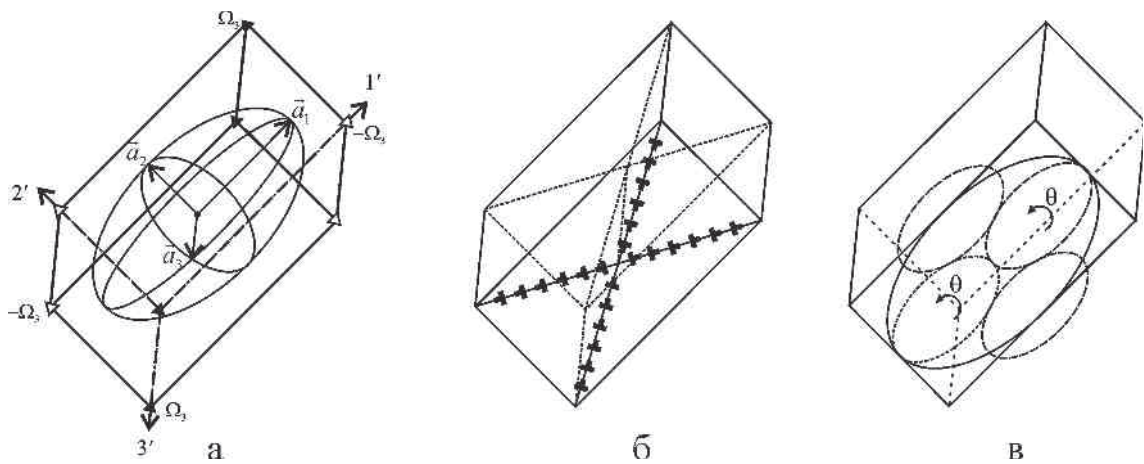


Рис. 1.6. Совмещения моделирования пробного зерна в терминах ВПСС и дисклинационного рассмотрения. Зерно, представленное эллипсоидом в ВПСС, и его интерпретация в виде параллелепипеда в дисклинационной модели (а); расщепление зерна малоугловыми границами (б); образование новых, разориентированных друг относительно друга зёрен (в) [17, 19–21]

На Рис. 1.6а изображена схема совмещения интерпретации зерна в ВПСС и дисклинационной модели. Эллипсоид имеет полуоси  $\vec{a}_i$  ( $i=1,2,3$ ), характеризующие размер зерен в каждом измерении. Единичные векторы этих осей, составляющие правую тройку, обозначим как  $\vec{u}_i = \vec{a}_i/a_i$ . Грани параллелепипеда, единичные векторы нормали которых  $\vec{N}_i = \vec{a}_i/a_i$ , таким образом, совпадают с  $\vec{u}_i$ , определяют границы зерна, а их ребра — стыки зерна. На этих границах и стыках и накапливаются мезодефекты, связанные с разницей деформаций эффективной однородной среды и пробного зерна.

Тензор скорости деформации рассматриваемого зерна обозначим через  $\dot{\epsilon}$ , а разность тензоров скоростей деформации эффективной среды и зерна — через  $\Delta\dot{\epsilon} = \dot{\mathbf{E}} - \dot{\epsilon}$ . Рассмотрим дисклинации, которые формируются в ребрах параллелепипеда за счет разности скоростей деформаций. Согласно [42], скорость накопления компонент вектора Франка дисклинаций в стыках зерен можно рассчитать как

$$\dot{\Omega}_{\gamma i} = e_{ijk}(N_{\alpha j}N_{\alpha m} - N_{\beta j}N_{\beta m})\Delta\epsilon_{mk}, \quad (1.4)$$

где  $\gamma$  — номер стыка, совпадающего с линией пересечения двух границ с единичными векторами  $\vec{N}_{\alpha}$  и  $\vec{N}_{\beta}$ ,  $e_{ijk}$  — компоненты тензора Леви–Чивита, при этом векторы  $\vec{N}_{\alpha}$ ,  $\vec{N}_{\beta}$  и  $\vec{\Omega}$  составляют правую тройку векторов. Компоненты векторов Франка дисклинаций выражаются через сдвиговые компоненты разности скорости деформации  $\dot{\epsilon}$ , если последний преобразовать в систему координат, связанную с осями зерна  $\vec{u}_i$ :  $\Delta\epsilon'_{ij} = u_{ik}u_{jl}\Delta\epsilon_{kl}$ , где  $u_{ik}$  —  $k$ -я проекция единичного вектора  $\vec{u}_i$ . Тогда можно показать, что

$$\begin{aligned} \vec{\Omega}_1 &= [2\Delta\epsilon'_{23}, -\Delta\epsilon'_{13}, -\Delta\epsilon'_{12}], \\ \vec{\Omega}_2 &= [-\Delta\epsilon'_{23}, 2\Delta\epsilon'_{13}, -\Delta\epsilon'_{12}], \\ \vec{\Omega}_3 &= [-\Delta\epsilon'_{23}, -\Delta\epsilon'_{13}, 2\Delta\epsilon'_{12}]. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Таким образом, каждый стык содержит клиновую дисклинацию и две винтовых, продолжающих клиновые дисклинации, расположенные на других стыках. Векторы Франка клиновых дисклинаций равны:

$$\vec{\Omega}_{1w} = [2\Delta\epsilon'_{23}, 0, 0], \vec{\Omega}_{2w} = [0, 2\Delta\epsilon'_{13}, 0], \vec{\Omega}_{3w} = [0, 0, 2\Delta\epsilon'_{12}]. \quad (1.6)$$

Эти дисклинации образуют дисклинационные квадруполь, лежащих вдоль осей зерна. Напряжения этих квадруполей складываются с внешним напряжением и стимулируют скольжение в данном зерне, если последнее деформируется медленнее, чем эффективная среда. В модели простого сдвига для

случая РКУП тензор деформации поликристалла задается выражением:

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \dot{\gamma} & -\dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & -\dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.7)$$

где  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига.

В этом случае условие расщепления сводится к  $\Delta\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{11} - \varepsilon_{11} > 0$  [17, 20, 21]. Для наиболее общего вида тензора скоростей дисторсии образца это критерий может быть видоизменен следующим образом. Дисклинационный квадруполь  $\vec{\Omega}_{iw}$ , накопленный в стыке  $i$ , может привести к образованию малоугловой границы в пробном зерне, если выполняется соотношение  $\varepsilon'_{kl}/E'_{kl} < 1$ , где  $k, l \neq i$ , то есть сдвиговая деформация данного зерна меньше, чем сдвиговая деформация окружающего материала.

Внутренние напряжения, создаваемые дисклинациями, неоднородны и активизируют системы скольжения, дополнительные к тем, которые действуют под влиянием внешнего напряжения. Это приводит к релаксации стыковых дисклинаций путем образования в зерне малоугловых дислокационных границ, обеспечивающих разворот отдельных доменов зерна по отношению к остальным частям.

Для моделирования деления зерен были приняты следующие допущения: когда наибольшая мощность дисклинаций  $\Omega_{max} = \max(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)$  превышает критическое значение  $\Omega_c$ , при котором могут релаксировать стыковые дисклинации, все три дисклинационных квадруполя релаксируют с образованием четырех малоугловых границ по диагональным плоскостям зерна, проходящим через стыки с наиболее мощной дисклинацией (Рис. 1.6б). Исходя из результатов энергетического анализа, проведенного в предыдущем разделе, значение  $\Omega_c$  положим равным  $1^\circ$ . Вектор разориентировки малоугловых границ будет определяться суммой векторов Франка клиновых дисклинаций:  $\vec{\theta} = \vec{\Omega}_{1w} + \vec{\Omega}_{2w} + \vec{\Omega}_{3w}$  (компоненты кручения релаксируют вместе с соответствующими клиновыми компонентами и дополнительных разориентировок не вызывают). Такое деление одного зерна на четыре субзерна будем в даль-

нейшем называть *расщеплением* зерна [17, 20, 21].

Дальнейшая деформация приводит к накоплению новых дисклинаций в стыках, которые, достигнув критической мощности, снова релаксируют. Положим, что релаксация последующих дисклинаций происходит путем увеличения разориентировки границ, созданных при расщеплении зерна. Таким образом происходит поступательное увеличение углов разориентировки субзерен. Когда последние превысят значение  $\theta_0 = 15^\circ$ , принятое, согласно критерию Брендона–Ли, как пороговое значение между мало- и высокоугловыми границами зёрен, субграницы станут большеугловыми границами, а субзёрна — самостоятельными зёрнами. Это событие в дальнейшем будем определять как *деление* пробного зерна на четыре более мелких [17, 20, 21]. Вновь образованные зёрна могут быть включены теперь в систему зёрен, моделируемую в рамках ВПСС модели, как независимые кристаллиты. Этим кристаллитам в ВПСС сопоставляются эллипсоиды, две полуоси которых равны половинам соответствующих полуосей материнского зерна (Рис. 1.6в). Два из вновь образованных зерен будут иметь разориентировку, совпадающую с текущей ориентацией материнского зерна, а две другие будут повернуты относительно него на накопленный вектор разориентировки границ. Эти зёрна включаются в общую схему моделирования при заданной нагрузке и могут, в свою очередь, делиться на более мелкие при выполнении дисклинационного критерия расщепления зёрен и накопления разориентировки до критической.

#### **1.4. Применение многоуровневой схемы моделирования ИПД, совмещающей макро-, мезо- и микро- масштабные уровни, для описания процесса РКУП**

Реализация концепции совмещения моделирования на разных масштабных уровнях позволила учесть влияние технологических параметров ИПД и процессов деления зёрен, таким образом, давая возможность в полной мере описать получение наноструктурных материалов с помощью ИПД. Разработанная схема была применена к моделированию процессов РКУП меди и ти-



тана, что позволило установить влияние параметров ИПД на микроструктуру и текстуру получаемых объёмных наноструктурных заготовок.

Для обеспечения единообразной идентификации различных точек и сечений образца также была выработана соответствующая схема (Рис. 1.7), которая бы позволила рассматривать результаты целого ряда как теоретических, так и экспериментальных исследований в рамках единого обозначения. Ниже приводится следующая идентификация точек и сечений образца: образец разбивается на кубики размером 1x1x1 мм, которые идентифицируются посредством правосторонней системы координат XYZ, помещённой в центр образца. Ось X направлена в сторону головы образца, то есть совпадает с направлением РКУП. Координаты каждого кубика определяются как координаты его центра. Исследуемые грани кубика обозначены плоскостью, которой они параллельны XOY, YOZ и ZOX.

Для изучения однородности структуры и свойств получаемых образцов было принято решение о фиксации некоторого количества точек интереса, комплексное исследование которых могло бы дать информацию о наиболее характерных зонах образца с точки зрения его поведения при РКУП. Обозначим поперечные сечения, в которых располагаются точки, как А, В и С, а сами точки в поперечном сечении пронумеруем как 1 2 3 4 5. Тогда каждая точка интереса может быть идентифицирована как А1, В1 и т.д. При этом их координаты можно выразить посредством общего подхода, например: А1 (0,0,0), А3(0,3,0) В1 (10,0,0) и т.д.

#### 1.4.1. Результаты моделирования, совмещённого на макро- и мезоуровнях, применительно к технически чистой меди, подвергнутой первому проходу РКУП

На основе математического аппарата и концепции моделирования, изложенных в предыдущих разделах, были получены численные расчёты процессов ИПД в ходе первого прохода РКУП, на основе объединения моделирования на макро- и мезоуровнях. На Рис. 1.8 приведены результаты модели-

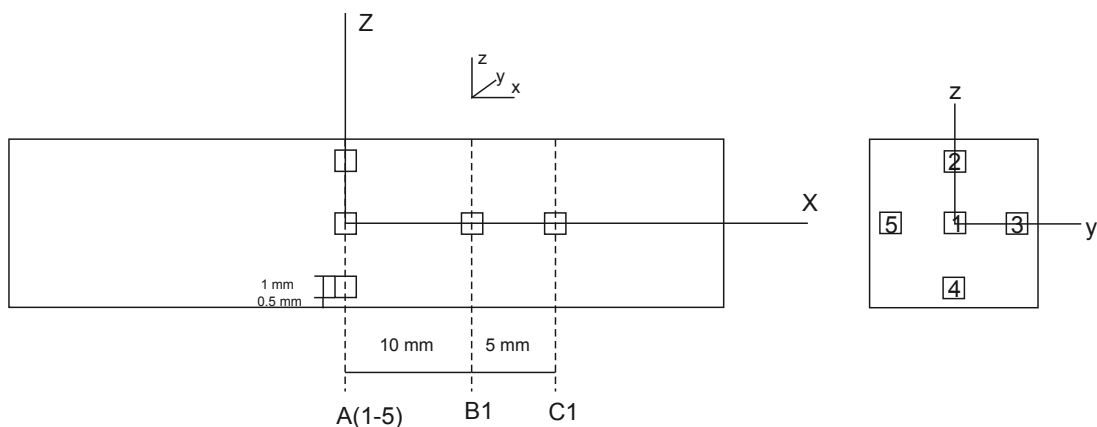


Рис. 1.7. Схема идентификации точек РКУП образца

рования эволюции текстуры в ходе последовательного прохождения первого прохода РКУП заготовки меди в центральной точке. Основные закономерности текстуробразования в ходе первого прохода РКУП можно суммировать в виде следующих утверждений:

- до вхождения в очаг деформирования (плоскость пересечения каналов) исходная текстура практически не претерпевает заметных изменений;
- в зоне пересечения РКУП каналов формируется характерная текстура сдвига, описываемая соответствующими предпочтительными ориентировками и распределением полюсной плотности;
- после прохождения через очаг деформации характер текстуры практически не изменяется;
- исходная текстура крупнозернистого материала практически не влияет на параметры текстуры, образующейся в результате РКУП.

Эти наблюдения хорошо согласуются с экспериментальными данными измерения текстуры в медной заготовке, наполовину прошедшей через оснастку РКУП [47], выполненными при помощи рентгеновских съёмок с облучаемой площадью диаметром порядка 0.6 мм. Экспериментальные полюсные фигуры, полученные при помощи данного методического подхода в силу своей

локальности, могут быть напрямую сравнены с расчётными в рамках моделирования на макро+мезо уровнях для материальной точки заготовки. Анализ этих данных показывает полное качественное соответствие выводов о характере текстурообразования в ходе РКУП, полученных численными расчётами. Относительное уменьшение максимальной полюсной плотности на экспериментальной ПФ возможно связано с особенностями съёмки, когда в облучаемую область попадают участки материала как из очага деформации, так из соседней зоны с исходной текстурой. За счёт усреднения происходит кажущееся ослабление формирующейся непосредственно на линии пересечения РКУП каналов текстуры простого сдвига. Флуктуации в распределении максимумов на экспериментальных полюсных фигур, снятых с участков заготовки до вхождения в зону очага деформации, можно объяснить низкой статистикой текстурных съёмов в этих областях (диаметр облучаемого пятна 0.6 мм не достаточно велик в сравнении с исходным размером зёрен  $\sim 100$  мкм), так что в положение отражения попадало каждый раз небольшое количество зёрен.

Таким образом, применение совмещённой схемы моделирования на макро+мезо уровне позволило адекватно рассчитать поведение меди при деформировании в заданных условиях нагружения — при первом проходе РКУП. Здесь модель поликристаллической пластичности ВПСС была использована для анализа деформационного поведения поликристаллического агрегата, тогда как результаты расчётов вариационно–разностным методом позволили учесть особенности технологической реализации конкретного метода ИПД применительно к конкретному обрабатываемому материалу.

Другим преимуществом данного подхода является возможность рассчитывать деформационное поведение материала в любой точке макроскопического образца. Для демонстрации этой возможности было проведено моделирование деформационного поведения меди при первом проходе РКУП в верхней, средней и нижней части медной заготовки (соответственно точки А2, А1 и А4 согласно Рис. 1.7).

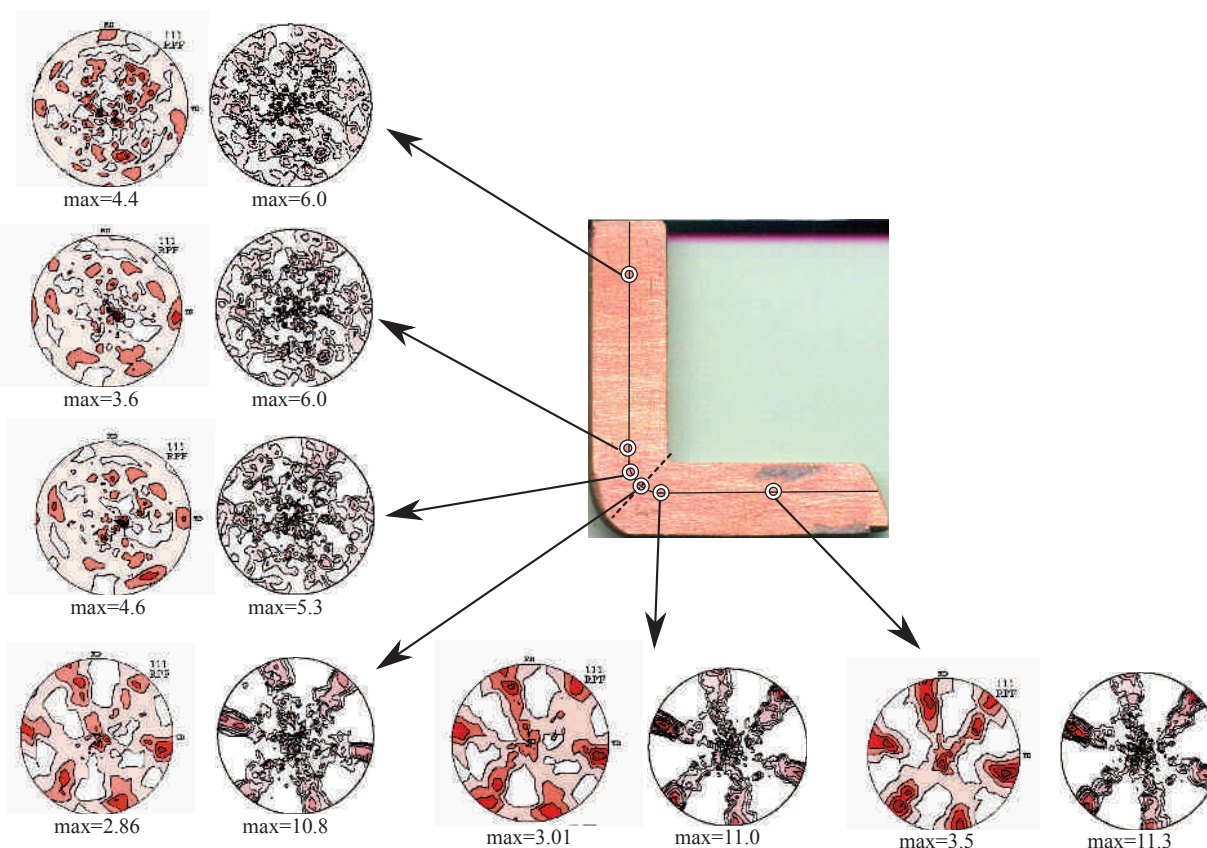


Рис. 1.8. Эволюция текстуры в ходе последовательного прохождения первого прохода РКУП заготовки меди, рассчитанная при помощи моделирования, совмещённого на макро- и мезоуровнях. Стрелками сопоставлены местоположение исследуемой точки образца и соответствующей им пары полюсных фигур (111) — рассчитанной (слева) и экспериментальной (справа). Полюсные фигуры (111) построены для плоскости XZ

Из Рис. 1.9(а–в) видно, что в верхней и средней частях заготовки формируются хорошо выраженные ограниченные текстуры простого сдвига. В нижней части заготовки текстура имеет случайный характер, соответствующий исходной отожжённой структуре крупнокристаллического материала. Эти полюсные фигуры, будучи перестроенными в плоскость YOZ (Рис. 1.9(г–е)), находятся в превосходном соответствии с экспериментальными данными (Рис. 1.9(ё–з)), полученными рентгеновским методом для тех же исследуемых областей заготовки в работах [48, 49]. Текстурные данные также хорошо согласуются с наблюдениями микроструктуры — данные оптической металлографии для этих областей (Рис. 1.9(и–л)) позволяют утверждать, что, су-

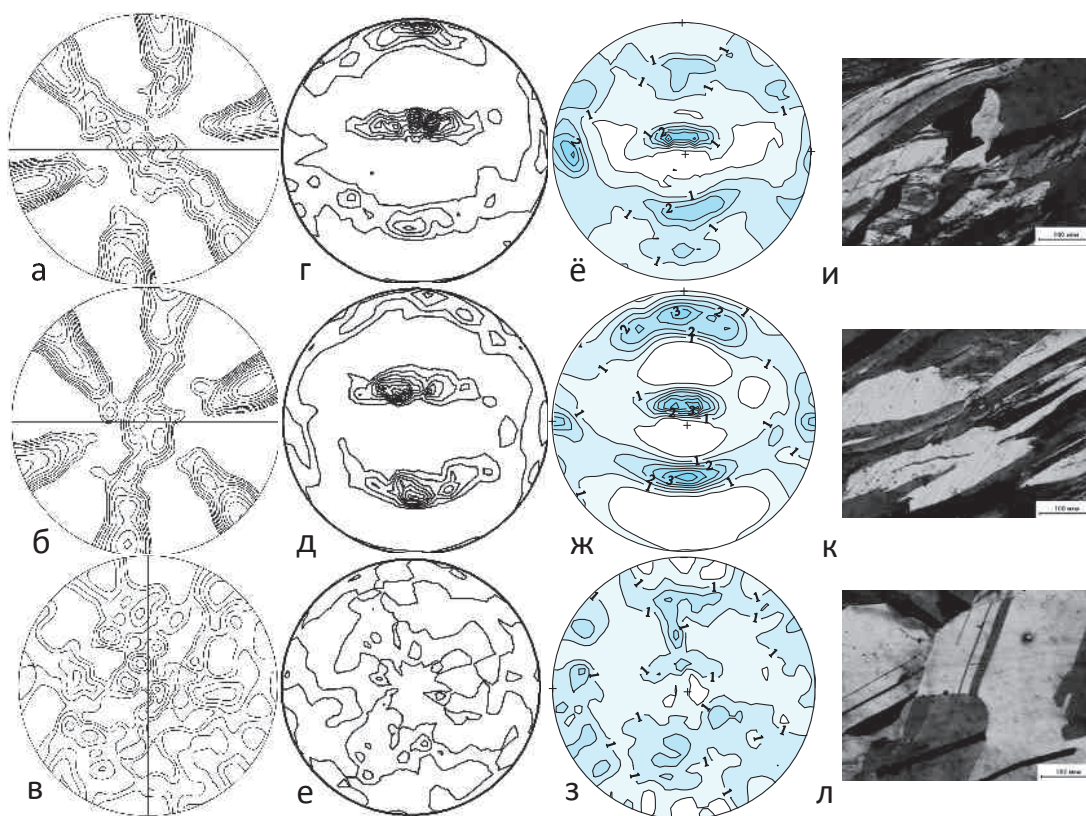


Рис. 1.9. Моделирование на макро+мезо уровне текстурной неоднородности по высоте в медной заготовке после первого прохода РКУП для верхней (а,г,ё,и), средней (б,д,ж,к) и нижней (в,е,з,л) частей заготовки. Полюсные фигуры (1 1 1) приведены в плоскости XOZ (а-в) перестроены в плоскости YOZ (г-е) [23] для наглядного сопоставления с полюсными фигурами (ё-з), полученными для тех же областей заготовки опытным путём [48, 49]. Также представлены соответствующие изображения структуры в этих областях, полученные при помощи оптической микроскопии (и-л)

да по изменению формы, зёрна в точках А2 и А1 подверглись деформации сдвига, тогда как в точке А4 сохранилась исходная равноосная крупнокристаллическая структура.

Таким образом, совмещённая макро+мезо схема деформирования продемонстрировала свою способность описывать деформационное поведение поликристаллического материала в ходе ИПД по всему объёму деформируемой

заготовки с учётом особенностей конкретной реализации схемы нагружения на примере меди, подвергнутой первому проходу РКУП.

#### 1.4.2. Моделирование процесса РКУП меди в приближении простого сдвига, совмещённое на микро- и мезоуровнях

С целью установления влияния измельчения зёрен в ходе ИПД на результаты моделирования в рамках ВПСС, были проведены численные расчёты деформационного поведения меди в процессе РКУП. Деформирование задавали без учёта деформационной истории, полученной на макроуровне — в приближении монотонного простого сдвига, и простого сдвига, локализованного в плоскости пересечения каналов РКУП. В последнем случае граничные условия задаются градиентом скоростей деформации вида 1.7. Расчёты проводили в рамках как стандартной модели ВПСС, так и модели ВПСС совместно с дисклинационным критерием деления зёрен согласно схеме, изложенной в подразделе 1.3.3.. Результаты моделирования интерпретировали в терминах идеальных (предпочтительных) ориентаций простого сдвига (Табл. 1.1), описывающих отличительные особенности текстуры, формирующейся в результате действия соответствующих систем скольжения.

Таблица 1.1. Предпочтительные ориентации текстуры простого сдвига

	$\{hkl\} \langle uvw \rangle$	$\phi_1$	$\Phi$	$\phi_2$
$A$	$\{\bar{1}11\} \langle 110 \rangle$	0	35.26	45
$A$	$\{111\} \langle \bar{1}10 \rangle$	180	35.26	45
$A_1^*$	$\{\bar{1}11\} \langle 112 \rangle$	35.26	45	0
$A_2^*$	$\{111\} \langle \bar{1}12 \rangle$	144.74	45	0
$B$	$\{\bar{1}12\} \langle 110 \rangle$	0	54.74	45
$B$	$\{112\} \langle \bar{1}10 \rangle$	180	54.74	45
$C$	$\{001\} \langle 110 \rangle$	90	45	0

Наглядно идеальные ориентации сдвига изображены на ключевом рисунке для интерпретации текстурных данных (Рис. 1.10), опубликованном в [50]. Из Рис. 1.10а видно, что идеальные ориентации образуют характерное перераспределение полюсной плотности на полюсных фигурах (111), позво-

ляющей безошибочно распознавать деформацию сдвигом на примере ГЦК материалов. Для случая РКУП необходимо принять во внимание, что направление сдвига изменено на  $180^\circ$ , а плоскость сдвига развёрнута на угол в  $45^\circ$  относительно системы координат, связанной с образцом, и для корректной интерпретации РКУП текстур (Рис. 1.10б) их нужно развернуть на тот же угол в обратном направлении и учесть направление сдвига.

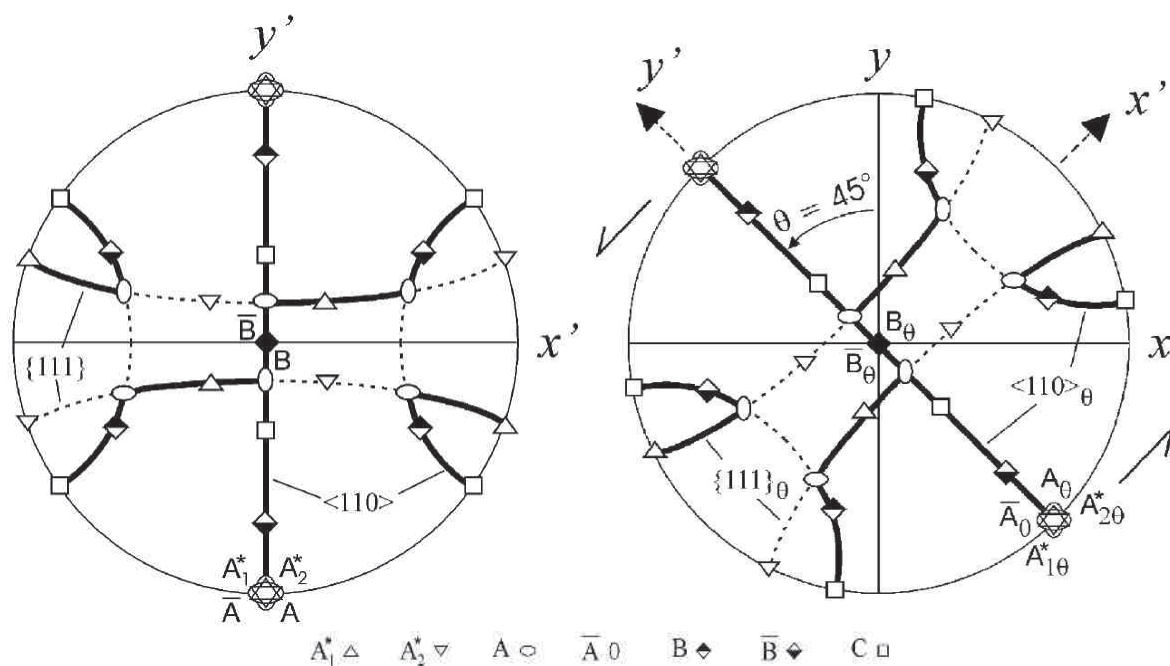


Рис. 1.10. Идеальные ориентации простого сдвига (а) и РКУП (б) для случая ГЦК решётки, представленные в проекции полюсной фигуры (111) в системе отсчёта образца в плоскости, перпендикулярной поперечному направлению [50]

В рамках разработанного подхода было проведено моделирование монотонного простого сдвига до степени деформации  $E_{12} = 1$  в рамках стандартной ВПСС (ВПСС-С или мезо-моделирование) и ВПСС, совмещённой с дисклинационным критерием деления зёрен (ВПСС-Д или мезо+микро моделирование) [21]. На Рис. 1.11 приведены численно рассчитанные в рамках обеих моделей полюсные фигуры (111) для меди, подвергнутой простому сдвигу до  $E_{12} = 1$  в сравнении с экспериментальной полюсной фигурой для меди после 1 прохода РКУП, опубликованной в [51]. Согласно приведённым выше рассуждениям, экспериментальная полюсная фигура была перестроена так,

чтобы соответствовать текстуре простого сдвига в направлении X.

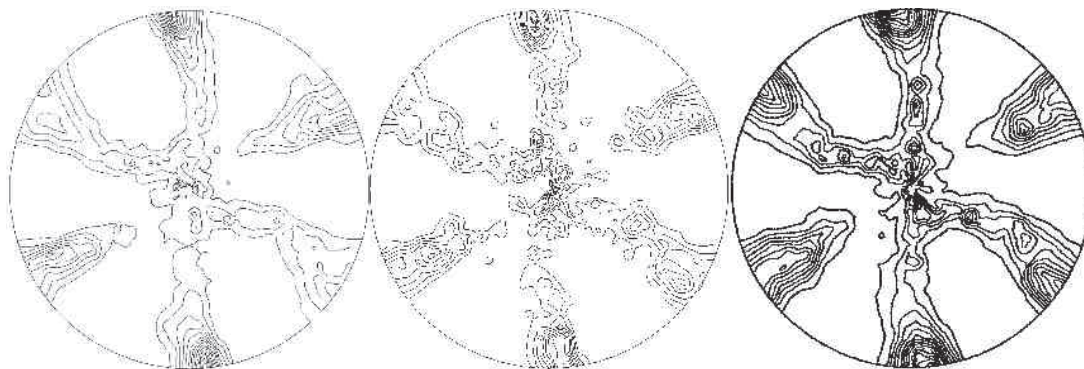


Рис. 1.11. Полюсные фигуры (111) для меди, подвергнутой простому сдвигу до степени деформации 1, рассчитанные с помощью (а) ВПСС, совмещённой с дисклинационным критерием деления зёрен ( $I_{max}=13.5$ ); (б) стандартной ВПСС ( $I_{max}=15.6$ ); для сравнения приведена (в) экспериментальная полюсная фигура для меди после 1 прохода РКУП ( $I_{max}=9.4$ ) [51]. Экспериментальная полюсная фигура была развёрнута на  $\phi_1 = 45^\circ$  для наглядного сопоставления с текстурой простого сдвига.

Из Рис. 1.11 видно, что моделирование как с учётом деления зёрен, так стандартная ВПСС позволяют надёжно воспроизвести характерную деформационную текстуру простого сдвига. В то же время, учёт измельчения микроструктуры в рамках мезо+микро моделирования приводит к систематическому уменьшению полюсной плотности основных текстурных компонент по сравнению с ВПСС–С и в целом к ослаблению максимальной интенсивности  $I_{max}$ , что лучше согласуется с опытными данными. Развитие субструктуры и образование зёрен/субзёрен с новыми ориентациями, отличающимися от ориентаций «родительских» зёрен ведёт к размытию текстурных максимумов.

Другим преимуществом мезо+микро моделирования является возможность рассчитать распределение разориентаций новых зёрен. Действительно, можно ввести условную функцию распределения углов разориентировок, учитывающую разориентировки между каждым новым зерном (субзерном) и его родительским зерном. Эта характеристика позволяет отследить эволюцию разориентации зёрен/субзёрен, образующихся под действием ИПД. На основе этой функции распределения были рассчитаны спектры



разориентировок для различных значений степени приложенной сдвиговой деформации (Рис. 1.12а-е). Видно, что при малых значениях  $E_{12} \sim 0.4$  вновь образующиеся зёрна/субзёрна имеют только малоугловые границы, тогда как с увеличением степени деформации ( $E_{12} \geq 1.2$ ) накапливается значительное количество большеугловых разориентировок. Далее, эволюция микроструктуры связана с увеличением доли большеугловых границ зёрен.

На Рис. 1.12f приведена зависимость среднего угла разориентировки  $\bar{\theta}$  от степени деформации, построенная в логарифмической шкале. Видно, что на этом графике можно выделить две ярко выраженных области, в первой из которых, при относительно малых деформациях,  $\bar{\theta}$  прямо пропорциональна  $E_{12}$ , а во второй, при больших сдвиговых деформациях,  $\bar{\theta} \propto E_{12}^{2/3}$ .

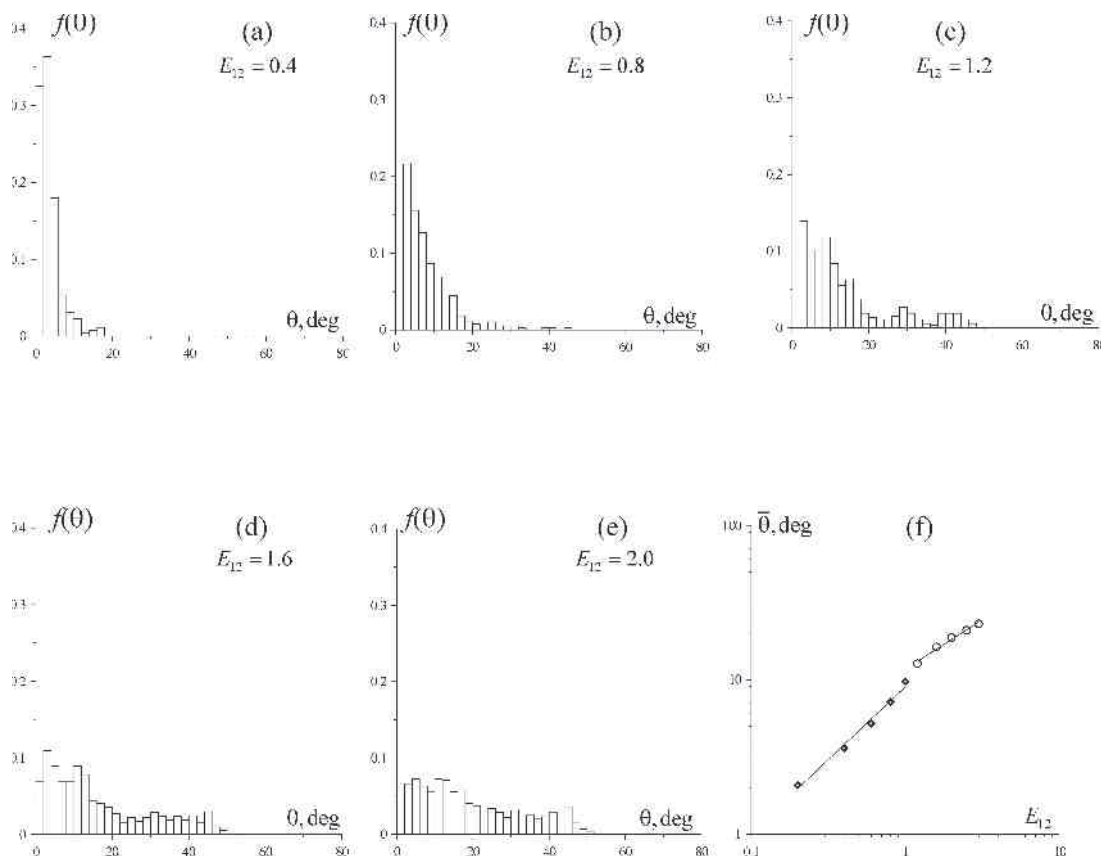


Рис. 1.12. Рассчитанные при помощи мезо+микро моделирования функции распределения углов условных разориентаций для значений  $E_{12}$  от 0.4 до 2.0 (а-е) и зависимость среднего угла условной разориентации от степени деформации (f)

Это последнее наблюдение хорошо соответствует экспериментальной за-

висимости, обнаруженной в [52]. Более того, диаграммы спектров разориентаций, представленные на Рис. 1.12а-е, хорошо согласуются с экспериментальными диаграммами, также полученными в [53] для всех значений степени деформации. В то же время, представленный критерий деления зёрен отражает процессы измельчения структуры, связанные с несовместностью деформации отдельных зёрен, и не учитывает явления, возникающие в силу неоднородности деформации внутри зерна. Это обстоятельство может объяснить тот факт, что при небольших степенях деформации доля большеугловых границ переоценена, что не в полной мере соответствует экспериментальным данным для этого диапазона степеней деформации.

#### 1.4.3. Моделирование многоциклового РКУП меди, совмещённое на макро-, микро- и мезоуровнях

При переходе от моделирования монотонного сдвига к моделированию деформации при многоцикловом РКУП следует принять во внимание ряд факторов:

- Вид граничных условий, а именно, тензора скоростей деформации  $\dot{\mathbf{E}}$ . В предыдущем разделе использованное нами выражение простого сдвига (1.7), локализованного в области пересечения каналов РКУП, позволило получить адекватные результаты для первого прохода РКУП. В то же время, для многоциклового РКУП такое рассмотрение является сильным приближением. Как было показано в разделе 1.4.1., очаг деформирования при РКУП имеет более сложную конфигурацию, так что существует заметная неоднородность градиента скоростей деформации по сечению деформируемого образца. Если для одного прохода РКУП такое приближение может быть оправдано, то при многоцикловом РКУП изменение путей деформации и наложение этого процесса на неравномерный характер  $\dot{\mathbf{E}}$  может привести к существенному отклонению расчётных величин от реалистичных значений.
- Использование реалистичной деформационной истории (в частности, с

использованием использования деформационной истории многоциклового РКУП, полученной на макроуровне) необходимо проводить, принимая во внимание изменение пути деформации относительно систем координат, связанных с образцом и с оснасткой РКУП.

Для решения первого вопроса были рассмотрены аналитические модели, учитывающие неравномерное расширение очага деформации при РКУП и его отклонение от модели простого сдвига, в частности, так называемая «веерная» модель [54]. В рамках данной модели получены выражения для тензора градиента скоростей деформации, учитывающие «веерное» расширение зоны деформирования при РКУП к нижнему краю образца.

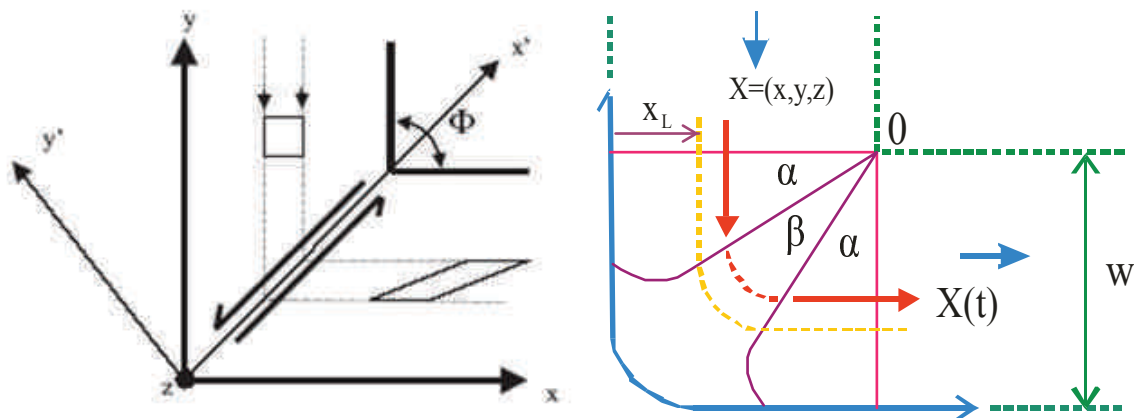


Рис. 1.13. Вид приближения деформации при РКУП: модель однородного простого сдвига (а) и веерная модель [54] (б)

На Рис. 1.13 изображён вид приближения деформации при РКУП в рамках модели однородного простого сдвига (Рис. 1.13(а)), описываемой выражением 1.7 и веерной модели (Рис. 1.13(б)). В последнем случае история деформации рассчитывают для каждой линии, представляющей собой точку деформируемого во времени образца, принимая во внимание параметры, характеризующие раскрытие очага деформации  $\alpha$  и  $\beta$  [54]. При использовании этих моделей использовали внутренние возможности ВПСС по изменению маршрута РКУП, реализованные в алгоритме её кода в виде реориентации ориентаций деформируемых зёрен.

Применение приближения простого сдвига и аналитических выражений для описания деформационной истории на мезо+микро уровне при РКУП привело к примерно схожей тенденции по воспроизведению экспериментальных данных для многоциклового РКУП по маршрутам А и В<sub>с</sub> (Рис. 1.14). В качестве сравнения были выбраны результаты экспериментальных исследований методом обратно отражённых электронов РКУП Al, полученные в [55]. Согласно этим данным для соответствия опытным данным был выбран параметр релаксации дисклинаций, применённый в критерии деления зёрен  $\alpha_r = 0.4$ .

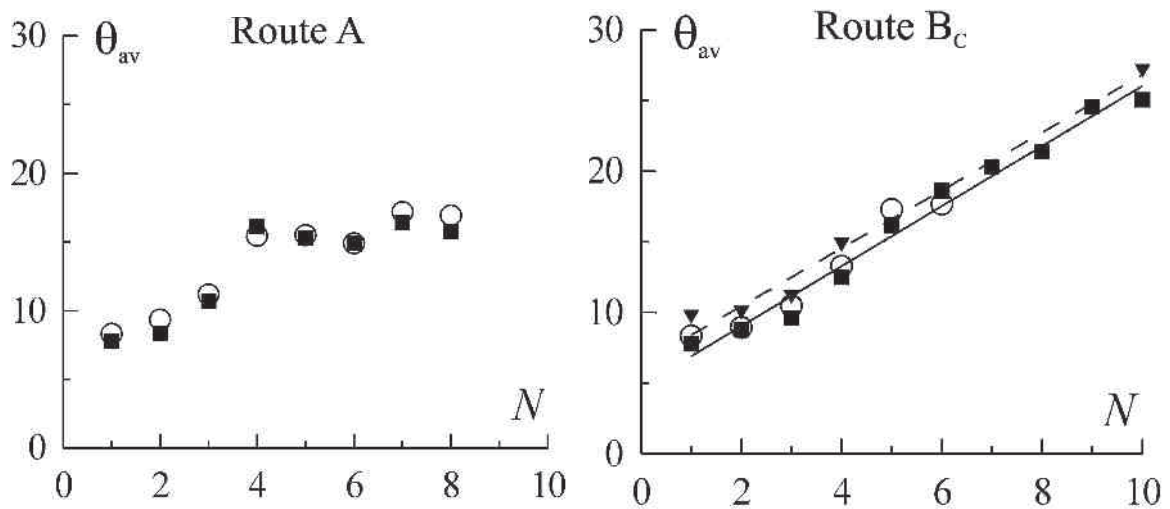


Рис. 1.14. Рассчитанная в рамках мезо+микро моделирования эволюция средней разориентации при РКУП в приближении модели однородного простого сдвига (○) и веерной модели [54] (■) для маршрутов А (а) и В<sub>с</sub> (б). Экспериментальные данные для маршрута В<sub>с</sub> [55] обозначены как ▼.

Из Рис. 1.14 видно, что обе модели для истории деформации дают примерно одинаковые результаты для среднего угла разориентировки. В целом маршрут А приводит к наиболее медленному накоплению разориентировок. До четвёртого прохода маршруты А и В<sub>с</sub> обеспечивают примерно одинаковый темп накопления разориентировок. При дальнейшей деформации по маршруту В<sub>с</sub> разориентировки продолжают возрастать линейно, тогда как при маршруте А  $\bar{\theta}$  достигает насыщения. Таким образом, данные моделирования показывают предпочтительность маршрута В<sub>с</sub> с точки зрения форми-

рования наноструктурных материалов с преимущественно большеугловыми границами. Итого, в обоих приближениях маршрут А приводит к менее эффективному образованию большеугловых границ, чем маршрут Вс, что соответствует выводам многочисленных экспериментальных исследований [2] и хорошо согласуются с опытными данными, опубликованными в [55]. Более того, количество новых зёрен, образованных в результате актов деления, при РКУП по маршруту Вс также повышено по сравнению с маршрутом А. В частности для приближения простого сдвига и 10000 начальных ориентаций в модельном поликристалле, это значение составляет 3658 для РКУП по маршруту А и 3899 для РКУП по маршруту Вс, что свидетельствует о предпочтительности маршрута Вс и с точки зрения эффективности измельчения микроструктуры.

Другим подходом для учёта неоднородности тензора градиента скоростей, принимающим во внимание технологические параметры, которые полностью описывают процесс многоциклового РКУП с использованием оснастки, имеющей конкретную геометрию, является уже описанный выше метод расчёта деформационной истории с использованием макро моделирования совместно с моделированием на мезо- и микроуровнях.

Для адекватного учёта смены пути деформирования при многоцикловом РКУП согласно выбранному маршруту процесс рассматривали в лабораторной системе отсчёта, связанной с неподвижной оснасткой РКУП. Смену маршрута осуществляли за счёт выбора компонент тензора градиента скоростей. Так, например, для маршрута Вс на втором цикле основными деформирующими компонентами становятся  $L_{13}$  и  $L_{13}$  вместо соответственно  $L_{12}$  и  $L_{21}$  на первом цикле. Построение полюсных фигур для желаемой плоскости производили с учётом изменения их ориентации в ходе моделирования на макроуровне. Например, для второго прохода маршрута С необходимо повернуть конечную полюсную фигуру, рассчитанную для плоскости ZOХ, на  $90^\circ$  против часовой стрелки относительно оси Z, а затем на  $180^\circ$  относительно оси X в лабораторной системе координат.

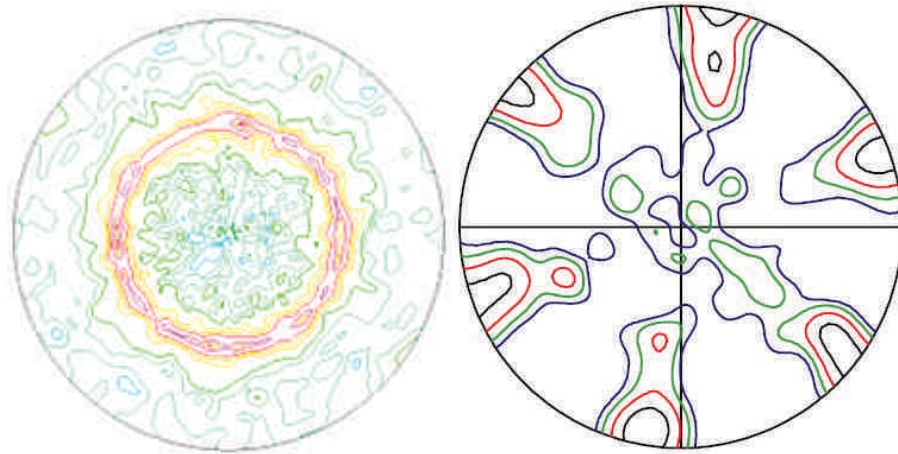


Рис. 1.15. Полные полюсные фигуры (111), описывающие исходную текстуру для макро+мезо+микро моделирования и экспериментальную текстуру для меди после второго прохода РКУП [56].

Предложенную схему апробировали для моделирования многоциклового РКУП по маршруту С, известного из литературы как наиболее проблемного с точки зрения моделирования в рамках модели поликристаллической пластичности [56, 57]. Авторы [56] показали, что в отличие от полного размытия полюсной плотности на рассчитанных ВПСС в приближении простого сдвига полюсных фигурах для меди после второго прохода РКУП, экспериментальные полюсные фигуры демонстрируют выраженную текстуру простого сдвига с некоторым перераспределением интенсивностей (Рис. 1.15б).

Для описания исходного состояния образца был сгенерирован набор ориентировок, полюсная фигура (111) для которого в плоскости ХОZ имела слабо выраженную осевую текстуру (Рис. 1.15а). На Рис. 1.16 изображены результаты моделирования с учётом различных деформационных историй — в рамках приближения простого сдвига, верной модели и с использованием деформационной истории макро моделирования, а также с применением микро моделирования и без него.

Результаты моделирования показывают, что качественно первый проход РКУП хорошо воспроизводится во всех приближениях. Однако, для второго прохода применение стандартной VPSC в модели простого сдвига приводит

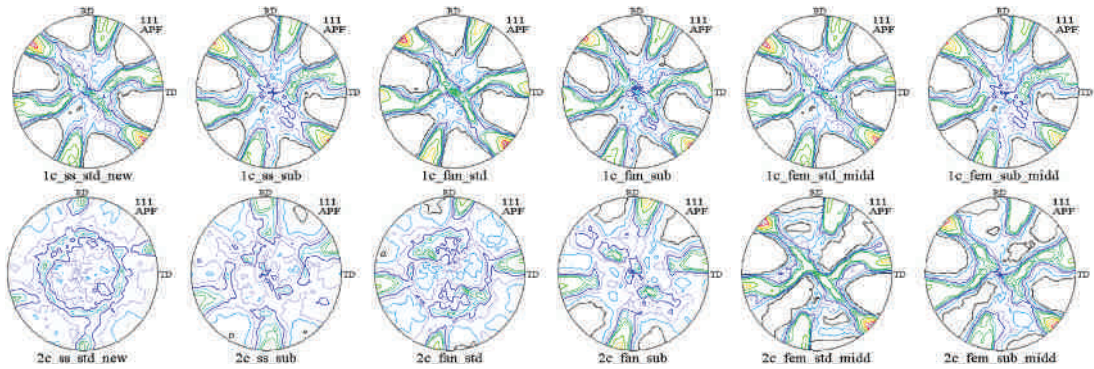


Рис. 1.16. Рассчитанная с использованием истории деформации в приближении простого сдвига, веерной модели и макро моделирования РКУП для 1 (верхний ряд) и 2 прохода (нижний ряд) по маршруту С — с применением микро моделирования и без него.

к появлению следов исходной осевой структуры, что вообще говоря, противоречит физической картине формирования текстур деформации. Меньшим образом этот эффект проявляется для веерной модели. Экспериментально же после 2го прохода РКУП наблюдается формирование типичной текстуры сдвига, подобной текстуре после 1го прохода РКУП (Рис. 1.15б). Применение деформационной истории макро моделирования обеспечивает качественное согласие с экспериментом. Субзёренная микро модель во всех случаях приводит к приближению получаемых ПФ к экспериментальным данным, а именно, к усилению сдвиговых компонент и исчезновению следов исходной текстуры. Наилучшие результаты достигаются при моделировании по полномасштабной схеме — макро+мезо+микро.

Таким образом, предложенная концепция полномасштабного многоуровневого моделирования позволила адекватно воспроизвести деформационное поведение материала при изменении пути деформирования на примере меди в ходе многоциклового РКУП. Этот подход позволяет описать процессы измельчения зёрен и образования большеугловых границ в ходе ИПД, имеет универсальный характер и может быть применён к любой схеме ИПД широкого спектра однофазных металлических материалов для передовых применений.

## 1.5. Краткие выводы по главе 1

1. В данной главе изложены теоретические и методологические вопросы реализации модельных представлений, положенных в основу концепции многоуровневого моделирования процессов ИПД на макро-, мезо- и микро- масштабных уровнях. Предлагаемый подход использует результаты моделирования на макроуровне вариационно—разностным или конечно—элементным методом для описания течения материала при конкретной схеме ИПД; модель поликристаллической пластичности, такую, как ВПСС, для моделирования деформационного поведения конкретного материала с учётом его кристаллического строения; а также специально разработанный дисклинационный критерий расщепления и деления зёрен, для учёта процессов структурообразования при ИПД.
2. Разработана физически обоснованная модель деления зерен, совместимая с моделями поликристаллической пластичности, эта модель внедрена в ВПСС для моделирования процессов РКУП меди. Использование данной модели заметно повышает точность описания эволюции текстуры и позволяет на качественно более высоком уровне воспроизвести закономерности текстурообразования при многоцикловом РКУП, наблюдаемые экспериментально. В частности, этот подход позволяет адекватно описать изменение типа текстуры, формирующейся при РКУП меди по маршруту С, в отличие от модели ВПСС, использующей приближения простого сдвига или веерной модели и не учитывающей эффекта измельчения зёрен.
3. На основе комбинированной модели впервые количественно исследовано образование малоугловых границ и эволюция их разориентировок в ходе РКУП, приводящее к формированию УМЗ структур с большеугловыми границами зёрен, обеспечивающими качественное отличие УМЗ материалов от их крупнозернистых аналогов, подвергнутых традиционным методам деформационной обработки. Использование предложенного под-



хода позволяет определять действенные режимы ИПД для увеличения средней разориентировки зёрен и эффективности измельчения зёрен при конкретном виде нагрузки — в случае применения к меди для РКУП с углом пересечения каналов  $90^\circ$  такими путями является использование маршрутов прессования Вс по сравнению с маршрутом А. На начальных проходах РКУП маршрут А обеспечивает активный рост разориентаций образующихся при ИПД границ, сопровождающийся быстрым насыщением величины их среднего значения. В то же время, маршрут Вс приводит к линейному увеличению средней разориентации с ростом степени деформации до значений, превышающих величину насыщения средней разориентации при маршруте А. Количество новых зёрен, образующихся в результате ИПД, также повышено при РКУП по маршруту Вс, по сравнению с маршрутом А.

## ГЛАВА 2.

### **ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОУРОВНЕВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО РАСЧЁТА ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ, МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Представленная в предыдущей главе концепция многоуровневого моделирования имеет универсальный характер и может быть применена к широкому классу однофазных металлических материалов с различным типом кристаллической решётки, подвергаемых различным видам деформационного воздействия. В настоящей главе демонстрируются возможности разработанного подхода применительно к моделированию опытно–промышленного процесса получения длинномерных наноструктурных заготовок биосовместимого титана для медицинского применения [24, 58, 59], а также к моделированию процесса деформации УМЗ палладия для установления деформационных механизмов, ответственных за деформацию наноструктурных материалов [60].

#### **2.1. Применение разработанной концепции многоуровневого моделирования для численных расчётов процессов получения, параметров микроструктуры и свойств наноструктурного биосовместимого титана для медицинского применения**

При применении металлических имплантатов в различных отраслях медицины (травматологии, ортопедии, стоматологии) остается актуальной задача повышения качества лечения: уменьшения сроков восстановления больных, проведения протезирования в тех случаях, когда применение имплантатов существующих конструкций противопоказано. Новое поколение металли-

ческих имплантатов может быть создано на основе применения новых материалов, обладающих значительно более высокой прочностью и усталостной долговечностью при переменных нагрузках в тканях, и одновременно высокой биосовместимостью. На сегодня наибольший интерес для применения в российской и зарубежной медицине в качестве материала для имплантатов имеет технически чистый титан (российская марка ВТ1-0, международные марки - Grade 2 и Grade 4), что определяется, прежде всего, их высокой биосовместимостью. Однако пределы прочности и текучести технически чистого титана невысоки (не превышают 550 и 483 МПа, соответственно), и создание имплантов нового поколения требует существенного повышения этих характеристик. Титановые сплавы превосходят титан по механическим характеристикам, но имеют меньшую биосовместимость из-за наличия легирующих элементов. Кардинально улучшить механические характеристики металлов, включая титан, не меняя их химического состава, позволяет наноструктурирование материалов методами ИПД (см. обзоры [2, 12, 24, 58, 59]).

В 2000–2007 гг в ИФПМ УГАТУ был разработан технологический процесс, включающий РКУП и последующую многоступенчатую термомеханическую обработку [12], позволивший получить прутки наноструктурного титана с пределами прочности и текучести, превышающими 1200 МПа (для титана Grade 4), с пластичностью более 12% и пределом выносливости до 600 МПа. Однако традиционный метод РКУП, на котором основан данный технологический подход, имеет существенные недостатки, ограничивающие его промышленное применение: относительно малая производительность, возможность получения только относительно коротких цилиндрических образцов (с отношением высоты к диаметру 4:1), необходимость удаления неоднородно прорабатываемой при деформации краевой части заготовок, снижающей коэффициент использования металла [2, 12, 24, 58, 59, 61].

Данных недостатков не имеет разработанный коллективом ИФПМ УГАТУ метод равноканального углового прессования, совмещенный со схемой Conform. Метод Conform-экструзии был разработан около 30 лет назад для

непрерывной экструзии листов и проволоки. В работах коллектива ИФПМ УГАТУ схема «Conform» была совмещена с РКУ-прессованием и реализована для получения длинномерных наноструктурных заготовок алюминия и меди, а затем развита для титана [12]. Процесс РКУП-Conform является практически непрерывным и позволяет с большой производительностью и высоким коэффициентом использования материала получать длинномерные наноструктурные прутки при скорости процесса, близкой к скорости прокатки. Таким образом, процесс РКУП-Conform является наиболее перспективным методом ИПД для промышленного использования. Коллективом УГАТУ созданы установки РКУП-Conform, позволяющие наноструктурировать длинномерные прутки из различных металлов, включая титан. На основе процесса РКУП-Conform в УГАТУ в рамках нескольких проектов ФЦП и МНТЦ, разработана технология получения технически чистого высокопрочного наноструктурного титана в виде прутков-полуфабрикатов длиной более трёх метров и диаметром от 3 до 14 мм [2, 12, 24, 58, 59, 61].

Однако, для того, чтобы определить оптимальные направления развития и разработки наноструктурных титановых материалов, необходимо фундаментальное понимание деформационных механизмов наноструктурирования и надёжных расчётных моделей виртуального тестирования материалов. Для решения этой задачи крайне важным является разработка моделей описания процессов наноструктурирования, формирования оптимальной структуры и проявляемых свойств для создания программного комплекса, позволяющего предсказывать характеристики получаемых наноматериалов в зависимости от технологических параметров их производства. Эта задача выполнялась в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», по субдоговору 7/11 от 30 мая 2011 к Государственному Контракту 16.523.12.3002 по теме «Компьютерное моделирование, виртуальная разработка и функциональное тестирование особенностей поведения (биосовместимость и механические

свойства) биосовместимых металлических наноматериалов».

### 2.1.1. Принципы применения концепции моделирования на разных масштабных уровнях для описания деформационных процессов при ИПД

На основе результатов, изложенных в предыдущих разделах, была разработана общая концепция многоуровневого моделирования, включающая в себя как теоретическое описание процессов наноструктурирования и механического поведения наноматериалов, так и комплекс экспериментальных работ по валидации результатов численных расчётов и обеспечения моделирования исходными данными.

В основу данной концепции были положены научные представления о влиянии особенностей наноструктур металлических материалов на проявление их свойств [24, 58, 62, 63]. Были выделены 5 основных параметров, критических для описания механического поведения наноматериалов:

- Плотность дислокаций
- Размер зёрен
- Спектры разориентировок
- Текстура
- Состояние границ зёрен

Таким образом, численные расчёты должны обладать способностью предсказывать данные параметры для моделирования получения наноструктурного материала с повышенными свойствами, что стало базисом для формулировки концепции многоуровневого моделирования.

### **Концепция многоуровневого моделирования процессов формирования наноструктур в ходе ИПД**

#### *I. Моделирование на макроуровне:*

В рамках моделирования на макроуровне применяется метод конечных элементов или конечных разностей, который позволяет моделировать пластическое течение материала в процессе ИПД биосовместимого титана в зависимости от целого ряда технологических параметров (дизайна оснастки, маршрут прессования, скорость и степень деформации, трение, противодействие, температура и т.д.). В результате этих работ должны быть получены:

- деформационная история (градиент скоростей деформации или тензор дисторсии),
- напряженно-деформированное состояние (распределение полей накопленной деформации по объёму заготовки)

Эти данные будут переданы для моделирования на мезоуровне для учёта технологических параметров процесса ИПД. Для валидации результатов моделирования на макроуровне должны быть проведены следующие экспериментальные работы:

- Определение механических свойств получаемых заготовок;
- Измерение кривых нагружения в ходе ИПД;
- Исследование однородности структуры образцов, полученных ИПД;
- Истинные кривые деформирования при температурах процессинга
- Состояние границ зёрен

Следующие экспериментальные данные должны быть учтены для надлежащего моделирования на макроуровне:

- Коэффициент трения в оснастке
- Дизайн оснастки и параметры процессинга

## *II. Моделирование на микроуровне*

В рамках моделирования на микроуровне должны быть изучены процессы деления зёрен, связанные с аккомодацией деформации несоответствия соседних зёрен, связанной с их различной ориентацией относительно приложенной нагрузки. Моделирование здесь осуществляется в рамках дисклинационного рассмотрения процессов накопления деформации несоответствия для разработки критерия расщепления и деления зёрен. Этот критерий встраивается в процедуру моделирования на мезоуровне для учёта процессов измельчения структуры в ходе ИПД. Это позволит определить:

- Степень измельчения зёрен
- Спектры разориентировок
- Плотность кристаллографических дефектов в результате несовместности деформации соседних зёрен

Для валидации результатов моделирования на микроуровне должны быть проведены следующие экспериментальные работы:

- Определение размера зёрен
- Измерение распределения зёрен по размерам
- Измерение спектров разориентировок
- Определение плотности дислокаций

### *III. Моделирование на мезоуровне*

В рамках моделирования на мезоуровне используются модели поликристаллической пластичности, позволяющие рассчитать действие систем скольжения в агрегате различным образом ориентированных в пространстве зёрен относительно приложенной нагрузки. Использование результатов моделирования на макро– и микроуровнях позволит учесть влияние технологических параметров ИПД и процессов деления зёрен, таким образом, давая возможность в полной мере описать получение наноструктурных материалов с помощью ИПД. В результате этих работ должны быть получены следующие данные:

- Функции распределения ориентировок зёрен (кристаллографическая текстура)
- Данные об анизотропии получаемых материалов
- Спектры разориентировок
- Деформационное поведение материалов в ходе ИПД
- Данные об измельчении зёрен – влияние маршрута прессования на эффективность деления зёрен

Для валидации результатов моделирования на микроуровне должны быть проведены следующие экспериментальные работы:

- Размер зёрен и распределение по размерам
- Плотность дислокаций
- Спектры разориентировок
- Текстура
- Параметры и режимы процессинга
- Механические свойства

Таким образом, для полноценного функционирования всего программного комплекса многомасштабного моделирования получения наноструктурных материалов необходимо совместное использование модели поликристаллической пластичности с критерием деления зёрен с учётом деформационной истории, отражающей действие технологических параметров ИПД процесса.

#### 2.1.2. Программы для моделирования получения длинномерных заготовок биосовместимого наноструктурного титана

Оптимальная разработка и целенаправленное производство наноструктурных материалов требует модельно–обусловленных рекомендаций для оп-



тимизации комплексных технологических режимов применительно к данному процессу (РКУП-конформ) конкретного материала (титан grade-4). Необходимо было установить влияние технологических параметров РКУП-К на формирование микроструктуры и текстуры в длинномерных заготовках исследуемого материала, которые в свою очередь оказывают влияние на свойства и их анизотропию получаемых образцов. Взаимосвязь уровней моделирования для разработки программного комплекса графически представлена на блок-схеме 2.1:

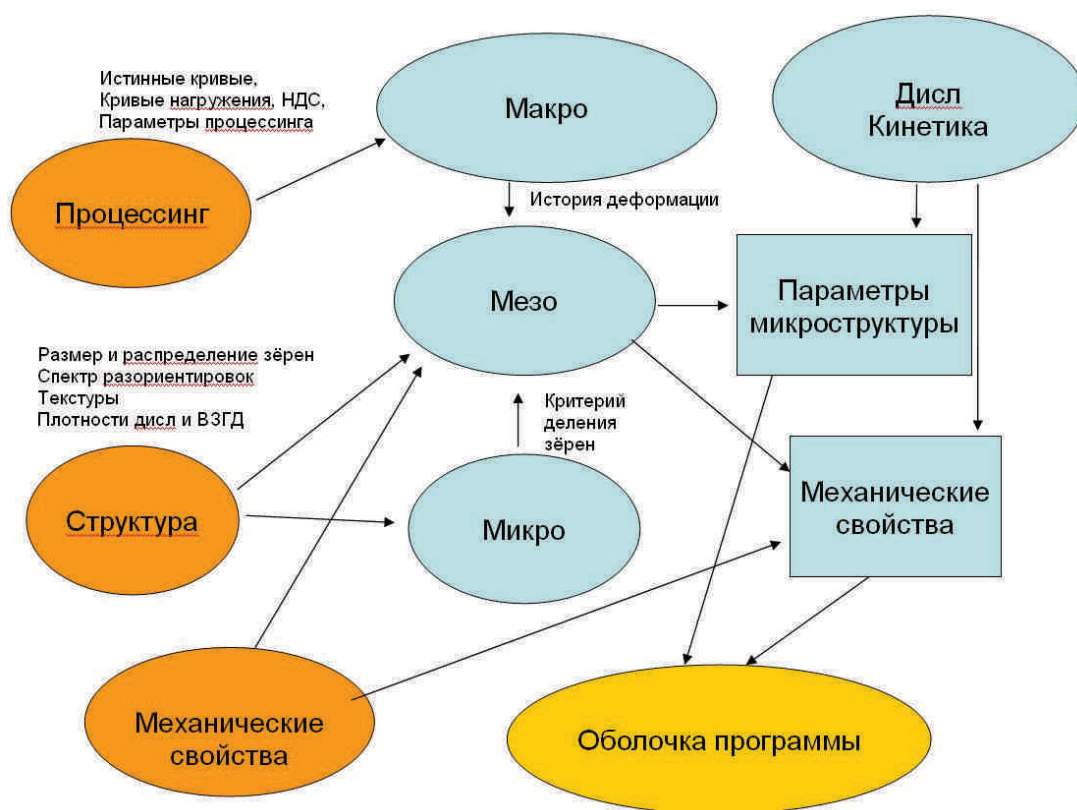


Рис. 2.1. Блок-схема концепции моделирования процессов ИПД на разных масштабных уровнях

Данная цель не может быть достигнута без учёта процессов, происходящих на разных масштабных уровнях при ИПД. По итогам работы необходимо было решить и обратную задачу — в зависимости от требований к характеристикам получаемого биосовместимого наноструктурного титана обеспечить подбор оптимальных технологических параметров для его получения методом РКУП-К. Для решения этой задачи была использована представленная

в главе I концепция моделирования на различных масштабных уровнях, а также модельные представления об оценке прочностных свойств наноструктурных материалов (Главы III и V) применительно к наноструктурированию технически чистого титана методом РКУП–К.

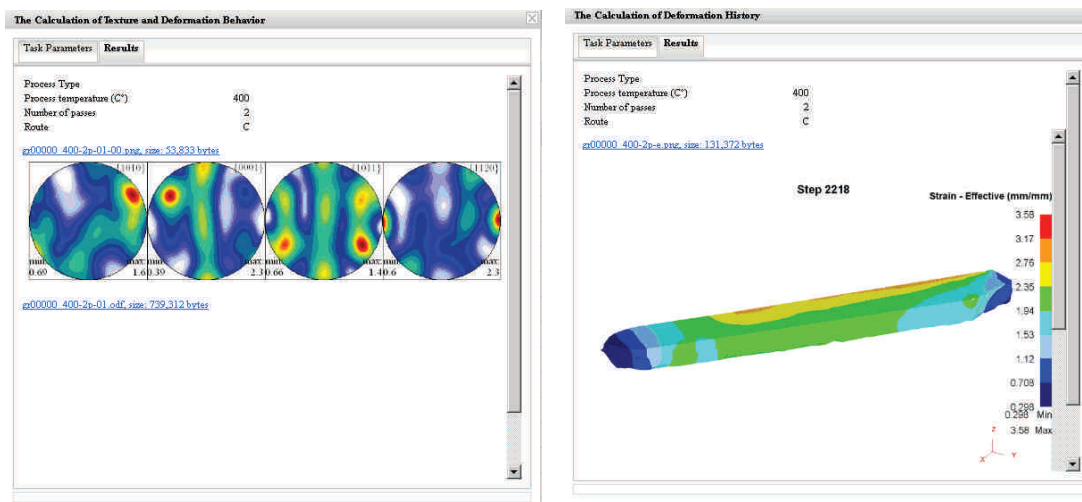


Рис. 2.2. Скриншоты интерактивной программной оболочки, позволяющей получать результаты многомасштабного моделирования длинномерных заготовок биосовместимого наноструктурного титана, полученного методом РКУП–К.

Результаты работы нашли своё воплощение как часть разработанного международным коллективом программном комплексе (Рис. 2.2). В результате работы большого международного консорциума (МИСИС, Москва; УГАТУ, Уфа; ИФПМ, Томск; RISO, Дания; TU Leuven, Бельгия; Technion, Израиль; TU Darmstadt, Германия; IMDEA, Испания) при непосредственном участии автора диссертации с помощью представленной в данной главе концепции многомасштабного моделирования был создан программный комплекс многоуровневого компьютерного моделирования структурных трансформаций при интенсивной пластической деформации, диффузионных процессов, а также динамических, термических, механических свойств биосовместимых металлических наноматериалов [24] в части модулей, позволяющих моделировать процессы промышленного получения методом РКУП–К длинномерных заготовок биосовместимого технически чистого титана с повышенными

свойствами для использования в медицине [64].

## 2.2. Применение многоуровневого моделирования для установления деформационных механизмов при осадке УМЗ палладия

Разработанная схема совмещённого моделирования на разных уровнях может быть также применена для анализа процессов в ходе деформирования материалов с уже сформированной УМЗ структурой. В данном случае дальнейшее измельчение зёрненной структуры уже невозможно, и аккомодация приложенной нагрузки осуществляется за счёт как дислокационных механизмов, так и за счёт зернограничных процессов. В то же время, механизмы, управляющие деформационным поведением наноструктурных материалов, имеющих размер зёрен от десятков до сотен нанометров, до сих пор детально не изучены. В частности, до настоящего времени ведутся дискуссии относительно роли некристаллографических деформационных мод, таких как зернограничное проскальзывание (ЗГП) и/или вращение зёрен, применительно к материалам, имеющим пограничный размер зёрен порядка 100 нм. В целом считается, что такие механизмы аккомодации приложенной нагрузки являются значимыми для материалов с размером зёрен порядка нескольких десятков нм, в то время, как при больших значениях этой величины действуют в основном механизмы дислокационного скольжения. Так, недавние исследования нанокристаллического сплава Pd–Au [65] показали, что ЗГП может быть основным механизмом для материалов с размером зёрен менее 26 нм, при превышении которого вклад ЗГП уменьшается. В то же время существует целый ряд работ (в основном изучавших алюминий и его сплавы), свидетельствующих о том, что ЗГП может осуществляться в материалах с размером зёрен нескольких сотен, и даже тысяч нм. Так например, деформационный рельеф, характерный для ЗГП, был обнаружен на полированной поверхности индентированных УМЗ образцов алюминия [66], а также в сплаве 6082 после испытаний на растяжение [67]. Более того, в работах [68, 69] было показано, что для случая алюминия с размером зёрен

порядка 2–4 мкм на начальной стадии деформации при растяжении вклад ЗГП может достигать 70% от полной деформации, однако, с увеличением степени деформации его роль заметно уменьшается [69]. Кроме того, ЗГП при комнатной температуре наблюдали также в меди [70, 71] и никеле [72].

С развитием экспериментальных методов изучения микроструктуры стало возможным изучать деформационные процессы непосредственно под нагрузкой. Так, применение метода EBSD для *in-situ* исследования сжатия крупнозернистых сплавов Mg и Mg–RE позволило выявить особенности локальной аккомодации напряжений и реализующих её кооперативных деформационных механизмов [73].

К УМЗ материалам исследования *in-situ* методом EBSD были применены в [74], где впервые были приведены прямые доказательства ЗГП в палладии с размером зёрен порядка 100 нм в ходе осадки на 10%, осуществлённой в колонне микроскопа. В то же время, полученные в [74] результаты требуют дополнительного анализа с целью разделения изменения ориентаций зёрен в силу текстурных эффектов, связанных с дислокационным скольжением, от вклада некристаллографических механизмов деформации, таких как ЗГП. В данном подразделе покажем, как разработанная схема совмещения моделирования на разных уровнях может помочь установить существование некристаллографических ротационных мод деформации в УМЗ материалах на основе анализа экспериментальных данных, полученных в [74].

Дислокационное скольжение в поликристаллическом образце приводит к переориентации зёрен в направлении одной из ближайших стабильных ориентаций и формированию соответствующей текстуры, характерной для данного вида приложенной нагрузки. Для УМЗ материалов в размере зёрен более 100 нм дислокационное скольжение является одним из основных механизмов деформации. Таким образом, для однозначного установления действия некристаллографических зернограничных механизмов деформации необходимо установить вклад дислокационного скольжения, приводящего к формированию текстуры деформации и соответствующему изменению ориентиро-

вок материала. С этой целью было проведено моделирование процесса осадки образца УМЗ палладия, совмещённое на макро+мезо уровне, подробно описанное в предыдущих разделах. Результаты анализа были опубликованы в нашей совместной работе [60].

Для учёта макроскопических эффектов, связанных с осадкой образца заданной геометрии и соответствующим изменением его формы, а также неоднородным распределением деформаций по объёму, на макроуровне были проведены численные расчёты пластического течения. Моделирование вариационно–разностным методом проводилось силами учёных ВНИИЭФ. Размеры образца ( $1 \times 1 \times 1 \text{ мм}^3$ ) и условия деформации (осадка вдоль длинной оси со скоростью деформации  $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) задавали согласно значениям, использованным в эксперименте. Зависимость предела текучести от деформации и параметры упрочнения материала были выбраны в соответствии с кривой «истинное напряжение – истинная деформация», измеренной в ходе эксперимента по *in-situ* осадке УМЗ палладия. Трёхмерная модель экспериментального образца, показывающая объёмное распределение эффективных деформаций после осадки, изображена на Рис. 2.3. В силу симметрии задачи изображена одна четверть образца.

Полный тензор градиента скоростей деформации был рассчитан для точки образца, соответствующей области, с которой были проведены *in-situ* исследования методом EBSD. Полученная деформационная история была использована для совмещения моделирования на макро– и мезоуровнях согласно процедуре, описанной в предыдущих разделах. Моделирование на микроуровне в данной постановке задачи не применяли, поскольку дальнейшее измельчение зёрен в исследуемом палладии не происходило.

В ходе моделирования на мезоуровне предполагали, что деформация осуществляется скольжением полных дислокаций, поскольку размер зёрен УМЗ палладия (130 нм) превышал критическое значение в 20 нм, при котором происходит смена деформационного механизма со скольжения полных дислокаций на испускание частичных [75]. Исходный поликристалл описыва-

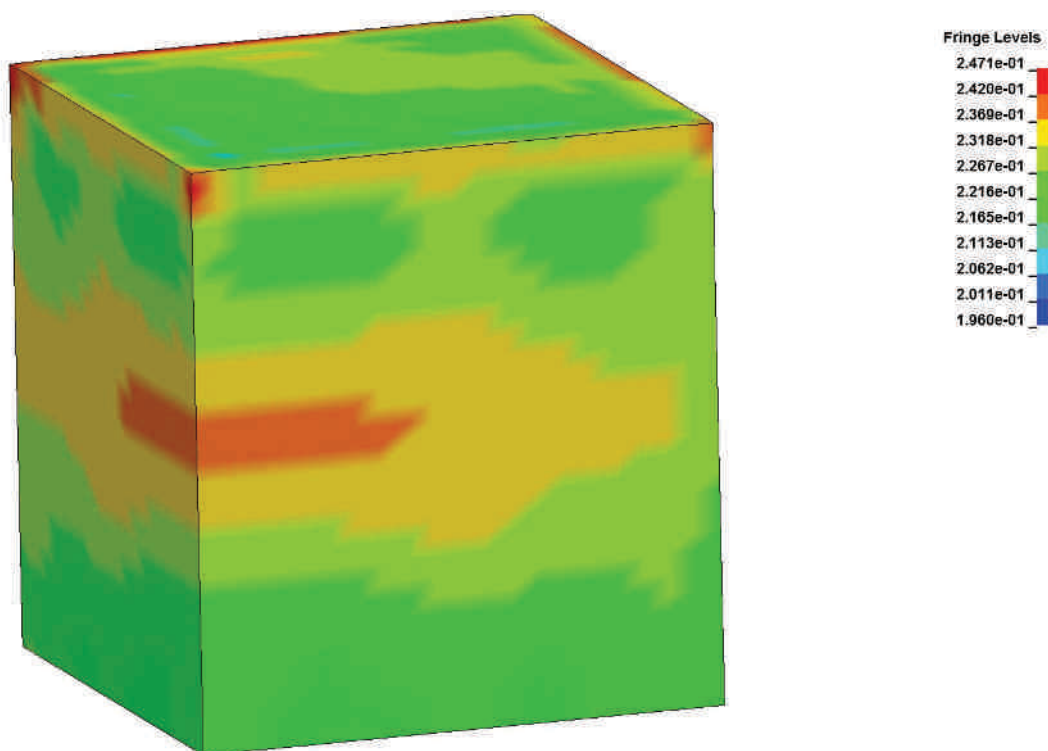
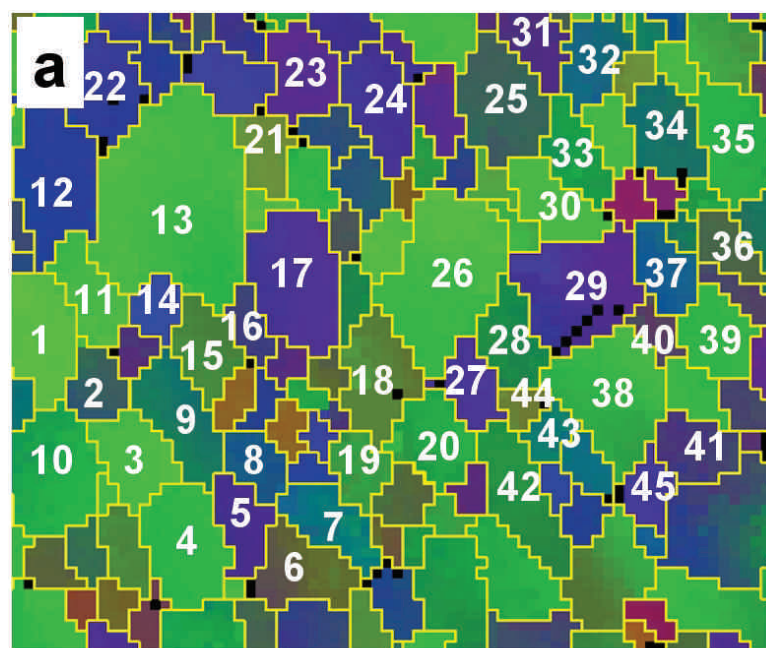


Рис. 2.3. Объёмное распределение эффективной деформации в одной четверти исследуемого образца УМЗ палладия после осадки, рассчитанное на макроуровне [60].

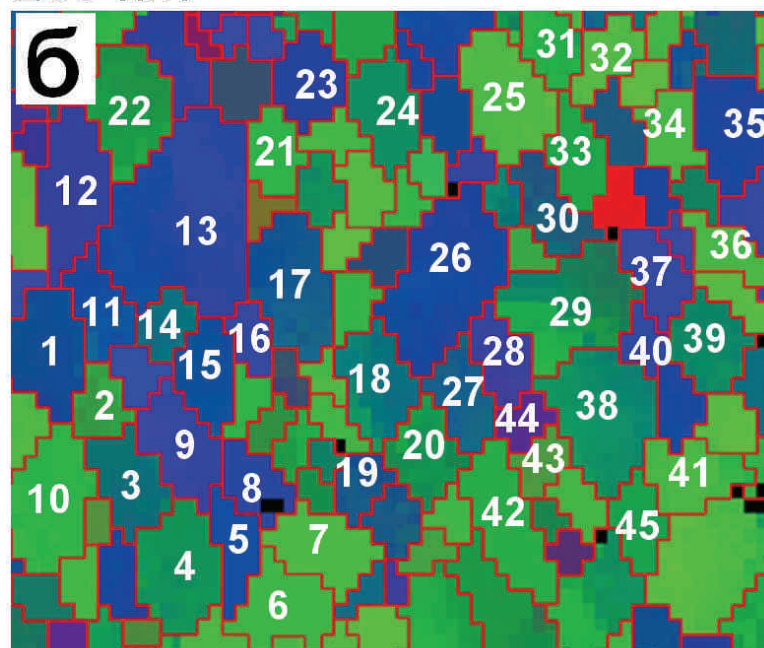
ли набором из 45 ориентаций, полученных непосредственно из эксперимента EBSD. Изменение каждой из ориентаций в результате сжатия до 10% было сопоставлено со значениями, измеренными опытным путём. Для обработки и визуализации текстурных данных использовали MTEX [76] — свободный программный пакет, разработанный для работы в среде Matlab. Все полюсные фигуры представлены в сечении «поперечное направление — направление осадки».

Рассмотрим подробнее результаты эксперимента по in-situ исследованию осадки УМЗ палладия методом EBSD. На Рис. 2.4 представлены ориентационные карты зёрновой структуры УМЗ палладия до (Рис. 2.4а) и после (Рис. 2.4б) 10% деформации сжатием.

Сравнение морфологии зёрен на Рис. 2.4а и Рис. 2.4б позволяет сделать вывод, что деформация образца не привела к значительным изменениям геометрии и размеров зёрен. Что касается ориентационной карты, наблюдали



250 nm



250 nm

Рис. 2.4. Ориентационные карты изменения ориентации зёрен в результате осадки УМЗ палладия на 10% [60]. Пронумерованы одни и те же распознанные зёрна до (а) и после (б) деформации.

небольшое систематическое изменение ориентаций, связанное, скорее всего с бочкообразностью в результате осадки, а также возможной незначительной несоосностью граней образца относительно оси сжатия. Наряду с этим, были

обнаружены значительные произвольные изменения ориентации отдельных зёрен, полный список которых до и после осадки приведён в таблицах 2.1 и 2.2.

Ориентации всех зёрен до и после сжатия, пронумерованных согласно Рис. 2.4, определены через углы Эйлера в нотации Бунге (Табл. 2.1) и через углы Миллера (Табл. 2.2). Для того, чтобы определить, было ли вызвано изменение ориентаций дислокационным скольжением, сравним их положения на полюсной фигуре, полученные в эксперименте и рассчитанные численно.

На Рис. 2.5а изображена полюсная фигура (111), на которой графически представлены выбранные ориентации УМЗ палладия до и после осадки на 10%, измеренные *in-situ* EBSD, а на Рис. 2.5б — рассчитанные в результате моделирования на «макро+мезо» уровне. Для наглядного сравнения на Рис. 2.5в изображены ориентации зёрен после деформации, полученные как расчётным, так и опытным путём. Видно, что в целом характер текстуры после деформации воспроизводится схожим образом, однако значительная доля зёрен после осадки, измеренная экспериментально, имеет ориентацию, заметно отличающуюся от предсказанной.

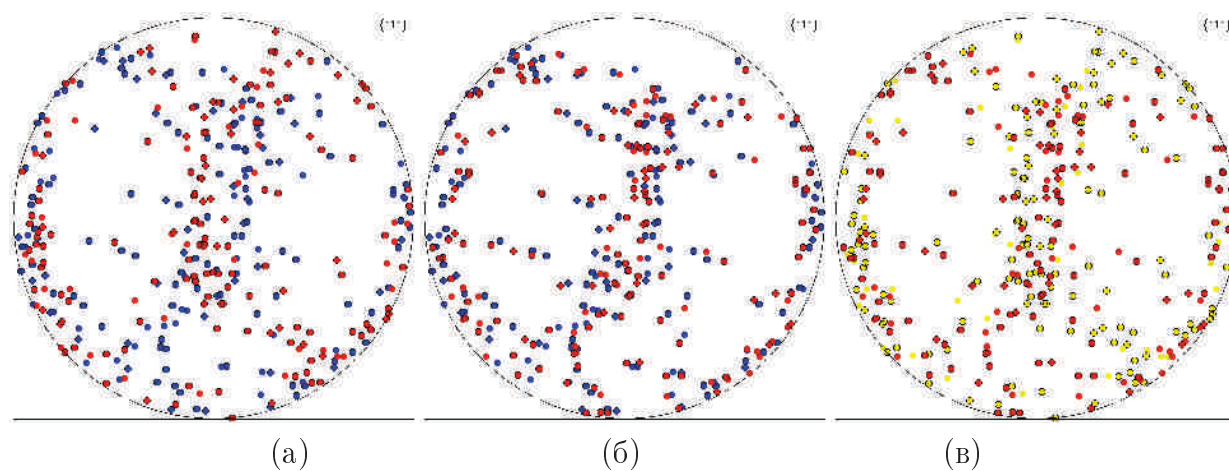


Рис. 2.5. Полюсные фигуры (111), на которых представлены ориентации зёрен в УМЗ палладии до деформации (красные кружки) и после осадки на 10% (синие кружки): (а) измеренные опытным путём и (б) рассчитанные при помощи «макро+мезо» моделирования, а также сопоставление экспериментальных (жёлтые кружки) и расчётных (красные кружки) ориентаций после деформации.



Таблица 2.1. Набор экспериментально измеренных ориентаций зёрен в УМЗ палладии до и после осадки на 10% [60], выраженных в углах Эйлера (по Бунге).

№	До деформации			После деформации		
	$\varphi_1$	$\Phi$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\Phi$	$\varphi_2$
1	52.0532	43.0251	0	79.126	45.2221	60.2551
2	37.707	75.9638	36.8699	119.776	53.3431	7.12502
3	64.4772	45.1425	84.2894	81.5329	45	67.3801
4	82.0288	45.5618	78.6901	89.8337	48.5794	72.8973
5	44.9155	59.193	26.5651	106.194	49.3871	30.9638
6	42.324	83.4776	30.9638	5.05115	90	45
7	65.4117	47.4125	66.8014	52.9221	40.9144	0
8	39.4609	51.7676	23.1986	97.4189	51.0363	36.0274
9	49.2034	50.5732	18.4349	95.944	47.4096	45
10	72.4632	45.6904	77.4712	73.9181	45.5618	78.6901
11	66.2004	48.1545	5.71059	92.8666	49.3871	59.0362
12	44.6263	53.3431	29.7449	103.968	55.1048	35.5377
13	60.2139	45.1758	6.34019	90.8252	50.6746	55.008
14	78.4922	52.3538	45	37.5946	47.6863	24.444
15	97.4603	55.6178	8.74616	19.172	67.279	42.8789
16	94.6383	56.7138	23.1986	27.0356	57.1399	40.2364
17	30.4089	62.3411	31.6075	101.945	50.9138	23.9625
18	110.577	57.6355	5.19443	26.8157	73.5836	45
19	25.1868	36.2389	7.12502	48.229	44.8221	63.4349
20	74.7613	49.6845	81.8699	87.6937	43.5356	74.7449
21	42.9308	90	29.7449	43.5947	83.5503	42.7094
22	79.0847	45	53.1301	48.9867	51.0461	14.0362
23	66.9296	63.6122	29.7449	132.365	54.2531	30.2564
24	14.7248	64.1098	33.6901	91.7085	48.9889	18.4349
25	5.46142	77.8639	36.2538	6.72137	90	45
26	66.484	45.1758	6.34019	95.4553	47.3748	57.5288
27	27.4891	61.5974	32.7352	97.5934	50.3886	24.444
28	55.3337	51.0461	14.0362	98.3625	46.6861	45
29	68.9086	39.5212	45	30.3807	51.7141	15.2551
30	33.0583	39.8056	0	54.9631	42.9749	63.4349
31	42.2866	35.7958	56.3099	9.25367	42.9749	10.3048
32	89.6289	50.1169	68.1986	81.0759	47.1211	90
33	73.6921	43.5759	75.9638	75.9652	48.5709	78.6901
34	93.2269	51.6712	71.5651	85.765	47.1938	85.9144
35	75.2576	49.0341	7.12502	104.788	52.3411	59.0362
36	21.9218	79.5243	33.6901	21.5869	90	42.7094
37	46.9607	50.289	26.5651	49.5214	52.0148	51.3402
38	88.8264	51.4792	84.2894	0	76.7373	45
39	87.8478	50.2919	85.2364	101.506	48.5794	72.8973
40	115.376	73.9375	30.2564	81.629	51.8275	58.3925
41	100.148	59.4221	66.8014	90	40.2364	0
42	7.38521	81.1236	38.6598	7.90365	83.5503	42.7094
43	75.4432	49.5195	66.8014	13.5351	78.5908	42.2737
44	11.6291	29.5082	83.6598	137.079	60.1284	21.0375
45	4.64454	62.3853	35.5377	83.5124	43.5356	15.2551

Таблица 2.2. Набор экспериментально измеренных ориентаций зёрен в УМЗ палладии до и после осадки на 10% [60], выраженных в индексах Миллера.

№	До деформации		После деформации	
	{hkl}	<uvw>	{hkl}	<uvw>
1	0 -14 15	-16 15 14	4 -7 8	-8 8 11
2	-5 12 -16	-12 11 12	1 6 -8	-16 20 13
3	10 -1 10	13 10 -12	5 -12 13	-11 16 19
4	5 -1 5	13 5 -12	12 4 -13	19 -5 16
5	3 -6 -4	14 19 -18	5 5 -3	13 -7 10
6	9 -15 -2	8 6 -9	0 1 -1	-1 8 8
7	-3 7 7	14 -9 15	15 0 -13	13 -15 15
8	6 -3 -7	9 -10 12	11 8 11	18 -11 -10
9	13 -5 -15	15 -12 17	10 -10 13	-11 15 20
10	2 -9 9	-9 12 14	5 1 -5	17 -10 15
11	1 -9 10	10 -20 -19	5 3 -5	13 -5 10
12	4 6 -7	8 11 14	5 6 -7	-15 23 9
13	9 1 9	13 9 -14	10 -7 10	22 10 -15
14	11 -11 -12	-4 8 -11	11 -5 -11	9 -11 14
15	-2 13 -9	6 -15 -23	13 8 -14	14 7 17
16	3 5 -7	-8 23 13	11 11 13	11 15 -22
17	8 -13 8	11 16 15	4 8 -9	-11 19 12
18	7 1 11	22 -11 -13	12 5 -12	15 12 20
19	8 1 -11	-9 17 -5	9 -4 8	12 19 -4
20	6 -1 7	19 9 -15	12 3 -11	3 -1 3
21	0 4 -7	-15 14 8	-13 -2 12	8 -10 7
22	5 -3 4	11 9 -7	3 -10 12	16 -18 -19
23	4 7 -4	6 -4 -1	12 -10 -7	-1 -18 24
24	-7 8 -12	-4 13 11	11 -4 -12	16 5 13
25	11 -4 15	17 -2 -13	1 0 1	6 -1 -6
26	9 1 9	18 9 -19	12 7 -11	13 -5 11
27	9 -9 14	17 -11 -18	10 5 11	22 -11 -15
28	10 -3 -12	3 -2 3	3 -3 4	-11 17 21
29	7 -7 -12	-3 9 -7	9 -11 3	9 12 17
30	6 -5 0	5 6 12	10 12 -5	-5 10 14
31	5 -2 3	9 21 -1	-12 11 2	-3 -8 26
32	9 -4 10	22 7 -17	0 13 -14	3 14 13
33	13 -3 12	12 8 -11	9 -2 10	10 5 -8
34	5 2 -6	22 -4 17	13 1 -14	12 -2 11
35	7 -1 -8	21 -5 19	9 6 -10	18 -2 15
36	-2 6 -9	-9 18 14	12 0 13	13 -7 -12
37	-7 13 14	-5 7 -9	5 -4 -5	1 20 -15
38	1 8 10	-2 19 -15	-1 3 -3	0 1 1
39	1 10 12	-2 17 -14	12 4 -13	13 0 12
40	4 7 12	7 -4 0	-8 13 12	4 -4 7
41	9 6 -14	24 -1 15	13 0 11	11 0 -13
42	1 5 -4	1 -5 -6	-2 12 -13	-4 21 20
43	13 6 -14	20 -13 13	10 -3 11	3 -1 -3
44	9 -16 1	-2 -3 -30	8 -13 5	11 1 -15
45	10 -9 14	22 -2 -17	3 12 -11	-2 17 18

Количественно различие ( $\Delta$ ) между рассчитанной ориентацией ( $x$ ) и измеренной экспериментально ( $y$ ) характеризовали углом отклонения, определённым как

$$\Delta(x, y) = x^{-1}y.$$

Расчёты показали, что для большого количества зёрен различие между расчётными и экспериментально определёнными ориентациями составило существенную величину, достигающую  $30\text{--}50^\circ$ . В то же время, экспериментальная ориентация другой части зёрен показала неплохое соответствие рассчитанным значениям. На Рис. 2.6а изображена ориентация «хорошего» зерна №4 (см. нумерацию на Рис. 2.4) с диаметром порядка 200 нм, отклонение которой после деформации от рассчитанной величины составляет незначительное значение порядка  $4.7^\circ$ , в то время, как «плохое» зерно №14 с диаметром  $\sim 80$  нм (Рис. 2.6б) демонстрирует значительное отклонение от предсказанной моделированием ориентации —  $52.6^\circ$ .

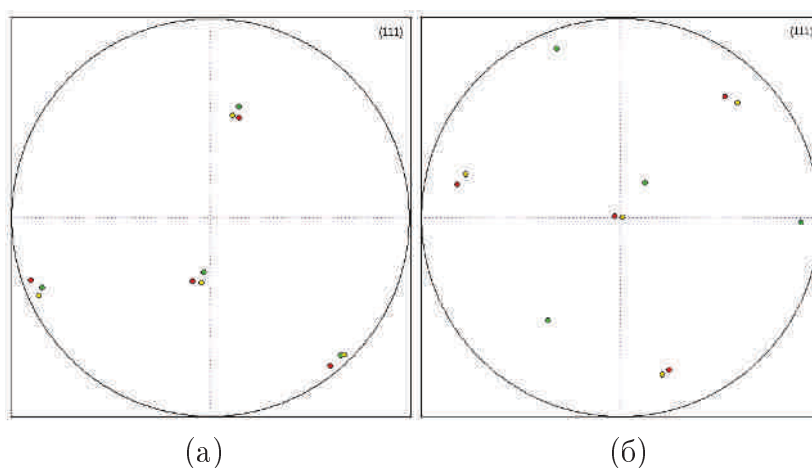


Рис. 2.6. Полюсные фигуры (111), на которых представлены ориентации зёрен в УМЗ палладии: «хорошее» зерно (№4,  $\sim 200$  нм), изменение ориентации которого, вызванное осадкой, незначительно отличается от предсказанного значения (а) и «плохое» зерно (№14,  $\sim 80$  нм), отклонение ориентации которого от расчётного значения значительно (б). Красные кружки обозначают исходную ориентацию, зелёные — экспериментально измеренную после осадки на 10%, жёлтые — рассчитанные в ходе «макро+мезо» моделирования.

Следуя литературным данным [65], можно было ожидать, что к некристаллографическому вращению больше склонны зёрна с малым размером. Рассчитаем среднее отклонение измеренной ориентации от рассчитанной для пяти самых маленьких и пяти самых больших зёрен:

Среднее отклонение ориентации пяти наименьших зёрен —  $46.1^\circ$

Среднее отклонение ориентации пяти наибольших зёрен —  $29.2^\circ$

Таким образом, действительно, большие зёрна демонстрируют большее отклонение от предсказанных значений, по сравнению с меньшими. Однако, следует принять во внимание тот факт, что при исследовании поверхности образца мы имеем дело с условным сечением совокупности трёхмерных зёрен, так что зёрна, имеющие малый измеренный размер, в реальности могут быть проекцией на секущую плотность части большего зерна. Отсюда следует, что из представленных данных затруднительно установить чёткую связь между размером зёрен и их склонности к некристаллографическому вращению. В то же время, учитывая, что даже зёрна с размером порядка 200 нм в результате деформации способны заметно отклоняться (на углы более десяти градусов) от обусловленных текстурным механизмом ориентаций, можно сделать вывод, что некристаллографическое вращение зёрен представляет собой важный механизм деформации в УМЗ палладия. Такие вращения должны приводить к изменению рельефа полированной поверхности деформированного образца. Это соображение соответствует изложенным в [74] экспериментальным наблюдениям, свидетельствующим о том, что в результате осадки на 10% гладкая полированная поверхность образца УМЗ палладия испытала значительное изменение рельефа, выраженное в пластинчатом разбиении фрагментов поверхности, с характерным размером фрагментов, соответствующих приподнятым либо утопленным вращающимся зёрнам. Также в [74] были обнаружены признаки ЗГП — сегменты границ нескольких зёрен были объединены таким образом, что они сформировали единые продолжительные линии, ориентированные вдоль направления максимального сдвигового напряжения.

Для дальнейшего ориентационного анализа были индцированы зёрна, деформационно–обусловленное отклонение от предсказанных ориентаций которых превышает среднее значение по образцу. На Рис. 2.7 эти зёрна промаркированы оранжевым цветом.

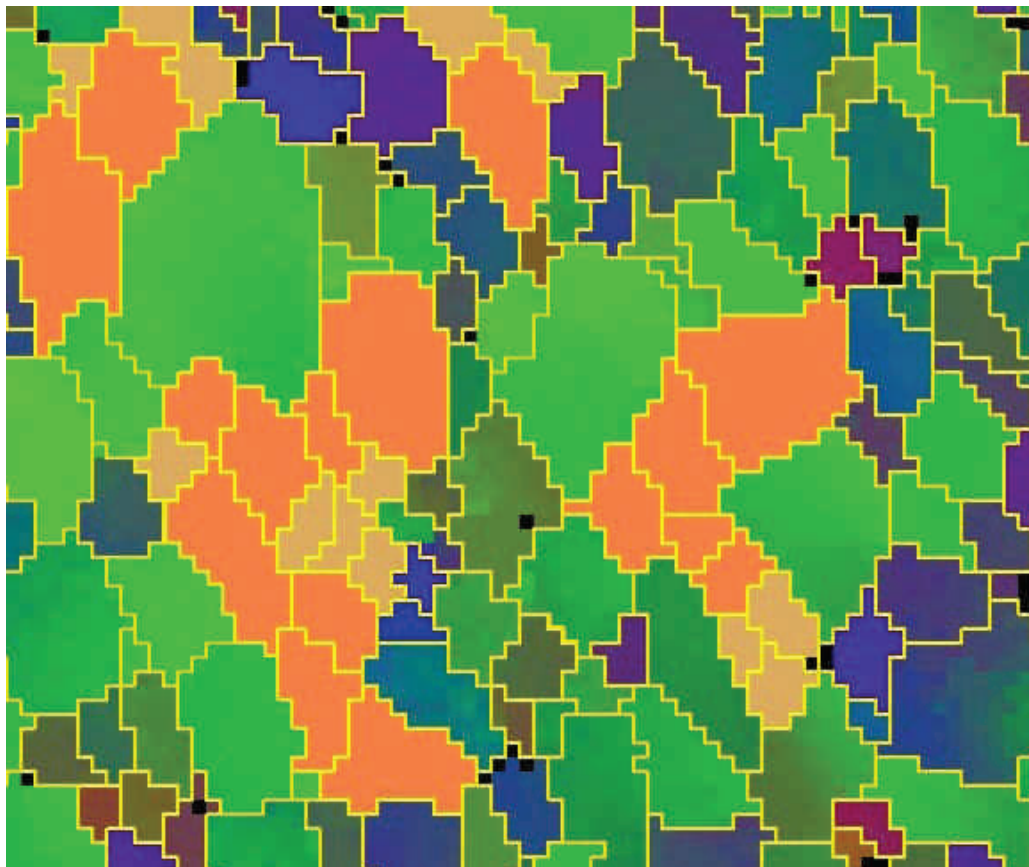


Рис. 2.7. Ориентационная карта УМЗ палладия после осадки на 10%, на которой оранжевым цветом выделены зёрна, имеющие отклонение от предсказанной ориентации, превышающие среднее значение по образцу. Серо-оранжевым помечены соседние, не распознанные методом EBSD области.

Из Рис. 2.7 видно, что эти зёрна не рассредоточены по поверхности образца случайным образом, а образуют обособленные кластеры, вытянутые под небольшим углом в направлении, перпендикулярном направлению сжатия. Это наблюдение позволяет предположить, что эти группы зёрен вращаются совместно, этот эффект имеет сходство с ранее опубликованными данными [77] о локализации деформации в ходе сверхпластической деформации, когда группы зёрен начинают совместно проскальзывать и вращаться

без изменения их формы (кооперативное ЗГП).

Из представленных выше результатов анализа экспериментальных данных с применением «макро+мезо» моделирования явным образом следует, что деформация УМЗ палладия сопровождается ЗГП и некристаллографическими вращениями зёрен. Последний механизм подразумевает вращение зерна как жёсткого целого, что отличает его от вращения, связанного с вращением, обусловленным дислокационным скольжением, ведущим к формированию деформационной текстуры.

Ранее прямые наблюдения деформационно–обусловленных вращений зёрен были доложены в [78] в ходе *in-situ* исследования растяжения нанокристаллического никеля методом ПЭМ, где наблюдали резкие изменения ориентации зёрен. Авторы [78] объяснили это явление некристаллографическим вращением зёрен. С другой стороны, недавние исследования *in-situ* растяжения нанокристаллического золота методом ПЭМ с определением ориентаций зёрен (АСОМ) [79] показали, что подобные изменения ориентаций зёрен могут быть обусловлены двойникованием (в том числе множественным двойникованием целых зёрен), то есть, за счёт испускания частичных дислокаций. В нашем исследовании измеренные вращения зёрен, вызванные деформацией, не соответствовали разориентациям типа  $\Sigma 3$  или  $\Sigma 9$ , таким образом, здесь мы можем исключить этот механизм из рассмотрения.

В деформируемом поликристалле вращения зёрен могут обеспечиваться за счёт аккомодации несовместности деформации и скорости деформации между соседними зёрнами, неизбежно возникающей как в случае ЗГП, так и дислокационного скольжения. В крупнозернистом материале несовместность деформации в основном компенсируется путём неоднородности пластического течения, а также формирования субструктуры, связанного в большей степени с образованием геометрически необходимых границ [52]. В случае деформирования УМЗ материала вращение зерна как целого может быть более предпочтительным, нежели образование субструктуры [80]. Вращение групп зёрен может быть связано с тем, что данная группа может находиться в таком

положении относительно нагрузки, что её можно рассматривать как трудно-деформируемое включение.

### 2.3. Краткие выводы по главе 2

1. Представленная в главе 1 концепция многоуровневого моделирования ИПД материалов была успешно использована для численного расчёта процессов получения методом РКУП-К длинномерных заготовок наноструктурного биосовместимого технически чистого титана с повышенными свойствами для использования в медицине. Эти результаты были реализованы как составные модули разработанного в итоге программного комплекса виртуального тестирования биосовместимых наноматериалов (VINAT) в части многоуровневого компьютерного моделирования процессов наноструктурирования и свойств технически чистого титана.
2. Возможности многоуровневого моделирования были также продемонстрированы на примере анализа результатов *in-situ* EBSD исследования УМЗ палладия, в ходе которого отслеживалось изменение ориентаций зёрен в результате осадки на 10%. Моделирование позволило разделить эффекты, связанные с текстурным механизмом переориентации зёрен и обусловленные дислокационным скольжением, от эффектов, вызванных ЗГП и некристаллографическим вращением зёрен. Показано, что эти последние деформационные механизмы вносят существенный вклад в общую деформацию УМЗ материала. При этом, зёрна имеют тенденцию проскальзывать и вращаться целыми группами, что свидетельствует о кооперативном характере зернограницных механизмов деформации в УМЗ палладии. Вращения зёрен обеспечивают аккомодацию деформационного несоответствия между соседними зёрнами в поликристалле.

## ГЛАВА 3.

### ФОРМИРОВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НЕРАВНОВЕСНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН В УМЗ МАТЕРИАЛАХ

Многочисленные результаты исследований позволяют полагать [2, 3], что свойства наноструктурных материалов, полученных ИПД, определяются не только ультрамелким размером зерна, но и параметрами и состоянием границ зёрен. Как было отмечено выше, одной из особенностей границ зёрен в ИПД материалах является их неравновесность, обусловленная наличием в границе избыточной плотности дефектов кристаллического строения. Основной вклад в формирование дефектной структуры границ зёрен обеспечивают деформационно–внесённые дислокации — ВЗГД. Эти ВЗГД вызывают существенные искажения кристаллической решётки, особенно в зернограничной области, и могут оказывать существенное влияние на их свойства. В данной главе рассмотрены возможности РСА по определению степени неравновесности границ зёрен в терминах плотности ВЗГД, а также кинетики накопления дислокаций в ходе интенсивного деформирования. Содержание выполненных исследований отражено в оригинальных публикациях [81–91].

#### **3.1. Моделирование эволюции плотности дислокаций в ходе ИПД в рамках кинетического дислокационного подхода**

Неравновесность границ зёрен ИПД материалов может быть выражена как наличие в них ВЗГД высокой плотности. В данном разделе для установления микромеханизмов, обеспечивающих накопление ВЗГД в ходе ИПД, применяли моделирование в рамках дислокационно–кинетической теории, описывающей деформационные процессы при больших пластических деформа-



циях, приводящих к образованию УМЗ структуры, характеризующейся наличием дислокаций, захваченных границами зёрен.

### 3.1.1. Определяющие уравнения для моделирования эволюции плотности дислокаций в рамках дислокационной кинетической теории

Дислокационно–кинетическое моделирование эффективно использовалось в литературе для описания деформационных процессов, управляющих поведением материала при больших пластических деформациях. На момент постановки задачи существовал ряд формулировок для определяющих соотношений [92–95], формирующих суть таких моделей в зависимости от физической интерпретации действующих микромеханизмов деформации. В то же время эти модели не позволили воспроизвести наблюдаемый опытным путём эффект достижения плотностью дислокаций максимального значения, а затем её убывание до значения насыщения при поздних стадиях ИПД. В данной работе за основу был взят подход, изложенный в двумерном приближении в [95], позднее представленный в трёхмерной формулировке [96], который учитывал дислокационные процессы, происходящие на границах и в теле зёрен.

Моделирование эволюции плотности дислокаций в теле и границах зёрен осуществляли в рамках кинетического дислокационного подхода с использованием двухфазной композитной модели, восходящей к классическим работам Кокса и Мекинга [97], где макроскопическое напряжение  $\tau$  в материале рассчитывали из приведённых напряжений, связанных с телом ( $\tau_c^r$ ) и границами зёрен/ячеек ( $\tau_w^r$ ) согласно правилу фаз:

$$\tau = fM\tau_w^r + (1 - f)M\tau_c^r \quad (3.1)$$

где  $f$  — объёмная доля границ зёрен,  $M$  — фактор Тейлора

Пренебрегая влиянием внутренних напряжений, можно записать соотношение между приведённым сдвиговым напряжением напряжением и скоростью деформации сдвига  $\dot{\gamma}$  в виде:

$$\tau_w^r = \tau_w^0 \left( \frac{\dot{\gamma}_w^r}{\dot{\gamma}_0} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (3.2)$$

$$\tau_c^r = \tau_c^0 \left( \frac{\dot{\gamma}_c^r}{\dot{\gamma}_0} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (3.3)$$

где

$$\tau_w^0 = \alpha G b \sqrt{\rho_w} \quad (3.4)$$

$$\tau_c^0 = \alpha G b \sqrt{\rho_c} \quad (3.5)$$

В дальнейшем, Эстрин и Тот [95] для моделирования деформации поликристалла использовали подход, основанный на следующих соотношениях, определяющих эволюцию плотности дислокаций в ячейках/зёрнах и их границах:

$$\rho_c = \rho_{fromwall}^+ + \rho_{annihilation}^- + \rho_{towall}^- \quad (3.6)$$

$$\rho_w = \rho_{fromcell}^+ + \rho_{Frank-Read}^+ + \rho_{annihilation}^- \quad (3.7)$$

где

$\rho_c$  — полная плотность дислокаций внутри зёрен/ячеек

$\rho_{fromwall}^+$  — дислокации, прибывающие в тело зёрен из границ

$\rho_{annihilation}^-$  — аннигиляция дислокаций в теле зёрен в силу поперечного

скольжения

$\rho_{towall}^-$  — дислокации, убывающие в границы из тела зёрен/ячеек

$\rho_w$  — полная плотность дислокаций в границах зёрен/ячеек

$\rho_{fromcell}^+$  — дислокации, прибывающие из тела зёрен/ячеек

$\rho_{Frank-Read}^+$  — дислокации, генерируемые в границах зёрен/ячеек источ-

никами Франка-Рида

$\rho_{annihilation}^-$  — аннигиляция дислокаций в границах зёрен/ячеек

Этот подход позволил авторам [95] описать поздние стадии (IV и V) упрочнения, а также предсказать изменение параметров микроструктуры и деформационного поведения материала при больших пластических деформациях. Тем не менее, есть ряд моментов, требующих уточнения в данной модели, когда речь заходит о её применении к ИПД:

- В модели деформационное поведение определяется в большей степени плотностью дислокаций в теле зёрен, тогда как в случае ИПД при достижении больших деформаций и измельчения зёрен до значения насыщения главная роль принадлежит границам зёрен;
- Предсказанная зависимость для изменения плотности дислокаций с увеличением степени деформации не соответствует экспериментальным данным, полученным для ИПД материалов (достижение максимального значения, а затем спад и снижение до значения насыщения)

Для более корректного описания деформационных процессов при ИПД в рамках этой модели были предложены модификации, основанные на представлениях о формировании структуры при ИПД, изложенных в разделе 3.2.1. и использованных для оценки плотности ВЗГД в разделе 3.3.. Ключевым моментом для целей проведённого исследования является модель эволюции крупнозернистой структуры в УМЗ. При этом дислокации, генерируемые в теле зёрен источниками Франка-Рида, захватываются малоугловыми и субзёрненными границами, трансформируя их в высокоугловые границы зёрен (Рис. 3.1а). Захваченные границами решёточные дислокации диссоциируют в зернограницные, после аннигиляции которых с противоположными знаками остаются нескомпенсированные ансамбли сидячих и скользящих ВЗГД избыточной плотности. Результирующая структура границ зёрен в таком случае может быть представлена ансамблями скользящих ВЗГД (Рис. 3.1в) и стенками сидячих дислокаций (Рис. 3.1б). Последние согласованно увеличивают разориентировку составляющих зерно границ, таким образом, приводя к образованию УМЗ структуры внутри исходно крупных зёрен.

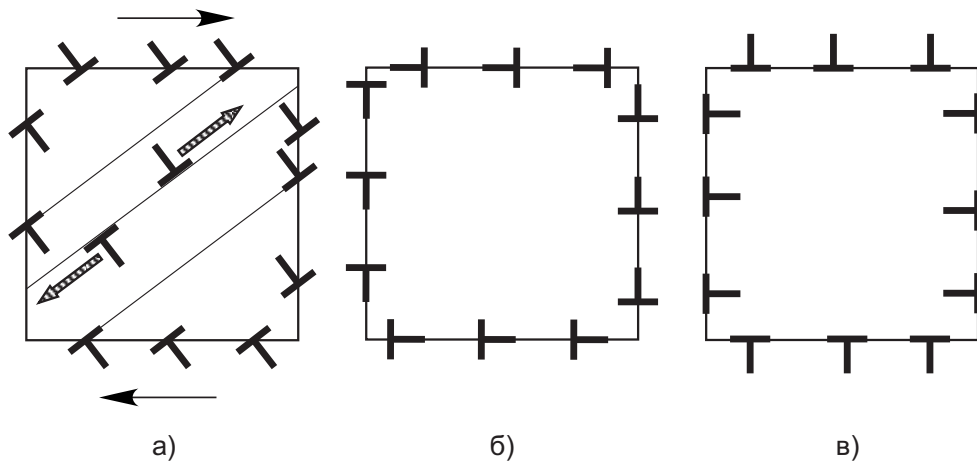


Рис. 3.1. Зарождение ансамблей ВЗГД в ходе ИПД (а), стенки сидящих дислокаций (б), ансамбли скользящих дислокаций (в)

Уравнения, положенные в основу модели Эстрина–Тота были соответственно модифицированы, чтобы отразить эти представления:

$$\rho_g = \rho_{FR}^+ + \rho_{annihilation}^- + \rho_{towall}^- \quad (3.8)$$

$$\rho_{gb} = \rho_{grains}^+ + \rho_{misorientation}^+ + \rho_{annihilation}^- \quad (3.9)$$

где:

$\rho_g$  — полная плотность дислокаций внутри зёрен/ячеек

$\rho_{FR}^+$  — дислокации, генерируемые в зёрнах источниками Франка-Рида

$\rho_{annihilation}^-$  — аннигиляция дислокаций в теле зёрен за счёт поперечного скольжения

$\rho_{towall}^-$  — дислокации, убывающие в границы из тела зёрен/ячеек

$\rho_{gb}$  — полная плотность дислокаций в границах зёрен/ячеек

$\rho_{grains}^+$  — дислокации, прибывающие в границы из тела зёрен/ячеек

$\rho_{misorientation}^+$  — сидячие дислокации, увеличивающие разориентацию границ зёрен

$\rho_{annihilation}^-$  — аннигиляция зернограницных дислокаций

Число источников Франка–Рида в теле зёрен оценивали как число возможных дислокационных сегментов, образованных пересечениями сеток дис-

локаций заданной плотности  $\rho_c$ . Итоговая система дифференциальных уравнений имела вид:

$$\dot{\rho}_g = \frac{3\beta^* d \rho_c \dot{\gamma}_c}{2b} - \frac{4\beta^* \dot{\gamma}_c}{bd\sqrt{1-f}} - k_0 \left( \frac{\gamma_w}{\gamma_0} \right)^{-\frac{1}{n}} \dot{\gamma}_w \rho_w \quad (3.10)$$

$$\dot{\rho}_{gb} = \frac{4\beta^* \dot{\gamma}_c \sqrt{1-f}}{bdf} + \frac{2\alpha^* \dot{\gamma}_c (1-f) \sqrt{\rho_w}}{fb\sqrt{3}} - k_0 \left( \frac{\gamma_w}{\gamma_0} \right)^{-\frac{1}{n}} \dot{\gamma}_w \rho_w \quad (3.11)$$

Рассмотрим подробнее, каким образом может быть учтено накопление разориентировки границами зёрен за счёт эволюции сидячей компоненты ВЗГД [98, 99]:

Для сдвига в одном направлении эволюция плотности дислокаций в границе будет иметь вид:

$$\dot{\rho}^\perp = \frac{P}{d} \vec{j} \quad (3.12)$$

где  $P$  — вероятность иммобилизации, захвата решёточной дислокации  $P = 2d/L = 1/3$

тогда полная плотность дислокаций, прибывающих в границу, может быть записана как:

$$\dot{\rho} = \frac{P}{d} (\vec{j} + \overleftarrow{j}) \quad (3.13)$$

а избыточная плотность дислокаций

$$\Delta \dot{\rho} = \frac{P}{d} (\vec{j} - \overleftarrow{j}) = \frac{P}{d} \Delta j \quad (3.14)$$

где полный поток мобильных дислокаций  $\Delta j = \vec{j} - \overleftarrow{j} = \nu(\rho_\perp^m + \rho_\top^m)$  будет связан со скоростью деформации через уравнение Орована:

$$\dot{\gamma} = b\nu\rho^m \quad (3.15)$$

из плотности избыточных сидячих ВЗГД  $\Delta\rho = (\rho^\perp - \rho^\top)$  и, следовательно, среднего расстояния между ними,  $1/d\Delta\rho$  можно рассчитать угол разориентации  $\Theta$ :

$$\Theta = bd\Delta\rho, \quad (3.16)$$

и, соответственно,

$$\dot{\Theta} = bPd(\dot{\Delta\rho}). \quad (3.17)$$

В итоге имеем:

$$\Theta = \int_0^t bPd(\dot{\Delta\rho})dt. \quad (3.18)$$

Составленная выше система определяющих дифференциальных уравнений и выражения для расчёта величины средней разориентации были использованы для моделирования эволюции параметров микроструктуры ИПД меди как в рамках модели Эстрина–Тота, так и в рамках модифицированной модели. Систему решали методом итераций, в качестве параметров модели для обеспечения совместимости результатов были использованы значения, приведённые в [95] для случая чистой меди, значение параметра  $\beta^*$  составило 0.018.

### 3.1.2. Экспериментальные исследования эволюции плотности дислокаций при РКУП меди

С целью валидации разработанных моделей были выполнены самостоятельные дополнительные исследования по наноструктурированию и определению параметром микроструктуры технически чистой меди (99.9%) [86, 91]. Перед деформированием образцы отжигали при  $600^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. Исходные образцы имели форму прутков сечением 10 мм и длиной 100 мм. После отжига образцы подвергали РКУП при комнатной температуре. Угол между каналами РКУП составлял  $90^\circ$ . Прессование заготовок проводили по

маршруту Ва (при каждом последующем проходе прессования заготовку поворачивали относительно собственной оси на  $90^\circ$ ) с числом проходов 1, 2, 4 и 12.

РСА полученных наноструктурных образцов выполняли с использованием дифрактометра Siemens с фокусировкой по Бреггу–Брентано, используя  $CuK_\alpha$  излучение при напряжении 40 Кв и токе 20 мА. Съёмки выполняли в диапазоне углов  $2\theta$  от  $40^\circ$  до  $140^\circ$ . Шаг сканирования составил  $0.02^\circ$ , а время экспозиции 20 с. Перед проведением РСА образцы подвергали механической и электролитической полировке. Для прецизионного РСА были отобраны принадлежащие двум семействам плоскостей отражения пики (111)/(222) и (200)/(400). Для каждой пары пиков рассчитывали значения размера когерентных областей рассеяния и уровня микроискажений при помощи метода Вильямсона–Холла [100], реализованного в программе МИСИС. Полученные величины использовали для оценки плотности дислокаций при допущении об их случайном распределении [101]:

$$\rho_{XRD} = \frac{2\sqrt{3} \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}}{bd_{XRD}}, \quad (3.19)$$

Полученные результаты по эволюции плотности решёточных дислокаций согласуются с опубликованными ранее данными экспериментальных исследований [102] по РСА наноструктурной меди, полученной ИПДК, где для оценки плотности дислокаций использовалось такое же выражение вида (3.19), а также меди, полученной РКУП [103], где применяли модифицированную методику определения плотности дислокаций, исходя из предположения о ячеистой структуре исследуемого материала. Во всех случаях наблюдали заметное увеличение плотности дислокаций уже при начальной стадии ИПДК, затем достижение максимума с последующим уменьшением плотности дислокаций до значения насыщения, которое слабо менялось при увеличении степени деформации до предельных значений. Типичная картина изменения плотности дислокаций при ИПДК приведена на Рис. 3.2, где значение степени деформации, равное нулю, соответствует состоянию образца после осадки.

Похожий характер зависимости объёмной плотности дислокаций от степени деформации наблюдали при помощи электронной микроскопии для меди, подвергнутой ИПД методом всестороннейковки [104]. Подробно эти данные будут анализироваться вместе с результатами моделирования в разделе 3.1.3..

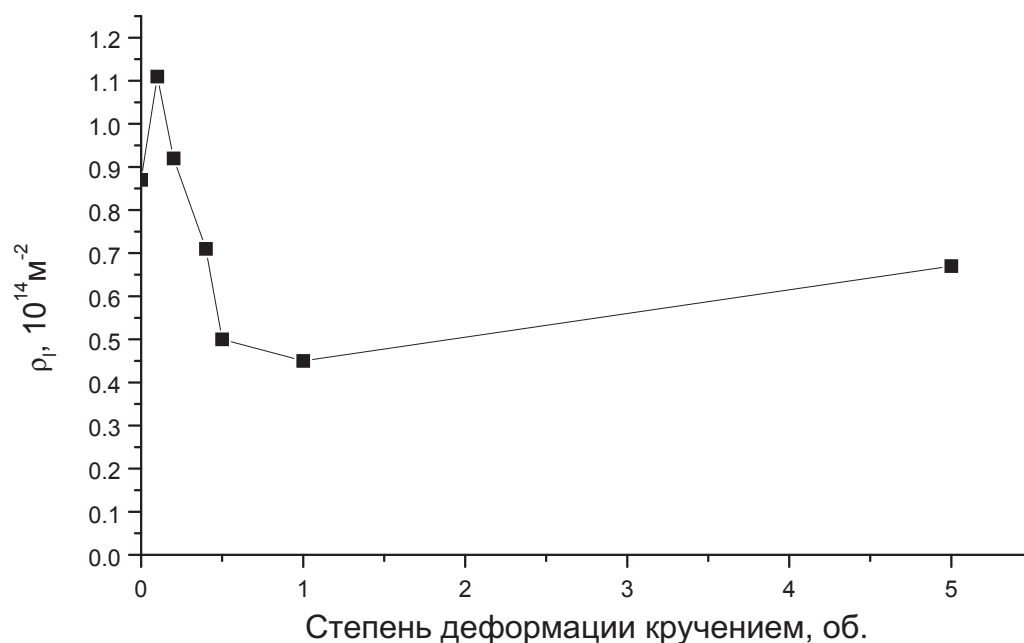


Рис. 3.2. Изменение измеренной методами РСА плотности дислокаций в зависимости от степени деформации кручением. Для построения графика использованы данные, полученные в работе [102]

### 3.1.3. Расчёт плотности дислокаций и средней разориентировки при ИПД меди

Результаты расчёта эволюции общей плотности дислокаций при ИПД меди приведены на Рис. 3.3 в сравнении с экспериментальными результатами, для случая меди, подвергнутой РКУП (данная работа, см. [91]) и всестороннейковки [104]. Здесь и далее, следуя [95] для модельных кривых значения степени деформации пересчитывали из приведённой деформации сдвигом, используя фактор Тейлора  $M = 1.65$ , что позволило отследить общую тенденцию эволюции плотности дислокаций при ИПД. Для экспериментальных



значений считали, что каждый проход РКУП подвергает материал деформации сдвигом, равной 1. Для случая ИПДК деформацию сдвигом оценивали как функцию от числа оборотов кручения для точки, соответствующей середине радиуса диска согласно [102].

Расчёты были выполнены как в рамках модели Эстрина-Тота, так и в предложенной модифицированной модели.

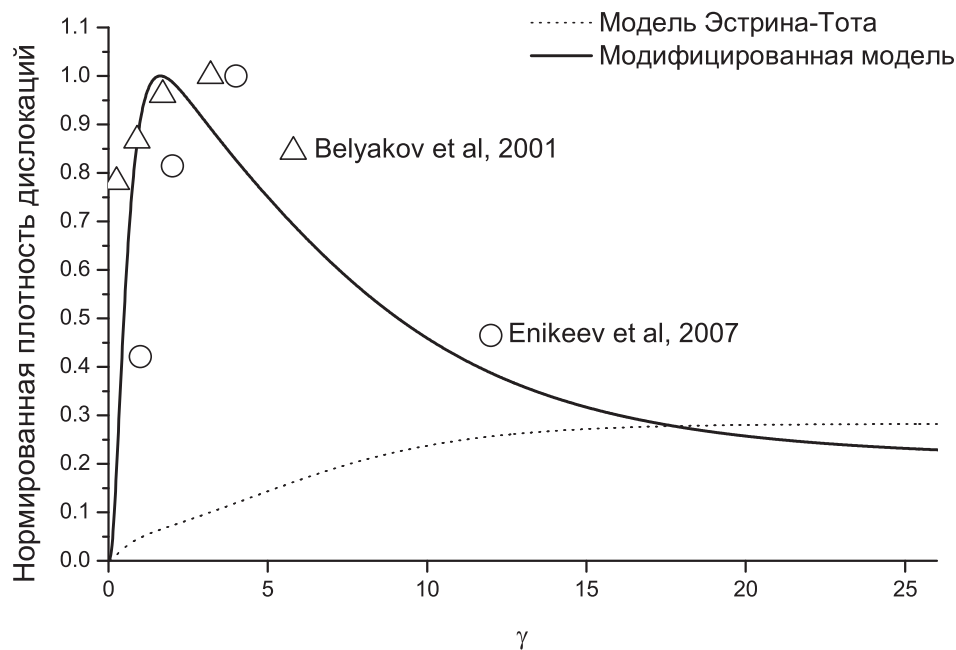


Рис. 3.3. Эволюция плотности дислокаций при больших пластических деформациях, рассчитанная при помощи модели Эстрина–Тота (прерывистая линия) и модифицированной модели (сплошная линия), в сопоставлении с экспериментальными данными для меди, подвергнутой всесторонней ковке [104]( $\Delta$ ) и РКУП [91] ( $\circ$ )

Для иллюстративных целей значения по оси  $\gamma$  на Рис. 3.3 были нормализованы на максимальное значение плотности дислокаций. Видно, что в отличие от модели Эстрина–Тота, которая предсказывает непрерывное возрастание плотности дислокаций с насыщением при достаточно большой степени деформации, модифицированная модель хорошо воспроизводит характер зависимости этой величины, полученный опытным путём.

Также модифицированную модель использовали для расчёта зависимости плотности дислокаций от деформации при ИПДК, в сравнении с экспериментальными данными, опубликованными в [102].

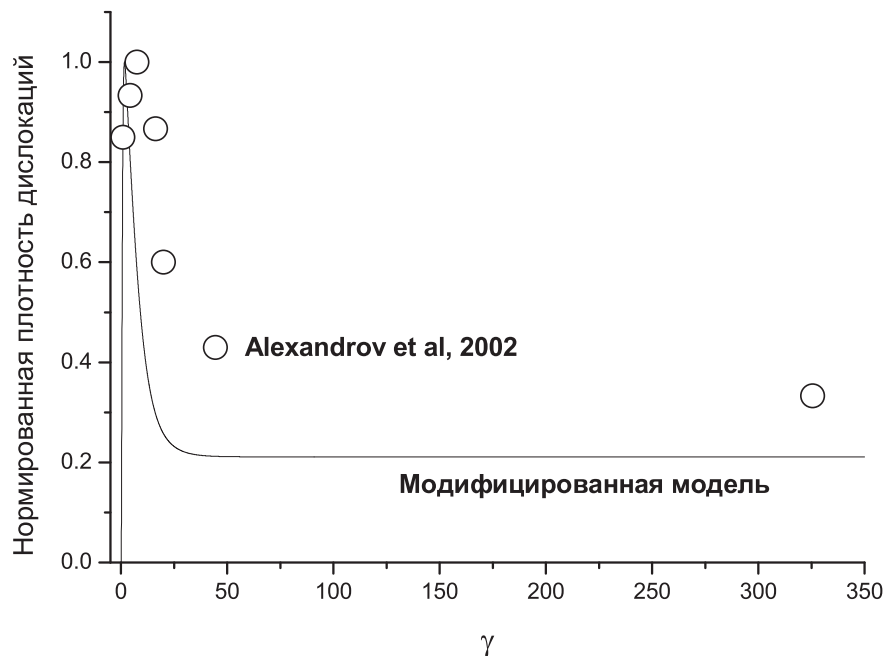


Рис. 3.4. Эволюция плотности дислокаций при больших пластических деформациях, рассчитанная при помощи модифицированной модели (сплошная линия), в сопоставлении с экспериментальными данными для меди, подвергнутой ИПДК [102]

В целом, полученные результаты демонстрируют, что предложенный в данном разделе подход позволяет воспроизвести экспериментально наблюдаемые особенности эволюции дислокационной плотности от степени деформации при ИПД. В рамках представлений, положенных в основу модификации модели Эстрина–Тота, уменьшение плотности дислокации на поздних стадиях ИПД можно объяснить уменьшением дислокационной активности (источников Франка–Рида) в теле зёрен с уменьшением размера зёрен, поскольку их объёмная доля имеет обратную зависимость от размера зёрен как  $\frac{1}{d^3}$ . В дальнейшем, деформационное поведение обеспечивается процессами, происходящими на границах зёрен, а измеряемая плотность дислокаций

определяется плотностью ВЗГД. При этом традиционные методики расчёта дислокационной плотности занижают значения, измеряемые опытным путём при помощи РСА.

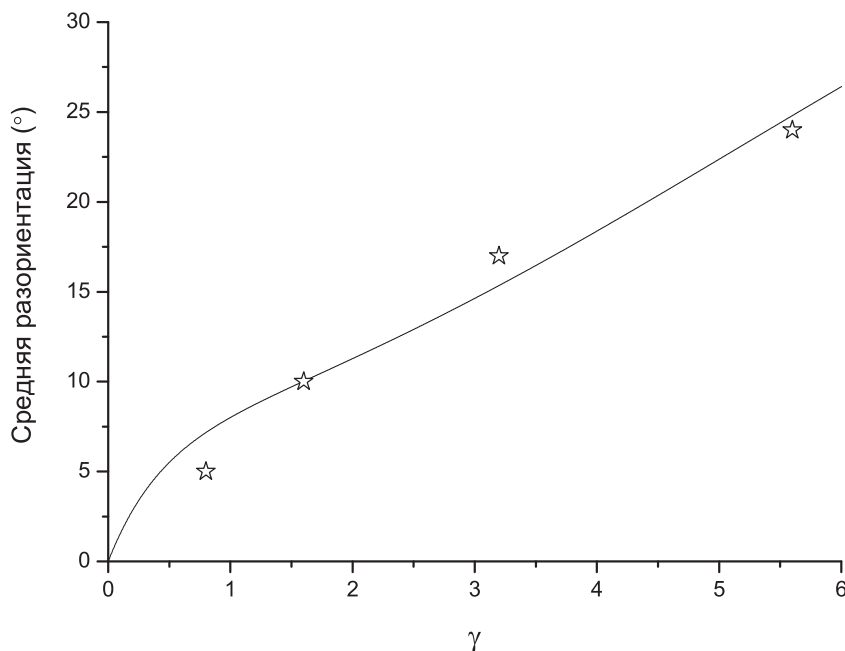


Рис. 3.5. Эволюция рассчитанной средней разориентировки при больших пластических деформациях в сравнении с экспериментальными данными (\*), полученными в [104] для меди, подвергнутой всесторонней ковке

Заложенные в модель соотношения, отражающие кинетику дислокационных процессов на границах зёрен, позволили также описать эволюцию средней разориентировки при ИПД, которая как раз и характеризует процесс наноструктурирования материала — превращения слаборазориентированных деформационно–внесённых субструктур в зёрненную УМЗ структуру с большеугловыми границами зёрен. Результаты таких расчётов представлены на Рис. 3.5, где отображена эволюция рассчитанной средней разориентировки в зависимости от степени деформации в сравнении с экспериментальными данными (\*), полученными в [104] для меди, подвергнутой всесторонней ковке. Видно, что расчётные данные хорошо воспроизводят как характер изменения наклона кривой, так и количественные значения разориентировки, измерен-

НЫЕ ИЗ ОПЫТА.

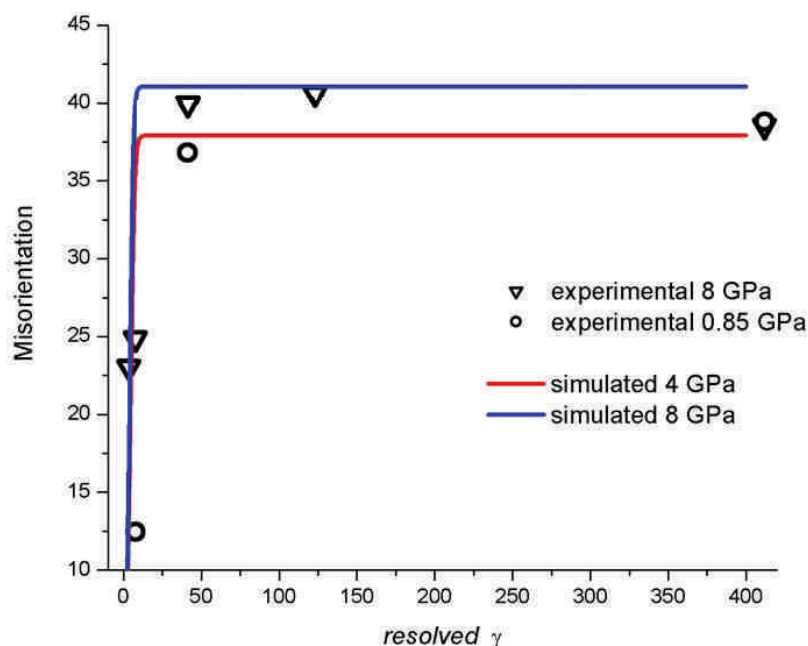


Рис. 3.6. Эволюция рассчитанной средней разориентировки в меди, подвергнутой ИПДК при разных давлениях, в сравнении с экспериментальными данными [105]

Позже, предложенный метод оценки эволюции средней разориентировки в ходе ИПД был применён совместно с дислокационной моделью Цехетбауэра [92]. На Рис. 3.6 представлены зависимости изменения средней разориентации в меди, подвергнутой ИПДК при разных давлениях, в сравнении с экспериментальными данными [105]. Для расчёта разориентации были использованы выражения вида (3.18), степень деформации сдвига оценивали для середины радиуса ИПДК образца в зависимости от числа оборотов. Видно, что в рамках предложенного подхода удалось адекватно описать характер её изменения как в зависимости от степени деформации ИПД, так и приложенного давления.

### 3.2. Моделирование рентгеновского рассеяния для определения степени неравновесности границ зёрен

Как показано выше, при ИПД происходят активные процессы накопления зернограничных дислокаций, которые приводят как к накоплению разориентации и образованию УМЗ структур (сидячие ВЗГД), так и к созданию упругих искажений кристаллической решётки вблизи границ зёрен (скользящие ВЗГД). Известно, что при достаточно низкой гомологической температуре применение значительных деформаций, например, при помощи холодной прокатки или других традиционных методов деформационного воздействия, [37, 106, 107] может существенно фрагментировать структуру металлических материалов. Однако, как правило, в результате получают субструктуры, характеризующиеся рыхлыми малоугловыми границами. В отличие от этих методов, ИПД позволяет получать нано- или УМЗ структуры, образованные преимущественно большеугловыми границами общего типа [2, 3].

Повышенные свойства ИПД материалов обуславливаются, в частности, специфическим строением границ зёрен, образованных при формировании УМЗ структур за счёт больших пластических деформаций. При этом объёмная доля границ существенно и нелинейно возрастает при уменьшении размера зёрен. Одним из ключевых факторов здесь является представление о неравновесных границах зёрен, введённое в 70–80-х годах XX века [108–110], которое основано на рассмотрении взаимодействия границ раздела и осуществляющих деформацию решёточных дислокаций, этот вопрос подробно изложен в работах отечественных исследователей (см., например, [111]). Неравновесность границ зёрен проявляется избыточной энергией и наличием дальнедействующих полей упругих напряжений [110], которые были обнаружены экспериментально с использованием анализа изображений ПЭМ прямого разрешения [112, 113]. В качестве источников этих полей рассматривают ансамбли зернограничных дислокаций различной конфигурации.

В настоящем разделе для определения плотности ВЗГД как меры неравновесности границ зёрен в наноструктурных материалах, полученных ИПД,

разработан и использован подход к моделированию рентгеновского рассеяния, позволяющий рассчитывать рентгенограммы материалов с учётом дефектной структуры их границ зёрен. В качестве модельных представлений было использовано изложенное в предыдущем разделе описание дефектной структуры, ключевым элементом которой являются неравновесные ансамбли ВЗГД. На этой основе разработан алгоритм и программа для расчёта рентгенограмм наноструктурных материалов и определения плотности ВЗГД на примере наноструктурной меди.

### 3.2.1. Теоретические представления для моделирования неравновесных границ зёрен

Теория неравновесных границ зёрен в терминах внесённых зернограничных дефектов была разработана А.А. Назаровым с соавторами [114–116]. Основными элементами дефектной структуры границ зёрен в ИПД материалах были определены (i) неупорядоченные сетки ВЗГД; (ii) диполи стыковых дисклинаций и (iii) ансамбли тангенциальных ВЗГД.

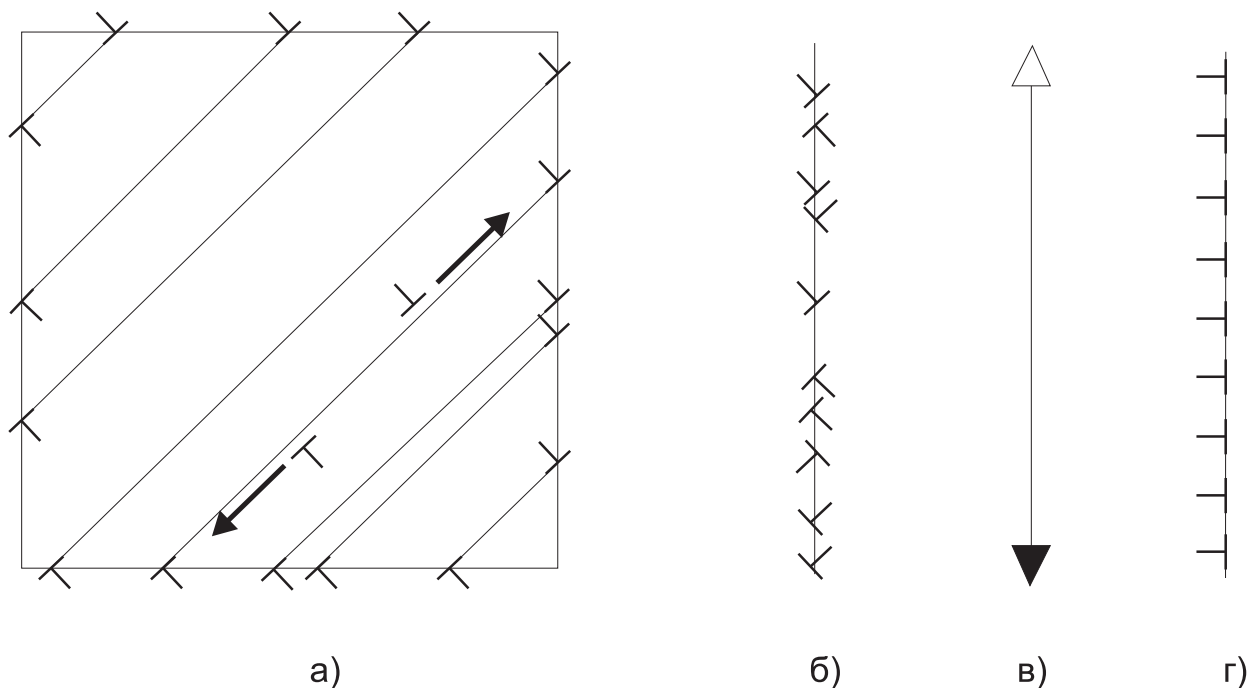


Рис. 3.7. Образование ВЗГД в границах зёрен при скольжении в зерне

На Рис. 3.7 схематично изображён процесс, приводящий к образованию

ансамблей ВЗГД в ходе ИПД: в результате скольжения решёточных дислокаций в зерне (Рис. 3.7а) образуются неупорядоченные сетки ВЗГД (Рис. 3.7б). Захваченные границей решёточные дислокации диссоциируют на зернограничные дислокации, которые можно описать в виде суперпозиции сидячих и скользящих ВЗГД. Эти компоненты дефектной структуры можно представить в виде диполей стыковых дисклинаций (Рис. 3.7в) и ансамблей тангенциальных ВЗГД (Рис. 3.7г). Эти составляющие дефектной структуры границ зёрен не взаимодействуют друг с другом, поскольку имеют взаимно перпендикулярные векторы Бюргерса, поэтому их вклады в создание полей упругих напряжений можно рассматривать отдельно. В ходе релаксационных процессов на границе зерна происходит аннигиляция ВЗГД с векторами Бюргерса разного знака, в результате чего остаются нескомпенсированные, избыточные ВЗГД с одинаково направленными векторами Бюргерса. Характерное время релаксации неупорядоченных сеток захваченных границей дислокаций составляет [116]:

$$\tau = \frac{kTh_0^3}{\delta D_b G v_a} \quad (3.20)$$

где  $v_a$  — атомный объём,  $h_0^3$  — средняя дистанция между дислокациями.

Для чистой меди при комнатной температуре  $\delta D_0 = 5 \times 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $v_a = 1.18 \times 10^{-29} \text{ м}^3$ ,  $G = 4.21 \times 10^{10} \text{ Па}$ , для дислокаций плотностью  $10^8 \text{ м}^{-1}$  оценки дают  $\tau \sim 10^6 \text{ с}$ , или примерно десять суток. Это означает, что даже при комнатной температуре через пренебрежимо малое время основными составляющими дефектной структуры становятся только упомянутые выше дислокационные конфигурации.

Следуя этим выводам, в данной работе для анализа влияния дефектной структуры (Рис. 3.8в) на рентгеновского рассеяние на ИПД материалах рассматривали две основные её составляющие: ансамбли скользящих ВЗГД (Рис. 3.8а) и стенки сидячих дислокаций, которые могут быть описаны в терминах диполей стыковых дисклинаций (Рис. 3.8б).

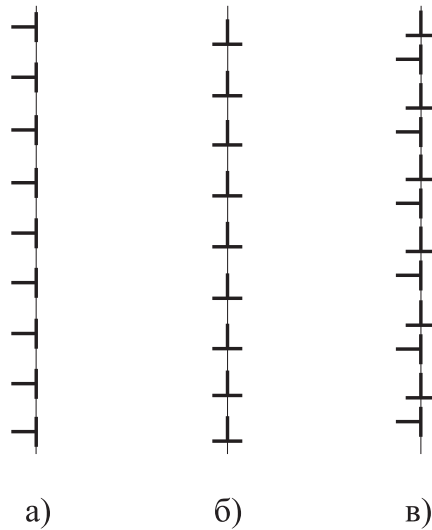


Рис. 3.8. Граница, содержащая скользящие ВЗГД (а), сидячие ВЗГД (б), ВЗГД обоих типов (в)

### 3.2.2. Методика моделирования рентгеновского рассеяния на УМЗ материалах

Для разработки подхода к моделированию рентгенограмм наноструктурных материалов были использованы основные принципы рассеяния рентгеновских лучей кристаллической решеткой в рамках кинематической теории рассеяния. Интенсивность рассеянной неполяризованной электромагнитной волны в направлении, заданном углом  $2\theta$  по отношению к направлению падения, описывается следующим уравнением [117]:

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \times \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \times \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (3.21)$$

Здесь  $I_0$  — интенсивность падающей электромагнитной волны;  $c$  — скорость света в вакууме;  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона;  $R$  — расстояние от рассеивающего центра до точки, в которой фиксируется интенсивность рассеянной электромагнитной волны.  $\left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2$  — множитель Томсона;  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$  — фактор поляризации.

Рассеивающими центрами для рентгеновских лучей являются все электроны, входящие в атом. Для учёта разности фаз волн, рассеянных разными электронами атома использовали атомный фактор или функцию атомного



рассеяния  $f$ , значения  $f_0$  для расчёта которой в зависимости от значений угла  $\theta$  и длины волны  $\lambda$  табулированы для ряда химических элементов [118] вместе с дисперсионными поправками  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$ , отражающими связь электронов в атоме между собой.

Учитывая, что размер зёрен в УМЗ материалах не превышает один микрон, расчёт рассеяния рентгеновских лучей выполняли в рамках кинематической теории рассеяния, пренебрегая динамическими эффектами рассеяния. Этот подход является хорошим приближением для кристаллитов с размером менее  $10^{-7}$  м [117], и он неоднократно с успехом применялся в целом ряде работ [119–122] применительно к малым нано- и субмикрорекристаллическим материалам с различной кристаллической решёткой.

Рассмотрим плоскую волну, заданную единичным вектором  $\vec{s}_0$  и длиной волны  $\lambda$ , которая рассеивается на двух произвольных атомах  $A_1$  и  $A_2$  [117] в направлении  $\vec{s}_1$  (Рис. 3.9).

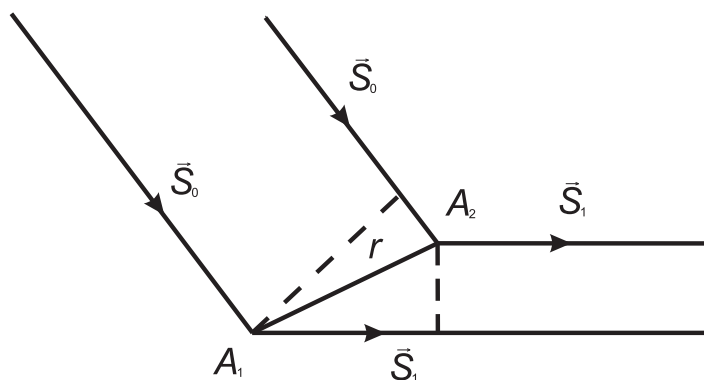


Рис. 3.9. Схема рассеяния рентгеновских лучей на двух произвольных рассеивающих центрах

Интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных всеми атомами кристаллита, в точке наблюдения  $Q$  можно записать как:

$$I = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} \sum_j \sum_k e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \times (\vec{s}, (\vec{r}_k - \vec{r}_j))}. \quad (3.22)$$

Для рассеяния на совокупности различным образом ориентированных

кристаллитов получим:

$$I(2\theta) = \sum_i I_i(2\theta), \quad (3.23)$$

где  $I_i$  - интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных атомами  $i$ -того кристаллита, рассчитанная согласно (3.22).

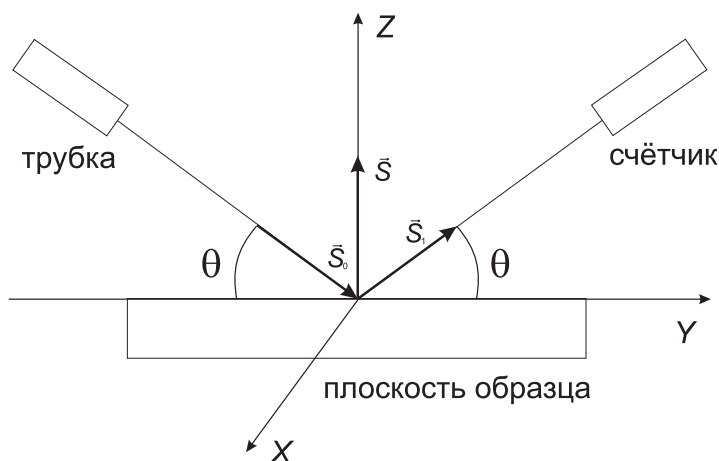


Рис. 3.10. Схема рассеяния рентгеновских лучей в рентгеновских дифрактометрах

Данное выражение можно упростить, принимая во внимание особенности традиционной схемы рентгеновских съёмок по Бреггу–Брентано (Рис. 3.10) с фиксированным углом рассеяния  $2\theta$ . Вектор рассеяния  $\vec{s}$  при этом выражается как  $(0, 0, 2 \sin \theta)$  в системе координат, связанной с образцом. Тогда (3.22) можно переписать как:

$$I = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} \sum_j \sum_k e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \times 2 \sin \theta (r_k^z - r_j^z)}, \quad (3.24)$$

где  $r_i^z$  — координата  $i$ -того атома относительно оси, нормальной к плоскости образца в системе координат дифрактометра.

Рассмотрим сумму вида  $\sum_j \sum_k e^{i(x_k - x_j)}$ . Используя формулу Эйлера для комплексных чисел, имеем:

$$\begin{aligned} e^{i(x_k - x_j)} &= \cos(x_k - x_j) + i \sin(x_k - x_j) = \\ &= \cos(x_k - x_j) + i (\sin(x_k) \cos(x_j) - \cos(x_k) \sin(x_j)). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sum_j \sum_k e^{i(x_k - x_j)} &= \sum_j \sum_k \cos(x_k - x_j) + i (\sin(x_k) \cos(x_j) - \cos(x_k) \sin(x_j)) = \\ &= \sum_j \sum_k \cos(x_k - x_j) + i \left( \sum_j \sum_k \sin(x_k) \cos(x_j) - \sum_j \sum_k \cos(x_k) \sin(x_j) \right). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Окончательно

$$\sum_j \sum_k e^{i(x_k - x_j)} = \sum_j \sum_k \cos(x_k - x_j), \quad (3.27)$$

то есть, выражение (3.24) можно переписать в виде:

$$I = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} \sum_j \sum_k \cos\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \times 2 \sin(\theta)(r_k^z - r_j^z)\right). \quad (3.28)$$

Тепловые колебания атомов в (3.28) учитывали с помощью температурного множителя  $e^{-2M}$  [118], где

$$M = \frac{12h^2}{m} k\Theta \times \left( \frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (3.29)$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка;  $m$  — масса атома;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\Theta$  — характеристическая температура ( $\Theta = h \frac{\nu}{k}$ ,  $\nu$  — максимальная частота тепловых колебаний атомов);  $x = \frac{\Theta}{T}$  ( $T$  — термодинамическая температура, соответствующая условиям съёмки),  $\Phi(x)$  — функция Дебая

Окончательно выражение для интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных идеальной кристаллической решеткой имеет вид:

$$I = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} e^{-2M} \sum_j \sum_k \cos\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \times 2 \sin \theta (r_k^z - r_j^z)\right) \quad (3.30)$$

В качестве модельного поликристалла рассматривали набор отдельных кубических кристаллитов, случайным образом ориентированных в пространстве. Ориентацию кристаллитов задавали с помощью углов Эйлера (Рис. 3.11.)

[122, 123].

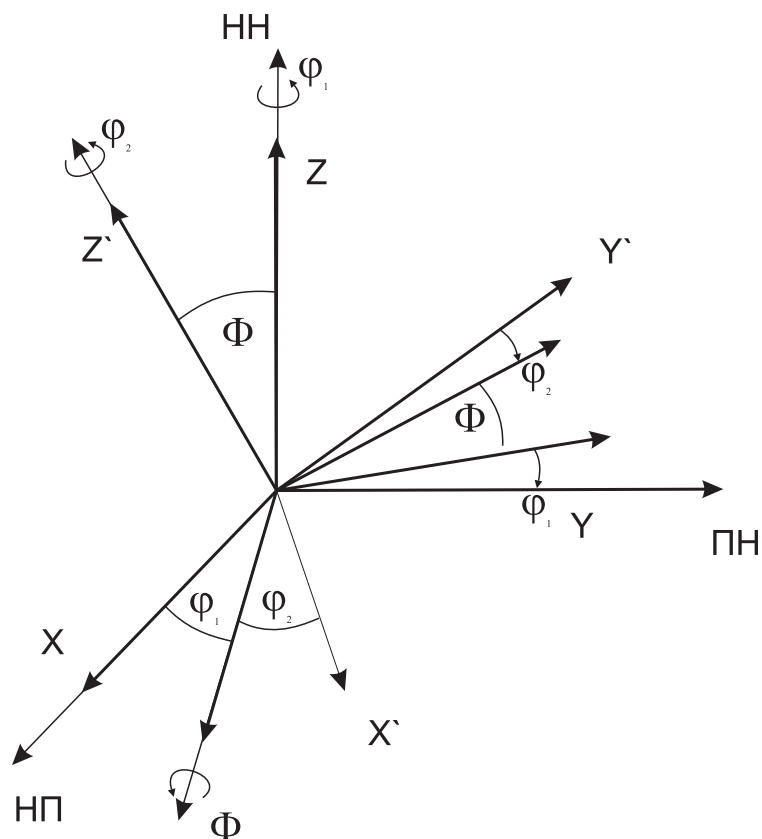


Рис. 3.11. Ориентация системы координат зерна  $K'$  по отношению к системе координат образца  $K''$ , задаваемая углами Эйлера.

Интенсивность рассеянных на поликристалле рентгеновских лучей определяли согласно (3.30). Расчёты проводили для съёмки при комнатной температуре  $T = 293\text{K}$ .

### 3.2.3. Методика моделирования неравновесных границ зёрен

Неравновесное состояние границ зёрен описывали в терминах избыточной плотности ВЗГД [110, 115]. Как было описано в подразделе 3.2.1. в процессе наноструктурирования при ИПД захваченные границей решёточные дислокации диссоциируют на несколько зернограничных с уменьшенными значениями вектора Бюргерса. После релаксации зернограничных процессов и аннигиляции ВЗГД с противоположными знаками, в границе остаются избыточная плотность зернограничных дислокаций одного знака [115]. Были

выбраны типичные конфигурации ВЗГД, для каждой из которых рассчитывали соответствующие смещения атомов в приближении континуальной теории упругости.

Смещение  $i$ -того атома  $\vec{U}_i$  рассчитывали как векторную сумму смещений от каждой дислокации  $\vec{U}_j^i$ :

$$\vec{U}_i = \sum_j \vec{U}_j^i. \quad (3.31)$$

Согласно [124] компоненты смещения, обусловленного наличием в среде краевой прямолинейной дислокации,  $\vec{U}_i$  для точки с координатами  $(x, y, z)$  рассчитываются как:

$$U_x = \frac{b}{2\pi} \left( \arctg\left(\frac{y}{x}\right) + \frac{1}{2(1-\sigma)} \frac{xy}{x^2 + y^2} \right), \quad (3.32)$$

$$U_y = -\frac{b}{4\pi(1-\sigma)} \left( (1-2\sigma) \ln \sqrt{x^2 + y^2} + \frac{x^2}{x^2 + y^2} \right), \quad (3.33)$$

$$U_z = 0, \quad (3.34)$$

где  $b$  - модуль вектора Бюргерса,  $\sigma$  - коэффициент Пуассона.

Плотность ВЗГД  $\rho$  задавали как такое количество дислокаций  $N$  с вектором Бюргерса  $\vec{b}$  на грани кристаллита, чтобы выполнялось следующее соотношение для  $\rho$  при данном размере зёрен  $d$ :

$$Nb = \rho db_L, \quad (3.35)$$

где  $b_L$  — модуль вектора Бюргерса решёточной дислокации.

Как видно из формулы, подразумевается, что  $\rho$  здесь (и далее) понимается как зернограничная, линейная плотность дислокаций (количество дислокаций на единицу длины) с размерностью  $\text{м}^{-1}$ . Следует отличать её от часто используемой в литературе величины для численной оценки плотности решёточных дислокаций, которая определяется как отношение суммарной длины всех дислокаций на единицу объёма и имеет размерность  $\text{м}^{-2}$ .

Различные конфигурации ВЗГД задавали, варьируя расположение дис-

локаций на границах и направления их векторов Бюргерса. Такой подход позволил рассчитать рентгенограммы нанокристаллического материала в зависимости от вида конфигурации ВЗГД и их плотности.

Предложенный подход может быть применим к анализу любых металлических материалов, имеющих кристаллическую структуру. В данной работе анализ параметров расчётных рентгенограмм в сопоставлении с экспериментальными данными был применён для определения плотности ВЗГД на примере наноструктурной меди, полученной ИПД. Размер зёрен  $d = na$  задавали через длину рёбер кристаллитов, кратной ( $n$ ) параметру ГЦК решётки меди  $a = 0.3615$  нм, Расчёты производили для  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  излучения медной рентгеновской трубки, использованной при экспериментальных исследованиях, длина волны принималась равной  $\lambda = 0.154178$  нм.

#### 3.2.4. Определение плотности ВЗГД с помощью компьютерного моделирования

Несмотря на то, что может существовать большое количество различных случаев диспозиции избыточных ВЗГД (например,  $B'$ ) в отдельном пробном зерне (Рис. 3.12), исходя из модельных представлений, рассмотренных в подразделе 3.2.1., для анализа были выбраны наиболее показательные конфигурации: ансамбли скользящих ВЗГД, дающих совместные вклады в создание зерне упругие поля сжатия ( $A^-$ ) и растяжения ( $A^+$ ), а также ансамбли самосогласованных сидячих ВЗГД ( $B$ ).

Для описания реалистичной картины распределения ВЗГД в зёрнах поликристалла учитывали эффекты, связанные со взаимным расположением соседних зёрен: поскольку рассматриваемая граница с ВЗГД принадлежит двум соседним зёрнам, то если тангенциальные ВЗГД будут создавать упругие поля растяжения в одном зерне, то в другом, соответственно, сжимающие. Таким образом, необходимо было рассмотреть конфигурации ВЗГД, создающими в пробном зерне как растягивающие, так и сжимающие напряжения  $A^\pm$  (Рис. 3.13), представляющая собой комбинацию  $A^+$  и  $A^-$ .

В результате воплощения вышеизложенного подхода численным мето-

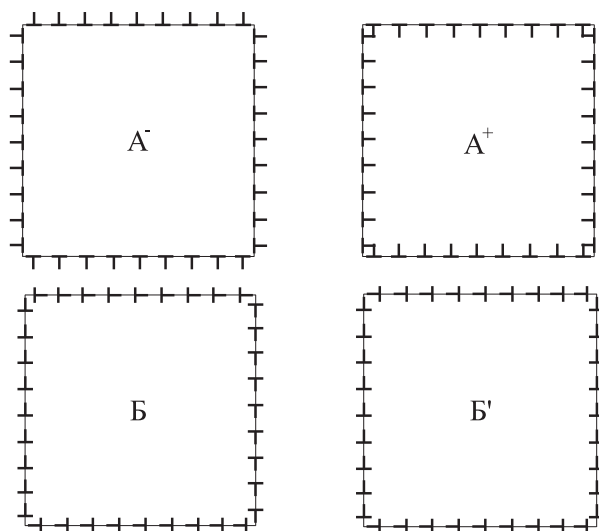


Рис. 3.12. Конфигурации скользящих ВЗГД, создающие в зерне упругие поля сжатия ( $A^-$ ) и упругие поля растяжения ( $A^+$ ), конфигурация последовательно расположенных сидячих ВЗГД (Б), пример другой конфигурации сидячих ВЗГД (Б')

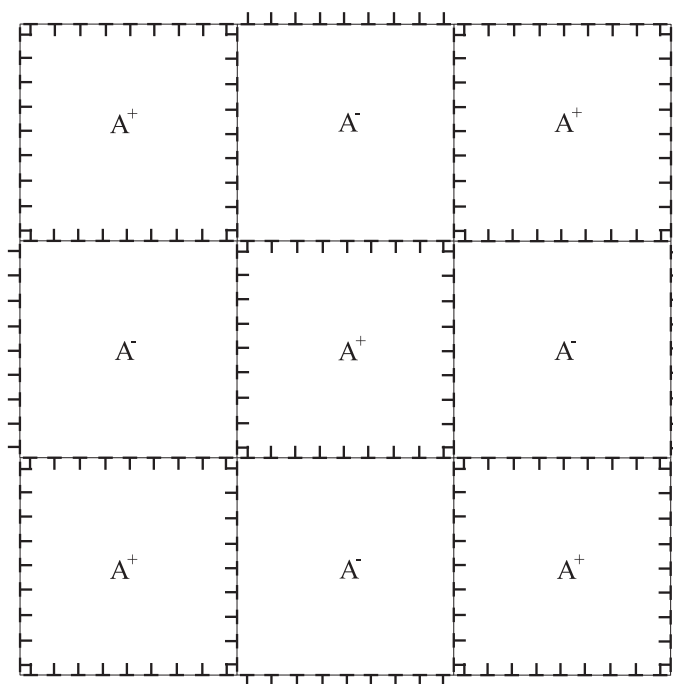


Рис. 3.13. Схематичное изображение совокупности зёрен, в которых скользящие ВЗГД создают растягивающие и сжимающие поля упругих напряжений ( $A^\pm$ )

дом были рассчитаны рентгенограммы нанокристаллической Cu с размером зёрен  $d = 15a$ . Плотность ВЗГД полагали равной нулю для случая идеально-

го нанокристалла и  $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$  для каждой конфигурации ВЗГД. Значение плотности ВЗГД  $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$  было выбрано, исходя из анализа экспериментальных и теоретических работ, в которых оценивали содержание зернограницных дислокаций в ИПД материалах [115,125,126]. На Рис. 3.14 приведены рассчитанные пики (400) для каждого случая, а их параметры — в таблице 3.1.

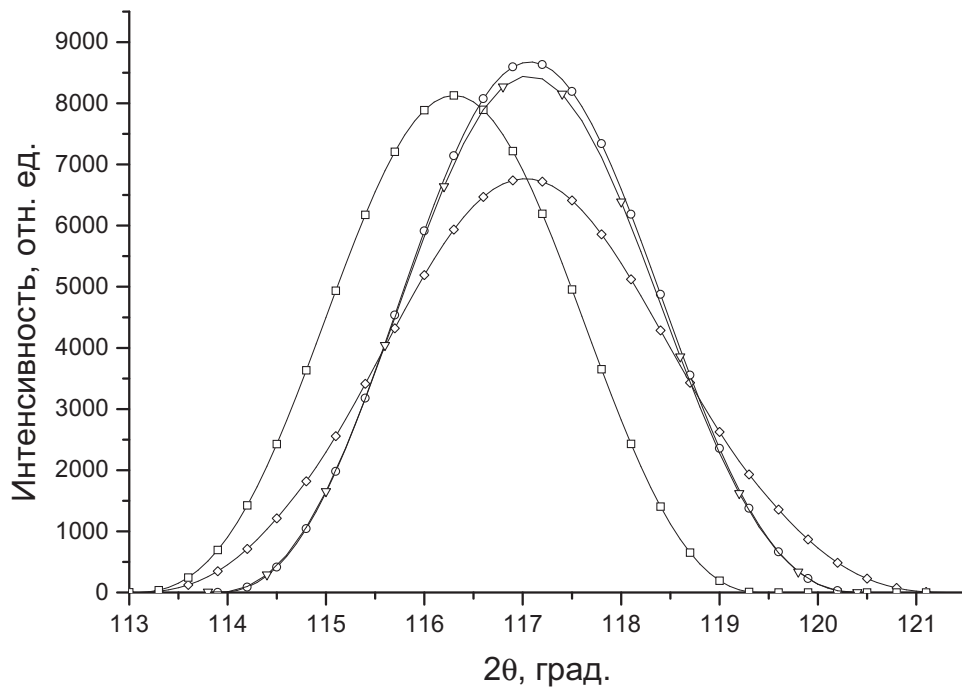


Рис. 3.14. Рентгенограммы пика (400): Cu с идеальной решёткой (○), Cu, содержащая скользящие ВЗГД конфигурации  $A^+$  (□),  $A^\pm$  (◇), Cu, содержащая сидячие ВЗГД конфигурации B (▽)

Из Рис. 3.14 и таблицы 3.1 видно, что наличие сидячих ВЗГД практически не отражаются на изменении параметров рентгеновских пиков. Скользящие ВЗГД конфигураций  $A^+$ ,  $A^-$  не изменяют уширения пиков, однако смещают центры их тяжести: в частности, как показано на Рис. 3.14, конфигурация  $A^+$  вызывает смещение в сторону меньших  $\theta$ ,  $A^-$ , соответственно — в сторону больших. Реалистичная конфигурация  $A^\pm$  приводит к значительному уширению пика.



Таблица 3.1. Параметры рентгеновского пика (400) наноструктурной Cu, содержащей ВЗГД

Состояние материала	Инт. ширина, град.	Положение ц.т., град.
Идеальный нанокристалл	2.92	117.10
Конфигурация $A^+$ , $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$	2.86	116.30
Конфигурация $A^-$ , $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$	2.94	117.84
Конфигурация $A^\pm$ , $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$	3.47	117.08
Конфигурация Б, $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$	2.93	117.09

Таким образом, результаты расчётов демонстрируют, что ВЗГД могут существенно изменять параметры рентгеновских профилей наноструктурных материалов. Помимо размерного уширения, характерного для бездефектного поликристалла с ультрамелким размером зёрен, рентгенограммы наноматериалов с неравновесными границами зёрен имеют дополнительное уширение, связанное с полями упругих напряжений тангенциальной компоненты ВЗГД. Анализ таких рентгенограмм вызывает дополнительные трудности, связанные с разделением разных вкладов, обеспечивающих изменение формы рентгеновских профилей, тем не менее, предложенный подход позволил оценить плотность ВЗГД в ИПД материалах на основе анализа экспериментальных рентгенограмм и сопоставления с результатами численного расчёта.

### 3.3. Определение параметров дислокационной структуры границ зёрен в ИПД материалах

Как было отмечено в предыдущем разделе, одновременный вклад нескольких структурных параметров в форму рентгеновского профиля существенно затрудняет количественный РСА ИПД материалов. Особенно сложно представляется задача определения параметров присущих им неравновесных границ зёрен. Оценим плотность ВЗГД в наноструктурной меди с использованием предложенного в данной работе подхода.

Рассмотрим особенности экспериментальных рентгенограмм ИПД наноматериалов. На Рис. 3.15 представлен взятый из работы [127] пик (222) нано-

структурной Cu, полученной шаровым размолотом с последующей консолидацией ИПДК (кривая 2), в сравнении с пиком (222) крупнокристаллической Cu (кривая 1). После ИПД данный материал имел размер зёрен порядка 14 нм [127], что приближает экспериментальную ситуацию к той, что может быть напрямую рассчитана с помощью компьютерного моделирования.

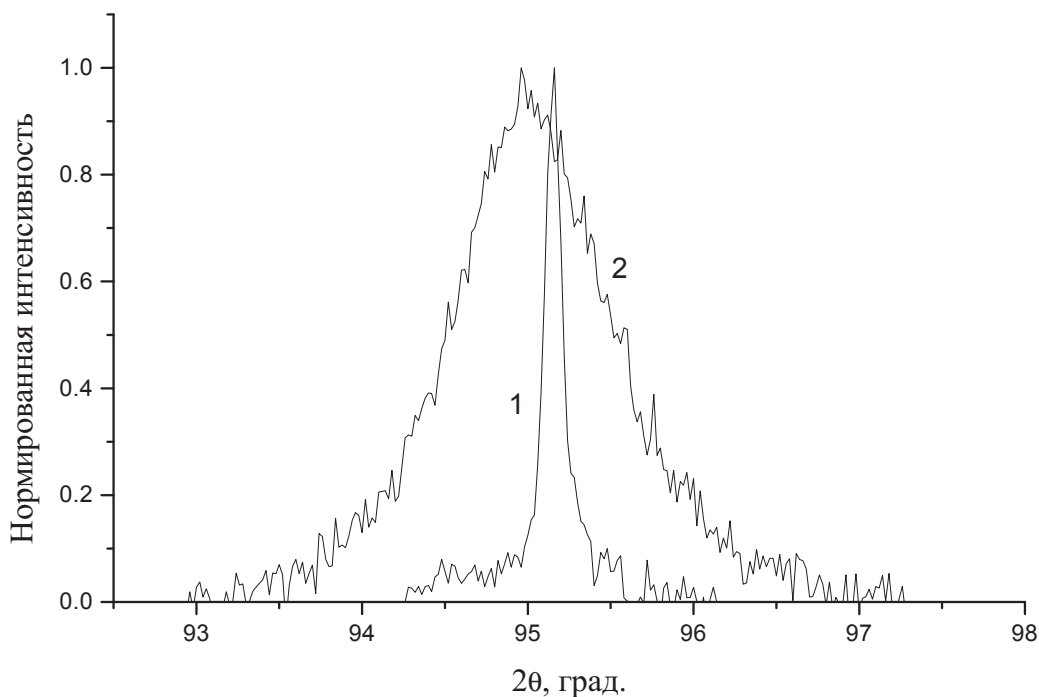


Рис. 3.15. Рентгенограммы крупнокристаллической Cu (1) и наноструктурной Cu, полученной методом измельчения в шаровой мельнице и подвергнутой ИПД кручением (2). График построен на основе данных, представленных в [127].

Визуально заметное значительное уширение пика (222) меди в наноструктурном состоянии по сравнению с крупнокристаллическим (Рис. 3.15) обусловлено как чрезвычайно малым размером зёрен, так и с высоким уровнем микроискажений кристаллической решётки. Это обстоятельство существенно затрудняет интерпретацию рентгенограмм, поскольку, даже оценив уровень микроискажений традиционными методами РСА, весьма сложно установить, какой плотности ВЗГД он соответствует. Оценим плотность ВЗГД в

наноструктурной меди, полученной ИПД, используя предложенный в данной работе подход.

С этой целью были промоделированы профили линии (222) нанокристаллической меди, содержащей ВЗГД с плотностью от нуля до  $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$  в реалистичной конфигурации типа  $A^\pm$ .

На Рис. 3.16 демонстрирует зависимости уширения, связанного с размером кристаллитов  $\beta_s$  и искажениями кристаллической решётки  $\beta_d$  от размера зёрен для плотности дислокаций  $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$  и  $\rho = 0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ .

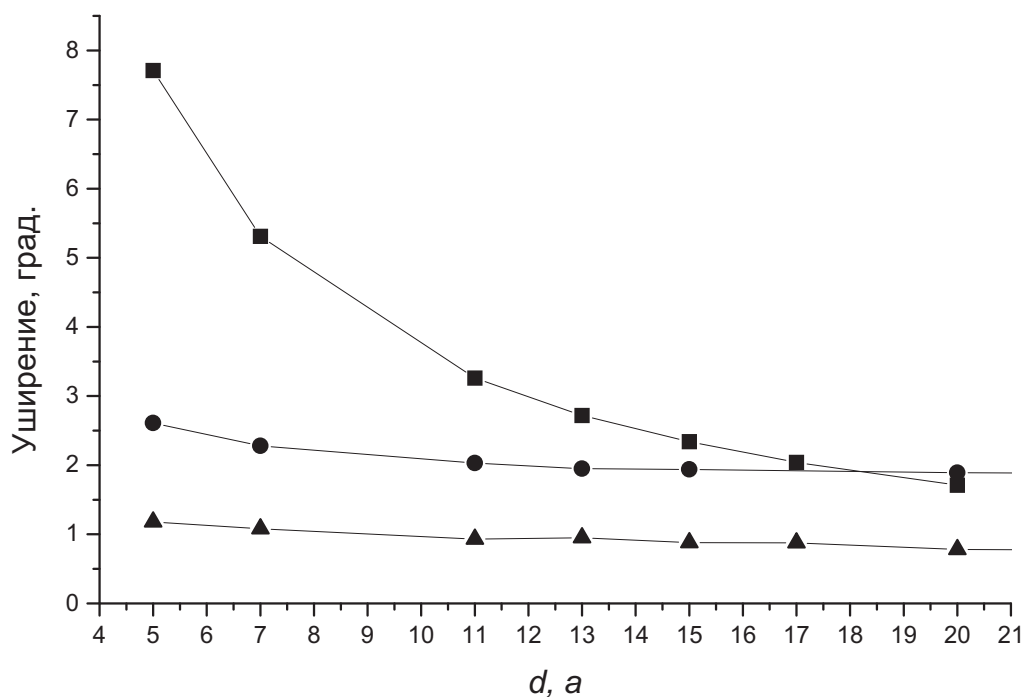


Рис. 3.16. Зависимости значения уширений размерного (■) и деформационного для плотности дислокаций  $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$  (●) и  $\rho = 0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$  (▲) в зависимости от размера зёрен

Из Рис. 3.16 видно, деформационное уширение, связанное с ВЗГД, убывает заметно медленнее размерного, так что последнее является преобладающим при чрезвычайно малом размере зёрен, близком к  $d = 1 \div 3 \text{ нм}$ . С увеличением размера зёрен вклад деформационного уширения начинает становиться сравнимым с размерным, таким образом дополнительно затрудняя

анализ рентгенограмм.

Для оценки плотности ВЗГД, соответствующей экспериментально наблюдаемому деформационному уширению, были рассчитаны значения  $\beta_d$  пиков (222) расчётных профилей наноструктурной меди для нескольких значений плотности ВЗГД, а также для экспериментально измеренного пика. Деформационное уширение экспериментального пика оценили, исходя из известного размера зёрен ( $14 \pm 2$  нм ( $39 \pm 6a$ ) [127]) — соответствующее ему размерное уширение было подсчитано по формуле Шеррера [128]. Для получения значений деформационного уширения расчётных рентгенограмм для значения размера зёрен  $d = 39a$  прибегали к экстраполяции.

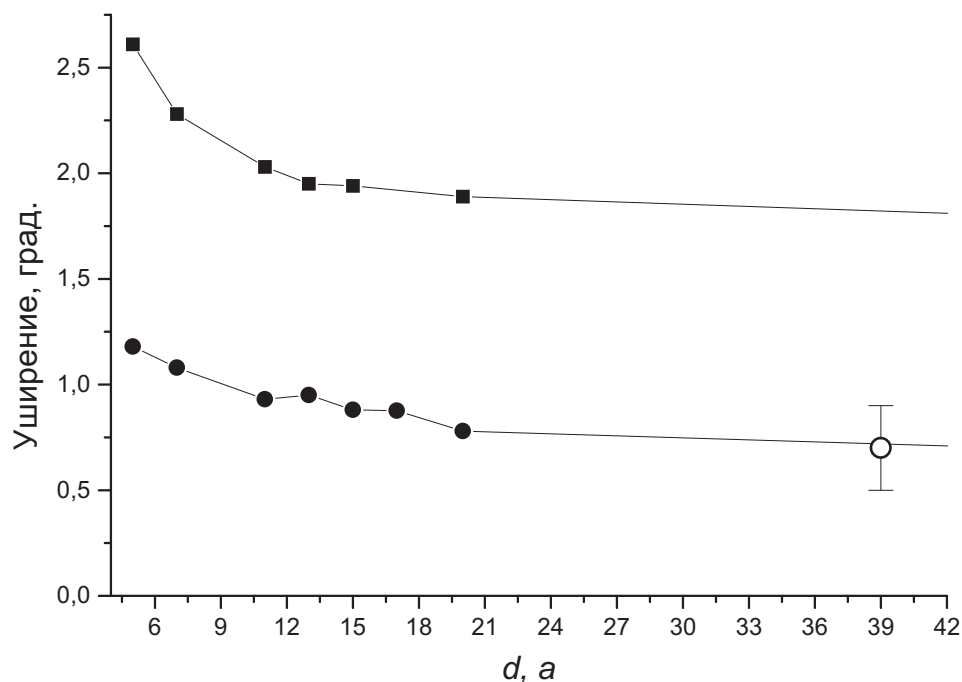


Рис. 3.17. Деформационное уширение в зависимости от размера зёрен при плотности ВЗГД  $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$  (■) и  $\rho = 0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$  (●); ○ — деформационное уширение экспериментального пика (222).

Полученные результаты приведены на Рис. 3.17. Из рисунка видно, что экспериментальное значение  $\beta_d$  находится между расчётными кривыми для плотности ВЗГД  $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$  и  $\rho = 0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ . Следует отметить, что при

данных расчётах использовались сильные приближения, поскольку вклад в уширение экспериментально измеренного пика могли вносить не только ВЗГД, но и другие структурные параметры, как например, распределение зёрен по размерам или дефекты упаковки.

Для более корректной оценки плотности ВЗГД на основе анализа экспериментальных данных были использованы результаты работ по исследованию структуры УМЗ меди, полученной ИПДК и подвергнутой последующему низкотемпературному отжигу [129]. В этой публикации приведены данные об изменении параметров рентгеновского пика (400) наноструктурной меди после серии отжигов от 100 до 190° (Рис. 3.18). Интересно, что при отжиге более 100°С происходит заметное уменьшение уширения пиков, хотя вплоть до температуры 150°С не происходит наблюдаемого при помощи ПЭМ изменения зёрновой структуры материала. ПЭМ исследования позволили также установить, что контраст границ зёрен приобрёл полосчатый вид, что может быть интерпретировано как уменьшение внутренних напряжений на границе. Отжиг при температурах более 150°С привёл к росту зёрен и существенному уменьшению уширения пиков с одновременным ростом их интенсивности.

Таким образом, есть все основания полагать, что изменение уширения пика при отжиге связано исключительно с релаксацией напряжений в границах зёрен, то есть превращением их в равновесные за счёт термически активированной аннигиляции ВЗГД, поскольку остальные составляющие микроструктуры исследованной меди не изменялись. При 150°С происходит полный возврат границ зёрен. Следовательно, в рамках предложенного модельного подхода можно сопоставить наноструктурную медь после ИПДК Cu модельному нанокристаллу, содержащему ВЗГД, а отожжённую при 150°С медь — идеальному нанокристаллу. При этом в рамках моделирования изменение уширения экспериментальных пиков с нагревом до начала рекристаллизации можно соотнести с изменением  $\beta$  расчётных пиков при уменьшении значений задаваемой плотности ВЗГД при постоянном значении размера кристаллитов. Результаты этой работы представлены в таблице 3.2.

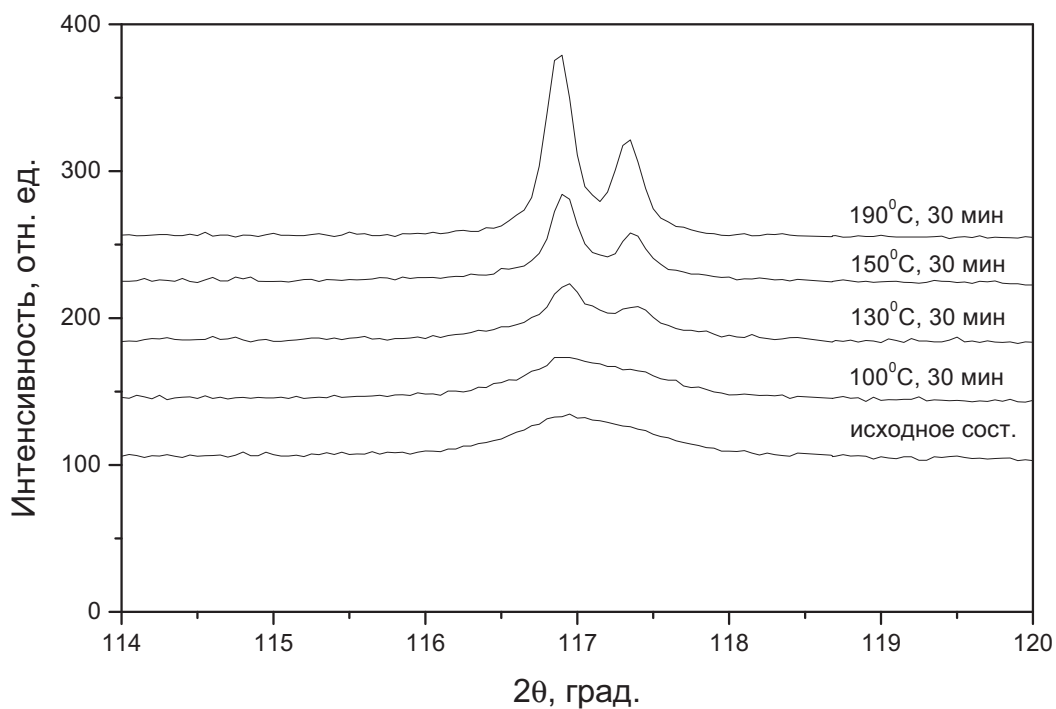


Рис. 3.18. Изменение вида рентгенограмм пика (400) наноструктурной Cu в зависимости при низкотемпературном отжиге. Рисунок получен с использованием данных, опубликованных в [129].

Таблица 3.2. Деформационное уширение для экспериментального (работа [129]) и модельных рентгеновских пиков (400).

	$\beta_d$ , град.
Эксперимент	0.81
$\rho = 0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$	0.83
$\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$	1.78

На основании анализа полученных результатов можно констатировать, что полученное с помощью предложенного подхода значение плотности ВЗГД в УМЗ меди, полученной ИПДК, составляет величину порядка  $0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ .

Подобные оценки были сделаны с использованием экспериментальных данных для УМЗ меди, полученной ИПДК и подвергнутой кратковременным низкотемпературным отжигам, доложенным в [130]. В результате проведенных аналогично вышеописанным численных расчётов было получено

значение плотности ВЗГД  $\sim \rho = 0.4 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ .

В целом, предложенный подход к моделированию рентгенограмм наноструктурных материалов позволил оценить плотность ВЗГД для ИПД материалов, которая, как показано на примере наноструктурной меди, составляет величину порядка  $\rho = 0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ . Эта величина может быть использована как мера неравновесности границ зёрен, которые в свою очередь могут влиять на свойства ИПД материалов [2].

Для определения плотности ВЗГД использовали приём, подробно описанный в разделе 3.3.: наноструктурные образцы (полученные методом РКУП после 12 циклов прессования) подвергали низкотемпературному отжигу при  $150^\circ\text{C}$  в течение 60 минут) для обеспечения полного возврата границ зёрен аналогично [129]. Плотность ВЗГД определяли на основе анализа рентгенограмм для двух состояний наноструктурной меди при помощи компьютерного моделирования (см. раздел 3.3., а также работы [88, 89]).

Анализ полученных экспериментальных данных при помощи предложенного в данной главе подхода показал, что плотность ВЗГД в наноструктурном состоянии исследованной меди составляет значение порядка  $0.3 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ , что соответствует плотности решёточных дислокаций  $\rho_l = \frac{3\rho}{d} \sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Поскольку сидячие ВЗГД не влияют на параметры рентгеновских пиков, используем плотность скользящих ВЗГД для оценки величины эквивалентной им плотности решёточных дислокаций как  $\rho_L = \sqrt{2}\rho_l \approx 1.4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Это значение близко к предельным плотностям дислокаций, образующихся при больших степенях деформаций. При этом, оно превышает значения плотности дислокаций ( $\rho_{max} = 0.1 - 1.2 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ ), экспериментально измеренных в максимуме зависимости, приведённой на Рис. 3.2. Таким образом, кажущийся эффект достижения максимальной плотности дислокаций на начальных стадиях ИПД можно объяснить видоизменением дислокационных конфигураций — дислокации концентрируются преимущественно в границах зёрен, что приводит к экранировке их полей напряжений, в результате измеряемая рентгеновским методом объёмная плотность дислокаций искусственно зани-

жается.

### 3.4. Краткие выводы по главе 3

1. Предложена кинетическая дислокационная модель для анализа деформационного поведения и эволюции параметров микроструктуры в металлических материалах в ходе ИПД на основе модифицированной модели Эстрина–Тота. Выполненные численные расчёты позволили объяснить экспериментально измеренные зависимости изменения плотности дислокаций — уменьшение измеряемой плотности дислокаций на поздних стадиях ИПД, наступающее в результате истощения дислокационных источников в теле зёрен и превалирования зернограничных процессов.
2. Показано, что анализ процессов эволюции дислокаций в границах зёрен в рамках дислокационно–кинетической теории позволяет рассчитать изменение средней разориентации с увеличением степени деформации. Полученные результаты согласуются с данными, полученными опытным путём на примере наноструктурной меди.
3. Предложен подход для определения степени неравновесности границ зёрен в УМЗ материалах, полученных ИПД, на основе анализа данных РСА при помощи моделирования рентгенограмм наноматериалов с границами, содержащими ВЗГД.
4. Разработанный подход позволил определить параметры дислокационной структуры УМЗ материалов на примере наноструктурной меди, полученной ИПД. Установлено, что наблюдаемые изменения вида рентгенограмм наноструктурной Cu, полученной ИПД, по сравнению с рентгенограммами соответствующей крупнокристаллической Cu обусловлены наличием зернограничных дислокаций высокой плотности (порядка  $0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ ).



## ГЛАВА 4.

### ЯВЛЕНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В ИПД СПЛАВАХ

#### Введение

Помимо дефектной структуры границ зёрен на свойства ИПД материалов может существенным образом влиять их фазовый состав. В частности, такое явление, как сегрегация атомов легирующих элементов на границах зёрен в сплавах, может влиять не только на их механическое поведение, но и термическую стабильность, а также коррозионную стойкость [131]. Так, в рамках проведённых в настоящей работе исследований был обнаружен эффект дополнительного упрочнения в УМЗ сплавах на основе алюминия и железа, обусловленный образованием зернограничных сегрегаций в результате ИПД. Это явление «сверхпрочности» обусловлено не только ультрамелким размером зёрен, но и другими, специфическими для ИПД материалов особенностями тонкой структуры, в частности, такими, как зернограничные сегрегации.

В данной главе рассматриваются вопросы, связанные с первыми наблюдениями и количественной аттестации процессов перераспределения атомов легирующих элементов в сплавах, подвергнутых ИПД. Содержание главы отражено в оригинальных публикациях [6, 58, 59, 132–142]

#### 4.1. Образование сегрегаций на границах зёрен в УМЗ сплавах, полученных ИПДК

Эффектам, связанным с изменением химического и фазового состава границ зёрен, посвящено большое количество публикаций, в [143] приведён обзор результатов работ по исследованию фазовых переходов на границах зёрен, свидетельствующих, в частности, об эффекте смачивания границ за счёт

образования зернограничных фаз. Это явление может облегчать миграцию границ зёрен, в алюминиевых сплавах приводить к проявлению высокоскоростной сверхпластичности [143]. В то же время, анализ влияния вызванного деформацией перераспределения атомов легирующих элементов на прочность УМЗ материалов был незначительно представлен в литературе, в том числе и потому, что увеличение их концентрации, не приводящее к образованию фаз, сложно однозначно определить без привлечения прямых методов разрешения атомной структуры. Поводом для проведения исследований, описываемых в данном разделе стали данные об аномальной прочности сплава 1570, опубликованные в [144]. Анализ проведённых рентгеновских исследований показал, что параметр решётки сплава после ИПДК заметно уменьшился, что косвенно свидетельствовало о том, что магний покинул алюминиевую матрицу. Была выдвинута гипотеза о том, что и повышенная прочность, и уменьшение концентрации магния в теле зёрен ИПДК сплава обусловлены образованием зернограничных сегрегаций.

#### 4.1.1. Косвенные свидетельства деформационно–внесённых зернограничных сегрегаций в Al–Mg сплаве

В качестве объекта исследований использовали алюминиевый сплав 1570 системы Al–Mg (Al-5.7Mg-0.32Sc-0.4Mn, масс. %) [132,133]. Поведение магния в твёрдом растворе Al детально изучено в научной литературе [145]. Данный сплав наноструктурировали из обработанного на твёрдый раствор состояния (2 часа при 380°C), подвергая его ИПДК (давление 6 ГПа, количество оборотов — 20). В результате были получены образцы диаметром 20 мм и толщиной порядка 1 мм.

Анализ микроструктуры выполняли при помощи ПЭМ, РСА а также атомно–зондовой пространственной томографии (АПТ). Средний размер зёрен и распределение зёрен по размерам определяли, используя темнопольные изображения, полученные в плоскости кручения, по результатам обчёта не менее 350 зёрен в области, соответствующей середине радиуса образца. Элек-

тронограммы снимали с площади диаметром 1.3 мкм. РСА выполняли при помощи дифрактометра общего типа Rigaku Ultima IV — с фокусировкой по Бреггу–Брентано и излучением  $\text{CuK}_\alpha$  при значениях напряжения 50 кВ и тока 40 мА. Параметр решётки  $a$ , размер областей когерентного рассеяния  $d_{XRD}$  и уровень микроискажений кристаллической решётки  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  рассчитывали методом Ритвельда, реализованном в программе MAUD (разработка и копирайт Л. Люттеротти [146]).

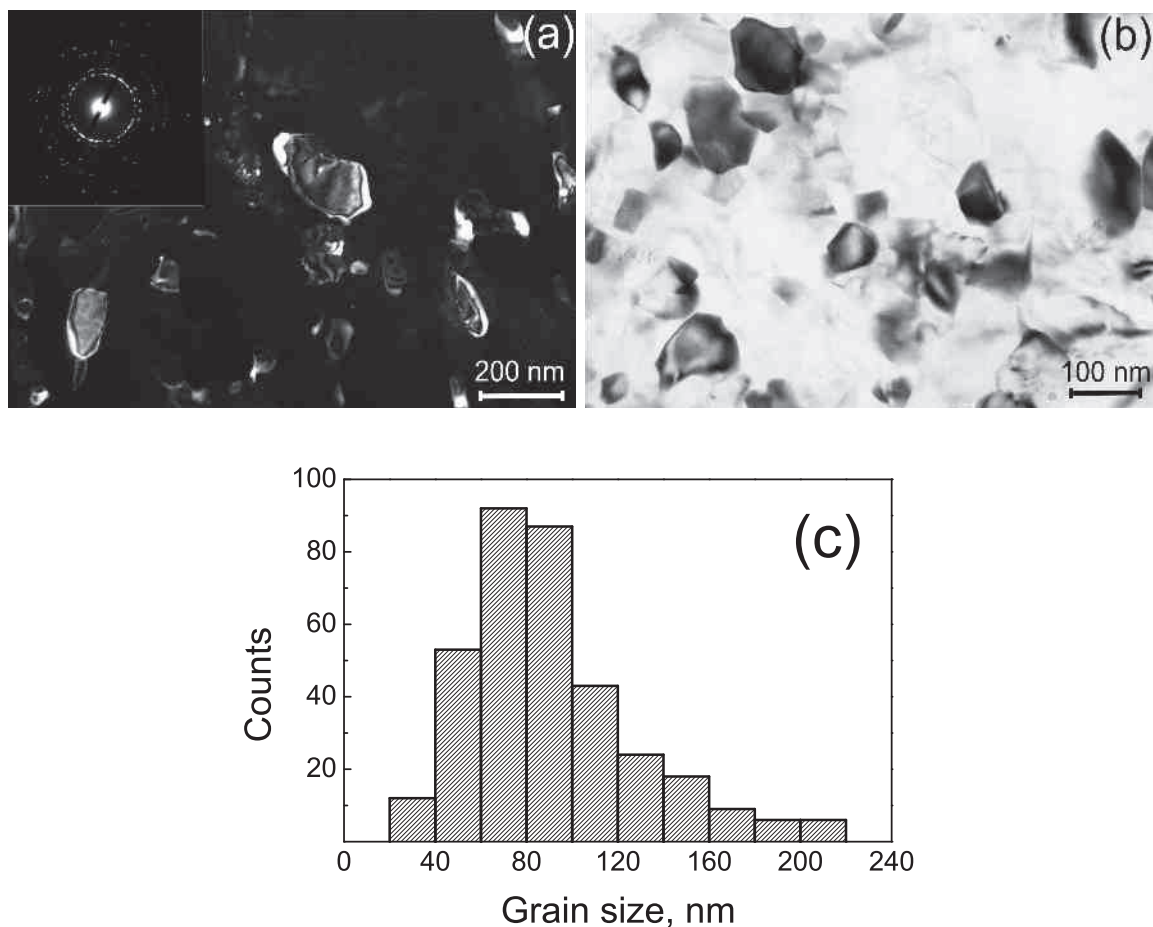


Рис. 4.1. Типичные электронномикроскопические изображения в тёмном (а) и светлом поле (б) структуры УМЗ сплава 1570, полученного ИПД. Распределение зёрен по размерам, полученное по результатам ПМ исследований (в) [133]

Электронномикроскопический анализ показал [133], что ИПДК приводит к полному наноструктурированию исходной крупнозернистой структуры сплава. Из рисунка 4.1а,б видно, что в этом состоянии сплав 1570 харак-

теризуется однородной УМЗ микроструктурой с результирующим средним размером зёрен  $d = 97$  нм, который был определён с помощью диаграммы распределения зёрен по размерам (Рис. 4.1в).

Типичный вид электронограммы, представленной на Рис. 4.1а (точечные рефлексy, распределённые по кольцам Дебая–Шерера) свидетельствует о том, что эта структура образована преимущественно большеугловыми границами зёрен. Важно отметить, что внутри ультрамелких зёрен наблюдали незначительное количество дислокаций (Рис. 4.1б), что согласуется как с представлениями, изложенными в предыдущих главах, так и с другими экспериментальными данными, представленными в литературе для ИПД алюминиевых сплавов, см., например, [147].

Рентгеновские исследования позволили установить, что ИПДК влечёт за собой значительное уменьшение параметра кристаллической решетки  $a$  сплава 1570 — его величина после деформации изменяется с  $a = 4.0765 \pm 0.0001$  Å до  $a = 4.0692 \pm 0.0003$  Å — в сторону значения параметра решётки чистого алюминия (Таблица 4.1).

Таблица 4.1. Концентрация магния в алюминиевой матрице в сплаве 1570 в исходном закалённом состоянии и в наноструктурном состоянии, полученном ИПДК при комнатной температуре

Метод	КЗ состояние	УМЗ состояние
РСА	$7.0 \pm 0.2$	$6.4 \pm 0.5$
АПТ	$7.0 \pm 0.15$	$6.4 \pm 0.3$

Известно, что уменьшение параметра кристаллической решетки Al–Mg сплавов обусловлено выделением из твердого раствора магния [148], имеющего широкую область растворимости в алюминии. При этом выделение 1 ат. % магния приводит к уменьшению  $a$  на  $0.0046$  Å [149]. Таким образом, судя по установленным изменениям  $a$ , в процессе ИПДК при комнатной температуре из твердого раствора сплава 1570 выделилось  $\approx 0.6$  ат. % магния. Эта оценка хорошо коррелирует с полученными позднее данными АПТ, которые прямо указывают на изменение содержания магния в алюминиевой матрице в ре-

зультате ИПДК сплава 1570 с ( $7.0 \pm 0.2$  ат.%) до ( $6.4 \pm 0.2$  ат.%), подтверждая существенное уменьшение концентрации магния в твёрдом растворе.

Принимая во внимание, что по данным РСА и ПЭМ в структуре материала после ИПДК не было обнаружено выделений вторичных частиц  $\beta$ -фазы, была выдвинута гипотеза, что выявленное уменьшение содержания магния в твёрдом растворе сплава 1570 после ИПДК связано с образованием сегрегаций в области границ зёрен, причём локальное содержание магния в них может превышать 10–15% [132].

#### 4.1.2. Прямые доказательства образования деформационно–внесённых зернограницных сегрегаций в Al–Mg сплаве

Для изучения особенностей расположения атомов в ИПДК образцах использовали метод АПТ. Образцы для исследований методом АПТ готовили методом электрополировки. АПТ выполняли с использованием атомного зонда САМЕСА с энергокомпенсацией (ЕСОТАР). Образцы для АПТ, приготовленные в виде тонких игл, испаряли импульсным электрическим полем (доля импульса 20%, частота — 2 кГц) при температуре 80К. Обработку данных осуществляли с помощью программного пакета GPM 3D Data software®.

Прямые наблюдения атомной структуры УМЗ сплава 1570 полностью подтвердили выдвинутую гипотезу — распределение атомов магния было существенно изменено в результате ИПДК. Как показано на Рисунке 4.2 анализируемый объём материала пересекает явно выраженная сегрегация, состоящая из атомов магния.

Детальное рассмотрение этих данных позволило визуально разрешить набор (311) атомных плоскостей алюминия справа от сегрегации, при этом отсутствующих справа от неё (Рис. 4.2 (б)). Это наблюдение однозначно свидетельствует о том, что сегрегация разделяет области, существенно разориентированные друг относительно друга, то есть она находится на границе зёрен. Как карта распределения химических элементов в сечениях анализируемого объёма (Рис. 4.2(в)), так и концентрационный профиль, рассчитанный в на-

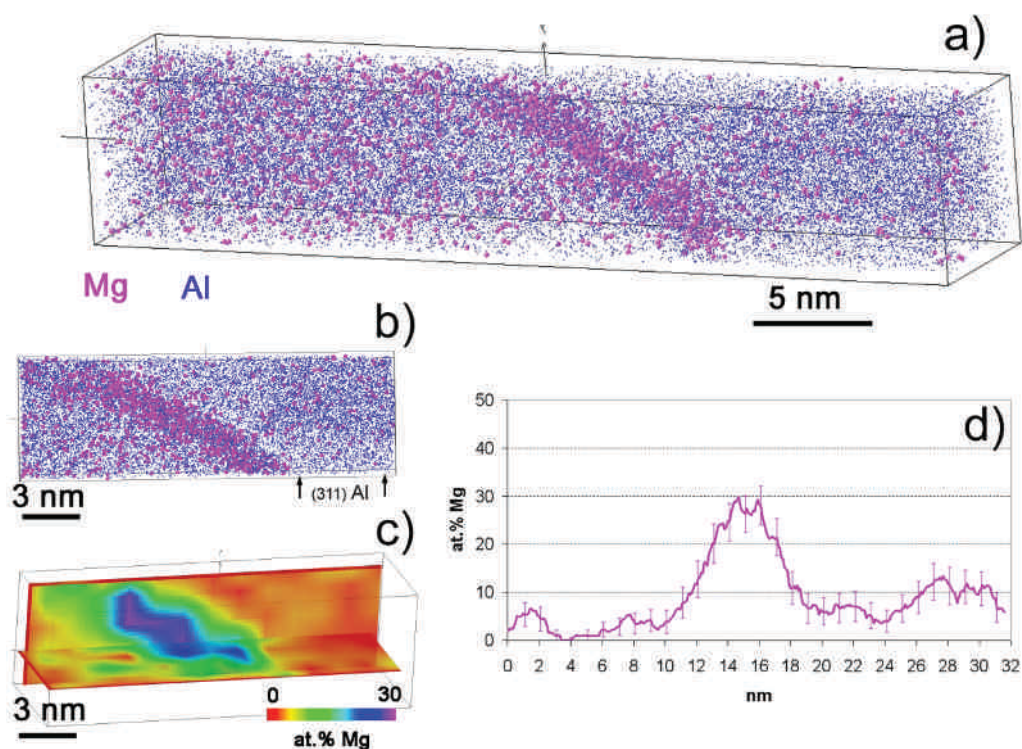


Рис. 4.2. Трёхмерная реконструкция распределения атомов в УМЗ сплаве 1570, полученная методом АПТ: (а) — изображение 3D-проекции зернограничной сегрегации магния (атомы алюминия представлены точками, атомы магния — кружками); (б) — проекция проанализированного объёма, ориентированная так, чтобы разрешить атомные плоскости (311) алюминия справа от сегрегации; (в) — химическая карта распределения магния по объёму; (г) — концентрационные профили элементов, рассчитанные в направлении, поперечном сегрегации [133]

правлении, перпендикулярном границе (Рис. 4.2(г)) свидетельствуют о том, что повышение локальной концентрации магния в границе составляет величину до 30 ат.%, в пределах ширины слоя порядка 6 нм.

Важно подчеркнуть, что эта концентрация, тем не менее, ниже той (40 ат.%), что требуется для образования вторичной фазы  $Al_3Mg_2$ , так что обнаруженное скопление примесных атомов не может быть отнесено к выделению  $\beta$ - фазы. Также следует отметить, что сегрегации магния являются неоднородными — были отмечены значительные флуктуации концентрации магния вдоль границы. Другие элементы обнаружены в границе не были.

Деформационно-внесённые в ходе ИПД сегрегации в Al сплавах наблю-

дали и ранее, в частности, для УМЗ сплава 6061, полученного ИПДК [150], и сплава 7136, полученного РКУП [151]. Тем не менее, в этих работах концентрация магния в границах не превышала нескольких атомных процентов. В настоящей работе впервые показано, что ИПД может приводить к образованию аномальных зернограничных сегрегаций, с параметрами, заметно отличающимися от термодинамически-выгодных, а именно, повышенным на десятки процентов содержанием примесных элементов и аномальной шириной — до нескольких нанометров. Естественно предположить, что такие сегрегации могут повлиять на свойства материалов. Данный вопрос будет рассмотрен в следующей главе.

#### 4.1.3. Формирование зернограничных сегрегаций в аустенитной нержавеющей стали

Для того, чтобы установить, насколько универсальным является обнаруженный эффект необычной сегрегации примесных атомов в области границ зёрен, нами были проведены подобные исследования на примере нержавеющей стали, подвергнутой ИПДК [139].

Объектом исследования была выбрана промышленная аустенитная нержавеющая сталь типа AISI 316 ( $\text{Fe}-0.03\text{C}-17\text{Cr}-0.41\text{Si}-1.72\text{Mn}-0.01\text{P}-0.03\text{S}-12.9\text{Ni}-2.36\text{Mo}$ , масс. %), которая была подвергнута отжигу при температуре  $1050^\circ\text{C}$  с закалкой в воздухе. Наноструктурирование осуществляли методом ИПДК при давлении 6 ГПа и числе оборотов оснастки 10. Температура деформирования составила  $20^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$ . В результате получали образцы диаметром 20 мм и толщиной 0.7 мм. Наблюдение и определение параметров микроструктуры осуществляли с помощью методик, детально описанных в подразделах 4.1.1. и 4.1.2.

316 сталь в исходном закалённом состоянии характеризовалась типичной крупнозернистой структурой со средним размером зёрен около  $22\ \mu\text{m}$ . Исследования СПЭМ позволили установить, что ИПДК при комнатной температуре привела к формированию сильно искажённой микроструктуры со

средним размером зёрен около 40 нм (Рис. 4.3а). По снятым электронограммам аналогично подразделу 4.1.1. был сделан вывод о том, что приведённая структура образована преимущественно большеугловыми границами зёрен. Анализ рефлексов на электронограммах показал, что данное состояние образовано в основном Г.Ц.К. аустенитной фазой  $\gamma$ -Fe, однако, также было зарегистрировано небольшое количество рефлексов, соответствующих мартенситу. В то же время фазовый РСА не выявил на рентгенограммах пиков  $\alpha$ -мартенсита, то есть его содержание не превышает пределов чувствительности данного метода ( $\sim 5\%$ ). УМЗ сталь, полученная ИПДК при  $400^\circ\text{C}$ , демонстрировала менее искажённую равноосную структуру с бóльшим размером зёрен порядка 90 нм (Рис. 4.3б).

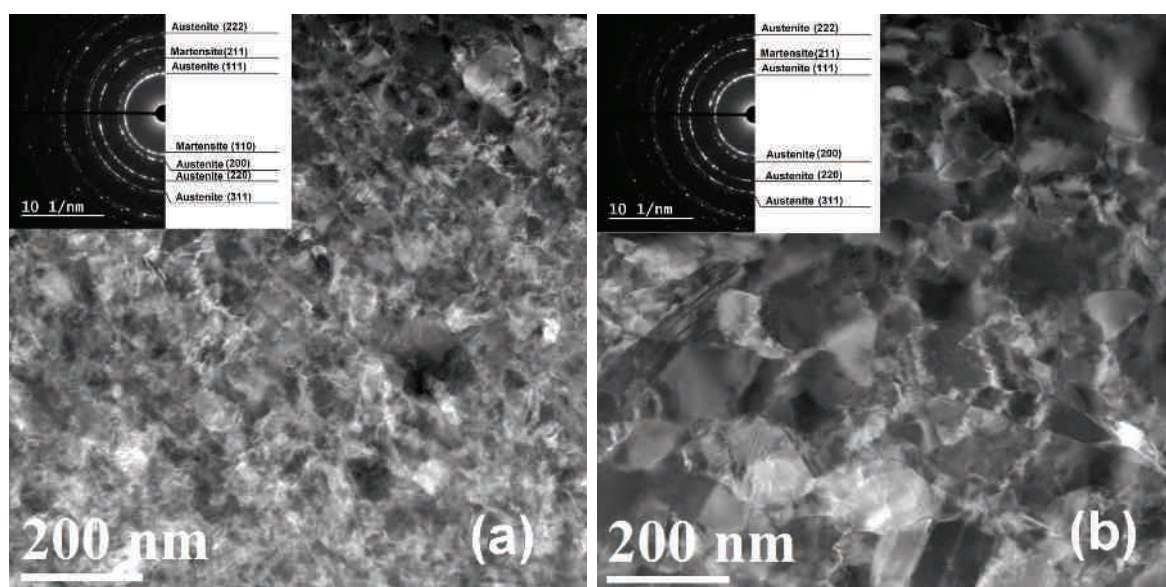


Рис. 4.3. Темнопольные изображения, полученные СПЭМ, и электронограммы для УМЗ стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре (а) и  $400^\circ\text{C}$  (б) [139]

Интересно, что наноструктурная сталь, полученная ИПДК при повышенной температуре, продемонстрировала эффект «сверхпрочности», обнаруженный ранее для УМЗ сплава 1570, в то время как для стали, полученной ИПДК при комнатной температуре, такого эффекта не наблюдали. В предыдущем подразделе этот эффект связывали с наличием зернограницных сегрегаций. Примечательно, что с таким выводом хорошо согласуются результаты



выполненных ранее работ французских учёных [152–154], которые не обнаружили в наноструктурной стали, полученной при комнатной температуре, склонности к зернограничной сегрегации. В то же время отжиг такой стали может привести к увеличению прочности, впервые доложенном в работе [155], авторы которой предположили, что такое термически–обусловленное упрочнение может быть объяснено образованием кластеров примесных элементов на границах зёрен.

В [139] нами впервые были проведены прямые исследования атомной структуры УМЗ стали 316, полученной ИПДК при 400°C (Рис. 4.4). Эти исследования дают прямые доказательства образования явно выраженных зернограничных сегрегаций в стали 316 в результате ИПДК при повышенной температуре. Стоит отметить, что необычность этих сегрегаций заключается в их фазовом составе: зернограничная область содержит повышенную концентрацию молибдена, хрома и кремния, в то время как профиль концентрации никеля не выказывает изменений при пересечении границы (Рис. 4.4б). Увеличение концентрации примесных атомов в границе (порядка нескольких атомных процентов) не является драматическим, однако, представленные данные дают основание утверждать, что именно зернограничные сегрегации дают дополнительный вклад в упрочнение материала. Также интересным является это наблюдение с точки зрения коррозионной стойкости, потому что наличие хрома в границах может существенным образом сказаться на склонности материала к межкристаллитной коррозии.

Таким образом, в данном разделе показано, что необычные зернограничные сегрегации являются характерной особенностью наноструктурных сплавов, полученных ИПД. Эти сегрегации обуславливают эффект «сверхпрочности», связанный с их дополнительным вкладом в упрочнение, который детально будет рассмотрен в главе V. Сегрегационные эффекты, связанные с неравновесностью микроструктуры ИПД материалов обсуждаются в следующем разделе.

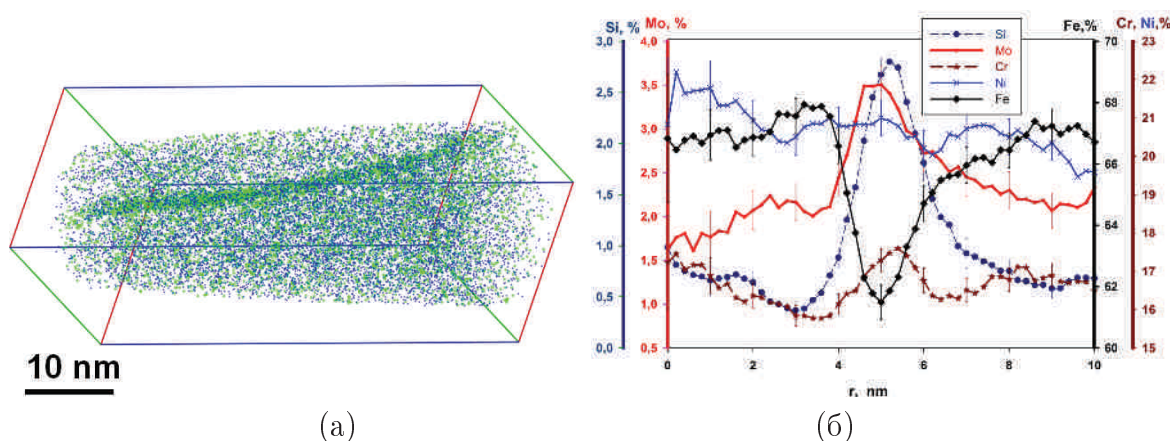


Рис. 4.4. Результаты АПТ–анализа УМЗ 316 стали, полученной ИПДК при 400°С: (а) изображение, указывающее на образование Mo–Cr–Si сегрегаций на границе зёрен — показаны атомы Mo (кружки) и Si (точки) ; (б) соответствующий концентрационный профиль (ат.%), рассчитанный поперёк границы [139]

## 4.2. Морфология сегрегаций и неравновесные структуры в ИПД материалах

Как было показано в предыдущей главе, отличительной чертой материалов, подвергнутых ИПД, является неравновесный характер их границ зёрен. Такие границы создают дальнедействующие поля упругих напряжений и увеличенный свободный объём (дилатационное поле). Это обстоятельство может служить объяснением обнаруженного в предыдущем подразделе явления необычных сегрегаций в ИПД наноматериалах, поскольку миграция примесных атомов в такие границы могла бы способствовать минимизации их локального энергетического состояния. В настоящем разделе обсуждаются сегрегационные эффекты, связанные с неравновесностью микроструктуры ИПД материалов.

### 4.2.1. Распределение атомов магния в крупнозернистом отожжённом сплаве Al–Mg

С целью установления связи неравновесности структуры материала и особенностей образования зернограничных сегрегаций с помощью АПТ были

детально изучены несколько состояний сплава 1570 — исходное крупнозернистое состояние сплава 1570 (твёрдый раствор) и два наноструктурных, полученных методом ИПДК при 20°C и 200°C. Все эти состояния отличаются различной степенью неравновесности структуры.

Рассмотрим особенности атомного строения хорошо отожжённого сплава 1570 (обработка на твёрдый раствор — 380°C в течение 2 часов) до ИПДК. Исследования методом АПТ показывают, что в этом состоянии атомы магния очень однородно распределены в алюминиевой матрице. Средняя концентрация была определена как  $7.0 \pm 0.2$  ат.%, что хорошо соответствует номинальному химическому составу, пересчитанному из весовых в атомные проценты. Несмотря на это, на Рис. 4.5 представлены данные АПТ, показывающие наличие планарного дефекта, обеднённого магнием, который с высокой вероятностью представляет собой границу зёрен. Концентрационный профиль, рассчитанный перпендикулярно границе (Рис. 4.5б), представляет собой резко очерченный слой толщиной не более 2 нм, в котором практически отсутствуют атомы магния. Также были обнаружены сферические частицы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  размером 5–10 нм (Рис. 4.5в), что неудивительно, учитывая наличие скандия в исходном составе сплава. При этом содержание скандия в алюминиевой матрице было ниже предела чувствительности прибора.

Обнаруженные зоны, обеднённые магнием не вполне согласуются с представлениями о том, что магний склонен образовывать термодинамически равновесные сегрегации в границах сплава системы Al–Mg, см. результаты, полученные расчётным путём [156, 157]. Однако, в указанных работах были рассмотрены только некоторые специальные границы, тогда как большинство границ в УМЗ материалах являются произвольными. В работе [158] было проведено систематическое исследование сегрегаций в очень близком по составу изучаемому в данной работе сплаве Al – 6.5 ат.% Mg, обработанном на твёрдый раствор при 350°C в течение 30 минут. Исследование методом энергодисперсионного анализа в рамках СПЭМ позволило установить, что 8 из 11 исследованных границ были заметно обеднены магнием, что вполне

согласуется с тем, что именно такую картину даёт АПТ–измерение, которое выполняли в рамках настоящего исследования.

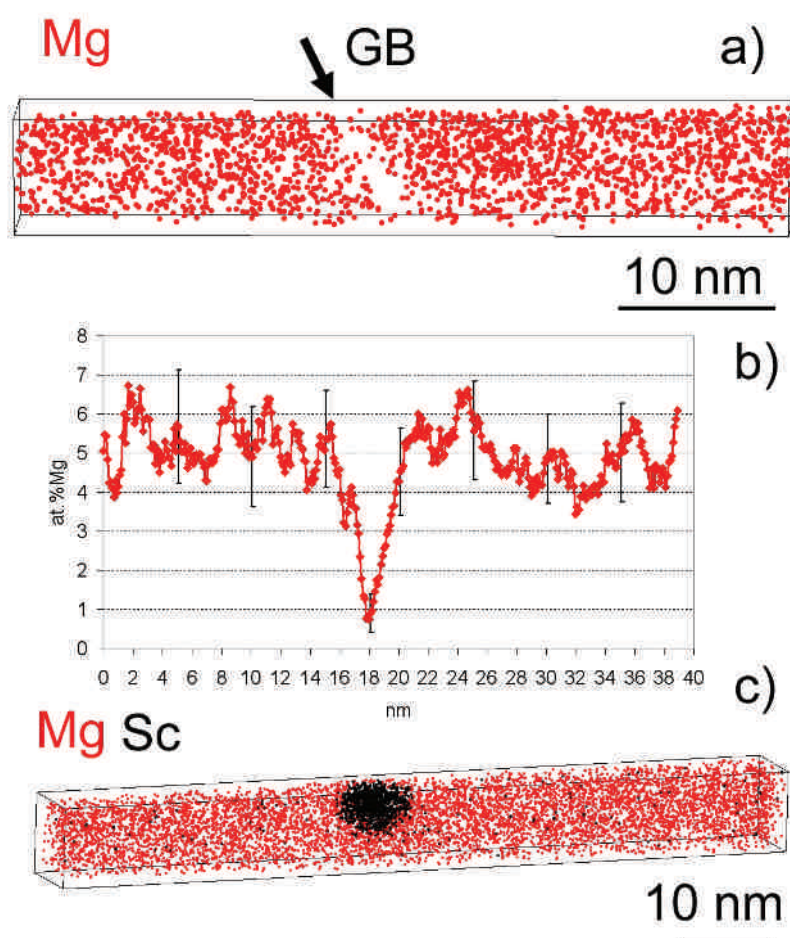


Рис. 4.5. Данные АПТ, полученные для сплава 1570 в исходном гомогенизированном состоянии до ИПДК: (а) реконструированный 3D объём, в котором обнаружен узкий обеднённый магнием слой, представляющий собой границу раздела (для иллюстративных целей на рисунке изображены только атомы магния); (б) Концентрационный профиль, рассчитанный поперёк обеднённого магнием слоя; (с) вид реконструированного объёма, свидетельствующий об однородном распределении магния внутри зёрен, демонстрирующий также наличие частиц скандия [135]

#### 4.2.2. Зернограничные сегрегации в различных УМЗ состоянии сплава Al–Mg

Как было отмечено в подразделе 4.1.1., после ИПДК при комнатной температуре размер зёрен составил значение около 100 нм. Также в структуре

сплава наблюдали частицы  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , которые как правило располагались в области границ зёрен, закрепляя их и снижая их мобильность. Такие частицы наблюдали при помощи АПТ (Рис. 4.6а), однако наиболее интересным на данном рисунке является совершенно неоднородный характер распределения магния у границы, что хорошо соответствует наблюдениям, представленным в предыдущем разделе.

На Рис. 4.6а изображена граница зёрен, закреплённая частицей  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , граница отмечена стрелкой. Концентрационный профиль и значения условной плотности, рассчитанные в направлении, перпендикулярном границе (Рис. 4.6б), указывают на значительный перепад условной плотности при пересечении границы. Это типичная особенность измерений АПТ, связанная с разориентацией двух зёрен по обе стороны границы. Действительно, испаряющее поле может незначительно меняться в зависимости от кристаллографической ориентации изучаемого объёма, приводя к соответствующему небольшому изменению локального увеличения и, соответственно, условной плотности. Увеличение содержания магния в границе в данном случае не является значительным, но зарегистрированы сильные изменения локальной концентрации в приграничной области. Небольшой характерный участок, принадлежащий этой области (Рис. 4.6в), демонстрирует необычные ячеистоподобные кластеры магния. При этом внутренние области «ячеек» практически полностью обеднены магнием, тогда как содержание магния в их границах составляет 10 ат.%, достигая в некоторых случаях 20 ат.% — см. карту распределения химических элементов, рассчитанную в сечении этой области (Рис. 4.6г). В теле зёрен среднее значение концентрации магния составило, как и рассчитанное в предыдущем разделе,  $6.4 \pm 0.5$  ат.%. Сравнение его со значением в недеформированном крупнозернистом состоянии ( $7.0 \pm 0.2$  ат.%) подтверждает, что насыщение магнием приграничных областей происходит за счёт обеднения твёрдого раствора, составляющего тело зёрен.

Такие значительные флуктуации локальной концентрации магния вблизи границ зёрен можно было бы объяснить выделением интерметаллидных

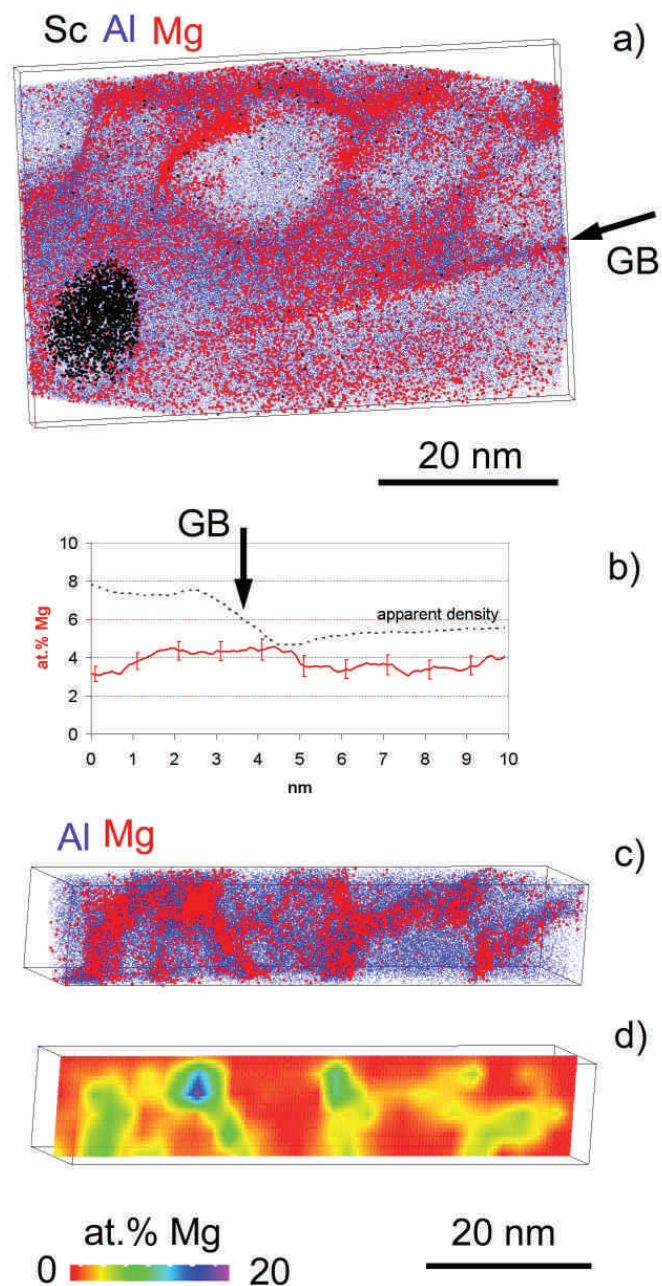


Рис. 4.6. Данные АПТ для сплава 1570, подвергнутого ИПДК при комнатной температуре. (а) Пространственная реконструкция объёма материала, показывающая неоднородное распределение магния вблизи границы, закреплённой частицей  $\text{Al}_3\text{Sc}$ ; (б) Концентрационный профиль магния и условной плотности в направлении, поперечном границе; (с) детальное изображение неоднородности в распределении магния вблизи границы зёрен; (д) карта распределения локальной концентрации магния [135]

частиц Al–Mg, даже если и определённая АПТ максимальная концентрация не достигала 40 ат.%, необходимой для образования стабильной фазы  $Al_3Mg_2$  [159]. В частности, для образования в системе Al–Mg зон Гинье–Престона или метастабильных фаз со структурой типа  $L1_0$  или  $L1_2$  достаточно концентрации 25 ат.% магния [160, 161], то есть значения, очень близкого к измеренным в данной работе. Наряду с этим, динамическое образование зон Гинье–Престона наблюдали в ходе пластической деформации сплавов системы Al–Cu [162], так же как и выделение метастабильных фаз в сплаве Al–Mg–Si–Cu, подвергнутом ИПД методом РКУП при 200°C [163]. Тем не менее, из литературы известно, что метастабильные интерметаллидные фазы и зоны Гинье–Престона в сплавах системы Al–Mg являются нестабильными при комнатной температуре и выше, при условии, если содержание магния в сплаве ниже 9 ат.% [160–162], что соответствует ситуации, имеющей место в данном исследовании. Более того, частицы второй фазы могут растворяться в ходе ИПД при комнатной температуре в силу перерезания их дислокациями [164]. Таким образом, измеренное АПТ повышение концентрации магния в приграничной области может без всякого сомнения быть отнесено к сегрегациям на дефектах кристаллического строения.

При этом, сегрегация примесных атомов происходит не только в самой границе, но и образуются их сложные конфигурации в приграничной области (Рис. 4.6). Сравнение с данными для крупнозернистого материала (Рис. 4.5, подраздел 4.2.1.), свидетельствующими об обеднении магнием границ зёрен в отожжённом состоянии, позволяет утверждать, что эти сегрегации являются следствием процессов ИПД. Данные процессы приводят, скорее, не к систематическому обогащению границы магнием, но к деформационно–обусловленному потоку атомов магния в приграничные области, а сложные образуемые конфигурации/кластеры магния могут быть связаны с локальными искажениями кристаллической решётки, т.е. неравновесным состоянием границ зёрен.

#### 4.2.3. Особенности конфигурации зернограничных сегрегаций в УМЗ состояниях сплава 1570 с различной неравновесностью

Для детального изучения эффектов и процессов, ведущих к образованию сегрегаций в границах зёрен сплавов, подвергнутых ИПД, необходимо было получить статистически более достоверные данные, касающиеся закономерностей распределения примесных атомов в материале с учётом неравновесности протекающих процессов. С этой целью применяли специальный метод электронной микроскопии — СПЭМ, который, за счёт использования методик анализа электронов тёмного поля, рассеянных на большие углы (HAADF), которые позволяют, наряду с дифракционным, различать контраст, связанный с различием атомного номера составляющих исследуемый материал атомов (Z-контраст). Этот метод не даёт точных количественных оценок локальной плотности магния, однако, гораздо большее поле наблюдений позволяет собирать гораздо более статистически достоверную информацию.

Использовали СПЭМ JEOL ARM-200F с зондовой коррекцией, рабочее напряжение — 200 кВ. Выполняли получение как традиционных изображений на просвет с параллельным пучком, так и в режиме СПЭМ с размером зонда 0.2 нм и углом схождения 34 мрад. СПЭМ изображения в режиме HAADF получали в диапазоне углов от 50 до 180 мрад, а темнопольные изображения — в диапазоне от 20 до 50 мрад. Картирование распределения элементов по поверхности образца выполняли с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), используя детектор JED2300.

Данные СПЭМ получали двумя способами — с помощью темнопольного детектора, позволяющего получать изображения с использованием дифракционного контраста для визуализации границ зёрен, а также с помощью детектора HAADF, которые обеспечивает получение изображение в Z-контрасте для выявления локального химического состава. В Z-контрасте области, богатые скандием и марганцем будут выглядеть ярче алюминиевой матрицы, а богатые магнием - темнее. Результаты СПЭМ для сплава 1570 после ИПДК при комнатной температуре приведены на Рис. 4.7.



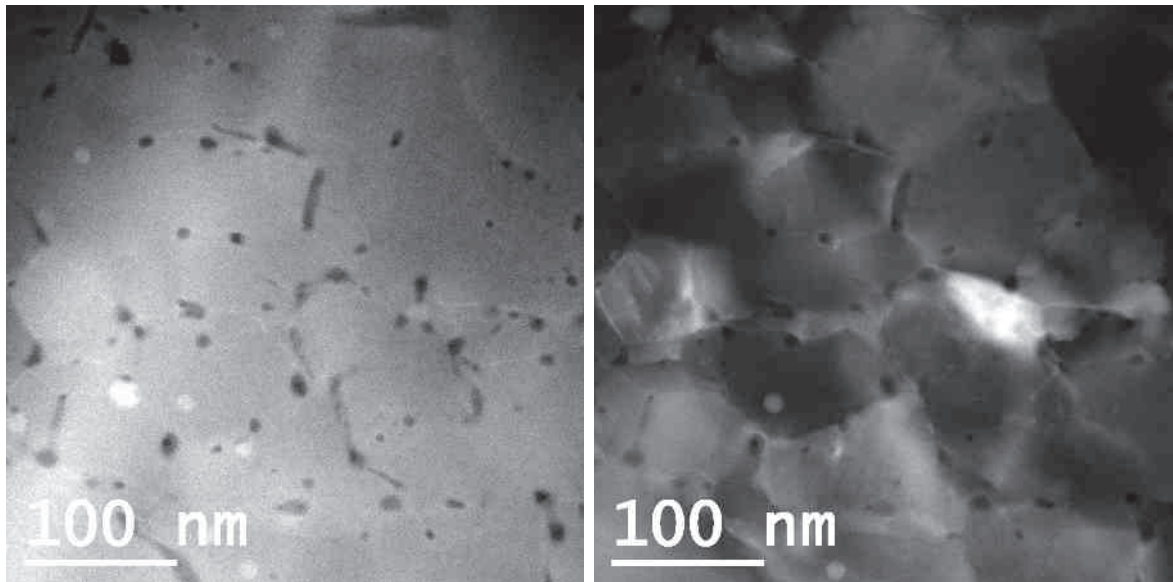


Рис. 4.7. СПЭМ изображения наноструктурного сплава 1570, полученного ИПДК при комнатной температуре: (а) Изображение в Z-контрасте, полученное при помощи методики HAADF, где светлые участки соответствуют областям, содержащим более тяжёлые атомы скандия, а тёмные зоны показывают расположение атомов магния. (б) Изображение в Z-контрасте, соединённое с темнопольным изображением, где чётко показано расположение границ зёрен [138]

Как показано на темнопольном СПЭМ изображении (4.7б), зёрна после ИПДК имеют размер порядка 100 нм, что согласуется с представленными выше данными. Частицы, богатые скандием и марганцем отчётливо выделяются в Z-контрасте (Рис. 4.7а), представляя собой светлые участки на изображении. Их размер, форма и распределение практически не изменились в результате действия ИПДК. Наряду с этим, в структуре наблюдали большое количество тёмных областей различной формы, которые могут представлять собой обогащённые магнием кластеры. Размер их варьировался от 5 до 20 нм, а местоположение соответствовало границам зёрен и тройным стыкам.

Картирование посредством ЭДС анализа при повышенном увеличении подтвердило, что эти тёмные кластеры действительно обогащены магнием (Рис. 4.8б). Профиль концентрации идентифицированных элементов (Рис. 4.8в) вдоль стрелки, показанной на Рис. 4.8а, подтверждает, что яркие/тёмные области обогащены соответственно скандием и магнием. Локальное содержание

магния в этих областях достигало 10-20 ат.%, в отличие от нескольких процентов в смежной области.

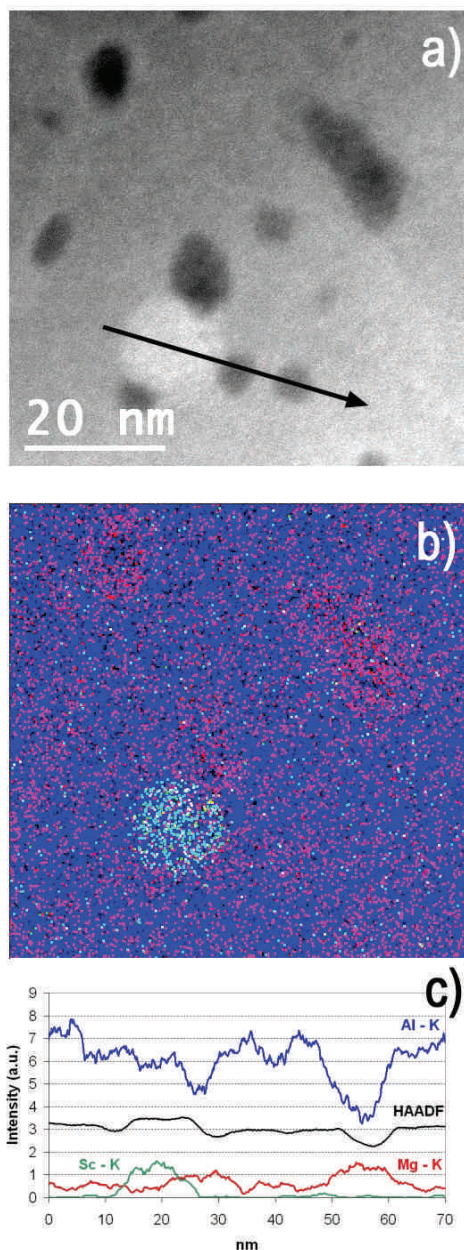


Рис. 4.8. Сферические частицы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  и богатые магнием кластеры в сплаве 1570, подвергнутом ИПДК при комнатной температуре: (а) СПЭМ изображение в Z-контрасте; (b) соответствующая ему карта ЭДС (Al – отмечен синим, Sc – зелёным, Mg – красным); (c) концентрационный профиль, вычисленный вдоль направления, указанном выше стрелкой, которые однозначно свидетельствует, что яркие зоны соответствуют областям, богатым скандием, а тёмные — магнием [138]

Эти наблюдения хорошо соответствуют приведённым в подразделе 4.2.2. — см. Рис. 4.6, где также наблюдали локальные флуктуации содержания магния с характерным размером 5–10 нм в диапазоне до 10–20 ат.%. При этом ни на ПЭМ-изображениях, ни на электронограммах не было обнаружено наличия  $\beta$  или  $\beta'$  фазы ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ), а также каких-либо других метастабильных фаз, богатых магнием.

После ИПДК при 200°C средний размер зёрен составил 200–350 нм, то есть заметно больше, чем после ИПДК при комнатной температуре (Рис. 4.9б). В Z-контрасте (Рис. 4.9а) хорошо видны обогащённые магнием зоны, сосредоточенные вблизи границ зёрен либо в тройных стыках. В то же время, в большей части границ зёрен (30–50%) таких сегрегаций не наблюдается.

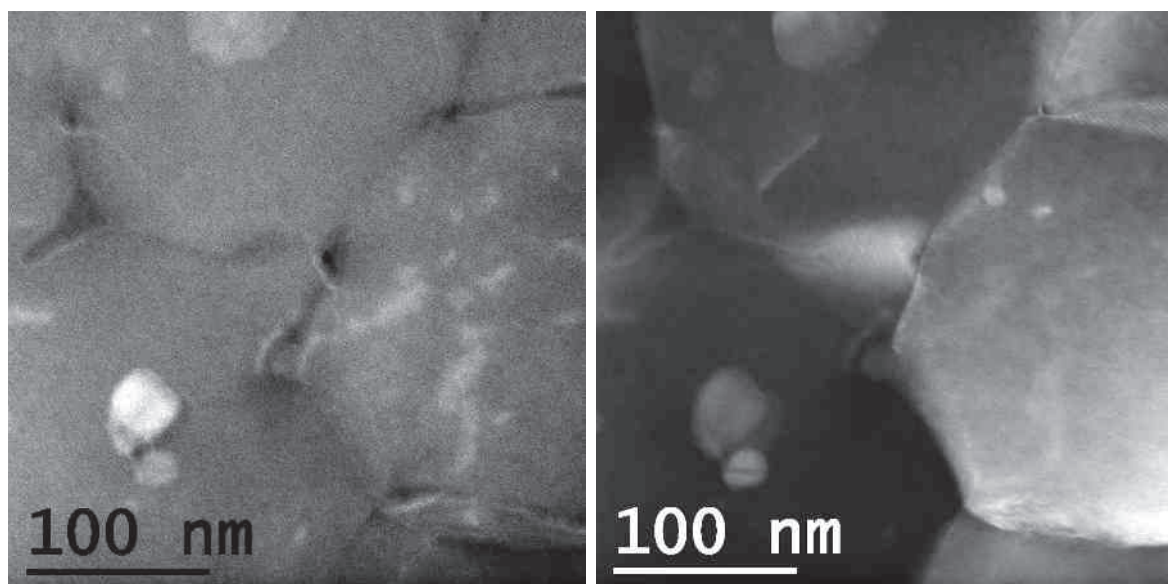


Рис. 4.9. СПЭМ изображения наноструктурного сплава 1570, полученного ИПДК при 200°C: (а) Изображение в Z-контрасте, полученное при помощи методики HAADF, где показаны светлые частицы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  и  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , а также тёмные зоны, соответствующие сегрегациям магния; (б) Темнопольное изображение, где благодаря дифракционному контрасту чётко показано расположение границ зёрен [138]

Наряду с этим, как и в наноструктурном сплаве 1570, полученном при комнатной температуре, не удалось найти свидетельства образования  $\beta$  или  $\beta'$  фаз ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ), а также каких-либо других метастабильных фаз, богатых

магнием. ЭДС анализ (Рис. 4.10) показал, что концентрация магния в приграничных областях достигает максимум 10–15%, что в целом ниже, чем для сплава, наноструктурированного при комнатной температуре.

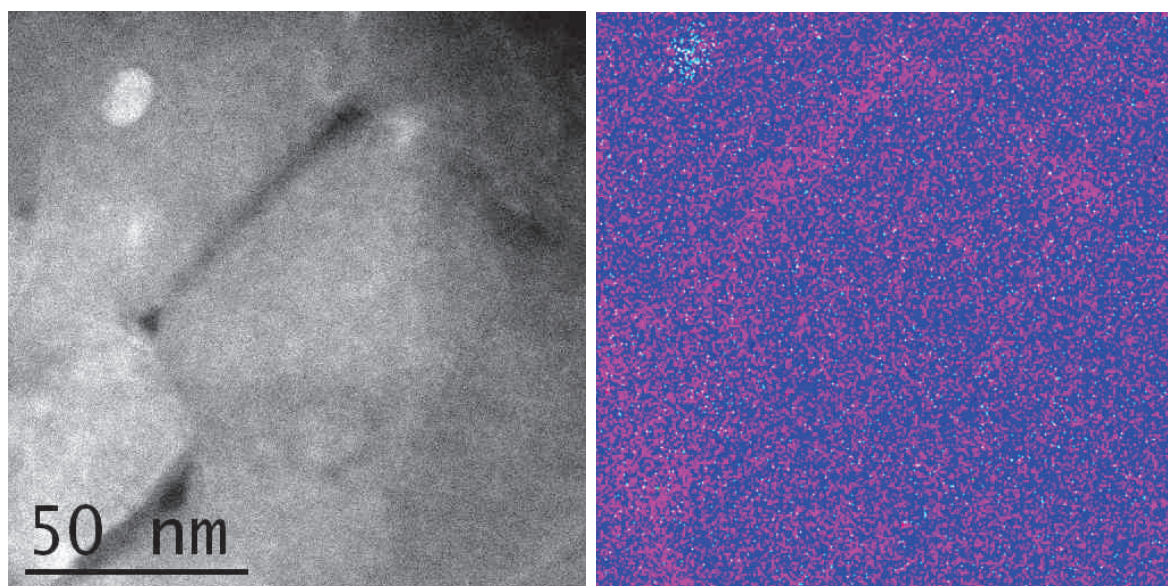


Рис. 4.10. Частицы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  и  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , а также зернограничные сегрегации магния в сплаве 1570, подвергнутом ИПДК при  $200^\circ\text{C}$ : (а) СПЭМ изображение в Z-контрасте; (б) соответствующая ему карта ЭДС (Al – отмечен синим, Sc – зелёным, Mg – красным) [138]

Для подтверждения полученных данных атомную структуру сплава в УМЗ состояниях после ИПДК при  $200^\circ\text{C}$  изучали с помощью АПТ. Трёхмерная реконструкция объёма материала, содержащего три зерна с разделяющими их границами и тройным стыком изображена на Рис. 4.11 (границы указаны стрелками). Зерно, расположенное в нижней части реконструированного объёма, ориентировано таким образом, чтобы визуально были разрешены составляющие его плоскости (111) — см. Рис. 4.11а. Таким образом, можно судить, что представленные на рисунке области разориентированы друг относительно друга и относятся к разным зёрнам. На рисунке не наблюдается неоднородного распределения магния у границ зёрен (Рис. 4.11б), однако концентрационные профили (Рис. 4.11в,г) указывают на то, что некоторые границы обеднены магнием (Рис. 4.11в), тогда как другие могут содержать значительные сегрегации магния (Рис. 4.11г).

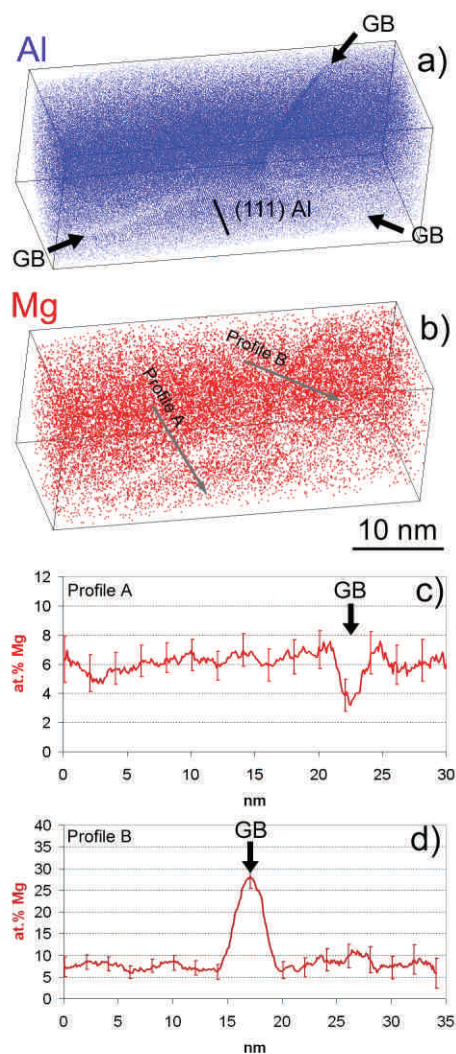


Рис. 4.11. Данные АПТ для сплава 1570, подвергнутого ИПДК при 200°С: (а) Пространственная реконструкция объёма материала, показывающая распределение атомов алюминия, таким образом, что в одном из зёрен разрешены плоскости (111); (б) распределение атомов магния и линии, вдоль которых измерены концентрационные профили; (с) профиль концентрации магния, указывающий на обеднение магнием соответствующей границы ; (д) профиль концентрации магния, указывающий на значительную сегрегацию в другой границе [138]

В целом, из представленных выше данных следует, что сегрегации и кластеры магния, выявленные в УМЗ сплаве 1570 после ИПДК, радикально отличаются по своей природе от частиц фаз  $\beta'$  и  $\beta$ , образующихся при тепловом воздействии на Al–Mg. В то же время, применение СПЭМ позволило установить особенности перераспределения атомов магния в результате ИПД при

различных температурах.

Процессы сегрегации примесных атомов при ИПД при комнатной температуре обладают следующими отличительными чертами:

- кластеры магния равномерно покрывают большинство границ зёрен;
- их кристаллографическая структура не отличается от решётки алюминиевой матрицы;
- они демонстрируют большой разброс локальной концентрации магния, максимум которой заметно ниже значения, необходимого для образования  $\beta'$  фазы;
- размеры кластеров и концентрация в них магния заметно превышают значения, характерные для термодинамически обусловленных равновесных зернограничных сегрегаций

Процессы сегрегации примесных атомов при ИПДК при 200°C обладают следующими отличительными чертами:

- прослойки магния наблюдаются на части границ зёрен, остальные границы могут быть обеднены магнием;
- их кристаллографическая структура не отличается от решётки алюминиевой матрицы;
- они демонстрируют более равномерное распределение магния вдоль границы; максимум которой заметно ниже значения, наблюдаемого после ИПДК при комнатной температуре.

Все эти особенности свидетельствуют о том, что механизмы распада твёрдого раствора в ходе ИПД существенно отличаются от таковых, имеющих место при обычных термоактивируемых процессах. Можно говорить о том, что ИПД позволяет осуществить своего рода динамическое старение

сплава системы Al–Mg, традиционно считающимся термически неупрочняемым. Более того, как будет показано далее, эти зернограничные сегрегации могут давать дополнительный вклад в упрочнение ИПД сплавов.

Влияние температуры на проявление эффекта необычной зернограничной сегрегации можно связать с эффектом неравновесности границ зёрен. Как показано в [144], плотность дислокаций в УМЗ состояниях, полученных при 20°C и 200°C, отличается на порядок. Таким образом, более равновесное состояние, полученное при 200°C, демонстрирует меньшую склонность к сегрегированию (многие границы обеднены примесными атомами, как и в отожжённом состоянии), и в то же время, имеющиеся сегрегации имеют более однородный характер распределения вдоль границы. Это может указывать на повышенную мобильность примесных атомов в границе в силу увеличившейся диффузии по границам зёрен.

### 4.3. Природа формирования зернограничных сегрегаций в ИПД сплавах

#### 4.3.1. Увеличенная мобильность атомов магния, связанная с повышенной диффузией при ИПД

Распад твёрдого раствора, даже неполный, требует повышенной мобильности атомов магния. Положим, что в среднем атомам магния для попадания в границу необходимо преодолеть характерное расстояние  $\lambda = d/4$ , где  $d$  — размер зёрен. Исходя из теории диффузии, эффективную диффузионную длину можно записать как [165]:

$$\lambda_{eff} = (6dt)^{1/2}, \quad (4.1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — время.

Если положить  $\lambda = \lambda_{eff}$  с учётом уравнения (4.1), то можно оценить эквивалентный коэффициент диффузии  $D_{eq}$  для процесса ИПД. Для ИПДК при 200°C размер зёрен порядка 200–300 нм и время деформации при 20

оборотах составляет  $t = 1200$  с, тогда  $D_{eq}^{200^\circ C} \sim 8 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>. Это значение хорошо согласуется с литературными данными для коэффициента диффузии Mg в Al при  $\sim 200^\circ\text{C}$  [166]. С другой стороны, подставляя значения для ИПДК при комнатной температуры ( $d = 150$  нм,  $T = 20^\circ\text{C}$ ), получаем  $D_{eq}^{RT} \sim 8 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>. Такое значение температурного коэффициента диффузии обычно соответствует температуре  $180^\circ\text{C}$  [166].

Известно, что повышение температуры образца при ИПДК для алюминиевых образцов при скорости порядка 1 оборота в минуту не превышает  $20^\circ\text{C}$  даже при большом количестве оборотов, что объясняется высокой теплопроводностью массивных наковален, что вместе с комнатной температурой составляет значение порядка  $40^\circ\text{C}$  [167]. Это повышение температуры в процессе ИПДК не может привести к искомой повышенной мобильности атомов магния. В то же время, необходимо учитывать, что при ИПДК под высоким давлением в металлических материалах при низких гомологических температурах генерируется значительное количество вакансий, концентрация которых может достигать  $C_{SPD} \sim 10^{-5}$  [168, 169]. Поскольку атомы магния являются атомами замещения в алюминиевой матрице, эти вакансии могут оказывать значительное влияние на повышение их мобильности, и коэффициент диффузии может быть записан как:

$$D^* = \frac{C_0 + C_{SPD}D}{C_0}, \quad (4.2)$$

где  $C_0$  — равновесная концентрация вакансий,  $D$  — коэффициент диффузии магния в алюминии. Следуя [170], концентрация вакансий в алюминии может быть записана как:

$$C_0 = 11.47e^{\frac{-E_f}{k_B T}}, \quad (4.3)$$

где  $E_f$  — энтальпия образования вакансий в алюминии ( $0.66$  эВ),  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Следуя [166], запишем коэффициент диффузии магния в алюминии как



$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}, \quad (4.4)$$

где  $D_0 = 1.49 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q = 120.5 \text{ кДж/моль}$ ,  $R = 8.31 \text{ Дж/(моль К)}$ .

Температурные зависимости  $D_0$  и  $D^*$  приведены на Рис. 4.12 в сравнении с эквивалентными коэффициентами диффузии, полученными из уравнения (4.1).

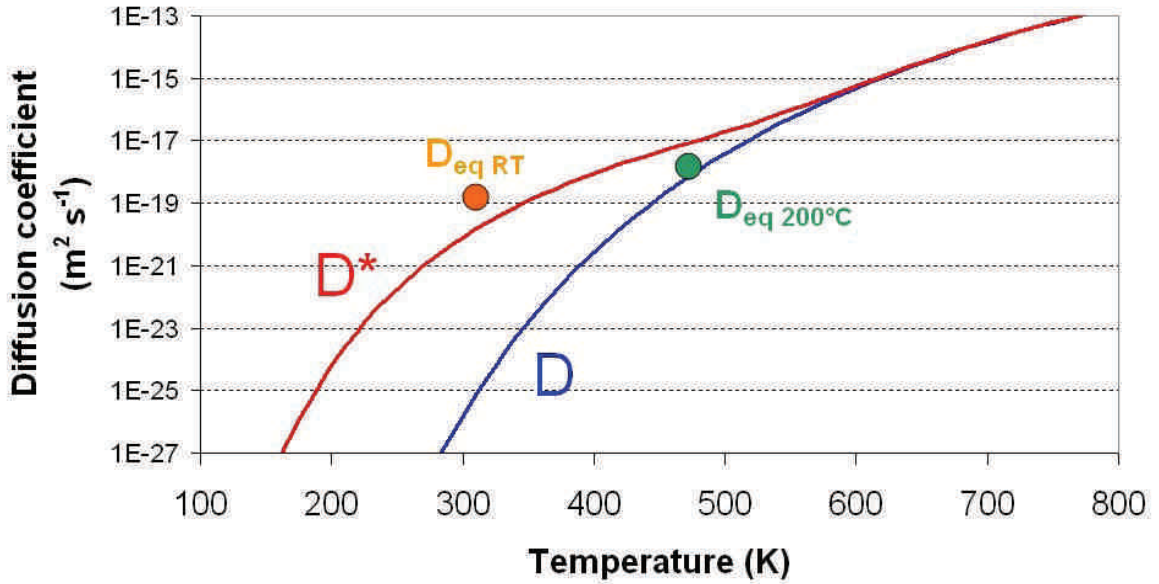


Рис. 4.12. Коэффициент диффузии магния в алюминии  $D$  в зависимости от температуры и коэффициент диффузии  $D^*$ , оцененный из уравнения, учитывающего вклад вакансий, генерируемых при ИПД.  $D_{eq}^{RT}$  и  $D_{eq}^{200^\circ C}$  — эквивалентные коэффициенты диффузии в ходе ИПД, рассчитанные из уравнения и экспериментальных данных [138].

При низкой температуре равновесная плотность вакансий очень мала (порядка  $C_0 \sim 10^{-11}$ , так что на коэффициент диффузии оказывают сильное влияние генерируемые в ходе ИПД дополнительные вакансии, тогда как при повышенной температуре  $D^*$  приближается к обычному коэффициенту диффузии. В любом случае, как  $D_{eq}^{RT}$ , так и  $D_{eq}^{200^\circ C}$  расположены довольно близко к  $D^*$ , рассчитанному из уравнения (4.2), подтверждая тем самым, что деформационно–внесённые вакансии могут играть существенную роль в увеличении мобильности атомов магния.

### 4.3.2. Перемещение атомов магния в границу движущимися дислокациями

Как было отмечено выше, атомы магния могут захватываться и перемещаться в границы зёрен решёточными дислокациями [171, 172], которые постоянно генерируются и перемещаются от границы к границе в ходе ИПД. Критическая скорость  $V$ , выше которой движущиеся дислокации не способны удерживать и перемещать с собой атомы магния может быть оценена как [171, 172]:

$$V = \frac{(3 + 22^{0.5})AD}{2b^2k_B T}, \quad (4.5)$$

где  $b$  — вектор Бюргера,  $A$  — энергия упругого взаимодействия, которая рассчитывается как

$$A = \mu b \Omega \varepsilon / \pi,$$

где  $\mu \sim 27$  ГПа — модуль сдвига алюминия,  $\Omega \sim 1.6 \times 10^{-29}$  м<sup>3</sup> — атомный объём,  $\varepsilon \sim 10\%$  — размерное несоответствие решёток, связанное с наличием магния в твёрдом растворе.

Рассчитанная таким образом критическая скорость дислокаций представлена на Рис. 4.13 в зависимости от температуры. Значения  $D$  и  $D^*$  рассчитывали из уравнения (4.2) с целью визуализации улучшенной в результате действия ИПД мобильности атомов.

Если средняя скорость дислокаций находится ниже кривой, то они не могут эффективно захватывать и перемещать атомы магния. Для процессов ИПДК, применённых в данной работе, скорость вращения оснастки составляла 1 оборот в минуту, так что скорость сдвиговой деформации  $\frac{d\gamma}{dt}$  можно записать как:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{2\pi r}{60h}, \quad (4.6)$$

где  $r \sim 5$  мм — расстояние от центра диска,  $h \sim 1$  мм — толщина ИПДК образца. Тогда из уравнения Орована можно оценить среднюю скорость дис-

локаций  $V_m$ :

$$\frac{d\gamma}{dt} = \phi b \rho V_m, \quad (4.7)$$

где  $\phi \sim 0.5$  — фактор Шмида,  $\rho$  — плотность мобильных дислокаций.

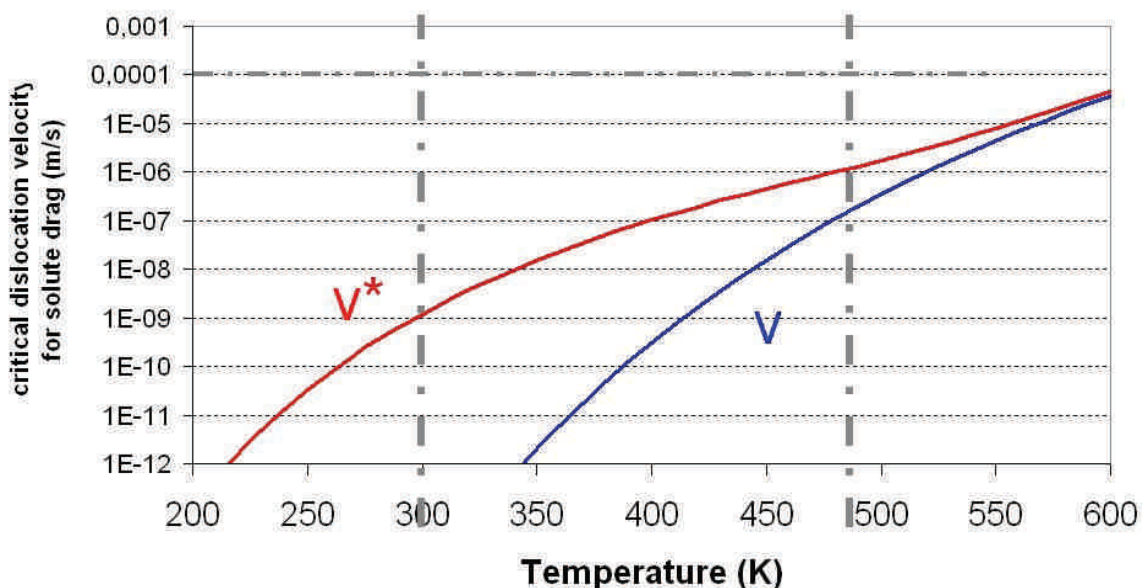


Рис. 4.13. Критическая скорость дислокаций  $V$ , позволяющая захватывать и перемещать за собой атомы магния в зависимости от температуры [171, 172]. Критическая скорость  $V^*$  смещена влево за счёт увеличения коэффициента диффузии при ИПДК. Вертикальные пунктирные линии соответствуют двум разным температурам ИПДК — комнатной и  $200^\circ\text{C}$ . Горизонтальные штриховые линии соответствуют пороговому нижнему значению средней скорости дислокаций ( $10^{-4}$  м/с), необходимой для перемещения примесных атомов дислокациями [138].

Типичные значения для плотности дислокаций в ИПД алюминиевых сплавах лежат в диапазоне  $10^{12} - 10^{14}$  м<sup>-2</sup>. Для оценки нижней границы средней скорости дислокаций возьмём последнее значение, тогда получаем  $V_m > 10^{-4}$  м/с. Как видно на Рис. 4.13, и при комнатной, и при повышенной ( $200^\circ\text{C}$ ) температурах критическая скорость дислокаций для перемещения атомов магния заметно ниже значения, ограничивающего снизу среднюю скорость дислокаций при ИПДК, даже если принять во внимание увеличенную диффузию ( $V^*$ ).

Таким образом, можно сделать вывод, что даже учитывая увеличенную мобильность атомов магния, связанную с повышенной плотностью вакансий в материале, подвергаемом ИПДК, скорость дислокаций при деформировании превышает значение, необходимое для захвата и перемещения атомов магния в границы зёрен. Очевидно, необходимо рассмотреть другие механизмы, обеспечивающие формирование сегрегаций и кластеров примесных элементов именно в приграничной области.

#### 4.3.3. Вакансионный механизм переноса примесных атомов в границы и неравновесные зернограничные сегрегации

Как было отмечено выше, в теле зёрен при ИПДК образуется большое количество вакансий, в то же время, границы зёрен, где поддерживается равновесная концентрация вакансий, являются, таким образом, эффективными стоками для этих точечных дефектов. Эта ситуация приводит к тому, что между телом зёрен и границами создаётся градиент концентрации вакансий, который, в свою очередь, обеспечивает поток вакансий из тела зёрен в границы. Принимая во внимание, что энергия связи пары «атом магния – вакансия» является положительной (0.3–0.4 эВ [173]), можно видеть, что им выгодно находиться в связанном состоянии, и вышеупомянутый процесс должен привести также к коллективному перемещению атомов магния к границам. При этом, вакансии, достигая границы, аннигилируют, тогда так атомы магния остаются в приграничной области.

Такая картина хорошо соответствует представлениям, разработанным для объяснения образования неравновесных сегрегаций в результате действия на сплавы радиационного излучения [131,174], более того, радиационно-внесённые сегрегации обладают схожими чертами — высоким содержанием примесных атомов и увеличенной шириной обогащённого примесью приграничного слоя. На Рис. 4.14 схематично изображён процесс миграции атомов магния, связанных с вакансиями, дрейфующими в границы, что приводит к обогащению ими приграничной зоны.

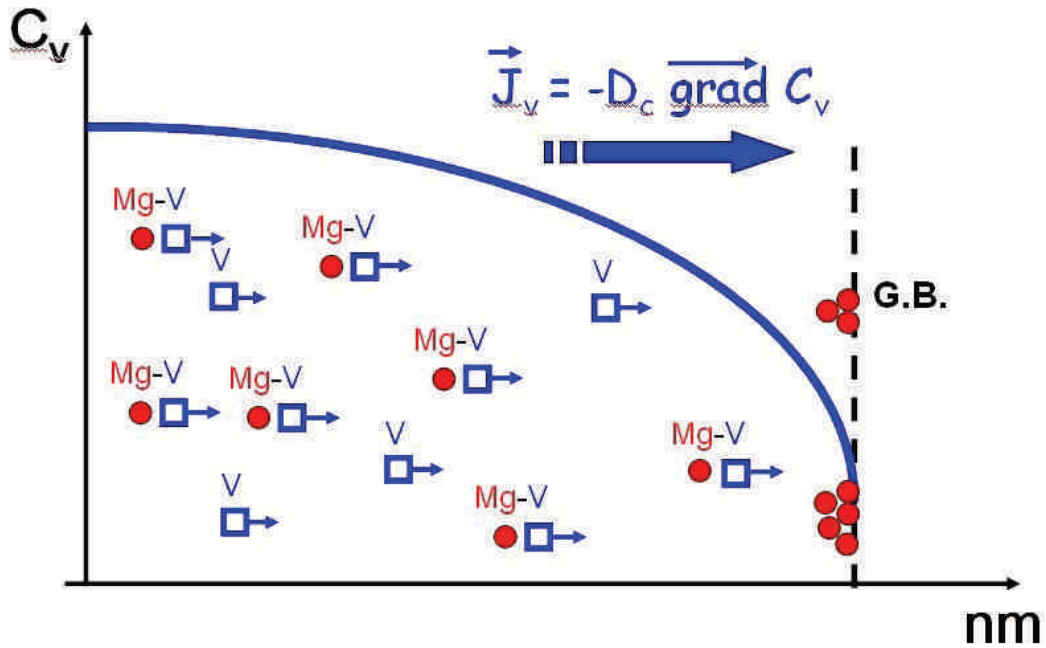


Рис. 4.14. Схема, отражающая процесс миграции атомов магния в границу, стимулированный потоком вакансий  $J_v$ . Поток возникает в результате образования градиента концентрации вакансий между телом зёрен, где они активно генерируются в процессе ИПД, и границами, в которых поддерживается равновесная концентрация вакансий, т.е. границы действуют как эффективные стоки для этих точечных дефектов [138].

Используя прецизионные дилатометрические измерения, Вюршум с соавторами оценил недавно типичное значение свободного объёма, характерное для ИПД материалов, как  $10^{-3}$  [175]. Если предположить, что этот свободный объём связан исключительно с вакансиями, и каждая вакансия успешно переместила в границу один атом магния, то из матрицы ушло бы порядка  $10^{-3}$  (0.1 ат.%) магния. Приведённые в данной работе измерения показывают, что это значение должно быть как минимум в 5–10 раз выше (см. таблицу 4.1), однако эта разница может быть объяснена интенсивной рекомбинацией и аннигиляцией точечных дефектов в границе. В то же время, если принять, что каждая вакансия перемещает в границу один атом, то для обеспечения измеренных значений обеднения матрицы магнием на  $\sim 1$  ат.% в процессе

ИПД должно быть произведено порядка  $N_v = 10^{-2}$  вакансий.

Скорость генерирования вакансий при ИПД как число вакансий, образованных в секунду можно записать как:

$$V_p = \frac{N_v}{t}$$

где  $t$  — время процесса ИПДК ( $t = 1200\text{с}$ ), что приводит к значению  $V_p \sim 10^{-5}1/\text{с}$ . Эта оценка вполне согласуется с данными, полученными для химического перемешивания системы Cu–Fe, осуществлённого похожим образом методом ИПДК [176].

Неравномерное распределение атомов магния у границ зёрен, особенно характерное для сплава, подвергнутого ИПДК при комнатной температуре, можно связать с тем, что дислокации и их ансамбли, сосредоточенные в границах, могут локально закреплять атомы магния вдоль дислокационных петель [131].

На Рис. 4.15 приведён фрагмент рисунка 4.6, свидетельствующего о ячистоподобном распределении магния у границ зёрен в ИПДК сплаве 1570, в сопоставлении с ПЭМ изображением приграничных дислокаций, обнаруженных в [177]. Данное сравнение свидетельствует, что регистрируемая кластеро-подобная сегрегация атомов магния при ИПДК при комнатной температуре может быть объяснена неравновесным характером границ зёрен в отличие от повышенных температур, где плотность дислокаций заметно ниже. ВЗГД и их ансамбли создают неравномерные поля упругих напряжений, атомы магния (чей радиус превышает радиус атомов алюминия) могут релаксировать эти поля и стабилизировать границы зёрен за счёт уменьшения их энергии.

На Рис. 4.16 приведено СПЭМ изображение структуры сплава Al–2%Mg, наноструктурированного при комнатной температуре [138].

Видно, что пониженное, по сравнению со сплавом 1570, содержание магния не изменило тенденции перераспределения атомов магния в приграничную зону. Кроме того, подтверждён полученный ранее вывод о том, что при комнатной температуре магний склонен к крайне неоднородному распреде-

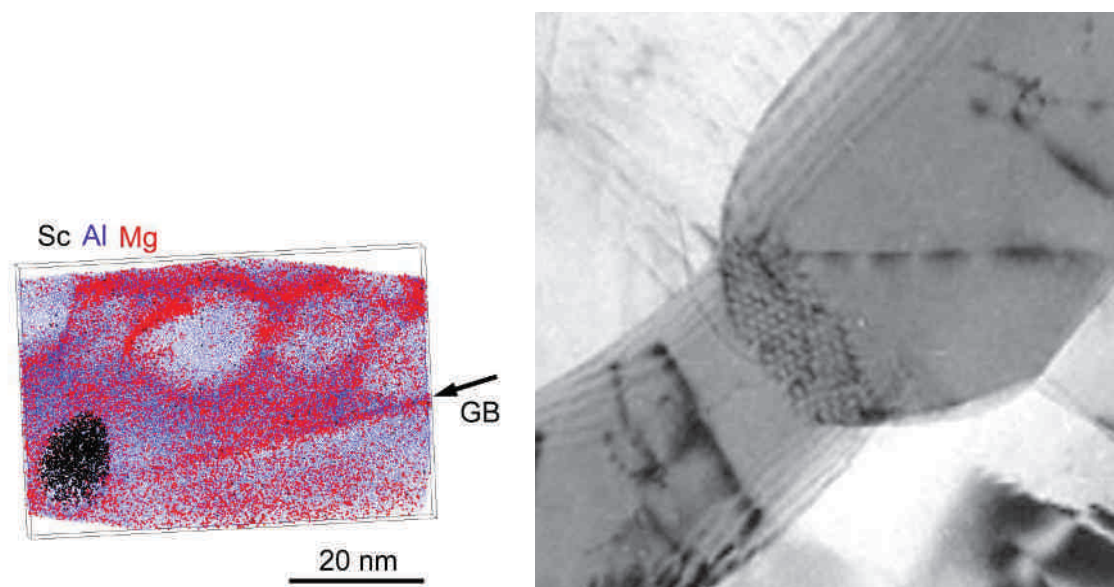


Рис. 4.15. Неоднородное распределение магния у границ зёрен, см. Рис. 4.6а, которое может быть связано с закреплением атомов магния дислокациям (а) и сетки приграничных дислокаций, обнаруженных в [177].

лению по границам зёрен, образуя скорее кластеры размером порядка 2 нм. Наблюдаемые конфигурации кластеров примесных атомов можно интерпретировать во введённых ранее терминах ВЗГД. Из Рис. 4.16 видно, что количество кластеров в границе составляет величину порядка 6–8 на протяжении участка границы порядка 100 нм. Пересчитывая это количество в линейную плотность, получим значение порядка  $0.6 \div 0.8 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ , что хорошо соответствует значениям плотности ВЗГД, полученным для случая ИПДК меди, в главе III.

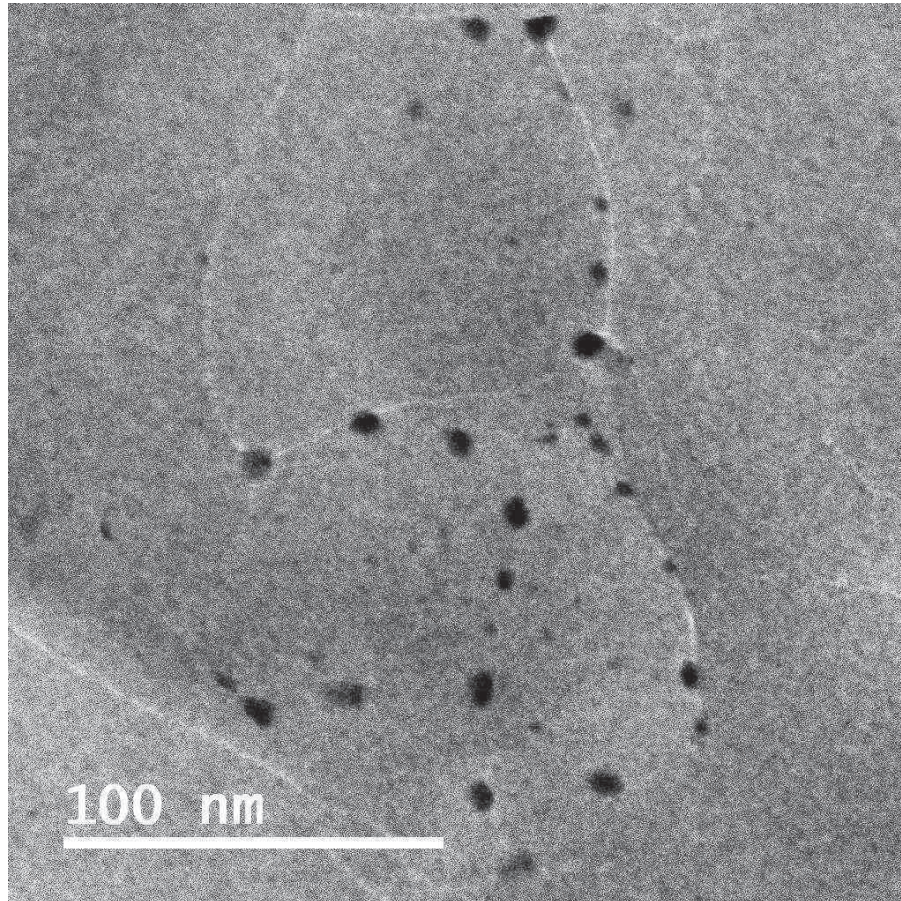


Рис. 4.16. Кластеры магния в наноструктурном сплаве Al-2%Mg, полученном ИПДК при комнатной температуре [138]



## Краткие выводы по главе 4

1. Выявлено вызванное ИПД уменьшение содержания магния в твёрдом растворе сплава 1570 после ИПДК, связанное образованием сегрегаций в области границ зёрен.
2. Обнаруженные сегрегации обладают необычными параметрами, так, локальное содержание магния в них может достигать 30%, а их ширина составляет величину до 6–8 нм.
3. Процесс сегрегации при ИПД при комнатной температуре характеризуется следующими особенностями: (i) кластеры магния равномерно покрывают большинство границ зёрен; (ii) их кристаллографическая структура не отличается от решётки алюминиевой матрицы; (iii) они демонстрируют большой разброс локальной концентрации магния, максимум которой заметно ниже значения, необходимого для образования  $\beta'$  фазы; (iv) размеры кластеров и концентрация в них магния заметно превышают значения, характерные для термодинамически обусловленных равновесных зернограничных сегрегаций
4. Процессы сегрегации примесных атомов при ИПДК при 200°C обладают следующими отличительными чертами: (i) прослойки магния наблюдаются на части границ зёрен, остальные границы могут быть обеднены магнием; (ii) их кристаллографическая структура также не отличается от решётки алюминиевой матрицы; (iv) они демонстрируют более равномерное распределение магния вдоль границы; максимум которой заметно ниже значения, наблюдаемого после ИПДК при комнатной температуре.
5. Скорость дислокаций при ИПДК превышает значение, необходимое для захвата и перемещения атомов магния в границы зёрен. Таким образом, дислокационный перенос атомов в границу не может объяснить наблюдаемое явление.

6. Процесс обеднения твёрдого раствора и перераспределения атомов магния в приграничную область связан с вакансионным механизмом перемещения за счёт положительной энергии связи «атом Mg – вакансия» и наведённого ИПД градиента концентрации вакансий, обеспечивающим поток вакансий в границы.
7. Локализация и закрепление атомов магния в приграничной области может быть связана с неравновесным характером границ зёрен в ИПД материалах

## ГЛАВА 5.

### ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ СЕГРЕГАЦИИ И СВЕРХПРОЧНОСТЬ УМЗ МАТЕРИАЛОВ

В предыдущей главе было подробно описано явление необычной зернограничной сегрегации в сплавах, подвергнутых ИПД. Поскольку в УМЗ материалах многократно возрастает роль границ зёрен в формировании свойств, то было бы логично ожидать изменения свойств таких материалов, вызванных наличием зернограничных сегрегаций. В настоящей главе приведены данные о том, что сегрегации могут давать дополнительный вклад в упрочнение ИПД материалов, вызывая таким образом эффект «сверхпрочности», а также проведён теоретический анализ полученных результатов. Содержание описываемых работ подробно изложено в наших оригинальных статьях [6, 58, 59, 132–140, 178, 179]

#### **5.1. Сверхпрочность наноструктурных сплавов на основе железа и алюминия, полученных ИПДК**

Этот раздел посвящён обзору экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что помимо уменьшения размера зёрен в УМЗ сплавах (на примере Al–Mg сплава и нержавеющей стали типа 316), полученных ИПД, зернограничные сегрегации могут также существенным образом влиять на их прочностные свойства.

##### **5.1.1. Сверхпрочность наноструктурного Al–Mg сплава, полученного ИПДК при комнатной и повышенной температурах**

Хорошо известно, что уменьшение размера зёрен в первую очередь приводит к увеличению прочностных свойств металлических материалов, при

этом феноменологическое соотношение между пределом текучести  $\sigma_y$  и средним размером зёрен  $d$  описывается классическим уравнением Холла–Петча [180, 181]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (5.1)$$

где  $\sigma_0, k_y > 0$  являются постоянными для данного материала.

Для нанометрических размеров зёрен (20–50 нм) это соотношение может нарушаться, так что зависимость в координатах Холла–Петча теряет линейный характер, и кривая отклоняется в сторону меньших значений предела текучести с уменьшением размера зёрен. Более того, коэффициент наклона  $k_y$  часто становится отрицательным. Этой проблеме посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ — см., например, обзор [182].

В то же время, соотношение (5.1) как правило хорошо выполняется для случая УМЗ материалов с размером зёрен в диапазоне 100–1000 нм, который обычно наблюдается в ИПД материалах [2]. В этом разделе излагаются результаты, свидетельствующие, что УМЗ сплавы могут демонстрировать более высокую прочность, чем предсказывается из соотношения Холла–Петча для данного размера зёрен. Эта экстра–прочность связывается с зернограничными сегрегациями, образование которых обсуждали в предыдущей главе.

Рассмотрим механические свойства алюминиевых сплавов 1570 и 7475 в крупнозернистых (после обработки на твёрдый раствор и стандартной обработки на упрочнение Т6, соответственно) и УМЗ состояниях (Рис. 5.1). Оба сплава были наноструктурированы методом ИПДК. Видно, применение ИПД приводит к радикальному увеличению прочности обоих сплавов, сопровождаемому заметным понижением пластичности. Как предел текучести, так и предел прочности увеличиваются более чем в три раза по сравнению с состоянием материала после обработки на твёрдый раствор (сплав 1570), и в два раза по сравнению с состоянием после упрочняющей процедуры Т6 (сплав 7475).

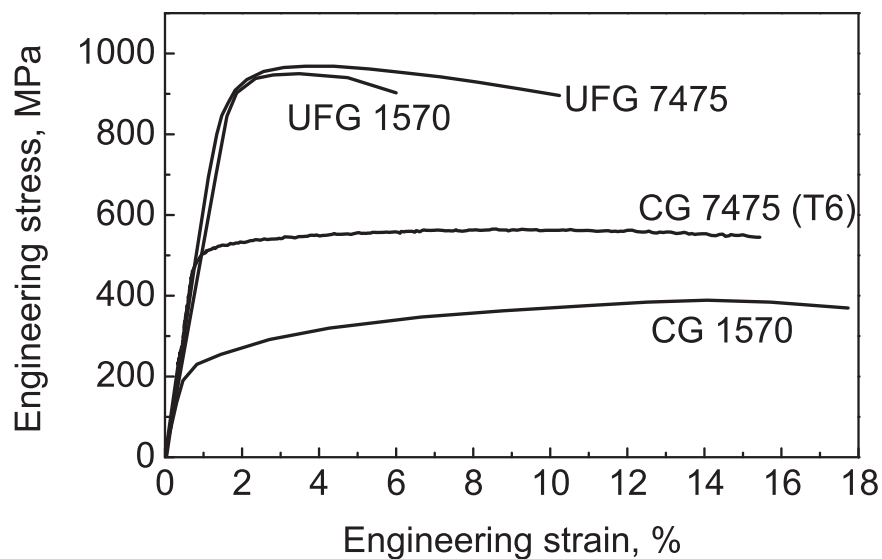


Рис. 5.1. Кривые «Напряжение–деформация» для сплавов 1570 и 7475 в УМЗ и крупнозернистом состоянии [133]

Проанализируем полученные данные для сплава 1570 с помощью соотношения (5.1), чтобы оценить, до какой степени обнаруженное увеличение прочности ИПД сплавов определяется уменьшением размера зёрен, принимая во внимание результаты структурных исследований, приведённых в предыдущей главе. Для оценки величины упрочнения, вызванного ИПД в терминах зависимости Холла–Петча, используем литературные данные, а также учтём вклад других известных структурных факторов, чтобы корректно определить коэффициент Холла–Петча для вклада размера зёрен.

Поскольку исследуемый УМЗ сплав был получен деформационным методом, на графике необходимо учесть упрочнение, вызываемое деформационно–внесёнными дефектами. При этом наклон графика Холла–Петча может соответственно измениться, как показано, например в [183] для Al сплава 1100. Содержание легирующих элементов приводит к необходимости таким же образом учитывать твёрдорастворное упрочнение.

С этой целью для корректного сопоставления данных использовали литературные данные для алюминиевых сплавов, также полученных большими

пластическими деформациями. Сводный график представлен на Рис. 5.2

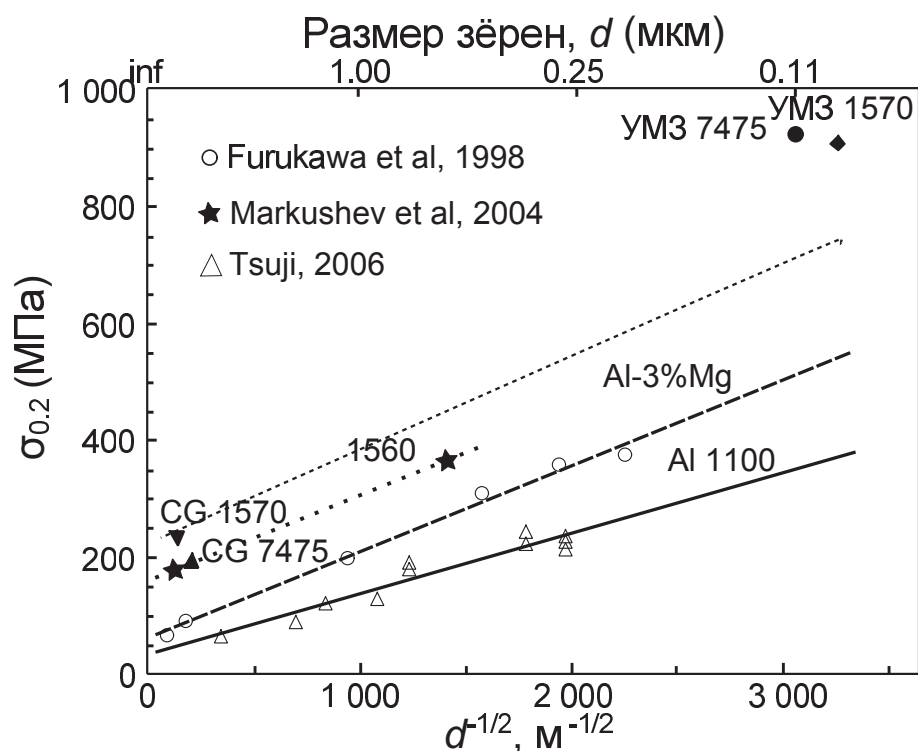


Рис. 5.2. График Холла–Петча для алюминиевых сплавов: 1100 [183], Al–3%Mg [184] и значения предела текучести для сплавов: 1560 [185], 1570 и 7475 [133]

Первый набор данных соответствует сплаву 1100 (технически чистый алюминий), полученному многократной прокаткой с соединением [183], он показан для того, чтобы отразить увеличение  $k_y$ , вызванное деформационно–внесёнными структурами. Второй набор данных отражает зависимость прочности от размера зёрен для сплава Al–3%Mg, полученного РКУП [184], который демонстрирует эффект прироста  $k_y$ , вызванный как деформационным упрочнением, так и твёрдорастворным. Можно предположить, что наклон графика Холла–Петча для этого УМЗ сплава является типичным для Al–Mg сплавов, сочетающих оба этих типа упрочнения.

Крупнозернистый сплав 1570 в состоянии после обработки на твёрдый раствор имеет предел текучести, слегка превышающий величину для крупнозернистого сплава Al–3%Mg, за счёт большего содержания легирующих элементов, упрочняющий вклад которых не зависит от размера зёрен. Поскольку

ПЭМ, АПТ и РСА не выявили присутствия  $\beta$ -фазы ( $Al_3Mg_2$ ) в сплава 1570 после ИПД, можно ожидать, что наклон графика Холла–Петча для сплава 1570 должен соответствовать наклону для сплава Al–3%Mg. Справедливость этого утверждения может быть подтверждена анализом данных для сплава 1560 [185], очень близкого по составу к 1570 — (Al–6.0Mg–0.6Mn, вес.%), который наноструктурировали методом РКУП. Значение  $k_y$  для зависимости Холла–Петча сплава 1560 находится в очень хорошем соответствии с этим утверждением (Рис. 5.2).

Однако, как видно из Рис. 5.2, значение  $\sigma_{0.2}$  для УМЗ сплава 1570 находится значительно выше, чем может быть предсказано при помощи указанного  $k_y$  и значения прочности для исходного крупнозернистого состояния сплава 1570. Таким образом, соотношение Холла–Петча нарушается для УМЗ сплава 1570, однако, в сторону не более низких, а более высоких значений  $\sigma_{0.2}$ , чем это может быть предсказано из экстраполяции зависимости Холла–Петча в область соответствующих размеров зёрен. Дополнительное, по сравнению с размерным, упрочнение ИПД сплава 1570 является тем более удивительным, что измеренное РСА и АПТ уменьшение содержания магния в твёрдом растворе алюминия должно было привести к уменьшению твёрдорастворного вклада в упрочнение. Этот феномен **«сверхпрочности»** УМЗ сплава должен быть обусловлен не только ультрамелким размером зёрен, но и другими специфическими особенностями микроструктуры, сформированной в результате ИПД.

Основываясь на данных, приведённых в предыдущей главе, можно предположить, что источником дополнительного упрочнения могут быть обнаруженные в ИПД сплаве 1570 необычные зернограничные сегрегации. В пользу этого утверждения свидетельствуют и результаты анализа влияния сегрегации различных легирующих элементов на деформацию бинарных Al сплавов [142]. Подробный анализ упрочнения за счёт увеличения концентрации примесных элементов в зернограничной области применительно к УМЗ сплавам, полученным ИПД, будет проведён в разделе 5.3..

### 5.1.2. Сверхпрочность наноструктурной аустенитной нержавеющей стали, полученной ИПДК при комнатной и повышенной температурах

В подразделе 5.1.1. показано, что зернограничные сегрегации могут стать причиной дополнительного упрочнения алюминиевых сплавов на примере Al–Mg сплава 1570. В данном разделе будет показано, что такой же эффект может наблюдаться при ИПД другого класса промышленных сплавов — конструкционной аустенитной нержавеющей стали типа 316, структура которой описана в подразделе 4.1.3.. Также значительный прирост предела текучести материала в УМЗ состояниях, полученных при разных температурах, наблюдали и в случае других типов аустенитной стали [179, 186, 187].

УМЗ состояния в стали 316 формировали методом ИПДК при разных температурах (20°C и 400°C), они характеризовались разным размером зёрен (40 и 90 нм, соответственно) и фазовым составом (см. подраздел 4.1.3.). В стали, подвергнутой ИПДК при 400°C, в структуре наблюдали также небольшое количество двойников с характерным расстоянием между ними в 5–15 нм. Их поверхностная доля была оценена как  $f = 0.07$ .

Механические испытания на растяжение проводили при комнатной температуре со скоростью деформации  $5 \times 10^{-4} \text{с}^{-1}$  на машине, адаптированной для испытания малых образцов с размерами рабочей части  $5.0 \times 1.0 \times 0.8$  мм. Микротвёрдость определяли в единицах  $H_V$  с использованием устройства Micromet–5101.

Размер областей когерентного рассеяния для обоих УМЗ состояний стали находится в хорошем соответствии с тенденцией, выявленной методом ПЭМ (Таблица 5.1). В то же время, абсолютные значения электронномикроскопического размера зёрен заметно превосходят полученные рентгеновским методом. Эта черта является типичной особенностью УМЗ материалов, особенно, полученных ИПД [2]. Она объясняется тем фактом, что размер областей когерентного рассеяния соответствует размеру неискажённых областей кристаллической решётки, удовлетворяющих критерию Брэгга–Вульфа для рентгеновского рассеяния. В УМЗ материалах эти области могут быть существен-



но меньше размера зёрен, измеренных ПЭМ, в силу высокого уровня полей внутренних напряжений и высокой концентрации деформационно–внесённых дефектов. В дальнейшем в качестве размера зёрен будет использоваться величина, определённая с помощью ПЭМ.

316 сталь в обоих УМЗ состояниях продемонстрировала высокие значения как микротвёрдости, так и прочностных свойств (Таблица 5.2). Аналогично процедуре, описанной в разделе 5.1.1., данные механических испытаний были интерпретированы с использованием соотношения Холла–Петча. На Рис. 5.3 показан обобщённый график зависимости Холла–Петча, построенный для ряда наборов экспериментальных данных по 316 стали, полученной холодной прокаткой [188], динамическим сжатием [189], ИПДК при комнатной температуре [155, 190]. Также на рисунке отображены данные, полученные в настоящем исследовании. Видно, что в отличие от ИПДК сплава 1570, прочность стали, полученной ИПДК при комнатной температуре, находится в неплохом соответствии с зависимостью Холла–Петча для данного размера зёрен, тогда как прочность стали, полученной ИПДК при 400°C, заметно превышает значение, предсказанное для соответствующего размера зёрен.

Обсудим подробнее наблюдаемый экспериментальный факт. Оценим возможные упрочняющие вклады, обусловленные различными параметрами микроструктуры. Основываясь на результатах структурных исследований, рассмотрим следующие основные особенности, традиционно принимаемые во внимание при оценке упрочнения материала:

- деформационное упрочнение  $\sigma_{\rho}$ ;
- твёрдорастворное упрочнение  $\sigma_{ss}$ ;
- зернограничное упрочнение, связанное с уменьшением размера зёрен  $\sigma_{gb}$ ;
- упрочнение, вызванное наличием двойников  $\sigma_{tw}$ ;
- упрочнение, связанное с трением кристаллической решётки  $\sigma_l$ .

Поскольку вклады  $\sigma_l$  и  $\sigma_{ss}$  не зависят от изменения микроструктуры

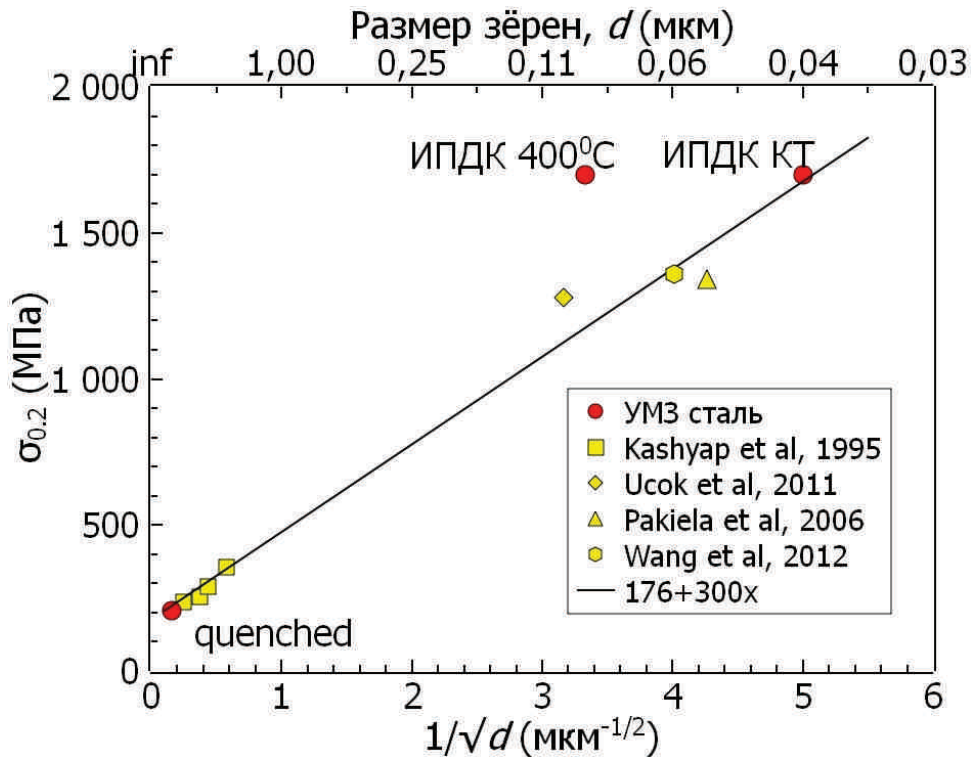


Рис. 5.3. Зависимость Холла–Петча для стали 316, построенная с использованием данных [188–190], и данные для ИПДК стали, полученные в настоящей работе [139]

рассматриваемого сплава, они учитываются членом  $\sigma_0$  в уравнении Холла–Петча, так что  $\sigma_l + \sigma_{ss} = \sigma_0 \approx 176$  МПа для всех состояний на Рис. 5.3

Деформационное упрочнение может быть учтено как  $\sigma_\rho = M\alpha\mu b\sqrt{\rho}$ , где  $M = 3.05$  — фактор Тейлора для случая растяжения ГЦК поликристаллов;  $G = 82\text{GPa}$  — модуль сдвига для стали 316;  $b = \sqrt{2}/2a$  — вектор Бюргерса,  $\rho$  — плотность дислокаций,  $\alpha \approx 0.3$  — безразмерная константа. Зернограничное упрочнение, связанное с уменьшением размера зёрен, описывается в терминах соотношения Холла–Петча как  $\sigma_{gb} = k_{gb}d^{-1/2}$ , где  $k_{gb}$  — коэффициент Холла–Петча для чисто размерного упрочнения. Коэффициент  $k_{gb}$  может быть оценён при допущении, что в случае 316 стали, подвергнутой ИПДК при комнатной температуре, существенными упрочняющими вкладками, зависящими от параметров микроструктуры, являются следующие:

$$\sigma_y^{RT} = \sigma_0 + \sigma_\rho + k_{gb}d^{-1/2}, \quad (5.2)$$

Из (5.2) получаем  $k_{gb} = 1.78 \times 10^5$  МПа м<sup>1/2</sup>, что позволяет рассчитать предел текучести УМЗ стали, полученной ИПДК при 400°C согласно:

$$\sigma_y^{400} = \sigma_0 + \sigma_\rho + \sigma_{tw} + k_{gb}d^{-1/2}. \quad (5.3)$$

Упрочнение, связанное с двойникованием,  $\sigma_{tw}$  может быть оценено с использованием подхода, близкого к использованному Раабе и соавторами в [191]. Можно записать следующее соотношение для размерного упрочнения, обеспечиваемого как зёрнами, так и двойниками с поверхностной долей  $f$ :

$$\sigma_y^{gb} = (1 - f)k_{gb}d^{-1/2} + fk_{gb}\lambda^{-1/2}, \quad (5.4)$$

где коэффициент  $k_{gb}$  подразумевается равным как для двойникования, так и для дислокационного скольжения как в [192].  $\lambda$  — среднее расстояние между двойниками,  $f = 0.07$  — значение, полученное опытным путём. Результаты вычислений приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.1. Параметры микроструктуры 316 стали, наноструктурированной ИПДК при комнатной температуре и 400°C.

State	$d$ (nm)	$d_{XRD}$ (nm)	$\rho_{XRD}(m^{-2})$
НРТ RT	40	19	$1.0 \times 10^{15}$
НРТ 400°C	90	55	$0.6 \times 10^{15}$

Таблица 5.2. Упрочняющие вклады для предела текучести 316 стали, наноструктурированной ИПДК при комнатной температуре и 400°C. Все значения приведены в МПа.

State	$\sigma_0$	$\sigma_\rho$	$\sigma_{tw}$	$\sigma_{gb}$	$\sigma_{0.2}^{calc}$	$\sigma_{0.2}^{exp}$	$\sigma_{0.2}^{HP}$	Hv
НРТ RT	176	660	—	864	1700	1700	1670	5850
НРТ 400°C	176	510	121	536	1345	1720	1170	5750

Из таблицы видно, что расчётное значение для предела текучести УМЗ стали, полученной ИПДК при 400°C, заметно ниже экспериментально измеренного. В то же время, предел текучести стали, подвергнутой ИПДК при

комнатной температуре, хорошо соответствует зависимости Холла–Петча, полученной с использованием литературных данных. Можно заключить, что существует неучтённый вышеприведёнными расчётами упрочняющий вклад в значение предела текучести стали 316, полученной ИПДК при 400°С, который обусловлен особенностями микроструктуры, присущими именно этому состоянию.

Исходя из полученных в предыдущем разделе свидетельств дополнительного упрочнения алюминиевых сплавов, вызванного сегрегацией примесных атомов в приграничной области, можно применить подобные рассуждения и для случая нержавеющей стали. Действительно, ранее было показано [153,154], что УМЗ сталь, полученная ИПДК при комнатной температуре, не обнаруживает склонности к перераспределению легирующих элементов под воздействием больших деформаций. В то же время, как показано в подразделе 4.1.3., в УМЗ стали, полученной ИПДК при 400°С, в границах зёрен были обнаружены необычные сегрегации атомов Mo, Si и Cr. Такие различия в тонкой структуре УМЗ состояний стали являются ярким свидетельством влияния зернограничных сегрегаций на прочность промышленных нержавеющей аустенитных сталей.

Это утверждение согласуется с изложенными в работах [155,193] результатами о необычном поведении УМЗ 316 стали, полученной ИПДК при комнатной температуре, при термическом воздействии. Было обнаружено, что сталь демонстрирует существенный прирост прочностных свойств при отжигах до температуры порядка 600°С с максимумом при  $\sim 550^\circ\text{C}$  — до значений  $\sigma_y > 2\text{GPa}$ . Такое увеличение не сопровождалось образованием частиц, которые могли бы объяснить наблюдаемое упрочнение. В работе [155] выдвинута гипотеза о том, что дополнительное упрочнение может быть вызвано скоплениями примесных атомов в приграничных областях, однако им не удалось получить прямые доказательства этого утверждения. В то же время, авторы [193] показали, что в результате отжига в УМЗ стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре, образуются зернограничные сегрегации,

не наблюдавшиеся непосредственно после деформирования. Таким образом, эти результаты полностью согласуются с представленными в данном разделе выводами о заметном вкладе зернограничных сегрегаций в увеличение прочности ИПД сталей.

## **5.2. Зернограничные сегрегации и сверхпрочность УМЗ аустенитной нержавеющей стали при воздействии повышенных температур**

Несмотря на растущий интерес к наноструктурным материалам благодаря их высоким механическим и служебным свойствам, серьёзной проблемой является изменение этих свойств при повышенной температуре в результате рекристаллизации и возврата. В то же время, наноструктурные особенности ИПД материалов могут приводить к интересным эффектам, связанным с их поведением в ходе деформации при повышенной температуре и при последующей термической обработке. Так, например, в электротехнических алюминиевых сплавах методами ИПД и термической обработкой удалось сформировать УМЗ состояние, одновременно обеспечивающее повышенную прочность и электропроводность за счёт комбинации составляющих тонкой структуры материала [194], чрезвычайно интересное с точки зрения применения для изготовления проводников нового поколения. Другой интересной находкой стал обнаруженный недавно в стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре, необычный эффект повышения прочности материала при пост-деформационном отжиге, который авторы [155,193] связали с процессами, происходящими на границах зёрен. Таким образом, вопросы, связанные с особенностями изменения строения границ зёрен и свойств ИПД материалов при нагреве, являются крайне занимательными и актуальными. Данный раздел представляет результаты исследования тонкой структуры границ зёрен и термической стабильности наноструктурной стали 316 в разных УМЗ состояниях при повышенных температурах.

### 5.2.1. Изменение химического состава границ зёрен в наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре и 400°С, после отжига

В литературе встречаются противоречивые данные по поводу химического состава границ зёрен в наноструктурных ИПД сталях. В [195] на примере хромо–никелевой стали, подвергнутой ИПДК при комнатной температуре, были доложены свидетельства образования существенных деформационно–внесённых зернограничных сегрегаций никеля на основании интерпретации измерений магнитных свойств материала. Работы других исследователей приводят к выводу, что наноструктурная сталь 316, полученная ИПДК при комнатной температуре, не обнаруживает склонности к зернограничной сегрегации [153, 154, 193]. Исследования, проведённые для случая наноструктурной стали на большиеразмерных (20 мм в диаметре и 1 мм толщиной) ИПДК образцах, полученных в рамках данного исследования, подтвердили это наблюдение (Рис. 5.4).

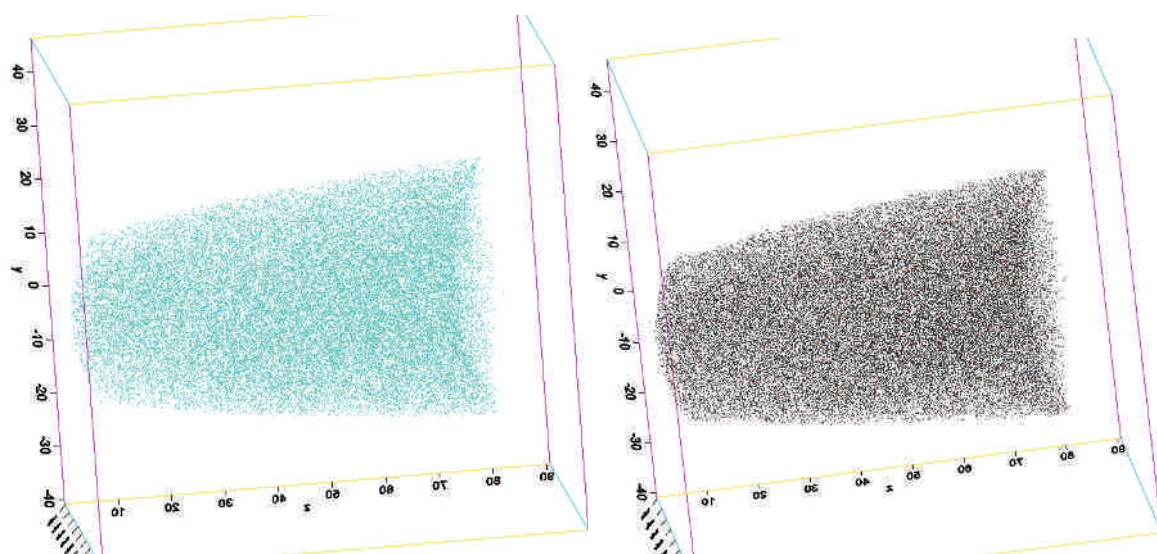


Рис. 5.4. Однородное распределение атомов молибдена (а) и кремния (б) в наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре

Действительно, представленные на Рис. 5.4 изображения атомной структуры наноструктурной стали, полученной ИПДК при комнатной температуре, свидетельствуют о том, что атомы всех легирующих элементов распреде-

лены однородно в проанализированном объёме вещества, невзирая на то, что при размере зёрен порядка 40 нм (подраздел 4.1.3.) в нём должно было содержаться как минимум несколько границ зёрен. Таким образом, в отличие от случая алюминиевых сплавов (подраздел 4.1.2.), в нержавеющей аустенитной стали процессы сегрегации в ходе ИПД при комнатной температуре являются подавленными.

Полученные методом ИПДК при комнатной температуре наноструктурные образцы стали 316 были подвергнуты серии отжигов в течении часа в диапазоне от 400°С до 700°С. Выполненный для случая материала, подвергнутого отжигу при 550°С, анализ атомной структуры методом АПТ показал, что распределение атомов легирующих элементов в приграничной области существенно изменилось (Рис. 5.5).

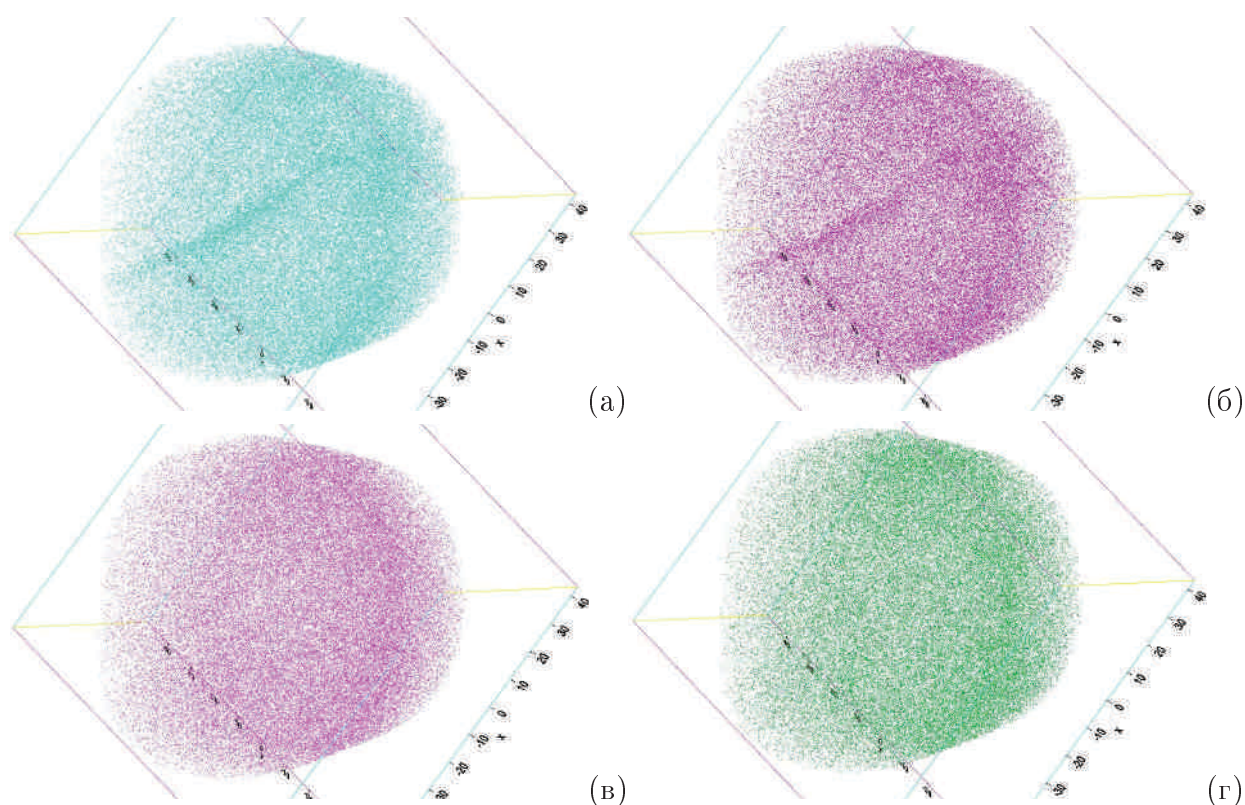


Рис. 5.5. Распределение атомов молибдена (а), кремния (б), никеля (в) и хрома (г) в наноструктурной стали, полученной ИПДК при комнатной температуре, после отжига при 550°С в течение 1 часа

Действительно, из Рис. 5.5 видно, что атомы кремния и молибдена образуют заметные зернограничные сегрегации, в то время, атомы хрома склонны

к сегрегации в меньшей степени, атомы же никеля не проявляют тенденции к сегрегации вообще.

Для наноструктурного состояния стали, полученного ИПДК при повышенной температуре ( $400^{\circ}\text{C}$ ) распределение легирующих элементов в материале носит качественно другой характер. Как уже было отмечено в Главе IV, уже в состоянии после ИПДК материал демонстрирует необычные зернограничные сегрегации молибдена, кремния и хрома. На Рис. 5.6 наглядно представлены результаты АПТ анализа распределение атомов хрома и кремния в наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при  $400^{\circ}\text{C}$ , до и после отжига при  $450^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа [196].

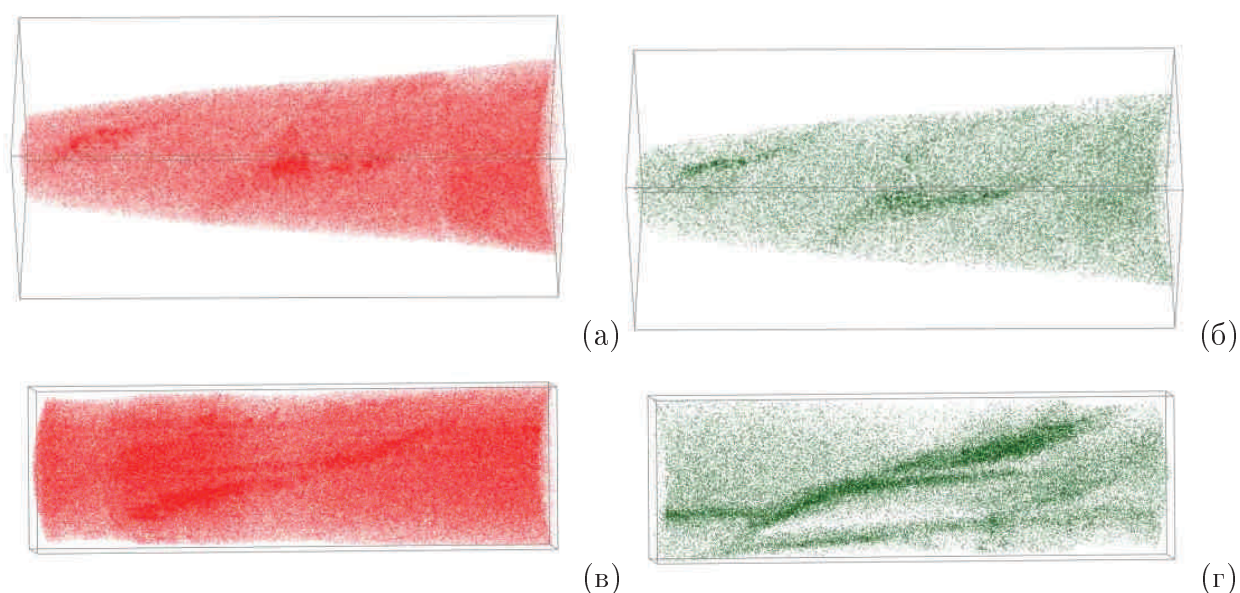


Рис. 5.6. Распределение атомов хрома (а,в) и кремния (б,г) в наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при  $400^{\circ}\text{C}$ , до (а,б) и после (в,г) отжига при  $450^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа [196]

Из Рис. 5.6 видно, что действительно, ИПДК при повышенной температуре приводит к образованию зернограничных сегрегаций непосредственно в ходе деформации. Дальнейший отжиг не приводит к качественным изменениям химического состава границ зёрен, однако, сегрегации при нагреве приобретают более чёткий характер: распределение примесных атомов в границе становится более острым и однородным, что может быть связано с процес-



сами возврата неравновесных границ зёрен. Помимо качественного отличия процессов сегрегации в стали 316, подвергнутой ИПДК при комнатной (отсутствие сегрегаций) и повышенной (заметная сегрегация на границах зёрен) температурах, следует отметить отличающийся характер склонности к сегрегации различных элементов при нагреве. При отжиге наноструктурной стали, полученной ИПДК при комнатной температуре, в зернограничной области наблюдаются сегрегации молибдена и кремния, тогда как в подвергнутой отжигу стали, полученной ИПДК при 400°С, основными сегрегирующими элементами являются кремний и хром.

### 5.2.2. Изменение параметров микроструктуры и прочностных свойств наноструктурной стали 316 при нагреве в диапазоне температур 400–700°С

Известно, что сформированные ИПД наноструктуры являются чувствительными к температуре и стремятся к более равновесному состоянию при отжиге вплоть до исходного крупнокристаллического состояния при температурах рекристаллизации. В то же время, для перспективных применений важно расширить область стабильности ИПД материалов, где сформированные наноструктуры обеспечивали бы высокий уровень механических и служебных свойств. Принимая во внимание данные, представленные в предыдущем подразделе, рассмотрим поведение наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при комнатной и повышенной температурах, при термическом воздействии. Образцы стали в обоих УМЗ состояниях были подвергнуты часовому отжигу в диапазоне температур от 400°С до 700°С. Результаты электронномикроскопических наблюдений представлены на Рис. 5.7.

Из Рис. 5.7 видно, что при отжигах вплоть до температуры 550°С микроструктура не претерпевает заметных изменений. Размер зёрен практически не меняется, границы зёрен становятся более чётко выраженными, плотность дислокаций уменьшается. Отжиг при 600°С приводит к небольшому увеличению размера зёрен — до 65 нм и 100 нм для УМЗ состояний, полученных при комнатной и повышенной температурах соответственно.

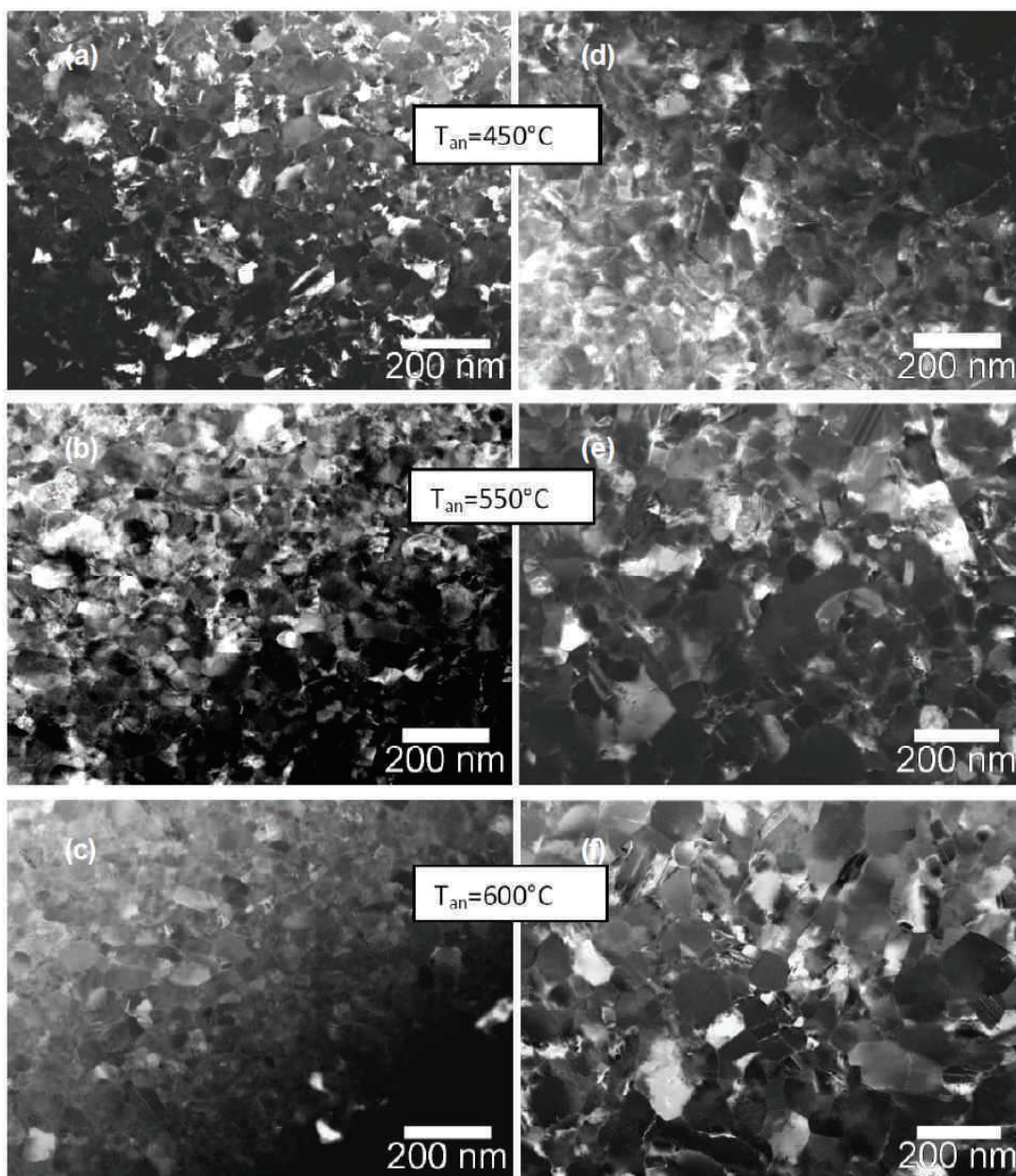


Рис. 5.7. Изображения микроструктуры, полученные с помощью СПЭМ для случая наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре (а–с) и при 400°C (d–f) после отжига в течение 1 часа при температуре 400°C (а,d), 550°C (b,e) и 600°C (c,f) [197]

При 700°C начинается рекристаллизация обоих УМЗ состояний — наблюдается заметный рост зёрен до 120 нм и более для случая стали, полученной как при комнатной температуре так и при повышенной [197]. Отдельные зёрна демонстрируют аномальный рост до 500 нм и выше (Рис. 5.8а).

Количественно изменение среднего размера зёрен при повышении темпе-

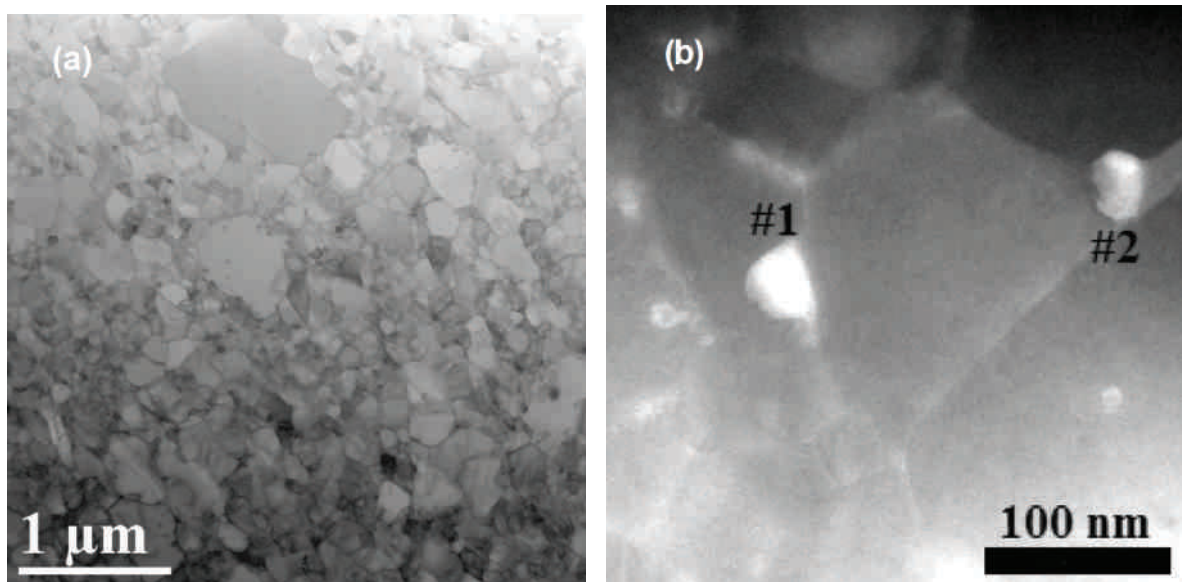


Рис. 5.8. Изображения микроструктуры, полученные с помощью ПЭМ для случая наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при 400°С после отжига в течение 1 часа при температуре 700°С, демонстрирующие рост зёрен (а) и образование выделений на границах зёрен (б) [197]

ратуры отжига представлено на Рис. 5.9. Оба УМЗ состояния демонстрируют неизменность либо незначительный рост размера зёрен при повышении температуры вплоть до 650°С, начиная с которой начинается его резкий рост.

Эти наблюдения находятся в хорошем соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа, представленными на Рис. 5.10, где даны зависимости изменения размеров ОКР и плотности дислокаций в результате отжига образцов обеих УМЗ сталей. Из рисунка видно, что при увеличении температуры отжига вплоть до 650° размер ОКР стали в обоих УМЗ состояниях демонстрирует небольшой рост, связанный с уменьшением количества дефектов кристаллического строения, о чём свидетельствует прогрессивное падение значений плотности дислокаций во всём диапазоне температур отжига. При нагреве до 700°С наблюдается резкий рост размеров ОКР и падение плотности дислокаций до равновесных значений.

Как было показано в [198], в УМЗ стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре, при отжиге более 700°С в рекристаллизованной структуре появляются типичные частицы — карбиды типа  $Me_6C$ ,  $Me_{23}C$  и  $MeC$ ,

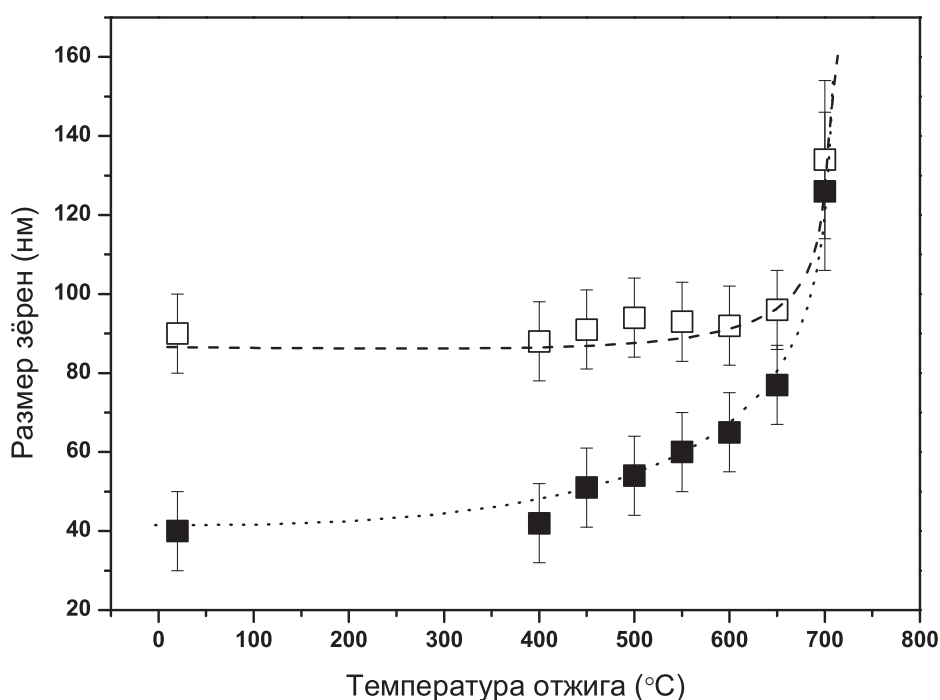


Рис. 5.9. Результаты электронномикроскопических исследований: Изменение размера зёрен для случая наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре (■) и при 400°C (□)

сосредоточенные, большей частью, в теле зёрен. Нагрев УМЗ стали 316, полученной ИПДК при 400°C, до 700°C также привёл к появлению выделений как внутри зёрен (Рис. 5.8а), так и на границах (Рис. 5.8б), причём энергодисперсионный анализ показал, что последние содержали молибден, хром и кремний, что соответствует составу зернограницных сегрегаций, обнаруженных в данной стали после ИПДК (Рис. 5.11).

Таким образом, можно утверждать, что термическая стабильность микроструктуры УМЗ стали, полученной ИПДК при комнатной и повышенной температурах, сохраняется вплоть до температуры порядка 650°C. Отжиги до этой температуры приводят, в основном, к исчезновению деформационно-внесённых дефектов кристаллической структуры и изменению химического состава границ зёрен (для случая стали, подвергнутой ИПДК при комнатной

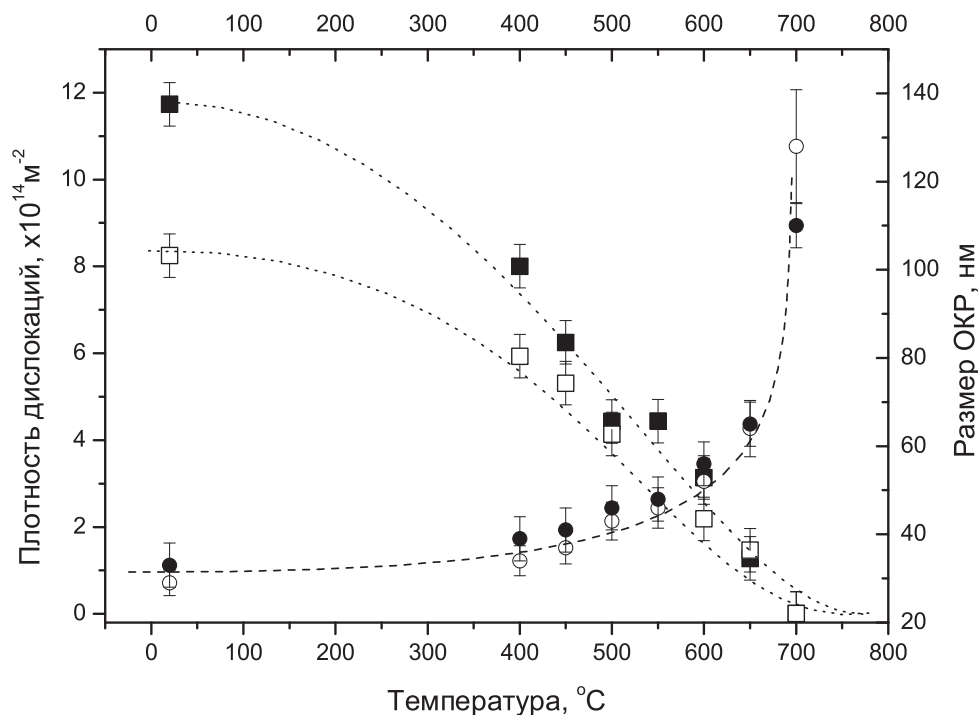


Рис. 5.10. Результаты рентгеноструктурного анализа: Изменение размера ОКР для случая наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре (○) и при 400°C (■), а также изменение плотности дислокаций, соответственно (●) и (□)

температуре). Примечательно также, что при этом в структуре не наблюдается выделение частиц.

Измерения микротвёрдости показали (Рис. 5.12), что для стали 316 в обоих УМЗ состояниях не наблюдается снижения прочностных свойств относительно исходного уровня после ИПДК вплоть до температуры отжига 600–650°C, что согласуется с вышеприведёнными результатами наблюдений стабильности их зёрновой структуры при нагреве.

Более того, для наноструктурной 316 стали, полученной ИПДК при комнатной температуре, увеличение температуры отжига приводит к заметному росту прочностных свойств исследованного материала, что согласуется с результатами исследований, опубликованных в [193]. Тем не менее, этот результат является несколько неожиданным, поскольку при отжиге в отсутствие

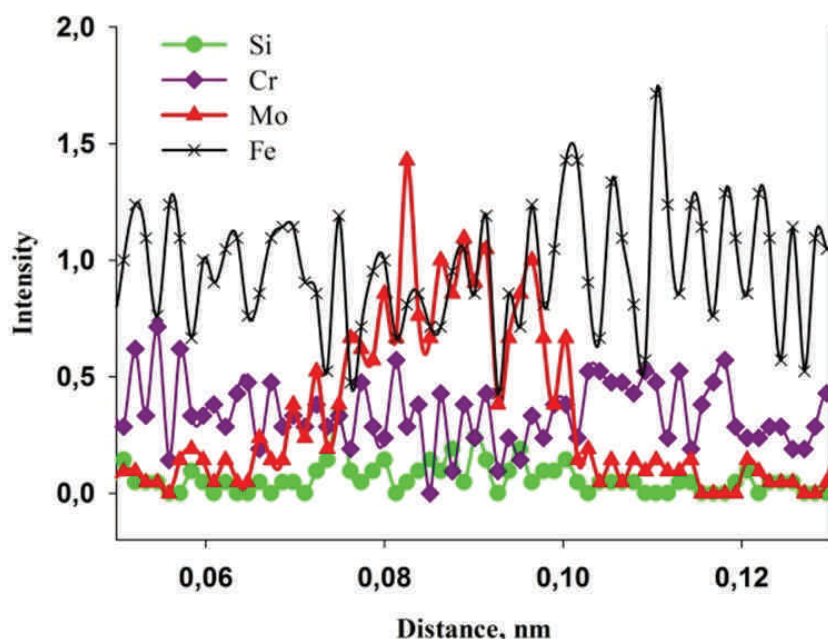


Рис. 5.11. Химический состав частиц, расположенных на границах зёрен (Рис. 5.8б) наноструктурной стали 316, полученной ИПДК при при 400°C после отжига при температуре 700°C, определённый с использованием энергодисперсионного анализа [197]

выделения частиц можно было ожидать скорее падение уровня микротвёрдости в силу возврата дефектной структуры в результате аннигиляции дефектов и уменьшения плотности дислокаций.

Этот эффект в то же время можно объяснить, исходя из представленных выше данных об эволюции параметров микро- и наноструктуры в УМЗ стали 316, полученной ИПДК при разных температурах, при термическом воздействии в диапазоне до  $\sim 650^\circ\text{C}$ . Выделим соответствующие основные характерные особенности термического поведения стали в обоих УМЗ состояниях на основе данных, представленных в этом и предыдущем подразделах:

- Уровень микротвёрдости после ИПДК является одинаковым для обоих УМЗ состояний стали 316, несмотря на заметно отличающийся размер зёрен;
- При нагреве микротвёрдость УМЗ стали, полученной ИПДК при повышенной температуре, остаётся стабильной до  $\sim 650^\circ\text{C}$ , тогда как микро-

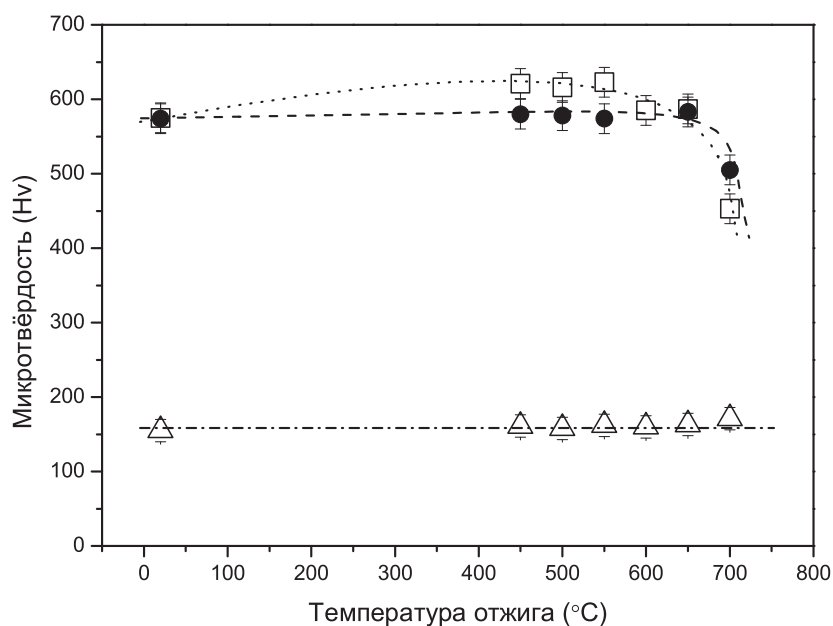


Рис. 5.12. Изменение микротвёрдости крупнозернистой ( $\Delta$ ) и УМЗ стали 316, полученной ИПДК при комнатной ( $\square$ ) и повышенной ( $\bullet$ ) температурах, в зависимости от температуры отжига (использованы данные из [197])

твёрдость УМЗ стали, полученной ИПДК при комнатной температуре, демонстрирует заметный прирост в этом же диапазоне температур, понижаясь до исходного после ИПДК уровня к  $\sim 650^\circ\text{C}$ ;

- В УМЗ стали 316 после ИПДК при комнатной температуре зернограничные сегрегации отсутствуют, в то же время, они образуются после отжига;
- В УМЗ стали 316 после ИПДК при повышенной температуре образуются зернограничные сегрегации, которые становятся более однородными после отжига.

Обнаруженные особенности позволяют сделать вывод, что близкий уровень прочностных свойств в УМЗ сталях, полученных ИПДК при разных температурах, обусловлен наличием зернограничных сегрегаций в стали, подвергнутой ИПДК при повышенной температуре. Их упрочняющий вклад ком-

пенсует разницу в микротвёрдости, которая обусловлена различием размера зёрен и плотностью дислокаций этих двух УМЗ состояний. После отжига образующиеся в подвергнутой ИПДК при комнатной температуре стали 316 зернограницные сегрегации приводят к дополнительному упрочнению, выражающемуся в заметном приросте уровня микротвёрдости при нагреве. В стали, подвергнутой ИПДК при повышенной температуре, уровень микротвёрдости не меняется с отжигом, поскольку снижение прочности за счёт уменьшения плотности дислокаций, возможно, компенсируется повышением упрочняющего вклада от зернограницных сегрегаций.

Проанализируем более детально эволюцию упрочняющих вкладов в УМЗ стали 316 при нагреве, принимая во внимание результаты серии специально проведённых механических испытаний, уточнивших предыдущие данные (Табл. 5.3).

Таблица 5.3. Прочностные свойства УМЗ стали 316, полученной ИПДК при комнатной и повышенной температурах, при отжиге

Т	ИПДК при 20°С		ИПДК при 400°С	
	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$
—	1700	1820	1800	1905
400°С	1830	2000	1800	2030
450°С	1950	2050	1880	2030
500°С	1970	2120	1880	1960
550°С	1950	2060	1795	1950
600°С	1920	1940	—	—
650°С	1730	1770	1710	1840
700°С	780	830	870	930

Изменение значений прочностных характеристик (условного предела текучести и предела прочности) материала в обоих УМЗ состояниях стали 316 с увеличением температуры отжига (Рис. 5.13) хорошо коррелируют с зависимостями, обнаруженными при анализе измерений микротвёрдости. Из Рис. 5.13 видно, что предел текучести стали 316, подвергнутой ИПДК при комнатной температуре, испытывает заметный рост в диапазоне температур отжига 450–600°С, тогда как в УМЗ стали, полученной при 400°С, в пределах погрешности он практически не меняется вплоть до резкого уменьшения для



обоих состояний после отжига свыше  $650^{\circ}\text{C}$ .

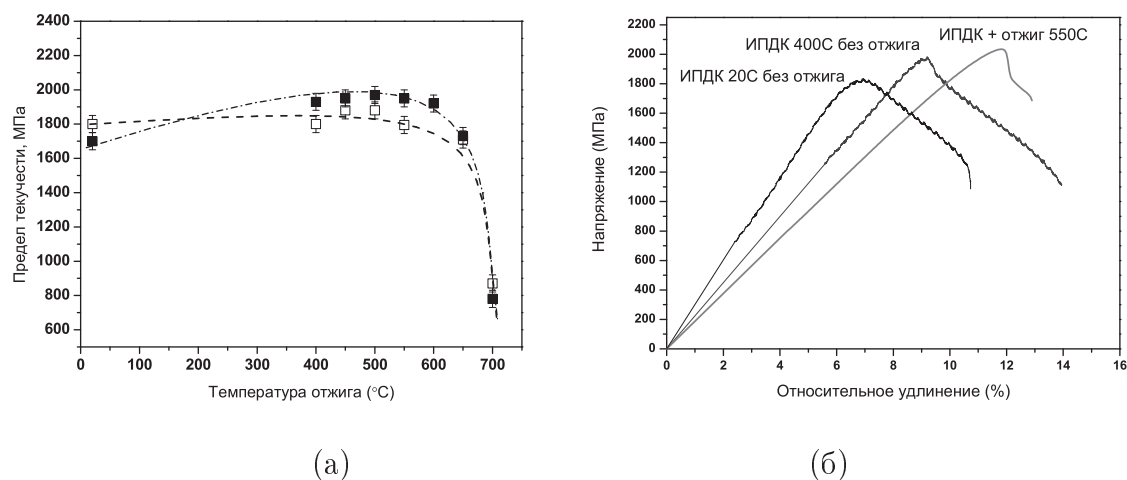


Рис. 5.13. Зависимость изменения предела текучести УМЗ стали 316, полученной ИПДК при комнатной (■) и повышенной (□) температурах, от температуры отжига (а); кривые «напряжение–смещение» для УМЗ стали 316, полученной ИПДК при комнатной температуре, при  $400^{\circ}\text{C}$  и после отжига при  $550^{\circ}\text{C}$  (б) — см. обозначения на рисунке)

Интересной особенностью кривых растяжения образцов УМЗ стали до и после отжигов является некоторое падение напряжения течения после достижения предела текучести у состояний, подвергнутых термическому воздействию — это касается как образцов УМЗ стали, полученных непосредственно ИПДК при  $400^{\circ}\text{C}$ , так и всех образцов УМЗ стали, подвергнутых отжигу. Данная особенность отсутствует только на кривой, принадлежащей УМЗ стали, полученной при комнатной температуре и не подвергнутой отжигу. Наличие такого «зуба текучести» больше характерно для ОЦК сплавов и объясняется упрочнением, связанным с примесными атомами, затрудняющими начало движения дислокаций. Принимая во внимание, что в УМЗ материалах деформация дислокационным скольжением контролируется границами зёрен, а также тот факт, что во всех перечисленных УМЗ состояний стали были обнаружены зернограничные сегрегации, кроме УМЗ стали, полученной ИПДК при комнатной температуре и не подвергнутой отжигу, можно констатировать, что именно зернограничные сегрегации приводят к появлению

«зуба текучести» на кривых растяжения и обуславливают дополнительный вклад в упрочнение материала.

### **5.3. Анализ упрочнения ИПД сплавов, обусловленного наличием зернограничных сегрегаций**

В данном разделе рассматриваются модельные представления по оценке упрочняющего эффекта от зернограничных сегрегаций. Показано, что этот эффект является следствием особенностей УМЗ структур, когда деформационное поведение материала определяется процессами испускания дислокаций с границ зёрен. В таком случае, наличие примесных атомов на границе может затруднять процессы испускания и требовать дополнительного напряжения для осуществления переноса деформации в рамках дислокационного механизма, таким образом, повышая предел текучести.

#### **5.3.1. Композитная модель эффекта сверхпрочности ИПД сплавов**

Существует огромное количество моделей, объясняющих изменение зависимости Холла–Петча в сторону меньших значений предела текучести в материалах с наноразмерными зёрнами [182], которые принимали во внимание различные эффекты, связанные со сменой механизмов деформации при уменьшении размера зёрен ниже пороговых значений. Однако, небольшое количество работ было посвящено превышению значений предела текучести, предсказываемых зависимостью Холла–Петча на уменьшаемый размер зёрен. В первом приближении для оценки эффекта упрочнения от зернограничных сегрегаций, можно было бы использовать композитную модель [199], которая позволяет, не вдаваясь в детали конкретной реализации и/или комбинации деформационных механизмов, описать эффект, связанный с увеличением объёмной доли «мягких» границ зёрен. В нашем случае резонно предположить, что в результате укрепления приграничной области атомами легирующих элементов, границы, напротив, становятся более прочными, чем тело зёрен с обеднённым твёрдым раствором (Рис. 5.14).

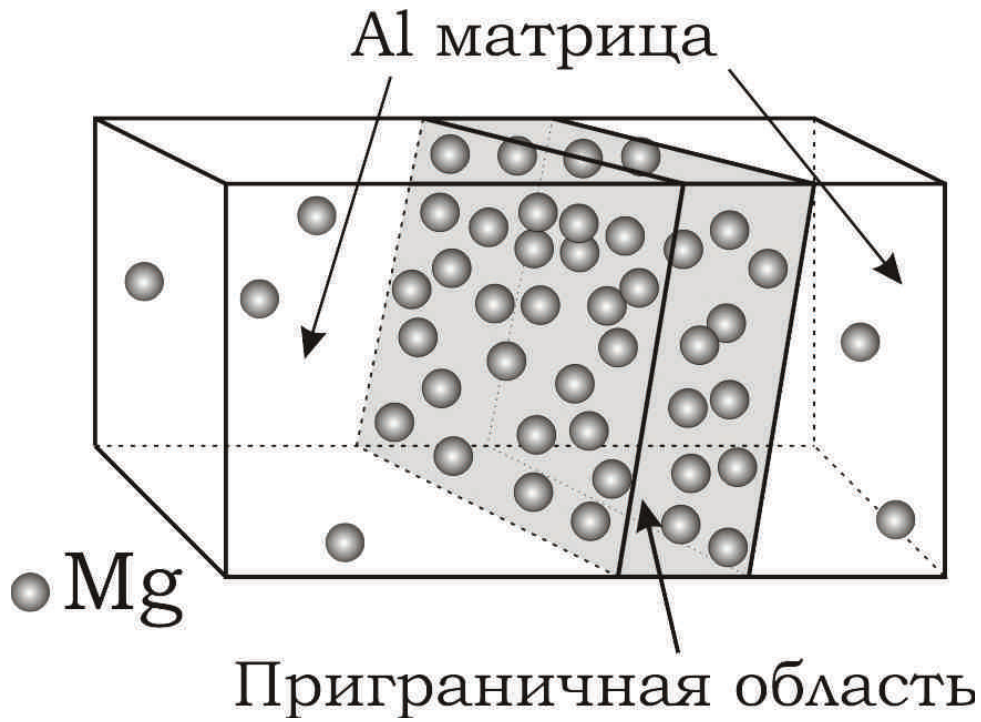


Рис. 5.14. Представление структуры наноматериала, содержащего зернограничные сегрегации в рамках композитной модели

Таким образом, для прочности материала, образованного зёрненной и зернограничной фазой, можно записать классическое соотношение, учитывающее соотношение объёмных долей каждой из фаз [97]. При этом, разницу в свойствах каждой из фаз можно описать, приписывая каждой из них свои коэффициенты  $\tau_m^*$ ,  $k_m$ ,  $\tau_I$ ,  $k_I$ , характеризующие соответствующие зависимости Холла–Петча. Эти коэффициенты могут быть связаны как  $\tau_I = q\tau_m^*$  и  $k_I = pk_m$ ,  $p, q > 1$ . Принимая ширину границы равной  $\delta$ , можно записать следующее выражение для предела текучести материала [199]:

$$\tau_y = \tau_m^* + k_m d^{-1/2} - \frac{3}{1 - \eta} \frac{\delta [1 - q(1 - \eta + \eta q)] (\tau_m^*)^2 d}{q\tau_m^* d + pk_m d^{1/2}} + \frac{[2 - q(1 - \eta + \eta p) - p(1 - \eta + \eta q)] \tau_m^* k_m d^{1/2}}{q\tau_m^* d + pk_m d^{1/2}} + \frac{[1 - p(1 - \eta + \eta p)] k_m^2}{q\tau_m^* d + pk_m d^{1/2}}, \quad (5.5)$$

где  $\eta \approx 1$  — отражает упругие свойства материала.

Расчёт показывает, что действительно, в рамках такого подхода наблюдается отклонение от зависимости Холла–Петча в сторону больших значений предела текучести, чем можно было бы ожидать для данных размеров зёрен, исходя из линейного характера зависимости. Однако, удовлетворительное согласие с экспериментально наблюдаемым отклонением ( $\Delta\sigma_y \sim 200$  МПа) для размера зёрен порядка 100 нм достигается только при значениях  $p \approx q \approx 5$ . Если такая разница в пределах текучести  $q$ , отвечающая за параметр  $\sigma_0$  ещё может быть как-то обусловлена реальными соотношениями между этими значениями для сплавов Al–Mg с разным содержанием магния, то различие в коэффициенте Холла–Петча, учитываемое параметром  $p$  представляется нереалистичным. Таким образом, в рамках композитной модели не удаётся объяснить наблюдаемый эффект «сверхпрочности» за счёт зернограничных сегрегаций.

### 5.3.2. Модель испускания дислокаций границами зёрен и изменение активационного объёма

Для более глубокого анализа вызываемого зернограничными сегрегациями упрочнения необходимо принять во внимание особенности протекания деформационных процессов в УМЗ материалах. Установлено, что деформация УМЗ материалов с размерами зёрен, превышающими 30–50 нм, осуществляется, главным образом, за счёт движения дислокаций [2, 182], особенно для материалов с высоким значением энергии дефекта упаковки — такими, как алюминий и его сплавы. Другой особенностью УМЗ состояния является тот факт, что тела зёрен являются преимущественно свободными от дефектов, и генерируемые дислокации не образуют субструктур — испущенные границей дислокации беспрепятственно преодолевают объём зёрен, пока не захватываются противоположной границей. Далее, требуется достижение определённого уровня напряжения, достаточного для дальнейшего распространения деформации по другой системе скольжения. Таким образом, определяющим механизмом в такой ситуации является характер взаимодействия «дислокация–

граница зерна».

Повышенная концентрация примесных атомов на границах зёрен может подавлять процесс испускания дислокаций. Более того, неоднородное распределение зернограницных сегрегаций и кластеров вдоль границы может закрепить дислокации в плане её непрерывного испускания — то есть, в данном случае участки границы с разным содержанием магния будут по-разному удерживать сегменты дислокации, так что характерная длина испускания и, соответственно, активационный объём деформационного процесса будут уменьшены. Как следствие, будет необходимо дополнительное напряжение для испускания такой дислокации, то есть возрастёт упрочнение данного материала. Так, например, в [200] рассмотрен случай сегрегации атомов серы по границам сплава  $Zr-1\%Nb$ , подвергнутого холодной прокатке. Было показано, что даже небольшое содержание атомов серы на границах зёрен сплава привело к заметному уменьшению активационного объёма  $V_a$  (с 110 до  $80 b^3$  при комнатной температуре) и его дополнительному упрочнению. Авторы [200] объясняли этот эффект закреплением атомами серы сегментов испускаемых границами дислокаций. Рассмотрим более детально, каким образом можно оценить изменение значения активационного объёма для случая УМЗ Al–Mg сплава.

Напряжение, требуемое для движения дислокации по зерну может быть рассчитано на основе представлений об испускании индивидуальной дислокации границей зёрен, изложенных в [201]. В соответствии с этими представлениями, напряжение течения определяется размером дислокационного источника или от активационного объёма для данного состояния материала.

Критическое напряжение для испускания индивидуальной дислокации может быть выражено как [201]:

$$\sigma = \alpha \frac{Gb}{L} \left[ \ln \frac{L}{b} - 1.65 \right], \quad (5.6)$$

где  $\sigma$  — напряжение течения,  $G$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса,  $L$  — длина испускаемой дислокации или её сегмента,  $\alpha$  — константа.

В случае, когда деформация реализуется дислокационным скольжением,  $L$  можно записать через активационный объём  $V_a$ :

$$L = \frac{V_a}{b^2}, \quad (5.7)$$

который, в свою очередь, может быть связан со значением скоростной чувствительности  $m$  [201]:

$$m = \frac{\sqrt{3}kT}{\sigma v}. \quad (5.8)$$

Основываясь на выражениях (5.8), (5.7) и (5.6) можно оценить скоростную чувствительность сплава 1570 в УМЗ состоянии, предполагая, что увеличение прочности связано закреплением сегментов испускаемых дислокаций с неоднородно покрытых сегрегациями границ зёрен и соответствующим уменьшением нормированного активационного объёма  $V_a/b^3$  (эквивалентной уменьшению длины дислокационного источника  $L/b$ ). Для соответствия пределу прочности УМЗ сплава 1570, подставленного в уравнение (5.7), значение активационного объёма должно лежать в диапазоне  $V_a \sim 12 - 17b^3$ , что эквивалентно значению  $m \sim 0.02$  согласно (5.8). Такое значение скоростной чувствительности очень близко к экспериментально измеренному в [202] для УМЗ Al сплавов.

### 5.3.3. Упрочнение, связанное с преодолением дислокацией препятствий на границах зёрен

Для детального учёта совместного действия упрочняющих вкладов для различных структурных состояний УМЗ стали, полученной ИПДК при разных температурах, воспользуемся подходом, применённым в подразделе 5.1.2. для анализа вклада в упрочнение от зернограничных сегрегаций в наноструктурной стали, полученной ИПДК при разных температурах. Используя приведённые выше данные для полученных УМЗ состояний, рассчитаем дополнительное напряжение, которое не объясняется учётом упрочняющих

вкладов таких микроструктурных параметров, как размер зёрен, плотность дислокаций и наличие двойников. Результаты вычислений, аналогичных проведённым в подразделе 5.1.2., суммированы на Рис. 5.15. В данном случае применяли параметр  $\alpha = 0.2$  для случая внутренних напряжений от фиксированных последовательностей невзаимодействующих дислокаций [203].

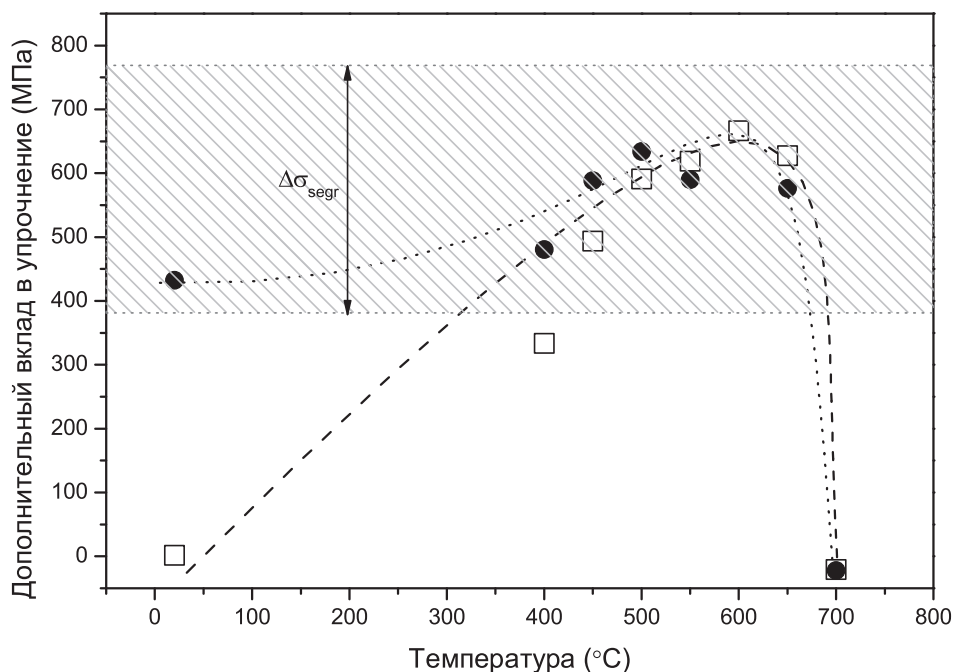


Рис. 5.15. Увеличение предела текучести УМЗ стали 316, полученной ИПДК при комнатной (□) и повышенной (○) температурах, а также после отжига при различных температурах, дополнительное к тому, что может быть рассчитано на основе учёта размерного, дислокационного и двойникового упрочняющих вкладов. Заштрихованная область соответствует оцененному диапазону величин упрочняющего вклада от зернограницных сегрегаций

Из Рис. 5.15 видно, что для УМЗ стали, полученной ИПДК при повышенной температуре, а также для всех УМЗ состояний, подвергнутых отжигу в диапазоне 400–650°C, характерно появление дополнительного упрочняющего вклада, величиной 350–650 МПа, который превышает значение предела текучести, рассчитанного, исходя из учёта действия размерного, дислокационного

и двойникового упрочняющих вкладов. Попытаемся оценить диапазон величин упрочняющего вклада от зернограницных сегрегаций, появляющихся в этих УМЗ состояниях. При оценке необходимо учесть неоднородный характер зернограницных сегрегаций, образующихся в УМЗ 316 стали в ходе отжига либо ИПД при повышенной температуре.

На Рис. 5.16 представлена проекция пространственной реконструкции атомной структуры УМЗ стали, полученной при комнатной температуре и подвергнутой отжигу при 550°C, на Рис. 5.17 — соответствующие ей карты распределения химических элементов (на примере Mo) в двух взаимно перпендикулярных сечениях.

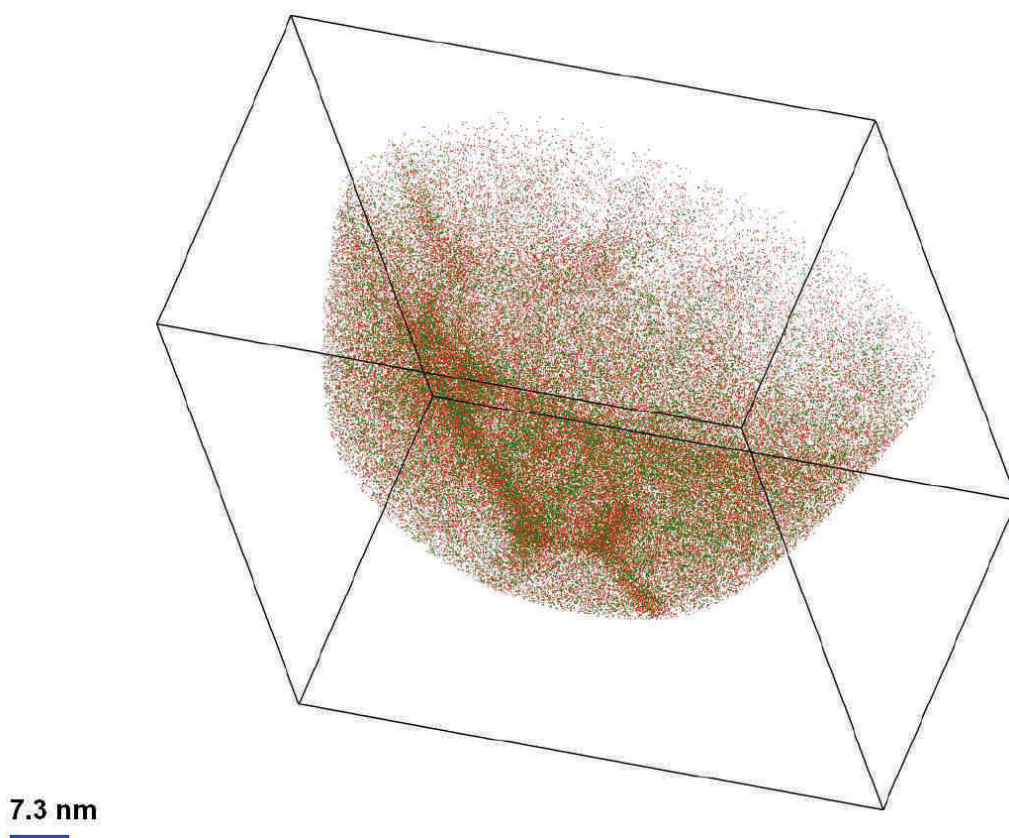


Рис. 5.16. Неоднородный характер зернограницных сегрегаций в наноструктурной 316 стали, полученной ИПДК при комнатной температуре и подвергнутой отжигу при 550°C

Из рисунков видно, что зернограницные сегрегации атомов имеют ярко выраженный неоднородный характер, представляя собой криволинейные структуры с некоторым характерным расстоянием (порядка 5–10 нм) между



областями с максимальной концентрацией легирующих элементов. Это наблюдение находится в хорошем соответствии с данными, полученными для случая УМЗ Al–Mg сплава (см. подраздел 4.2.2.). Будем исходить из предположения, что такие неоднородные сегрегации могут закреплять сегменты переносящих деформацию дислокаций на границах зёрен.

Для грубой оценки порядка величины требуемого для преодоления этого препятствия напряжения воспользуемся подходом, аналогичным тому, что применяется для оценки радиационного упрочнения, в том числе для оценки так называемого «source hardening» [174] — упрочнения за счёт примесей, закрепляющих дислокации и затрудняющих их движение. Это упрочнение рассматривается аналогично выдуванию дислокации, закреплённой препятствиями, по механизму Франка–Рида и описывается выражением вида [174]:

$$\tau_{FR} = \frac{Gb}{l},$$

где  $\tau_{FR}$  — напряжение сдвига, требуемое для выдувания дислокации, закреплённой препятствиями с характерной дистанцией  $l$ ,  $G$  — модуль сдвига.

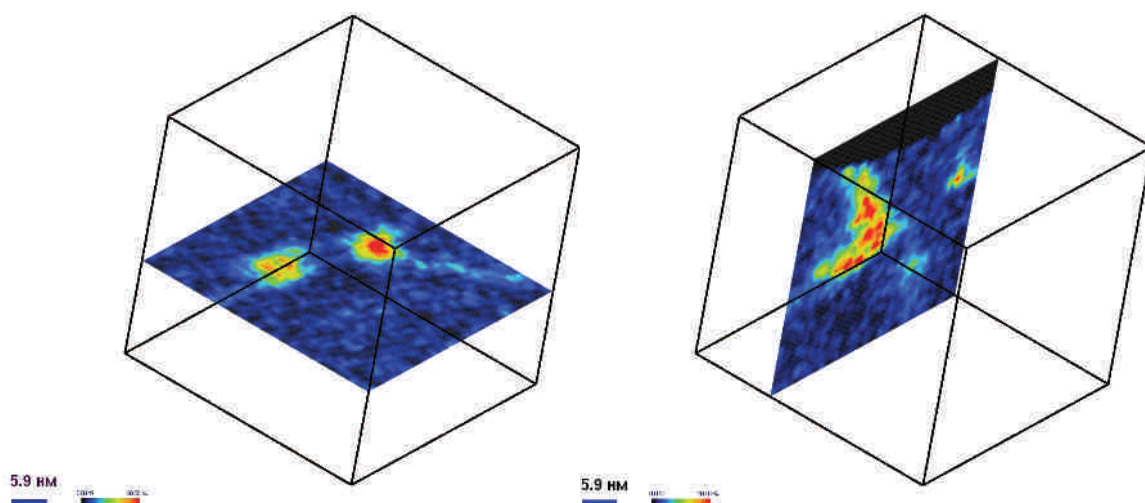


Рис. 5.17. Двумерные карты распределения легирующих элементов (на примере Mo) в зернограницных сегрегациях в наноструктурной 316 стали, полученной ИПДК при комнатной температуре и подвергнутой отжигу при 550°С. Показаны два взаимно перпендикулярных сечения объёма, представленного на Рис. 5.16

Это выражение является довольно грубым приближением, учитывающим сильное взаимодействие дислокации и препятствия, и оно ограничивает сверху требуемое для освобождения дислокации напряжение. В то же время, приложенное напряжение может быть ниже величины, при которой открывается источник Франка–Рида, но тем не менее достаточным для того, чтобы сегмент дислокации преодолел участки закрепления. Г. Вас [174] рассматривает пример, где дислокации нужно преодолеть группу дислокационных петель, расположенных в ряд. Учитывая, что сила взаимодействия между ними является максимальной ( $F_x^{max}$ ) при значении угла между радиус–вектором и плоскостью скольжения дислокации равному  $40^\circ$ , можно записать

$$F_x^{max} \approx \frac{0.28Gb^2}{(1-\nu)} \left(\frac{r}{y}\right)^2 \approx 0.4Gb^2 \left(\frac{r}{y}\right)^2, \quad (5.9)$$

При применении некоторых упрощений [174], и принимая  $F = \sigma_s bl$ , имеем:

$$\sigma_s = \frac{0.09Bb}{l}, \quad (5.10)$$

что заметно ниже значения, описываемого выражением (5.9). Более того, если мы рассмотрим процесс распространения дислокации при взаимодействии с такой сетки дислокационных петель, которые теряют индивидуальные границы, напряжение сдвига можно записать в виде:

$$\sigma_s = \frac{Gb}{8\pi(1-\nu)y}, \quad (5.11)$$

Используем выражение (5.11) для оценки диапазона напряжений, которые потребуются для преодоления препятствия в виде неоднородного распределения атомов примесных элементов, затрудняющих прохождение дислокации через границу. Применяя значения  $G = 82$  ГПа — для модуля сдвига и  $b=a/\sqrt{2}$  для вектора Бюргера 316 стали, а также используя ориентационный фактор Тейлора  $M = 3.06$ , для характерной длины препятствия в 5–10 нм получим приблизительную оценку значений напряжения, необходимого

для преодоления зернограничных сегрегаций в диапазоне  $\sigma_{segr} \sim 380\text{--}770$  МПа, что согласуется со значениями рассчитанного дополнительного вклада в упрочнение (см. Рис. 5.15).

Интересно применить данный подход к оценке дополнительного упрочняющего вклада от зернограничных сегрегаций для случая УМЗ Al–Mg сплава, подробно описанного в подразделе 4.2.2.. Для УМЗ сплава 1570, полученного ИПДК при комнатной температуре, характерно образование существенно неоднородных сегрегаций, которые можно описать как кластеры легирующих элементов на границе. Применим для такого случая выражение (5.10), при  $G = 25$  ГПа,  $b=a/\sqrt{2}$  для вектора Бюргерса Al–Mg, полагая расстояние между препятствиями  $l$  равным 10–12 нм согласно экспериментальным данным (см. Рис. 4.7 и 4.16). В результате оценочного расчёта получим  $\sigma_{segr} \sim 160\text{--}190$  МПа, что хорошо согласуется со значением прироста экспериментально измеренного предела текучести ( $\sim 200$  МПа) УМЗ Al–Mg сплава относительно предсказанного из зависимости Холла–Петча. Для УМЗ Al–Mg сплава, полученного при повышенной температуре ( $200^\circ$ ), характерно более однородное распределение легирующих элементов вдоль границы. Применяя для такого случая выражение (5.11) с уменьшенным значением для размера препятствия ( $l \sim 5\text{--}7$  нм), получим  $\sigma_{segr} \sim 190\text{--}260$  МПа, что отражает тенденцию к увеличению упрочняющего вклада от зернограничных сегрегаций до 300 МПа, установленную опытным путём.

Таким образом, эффект сверхпрочности, заключающийся в увеличении предела текучести УМЗ сплавов, превышающего значение, предсказанное из соотношения Холла–Петча для данного диапазона размера зёрен, связан с наличием сегрегаций легирующих элементов, сосредоточенных в области границ зёрен и затрудняющих испускание дислокаций, что требует повышения уровня приложенных напряжений для протекания пластической деформации.

## Краткие выводы по главе 5

1. На примере УМЗ алюминиевого сплава системы Al–Mg и нержавеющей стали типа 316 экспериментально установлено, что образование в результате ИПД зернограницных сегрегаций приводит к существенному приросту предела текучести данных материалов. Обнаружен эффект «сверхпрочности», заключающийся в том, что предел текучести в таких материалах превышает значение, предсказанное для данного размера зёрен, исходя из соотношения Холла–Петча.
2. В нержавеющей стали 316 наноструктурирование при комнатной температуре не приводит к перераспределению атомов легирующих элементов, тогда как ИПД при повышенной температуре или при последующий нагрев УМЗ стали, полученной при комнатной температуре, приводят к образованию неоднородных Mo–Cr–Si сегрегаций в области границ зёрен, сопровождаемому проявлением эффекта сверхпрочности.
3. Наноструктурная нержавеющая сталь 316, полученная ИПДК при комнатной температуре, после отжигов в диапазоне 400—650°C демонстрирует повышение прочностных свойств, несмотря на уменьшение плотности дислокаций и отсутствие роста зёрен. Увеличение прочности сопровождается образованием зернограницных сегрегаций Mo и Si сегрегаций.
4. Теоретический анализ показал, что упрочняющий вклад зернограницных сегрегаций обусловлен затруднением испускания дислокаций границами зёрен за счёт закрепления их примесными атомами на границе и уменьшения размеров сегментов испускаемых дислокаций. Полученные численные оценки для дополнительного вклада в упрочнение УМЗ Al–Mg сплава и стали 316 находятся в согласии с опытными данными.

## ГЛАВА 6.

### НАНОСТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН И СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ К РАДИАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Из результатов исследований, изложенных в предыдущих главах следует, что свойства УМЗ материалов могут определяться не только ультрамелким размером зёрен, но и особенностями их строения, проявляющимися на наноструктурном уровне. Этот материал обобщён в настоящей главе с вниманием к роли границ зёрен, которая становится особенно существенной при уменьшении размера зёрен ниже 1 мкм. При этом, характеристики границ зёрен могут оказывать влияние не только на прочность наноструктурных ИПД материалов, но и на устойчивость их структуры к внешним воздействиям, а значит, и определять области применимости данных материалов. Границы зёрен также являются ключевым структурным фактором с точки зрения стойкости материала к внешнему воздействию радиационным облучением — они являются эффективными стоками для радиационно-внесённых дефектов. При уменьшении размера зёрен объёмная доля границ резко возрастает, так что наноструктурные материалы могут демонстрировать комбинацию повышенной прочности и увеличенной радиационной стабильности структуры. Таким образом, поведение наноструктурных материалов под внешним воздействием является крайне привлекательным предметом изучения с точки зрения создания радиационно- и термически стойких материалов с повышенными механическими свойствами для передовых энергетических применений. Основное содержание проведённых работ изложено в наших оригинальных публикациях [6, 8, 58, 141, 186, 187, 194, 196, 197, 204–207]

## 6.1. Наноструктурный дизайн УМЗ материалов, полученных ИПД

Наноструктурирование металлических материалов методами ИПД является эффективным способом улучшения их механических и функциональных свойств. В свою очередь, свойства ИПД наноматериалов в значительной мере определяются не только ультра-мелким размером зёрен, но и состоянием и параметрами границ зёрен, а также другими наноструктурными особенностями, которые в свою очередь могут зависеть от условий ИПД-обработки [58, 63]. Таким образом, есть основания для разработки концепции наноструктурного дизайна с целью оптимизации комплекса повышенных свойств ИПД материалов за счёт целенаправленного управления наноструктурными особенностями через параметры ИПД [58]. В настоящем разделе излагаются основные положения этой концепции и демонстрируется её реализация на конкретных примерах.

### 6.1.1. Специфические наноструктурные особенности ИПД материалов, обуславливающие комплекс повышенных свойств

Исторически, разработка новых материалов всегда имела перед собой задачу удовлетворения конкретных требований специфического применения. Часто этот процесс осуществлялся методом проб и ошибок, либо на основе опыта предыдущих поколений. Часто такой подход является эффективным, однако, он не всегда приводит к прорывным решениям, которые продвигают технологические решения на качественно новый уровень. В настоящее время фокус внимания передовых разработок смещается от традиционного перебора подходящих вариантов к целенаправленному дизайну микроструктуры и состава материала для достижения оптимальной комбинации ориентированных на специфическое приложение свойств.

Более того, современные высокотехнологические приложения часто требуют наличия у материала ряда максимально повышенных свойств, которые зачастую могут конфликтовать друг с другом. В частности, для передовых электротехнических применений требуются проводники, обладающие повы-

шенной электрической проводимостью, высокой прочностью и коррозионной стойкостью. В то же время, эти свойства могут иметь обратную зависимость друг от друга. На Рис. 6.1 представлены значения проводимости и предела прочности ряда промышленных алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Si [208].

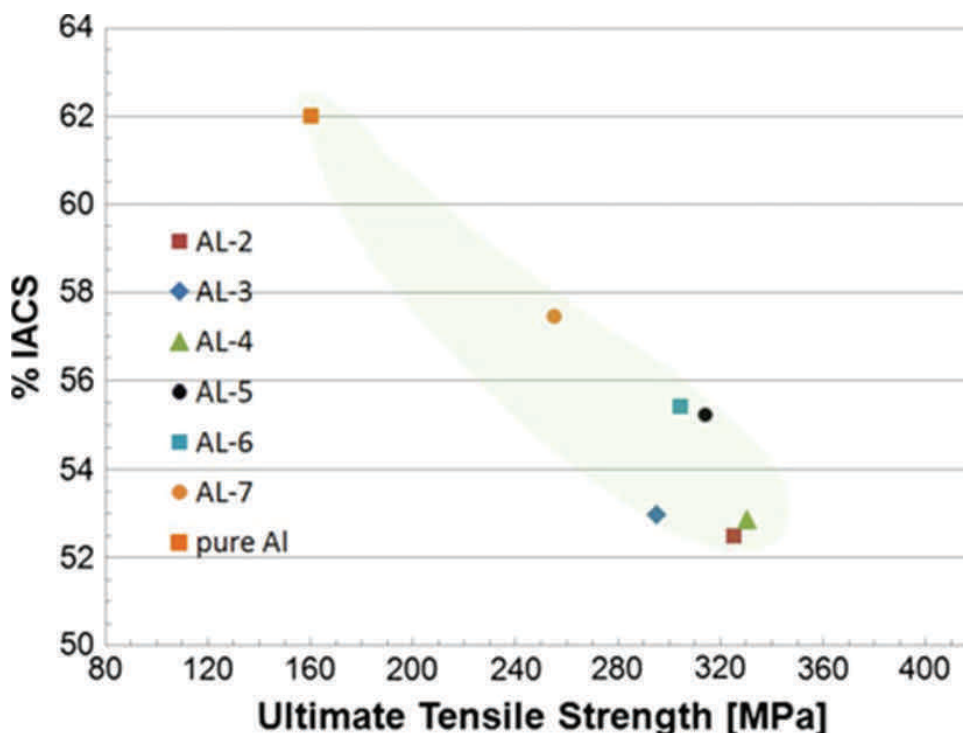


Рис. 6.1. График соотношения проводимости и предела прочности ряда промышленных алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Si [208]

Из Рис. 6.1 чётко видно, что увеличение прочности проводниковых материалов сопровождается понижением их электропроводности. При традиционном подходе, материал можно было бы выбрать, руководствуясь подобными графиками, в зависимости от того, какая характеристика является ключевой для данного конкретного приложения. В то же время, наноструктурирование методами ИПД открывает новые возможности для целенаправленного формирования в материале комбинации наноструктур, которые позволяют повысить несколько конфликтующих свойств одновременно. Рассмотрим принципы наноструктурного дизайна подробнее.

### 6.1.2. Однородная УМЗ структура

Основным условием, на основе которого возможно построить концепцию наноструктурного дизайна, является значительное уменьшение размера зёрен в металлических материалах до УМЗ (100–1000 нм) или нанометрического (менее 100 нм) диапазона. При этом составляющие их границы должны иметь преимущественно высокоугловые разориентации. Существует несколько основных принципов формирования такого типа структур [62, 63]:

- Температура процесса ИПД должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить интенсивное измельчение микроструктуры. Как правило используют температуры меньше, чем  $0.4T_m$ . Именно при таком условии можно добиться образования дислокаций плотностью порядка  $10^{14}\text{м}^{-2}$  и выше, вплоть до предельных плотностей дислокаций  $10^{15}\text{--}10^{16}\text{м}^{-2}$ , необходимых для формирования УМЗ структуры [2]. При более высоких температурах происходит накопление меньшего числа дислокаций, поскольку интенсифицируются процессы их аннигиляции и возврата, и финальный размер зёрен может превышать 1 мкм.
- Истинная степень деформации при ИПД должна превышать значение  $\varepsilon \sim 6\text{--}8$ . Несмотря на то, что значительное фрагментирование микроструктуры и накопление плотности дислокаций до  $10^{14}\text{м}^{-2}$  происходит уже при степени деформации, равной 1–2 [2], формирование УМЗ состояния с преимущественно высокоугловыми границами зёрен требует приложения больших деформаций.
- Высокое приложенное гидростатическое давление, как правило, превышающее 1 ГПа, а в случае ИПДК достигающее до 6 ГПа, является важным параметром для эффективного наноструктурирования методом ИПД. Высокое давление обеспечивает повышенную деформируемость обрабатываемого материала и, как следствие, целостность образцов даже после применения сверхбольших степеней деформации [2, 209]. Кроме того, давление влияет на диффузионные процессы в ходе деформирования и



подавляет аннигиляцию деформационно–внесённых дефектов [210].

- На оптимальное формирование равноосной УМЗ структуры также влияют параметры пути деформирования. На макроуровне они определяют, в частности, монотонность деформации. Так, например, РКУП, реализованное через маршрут Вс (когда заготовка поворачивается вокруг своей оси на  $90^\circ$  перед каждым последующим циклом деформирования) зарекомендовало себя гораздо более эффективным с точки зрения эффективности измельчения зёрен, чем, например, маршрут А, когда ориентация заготовки не изменяется [12].
- Помимо технических параметров процессов ИПД, характер измельчения микроструктуры также связан со строением вещества на атомном уровне. Повышение концентрации легирующих элементов в твёрдом растворе или понижение энергии дефекта упаковки при прочих равных условиях приведут к повышенному накоплению плотности дислокаций и соответствующему уменьшению итогового размера зёрен. Так, например, ИПДК сплава Pd–20%Ag с энергией дефекта упаковки  $125 \text{ мкДж м}^{-2}$  позволяет достичь размера зёрен 150 нм, тогда как в чистом палладии с энергией дефекта упаковки  $190 \text{ мкДж м}^{-2}$  удаётся достичь минимального размера зёрен в 240 нм [211].

В целом, эти пять правил являются необходимыми и достаточными условиями для эффективного измельчения зёрненной структуры металлических материалов методами ИПД.

Помимо ультрамелкого размера зёрен, который непосредственным образом влияет на широкий спектр свойств материалов, можно выделить четыре типа наноструктурных особенностей УМЗ материалов, получаемых ИПД, которые являются ключевыми факторами с точки зрения наноструктурного дизайна.

### 6.1.3. Состояние границ зёрен

Как уже неоднократно было отмечено выше, при уменьшении размера зёрен до субмикро– или нано– диапазона, объёмная доля границ зёрен в материале радикально возрастает [7]. На Рис. 6.2 наглядно показано, что при уменьшении размера зёрен объёмная доля границ раздела возрастает нелинейно и при значении  $d$  ниже 100 нм начинает занимать проценты от общего объёма материала. Следует учесть, что этот график был построен при предположении, что толщина границ составляет 1 нм. Принимая во внимание, что размеры искажённой приграничной области в ИПД материалах могут достигать значение порядка нескольких нм, влияние границ зёрен в таких материалах чисто геометрически становится ещё более ярко выраженным. Соответственно, свойства таких материалов в значительной степени зависят от структуры и состояния границ.

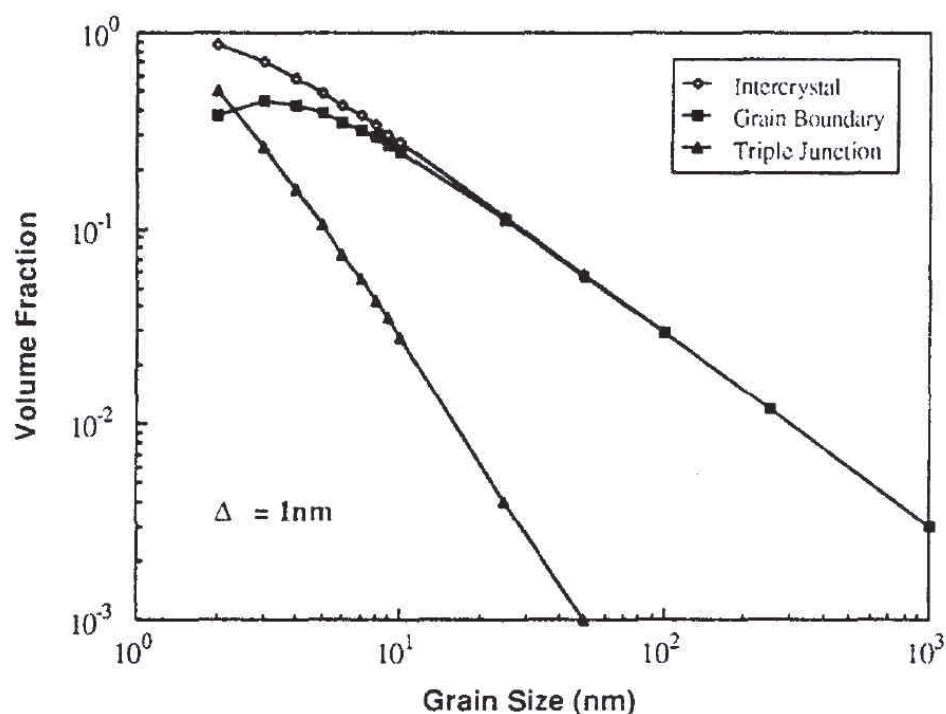


Рис. 6.2. Зависимость доли внутренних поверхностей раздела от размера зёрен [7]

В силу данного обстоятельства, с самого введения понятия «наноматериалы» Х. Гляйтером в 80–х годах прошлого века, они определялись как

материалы, контролируемые внутренними поверхностями раздела [1].

Исторически, термин «зернограничный дизайн» был введён в научную терминологию Т. Ватанабе в 1984 году [212]. Ватанабе было показано, что свойства поликристаллических материалов могут быть значительно улучшены за счёт особого распределения характера границ зёрен, главным образом, за счёт увеличения доли специальных границ. Согласно модели решётки совпадающих узлов [213], специальные границы зёрен определяются низким значением обратной доли совпадающих узлов  $\Sigma$  и соответствующим углом разориентировки. Такие границы характеризуются пониженными значениями энергии по сравнению с произвольными большеугловыми границами, и увеличение их числа методами зернограничного дизайна влияет на ряд свойств материала [212, 214, 215]. В частности этот подход зарекомендовал себя весьма эффективным для улучшения коррозионной стойкости [216], сопротивления ползучести [217–220] и стойкости к межкристаллитному коррозионному растрескиванию под напряжением [221, 222] за счёт увеличения доли специальных границ зёрен в материале. Как правило, в основе методологического подхода для такой зернограничной инженерии лежало термическое воздействие, посредством которого в материале создавали большое количество двойников отжига (образованных когерентными  $\Sigma 3$  границами), что увеличивало долю специальных границ зёрен как непосредственным образом, так и косвенно — вследствие взаимодействия произвольных границ с двойниковыми и образования границ с низкой  $\Sigma$  [223, 224]

В то же время, данный подход применяли для крупнокристаллических материалов, рассматривая только одну характеристику, описывающую состояние границ зёрен. В дальнейшем было сделано несколько попыток расширения концепции зернограничной инженерии с использованием других возможностей влияния на структуру границ зёрен. Так, например, авторы работы [225] предложили распространить возможности зернограничной инженерии за пределы традиционной концепции «низкая  $\Sigma$  — низкая энергия границы». В частности, было предложено рассмотреть эффекты, связанные с

изменением свободного объёма границ зёрен, мобильностью тройных стыков, образованием сегрегаций. Такой модифицированный подход позволил расширить изначальную идею зернограничной инженерии, а кардинально новое применение этой концепции возникло с развитием методов ИПД для получения объёмных УМЗ материалов, начиная с самых ранних работ [226], где влияние границ зёрен на свойства материалов многократно возрастает, так же как и количество параметров, описывающих их состояние.

Таким образом, зернограничный дизайн обретает новое значение и новое понимание, будучи применённым к ИПД материалам. ИПД технологии открывают принципиально новые возможности для этой концепции, поскольку наноструктурные особенности получаемых УМЗ материалов непосредственным образом зависят от технологических параметров наноструктурирования. В УМЗ материалах, получаемых методами ИПД, состояние границ зёрен может в существенной степени зависеть от таких параметров ИПД как температура, скорость, степень, схема деформации и т.д. В результате, можно получать материалы с преимущественно высоко- и малоугловыми, специальными и произвольными, равновесными и неравновесными границами зёрен, которые также могут содержать выделения или сегрегации легирующих элементов [2, 6, 8, 58, 112, 113, 227–229]. Это обстоятельство открывает возможность для целенаправленного улучшения свойств УМЗ материалов за счёт манипулирования структурой границ зёрен посредством варьирования параметров ИПД. Такой подход был впервые заявлен как зернограничная инженерия (или зернограничный дизайн) УМЗ металлов и сплавов Р.З. Валиевым в 2008 году [229] и позднее развит в работах [6, 8, 58]

Следует отметить, что измельчение зёрненной структуры в процессе ИПД влечёт за собой не только уменьшение размера зёрен и увеличение доли границ зёрен, но формирование других наноструктурных составляющих.

#### 6.1.4. Нанодвойники в ИПД материалах

Хорошо известно, что в отличие от крупнозернистых материалов, где двойникование становится затруднённым при уменьшении размера зёрен, в нанокристаллических ГЦК материалах наблюдается повышенная склонность к двойникованию при достижении критических размеров зёрен. Моделирование методом молекулярной динамики и экспериментальные исследования показали, что механизмы двойникования в наноструктурных материалах отличаются от оных в крупнозернистых аналогах. Как следствие, двойники деформационного происхождения в наноструктурных материалах обладают рядом отличительных черт [230]. Также, было обнаружено, что нанодвойники могут быть использованы для одновременного увеличения прочности и пластичности наноструктурных материалов [231], где их формирование было достигнуто за счёт комбинации РКУП и прокатки при температуре жидкого азота (Рис. 6.3).

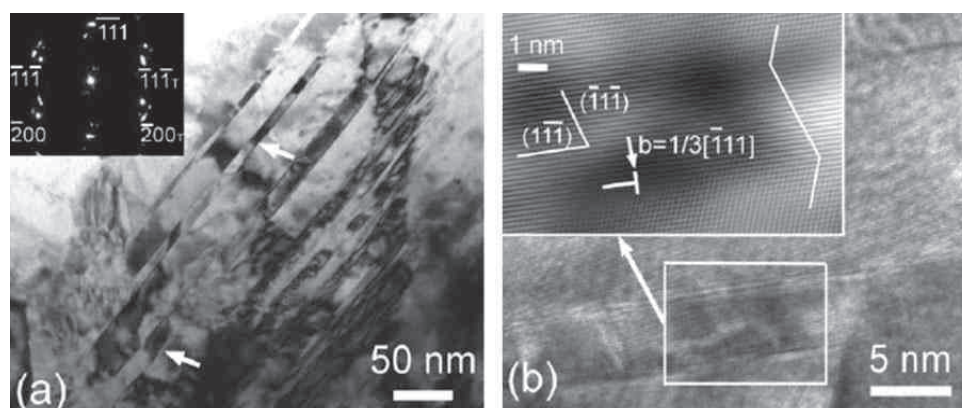


Рис. 6.3. ПЭМ изображения при низком (а) и высоком (б) увеличении типичной микроструктуры с высокой плотностью нанодвойников деформационного происхождения в УМЗ меди, полученной РКУП и последующей криогенной прокаткой [231]

Из Рис. 6.3 видно, что микроструктура такого материала характеризуется присутствием большого количества нанодвойников размером 10–20 нм. Такие наноструктурные дефекты приводят к значительному приросту прочности — в [231] продемонстрировано увеличение предела текучести в меди до

510 МПа. Подобные результаты были достигнуты в [232] за счёт динамического воздействия на УМЗ материал.

#### 6.1.5. Сегрегации и кластеры легирующих элементов

Этим наноструктурным особенностям посвящён ряд разделов (xx и xx) данной диссертации, где подробно рассматриваются детали образования зернограничных сегрегаций и кластеров Mg в сплаве системы Al–Mg и комплексных сегрегаций Mo, Cr и Si в нержавеющей стали и их влияния на прочностные свойства ИПД материалов. Особенности сегрегации хрома в таких сталях могут увеличить коррозионную стойкость [207]. В последнее время, с развитием методов прямого наблюдения атомной структуры материалов этому эффекту уделяется повышенное внимание ведущих материаловедов мира, и развивается, в том числе и усилиями автора данной работы [6, 58, 59, 132–140], отдельное направление в физическом материаловедении, рассматривающее сегрегационный дизайн как ещё один способ направленного проектирования сверхтвёрдых материалов [233]. Помимо повышения свойств, сегрегации могут стабилизировать наноструктуры за счёт понижения энергии поверхностей раздела и движущей силы их мобильности [234].

#### 6.1.6. Выделение частиц вторичных фаз в ходе ИПД и последующей термической обработки

Выделение частиц многократно наблюдалось во многих сплавах, подвергнутых ИПД из состояния, обработанного на твёрдый раствор [2]. Ярким примером может служить наблюдение образования наночастиц размером 10–20 нм в результате динамического старения в ходе РКУП в параллельных каналах [235]. Эти частицы вызывают дополнительное упрочнение сплава, а их форма и размеры зависят от параметров ИПД. Это обстоятельство может быть использовано в нааноструктурном дизайне не только для повышения прочности подобного рода сплавов, но и других свойств, таких, как электропроводность.

Стратегия для одновременного повышения конфликтующих функциональных свойств основана на скурпулёзном подборе комбинации механизмов, ответственных как за упрочнение, так и за электрическое сопротивление. Эти механизмы могут быть задействованы в результате наноструктурирования сплава при точно определённых температурных условиях и последующей термической обработки, в результате чего формируется каркас УМЗ зёрен, а твёрдый раствор подвергается распаду в результате динамического или искусственного старения. При этом УМЗ структура повышает прочность материала за счёт зернограничного и дисперсионного упрочнения, а улучшенное очищение матрицы сплава от атомов легирующих элементов увеличивает электропроводность. На базе этого подхода нами были разработаны теоретические подходы для определения пределов и вариации свойств сплавов типа Al–Mg–Si (Рис. 6.4) [194], применённые впоследствии для получения объёмных длинномерных образцов УМЗ Al сплава с перспективой промышленного применения [204].

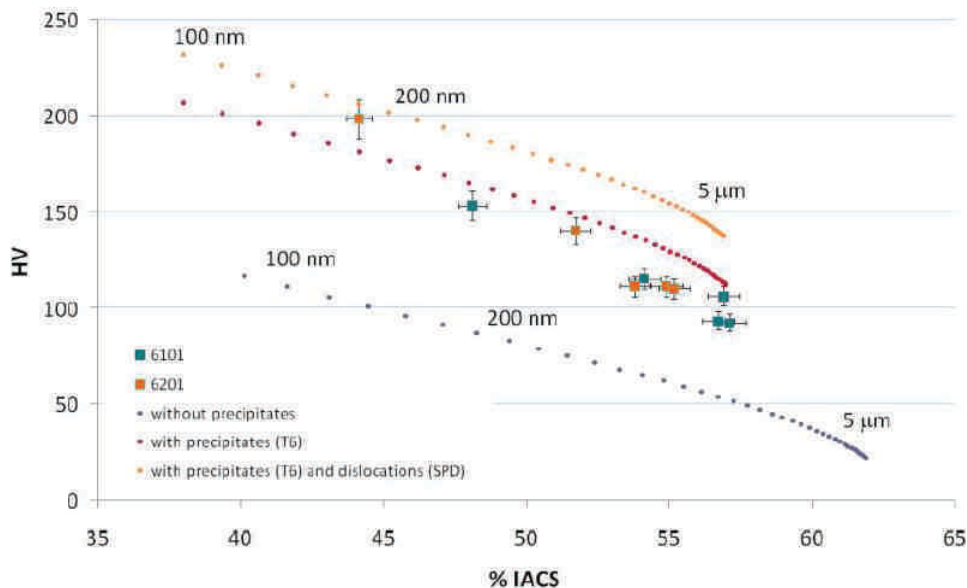


Рис. 6.4. График, иллюстрирующий пределы и диапазон одновременного увеличения прочности и электропроводности УМЗ сплавов системы Al–Mg–Si [194]

Таким образом, ИПД методы предоставляют широкие возможности для

целенаправленного формирования спектра наноструктур в получаемых УМЗ материалах, что составляет суть концепции наноструктурного дизайна: прецизионный контроль технологических параметров ИПД и последующей обработки для одновременного улучшения комплекса многофункциональных свойств металлических материалов для передовых применений.

## **6.2. Стойкость ИПД материалов к радиационному облучению**

Как было показано в предыдущих главах, объёмная доля границ зёрен в ИПД материалах существенно увеличивается с уменьшением размера зёрен. В то же время, известно, что границы зёрен являются эффективными стоками точечных дефектов, наведённых радиационным излучением. В настоящем разделе приведены результаты исследований, свидетельствующие о повышенной радиационной стойкости таких материалов, что делает их перспективными кандидатами для передовых энергетических применений.

### **6.2.1. Границы зёрен и повышенная радиационная стойкость наноструктурных материалов**

Потребность в альтернативных источниках электрической энергии в современном мире с каждым годом прогрессивно нарастает. В связи с разработкой энергетических реакторов нового типа и истощению потенциала традиционных сырьевых источников энергии, эта потребность будет только увеличиваться. Развитие работ по контролируемой реакции синтеза позволит человечеству в будущем обеспечивать себя энергией главным образом за счёт термоядерных реакторов. Здесь одной из самых насущных задач является разработка новых радиационно-стойких материалов для передовых энергетических применений [174, 236, 237]. Действительно, материалы, предназначенные для элементов конструкции ядерных и термоядерных реакторов, должны надёжно функционировать в условиях повышенных температур и высокодозной радиации. Известно, что свойства металлических материалов изменяются при воздействии на них высокоэнергетических потоков частиц и излуче-



ния (быстрых нейтронов, ионов,  $\gamma$ -излучения). Они приводят к модификации микроструктуры, выраженной в разупорядочении кристаллической решётки и накоплению радиационно-внесённых дефектов (вакансий и их кластеров, межузельных атомов, пор и дислокационных петель), что влечёт за собой деградацию механических свойств материалов, радиационное охрупчивание, распухание, коррозионное растрескивание, снижение статической и циклической трещиностойкости, усталостные повреждения, износ и т.д. [174, 237]. Одной из наиболее знаменитых проблем является коррозионное растрескивание несущих болтов в реакторах типа PWR в условиях нагружения [174, 238] — Рис. 6.5.

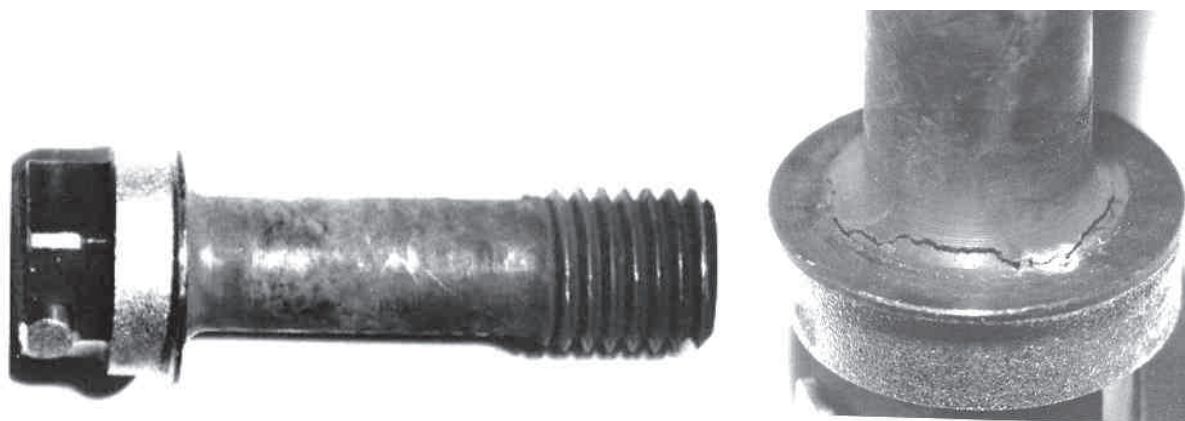


Рис. 6.5. Коррозионное растрескивание несущих болтов в реакторах типа PWR в условиях нагружения [174, 238]

Материалы, предназначенные для использования в ядерных и термо-ядерных реакторах, должны постоянно находиться в условиях облучения большими потоками главным образом быстрых нейтронов. Взаимодействие этих нейтронов с атомами материала приводят к каскадным смещениям и формированию неравновесных точечных дефектов, таких как вакансии, межузельные атомы и их кластеры, образующих в дальнейшем поры и дислокационные петли [239–242]. При высоких дозах радиационного воздействия эти дефекты накапливаются, что приводит к ряду нежелательных эффектов: радиационному распуханию, радиационной ползучести, радиационному упрочнению, сопровождаемому охрупчиванием [239–242]. Кроме того, ядерные ре-

акции при взаимодействии вещества и нейтронов приводят к образованию новых элементов с последующим формированием газообразных включений и изменению фазового состояния.

Наиболее неприятной проблемой является радиационное распухание, которое приводит к изменению формы и размеров элементов внутренних конструкций реактора и расстояния между ними, что может повлечь за собой нарушение рабочего режима реактора. В некоторых материалах заметное изменение объёма (до нескольких процентов) происходит уже при достижении флюенса порядка  $10^{-23}$ – $10^{-26}$  м<sup>2</sup>, который при типичных значениях нейтронного потока  $10^{-17}$ – $10^{-19}$  м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> достигается за несколько месяцев [241]. Для термоядерных реакторов, где плотность потока нейтронов гораздо выше, чем в атомных, эта проблема является ещё более актуальной.

Таким образом, безопасное, надёжное и экономичное функционирование энергетических реакторов критическим образом зависит от уровня радиационной стойкости материалов, используемых в атомном машиностроении. Следовательно, фундаментальные исследования в области развития новых радиационно-стойких материалов являются архи-важной мультидисциплинарной задачей в области физики твёрдого тела, материаловедения и атомной инженерии.

Скорость образования радиационных повреждений и сопутствующих изменений в свойствах облучаемого материала в большой степени зависят от его химического состава и структуры. Таким образом, можно выделить два основных подхода в разработке радиационно-стойких материалов. Первый из них состоит в изменении химического состава сталей и сплавов и легировании небольшими добавками различных элементов. Этот метод позволяет уменьшить ряд факторов радиационного повреждения материала, однако, может привести к изменению других служебных характеристик. Например, аустенитная сталь обладает высокими механическими свойствами, однако она в значительной степени подвержена радиационному распуханию. Ферритно-мартенситная сталь обладает повышенной стойкостью к распуханию, но, в

свою очередь, быстро охрупчивается [241, 243, 244].

Второй подход заключается в сохранении химического состава материала и увеличении радиационной стойкости материалов за счёт изменения их микроструктуры, увеличения плотности дислокаций и объёмной доли границ зёрен. Уменьшение скорости образования радиационных повреждений в этом случае будет достигаться за счёт стока точечных дефектов по границам зёрен и дислокациям. С этой точки зрения уменьшение размера зёрен является особенно эффективным, поэтому наноструктурные материалы испытывают повышенный интерес исследователей в международном масштабе с точки зрения исследования их радиационной стабильности. В частности, уже в 1973 году было показано, что при размере зёрен менее 10 мкм наблюдается тенденция к уменьшению эффекта радиационного распухания [245].

Первые экспериментальные электронномикроскопические исследования нанокристаллического палладия, полученного методом конденсации в среде инертного газа, и  $ZrO_2$ , подвергнутых ионному облучению, показали, что при уменьшении размера зёрен со 100 до 20 нм плотность вакансионных кластеров понизилась в 3–4 раза. Более того, при размере зёрен менее 20 нм данные кластеры вообще не наблюдались [246]. Похожие результаты были получены при анализе изменения электрического сопротивления облучённого нанокристаллического золота — при размере зёрен 23 нм накопление точечных дефектов происходит значительно медленнее, чем при 10 мкм [247].

Первые работы по моделированию каскадов смещения в нанокристаллических материалах методом молекулярной динамики показали, что образование радиационных дефектов в нанокристаллическом никеле с размером зёрен от 5 до 12 нм значительно затруднено по сравнению с монокристаллами [248, 249]. В силу повышенной мобильности межузельных атомов эти дефекты поглощаются границами зёрен и тройными стыками и аннигилируют, взаимодействуя со свободным объёмом границ. Структура границ зёрен при этом не претерпевает существенных изменений. В зёрнах, обогащённых вакансиями, образование тетраэдров дефектов упаковки происходит аналогич-

но процессам, происходящих в монокристалле. Однако, в некоторых случаях, вакансии полностью поглощаются границами зёрен. Моделирование методом молекулярной динамики, выполненное в [250], позволило установить, что в нанокристаллических материалах большое влияние на сопротивление радиационной повреждаемости может оказывать структура границ зёрен.

Таким образом, как экспериментальные исследования, так и численные расчёты показывают, что границы раздела в наноструктурных материалах могут успешно поглощать точечные дефекты, наведённые радиацией, и замедлять объёмное расширение, вызванное каскадами смещений. В то же время, процитированные работы были выполнены с использованием модельного ионного излучения на небольших нанокристаллических образцах на протяжении коротких промежутков времени, что не позволяет использовать полученные данные для оценки изменения структуры и свойств объёмных материалов в условиях длительного реакторного облучения. Кроме того, исследованные нанокристаллические материалы были получены методом газовой конденсации, имели небольшой размер и остаточную пористость, что ограничивает возможности по оценке их механических и служебных свойств, особенно с точки зрения потенциального применения.

В то же время, методы ИПД позволяют получать беспористые незагрязнённые объёмные наноструктурные образцы широкого спектра металлических материалов. Особенно привлекательным с точки зрения потенциального использования в промышленности является метод РКУП, позволяющие получать большеразмерные заготовки в том числе и промышленных конструкционных сплавов с повышенными свойствами. Как было показано выше, свойства ИПД материалов могут существенно зависеть от целого ряда параметров, таких как размер зёрен и их распределение по размеру, спектр ориентировок границ зёрен, их структура и состояние, параметры дефектной структуры, фазовый состав и т.д. Отличительной особенностью ИПД материалов является неравновесное состояние границ зёрен, обусловленное наличием дефектов избыточной плотности. Такие границы зёрен, помимо прочего,

могут демонстрировать повышенные на порядки величины диффузионные свойства [251] Набор наноструктурных параметров ИПД материалов, а стало быть, и комплекс их свойств, определяется режимами ИПД и последующей термообработки, так что существует большой простор для создания наноструктурных материалов с уникальной комбинацией повышенных механических и функциональных свойств [2].

Эксперимент по протонному облучению, проведённые для случая наноструктурных никеля и  $\text{Cu-0.5\%Al}_2\text{O}_3$ , полученных ИПД, показал, что в подвергнутых радиации образцах не формируется дефектов, кроме тетраэдров дефектов упаковки, при этом их плотность значительно ниже, чем в крупнозернистых материалах [252]. Рентгеновские исследования полученного ИПДК нанокристаллического сплава с эффектом памяти формы  $\text{TiNi}$  после ионного облучения до нескольких сна [253] показали, что материал с размером зёрен 23 нм продемонстрировал отсутствие склонности к радиационно-обусловленному разупорядочению кристаллической структуры в отличие от крупнозернистого аналога (Рис. 6.6).

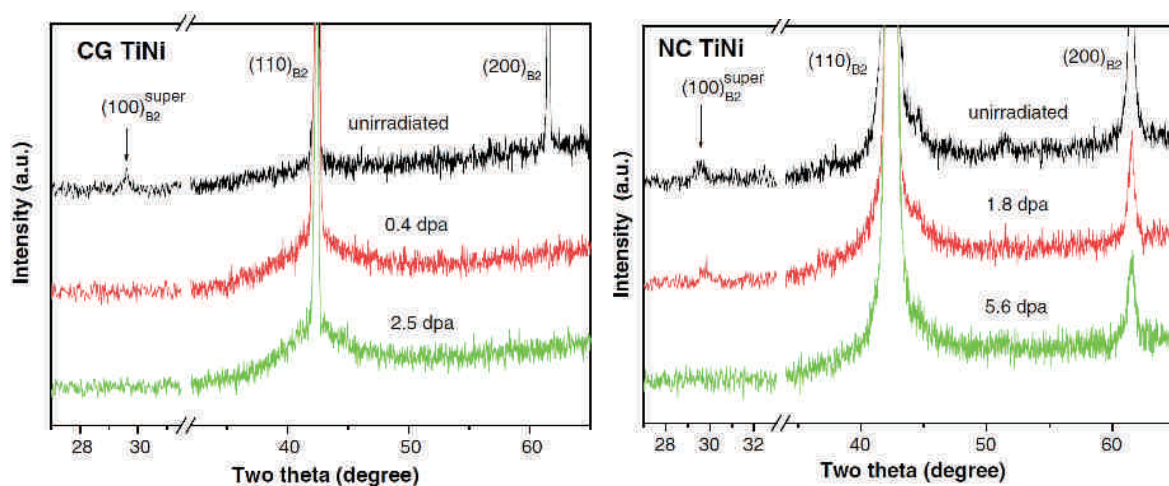


Рис. 6.6. Рентгеновские профили, демонстрирующие повышенную радиационную стойкость к ионному облучению кристаллической структуры нанокристаллического сплава  $\text{TiNi}$ , полученного ИПДК (размер зёрен порядка 23 нм), по сравнению с крупнозернистым  $\text{TiNi}$  (размер зёрен порядка 80 мкм) [253]

Что касается конструкционных сплавов, эксперименты по ионному облучению наноструктурной стали 316 [153, 154, 196] и их последующее исследование

дование методом АПТ также продемонстрировали повышенную стойкость материала к радиационному повреждению с точки зрения изменения кинетики образования радиационно-внесённых сегрегаций и кластеров легирующих элементов. В следующем разделе подробно излагаются результаты исследования стойкости аустенитной нержавеющей наноструктурной стали к облучению ионами.

#### 6.2.2. Стойкость аустенитной нержавеющей наноструктурной стали к облучению ионами

Для более тонкого понимания роли границ зёрен в процессах, происходящих при облучении наноструктурных материалов, рассмотрим наведённые радиацией изменения в структуре подробно изученной в главах IV и V стали 316, подвергнутой ИПДК при комнатной температуре. Образцы наноструктурной стали были подвергнуты отжигу в течение 5 часов при температуре проведения радиационного поведения ( $450^{\circ}\text{C}$ ) с целью разделения термического и радиационного эффектов. Эксперимент по облучению был проведён французскими учёными в рамках программы сотрудничества на базе JANNuS-Saclay (Ускорители коллективного пользования для нанонауки и ядерного моделирования). Опыты выполняли с использованием ионов  $^{56}\text{Fe}^{5+}$  с энергией 10 МэВ, направленных на поверхность образца под углом  $15^{\circ}$ . Такие тяжёлые ионы производят обширные каскады смещений, которые в определённой степени могут быть сопоставлены с каскадами от быстрых нейтронов [174]. Данный вид излучения был выбран для достижения высоких повреждающих доз, в то же время без эффекта наведённой радиоактивности в облучённых образцах. Максимальный уровень радиационного повреждения находился в 2 мкм от поверхности образца. Флюенс облучения составил  $1.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , повреждающая доза в пределах микрона от поверхности образца — примерно 2.7 сна.

Рассматривая изменения состояния границ зёрен, главное внимание уделяли содержанию в границе хрома, поскольку он имеет ключевое значение

для коррозионных свойств материала. Как было показано выше, после ИПДК при комнатной температуре легирующие элементы не обнаруживают тенденцию к сегрегации, тогда как после отжига при  $450^{\circ}\text{C}$  в большей части границ зёрен (порядка 85%) были найдены сегрегации хрома (Рис. 6.7), наряду с Mo и Si, что находится в соответствии с ранее опубликованными литературными данными [193]. Превышение концентрации хрома в границе по сравнению с матрицей составило значение порядка 3–4 ат. %.

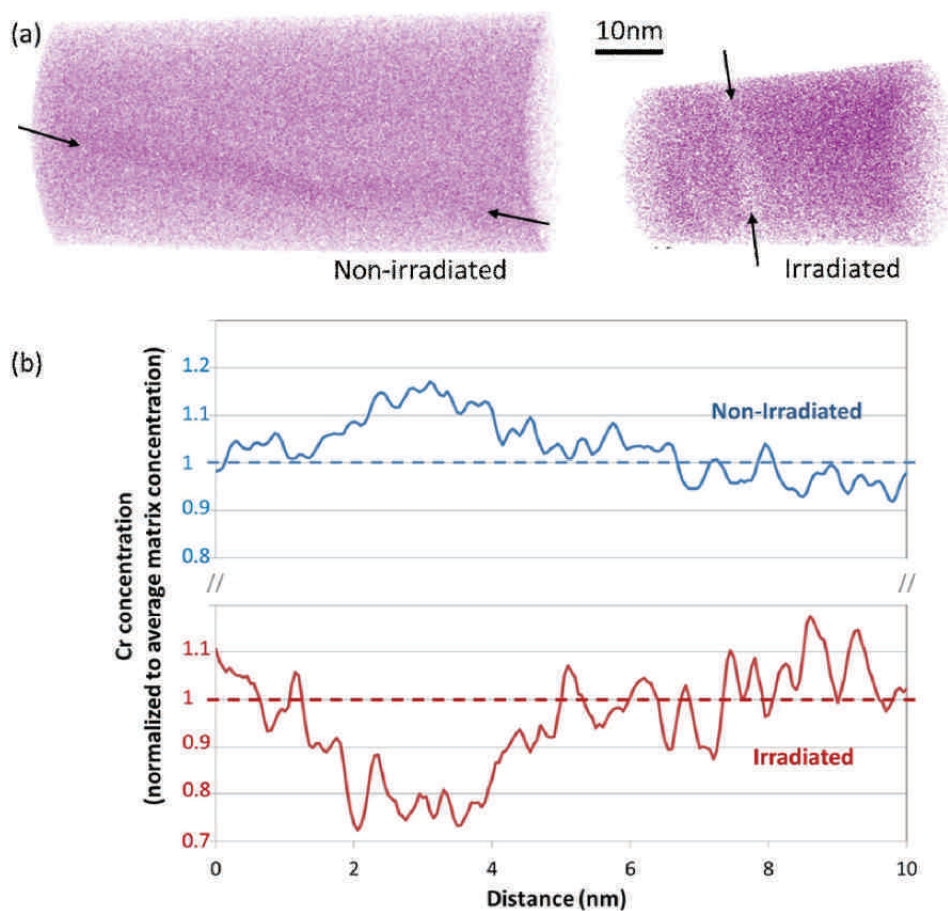


Рис. 6.7. Реконструированные с помощью АПТ области наноструктурной стали 316, показывающие различный характер распределения хрома в границах зёрен до и после радиации (а); Соответствующие концентрационные профили распределения хрома в направлении, поперечном границе (б) [207]

После облучения характер распределения хрома по границам зёрен значительно изменился. Около 25% границ были всё ещё обогащены хромом, в 10% границ не наблюдали заметного изменения концентрации хрома, то-

гда как большинство границ стали обеднены хромом (Рис. 6.7). Понижение содержания хрома в границе составило величину порядка 5 ат.% по сравнению с матрицей. Подобный эффект обеднения зернограничной области хромом, обусловленный радиационным воздействием, достаточно широко известен в крупнозернистых материалах как для случая нейтронного излучения [254–256], так и для протонного [254, 257] и ионного [258]. Количественные показатели обеднения границ хромом, полученные в данной работе, для наноструктурного состояния в целом соответствуют показателям для случая крупнозернистого состояния аустенитной нержавеющей стали для сопоставимой дозы облучения. В то же время, в последнем случае в стали после облучения наблюдали образование покрытых сегрегациями дислокационных петель и кластеров легирующих элементов (Рис. 6.8 [259]). В случае наноструктурной стали такие дефекты не были обнаружены, размер зёрен после облучения заметно не изменился (отмечен незначительный рост на величину порядка 20%).

Дальнейшее увеличение дозы облучения не приводит к каким-либо проявлениям радиационных эффектов кроме изменения состава зернограничных сегрегаций. На Рис. 6.9 показано изменение в характере распределения Cr, Si и Ni в наноструктурной стали 316 после ионного облучения до 5 сна. Интересно, что в данном случае также не наблюдается никаких признаков образования дислокационных петель и кластеров легирующих элементов в теле зёрен, что свидетельствует о повышенной радиационной стойкости наноструктурной стали 316 к ионному облучению на качественном уровне.

Как было показано выше, такая повышенная стойкость к радиационным повреждениям связана с границами зёрен, как стоками для точечных дефектов, несмотря на обеднение их хромом. Более того, наличие сегрегаций хрома в исходном состоянии наноструктурной стали перед облучением замедляет процесс их обеднения в ходе облучения, что приводит к также повышению их коррозионной стойкости, наведённой радиацией [207].



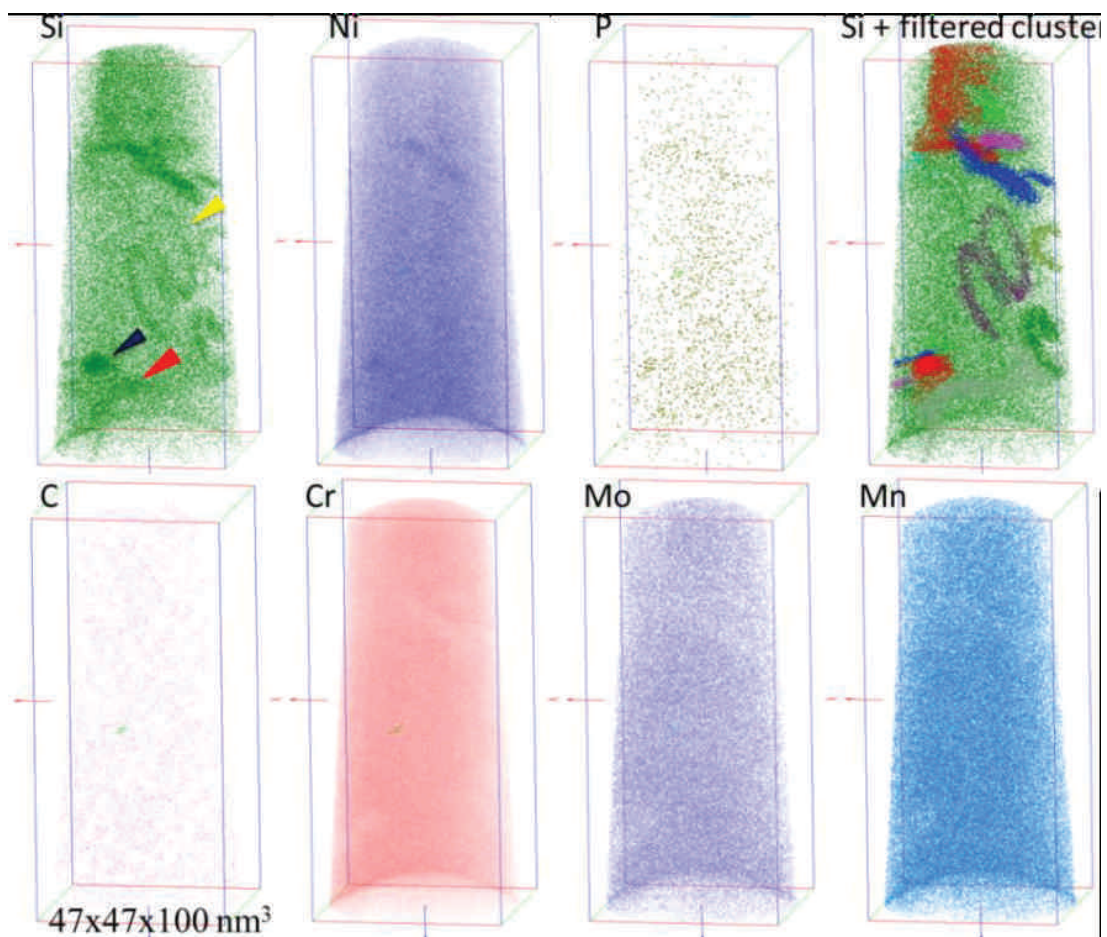


Рис. 6.8. Реконструированные с помощью АПТ области крупнозернистой стали 316, показывающие сегрегацию легирующих элементов на дислокациях и дислокационных петлях, а также Si–Ni кластеры и облака, образующихся в теле зёрен в результате облучения до 5 сна [259]

### 6.2.3. Стойкость аустенитной нержавеющей наноструктурной стали к нейтронному облучению с условиях активной зоны атомного реактора

Данные работы позволяют надеяться, что ИПД может стать эффективным способом получения материалов, успешно противостоящим радиационному набуханию и охрупчиванию. Однако, существенным недостатком экспериментов с использованием ионного излучения является тот факт, что облучаемый объём материала главным образом сосредоточен в пределах тонкого, порядка нескольких микрон, приповерхностного слоя, что значительно ограничивает распространение полученных данных на поведение объёмных материалов, подвергнутых нейтронной радиации.

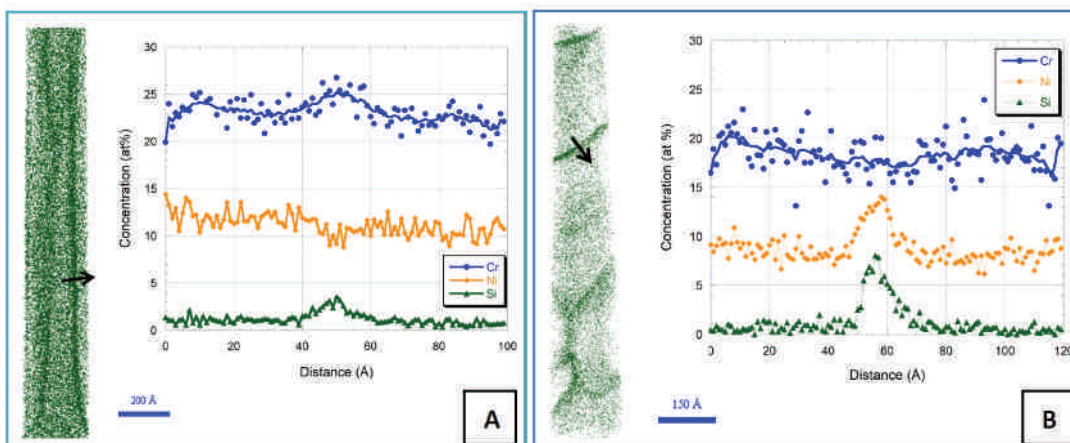


Рис. 6.9. Концентрационные профили распределения легирующих элементов в границах зёрен в наноструктурной стали 316 в состоянии после ИПДК и отжига (а) и после ионного облучения до 5 сна (б) [196]

На настоящий момент работы по высокодозному облучению нейтронами конструкционных наноструктурных сплавов, полученных ИПД, недостаточно представлены в литературе. В то же время, первая публикация в этой области показывает высокую важность таких исследований на примере изучения радиационной стабильности 321 нержавеющей стали, подвергнутой РКУП [260], и малоуглеродистой стали, полученной РКУП–К [261, 262]. В [260] исследовали 321 (08X18N10) сталь в наноструктурном и крупнозернистом состоянии до и после радиации в исследовательском атомном реакторе БОР–60 с максимальной повреждающей дозой до 5.3 сна. Состояние после РКУП показало значительную термическую стабильность радиационного упрочнения — до 650°C. В то же время, исследованное РКУП–состояние характеризовалось довольно широким разбросом параметров микроструктуры, так что для однозначной интерпретации полученных результатов необходимы были дальнейшие исследования. В работах [261, 262] исследовали сталь–10 в состоянии после РКУП–К, подвергнутую нейтронному излучению до максимальной повреждающей дозы 1.37 сна. Прочность УМЗ стали продемонстрировала гораздо меньшие изменения после облучения по сравнению с крупнозернистым материалом. Этот эффект был связан с тем, что основным упрочняющим механизмом стало повышенное образование Mn–Si нановыделений, нежели

дислокационное упрочнение. В целом, было показано, что УМЗ сталь обладает улучшенной радиационной стабильностью механических свойств при нейтронном облучении. Первые наши работы по исследованию стойкости УМЗ аустенитной нержавеющей стали 08X18H10T, полученной ИПДК, к нейтронному излучению (до 0.05 сна) [206] также подтвердили данные выводы.

Таким образом, проанализированные литературные данные позволяют полагать, что методы ИПД являются весьма многообещающими с точки зрения получения новых конструкционных материалов с повышенной радиационной стойкостью, и ведущая роль в проявлении таких свойств принадлежит границам зёрен. Для создания научных основ целенаправленной разработки таких материалов необходимы тщательные исследования изменения структуры и свойств ИПД материалов в результате воздействия высоких доз нейтронного излучения.

Объектом таких исследований была выбрана аустенитная нержавеющая сталь типа 08X18H10T (0.08C–1.44P–0.35Si–17.0Cr–10.0Ni–0.2Mn–0.06Co–0.6Ti–0.2Cu, вес. %), поскольку на сегодняшний день аустенитные марки сталей широко применяются в качестве материала для изготовления элементов внутренних конструкций атомных реакторов. Для проведения широкого комплекса исследований структуры и свойств облучённого материала необходимо было получить объёмные наноструктурные образцы данной стали, поэтому в качестве метода ИПД для измельчения зёрненной структуры был выбран метод РКУП [2]. Прессование осуществляли с использованием оснастки с углом между каналами в 120° при температуре 400°С при числе проходов заготовки через оснастку равному 8. Полученные наноструктурные образцы имели форму прутков диаметром 10 мм и длиной порядка 65 мм.

Радиационный эксперимент был выполнен специалистами Научного исследовательского института атомных реакторов (НИИАР) с использованием исследовательского реактора БОР–60 с натриевым теплоносителем [263]. На этом реакторе специалистами НИИАР накоплен большой опыт по изучению радиационного воздействия на структуру и свойства разнообразных

конструкционных материалов в широком диапазоне температур 310–700°C до высоких повреждающих доз.

Расчёт радиационного повреждения (повреждающей дозы, сна) выполняли в НИИАР с использованием программы SPECTER. Согласно расчётам, для аустенитной нержавеющей стали флюенс  $1 \times 10^{22}$  н.см<sup>-2</sup> ( $E > 0.1$  МэВ) соответствует  $\sim 5.1$  сна.

После облучения крупнозернистые и наноструктурные образцы стали 08X18H10T обладали остаточной наведённой радиоактивностью, поэтому их пост-реакторные исследования проводили в специальной горячей лаборатории НИИАР, где параметры структуры и свойств облучённых образцов определяли в защищённой камере, предотвращающей персонал от поражения радиацией.

До облучения крупнозернистое состояние стали после закалки после отжига в течение 1 часа при температуре 1050°C характеризовалось размером зёрен порядка 70 мкм. После обработки РКУП в стали 08X18H10T наблюдали значительное измельчение микроструктуры – согласно электронномикроскопическим исследованиям размер зёрен составил величину порядка 300 нм (Рис. 6.11).

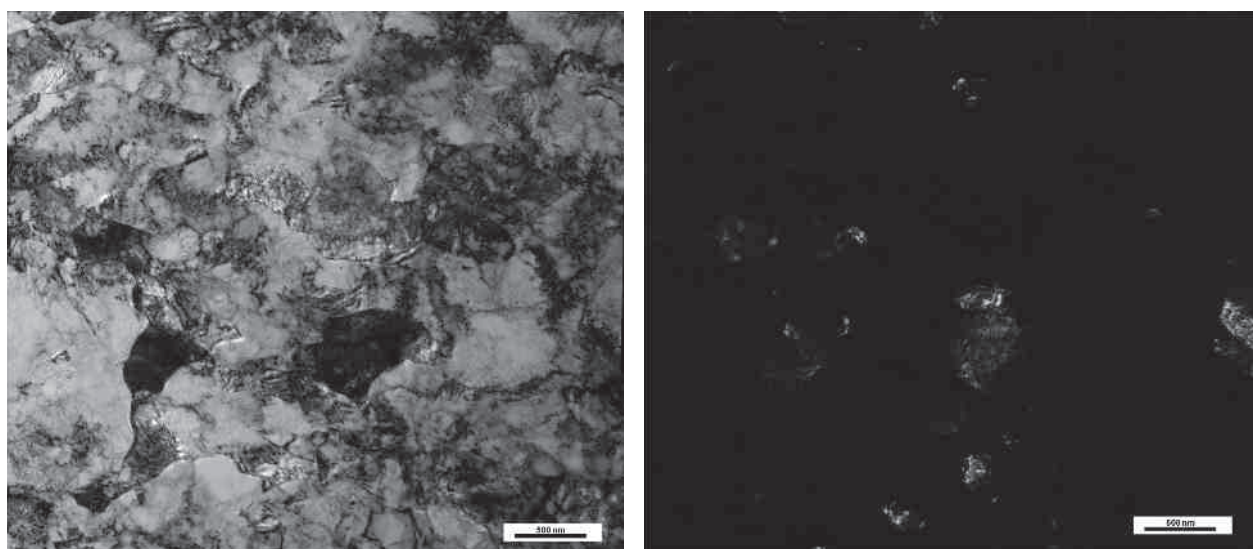


Рис. 6.10. Микроструктура УМЗ стали 08X18H10T, полученной РКУП, по данным ПЭМ: светлое (а) и тёмное (б) поле

Снятые с площади размером приблизительно  $1 \times 1$  мкм электронограммы (Рис. 6.10) указывают на азимутальный характер размытия рефлексов, что является признаком формирования высокоугловых границ зёрен. Это наблюдение свидетельствует о формировании в результате РКУП однородного УМЗ состояния в стали типа 08X18H10T.

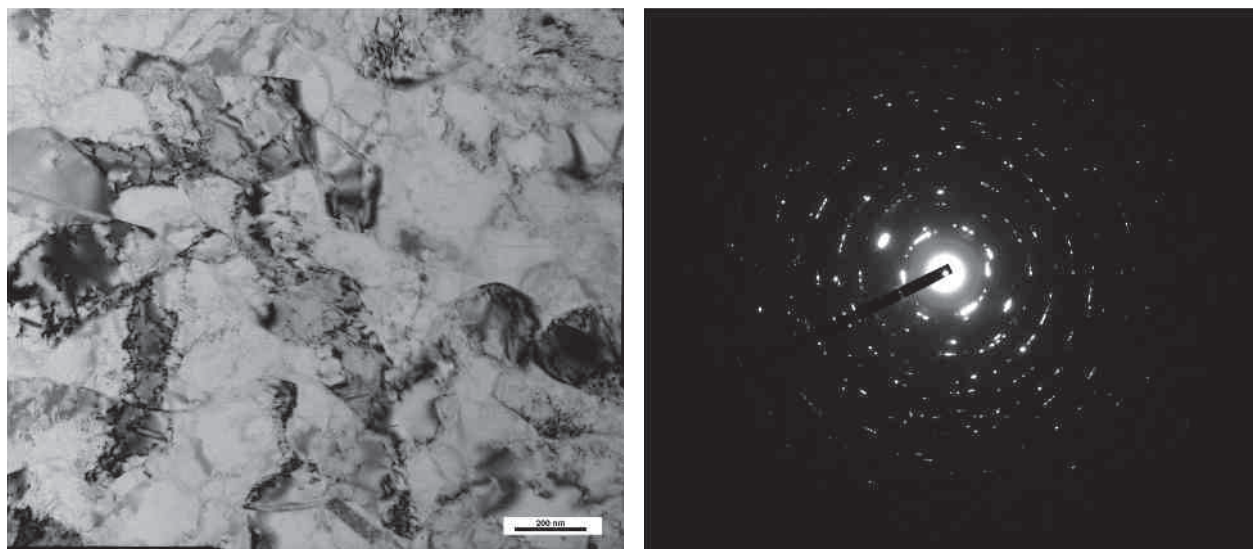


Рис. 6.11. Светлопольное изображение микроструктуры УМЗ стали 08X18H10T, полученной РКУП (а) и соответствующая ей электронограмма (б)

Полученные данные согласуются с измерениями методом обратно рассеянных электронов (EBSD) на (Рис.6.12), а соответствующая диаграмма распределения разориентировок свидетельствует о том, что более 50% границ зерен являются высокоугловыми согласно критерию Брендона–Ли (разориентировка превышает  $15^\circ$ ).

Измерения микротвёрдости стали в состояниях после закалки и РКУП показали, что в результате наноструктурирования микротвёрдость повышается практически в два раза ( $s \sim 175$  до  $\sim 351$  Нv) при этом её значение является однородным по сечению образца. Эти данные хорошо согласуются с данными механических испытаний стандартных образцов согласно ГОСТ 1497–84 (Табл.6.1).

Из Таблицы 6.1 видно, что в результате наноструктурирования проч-

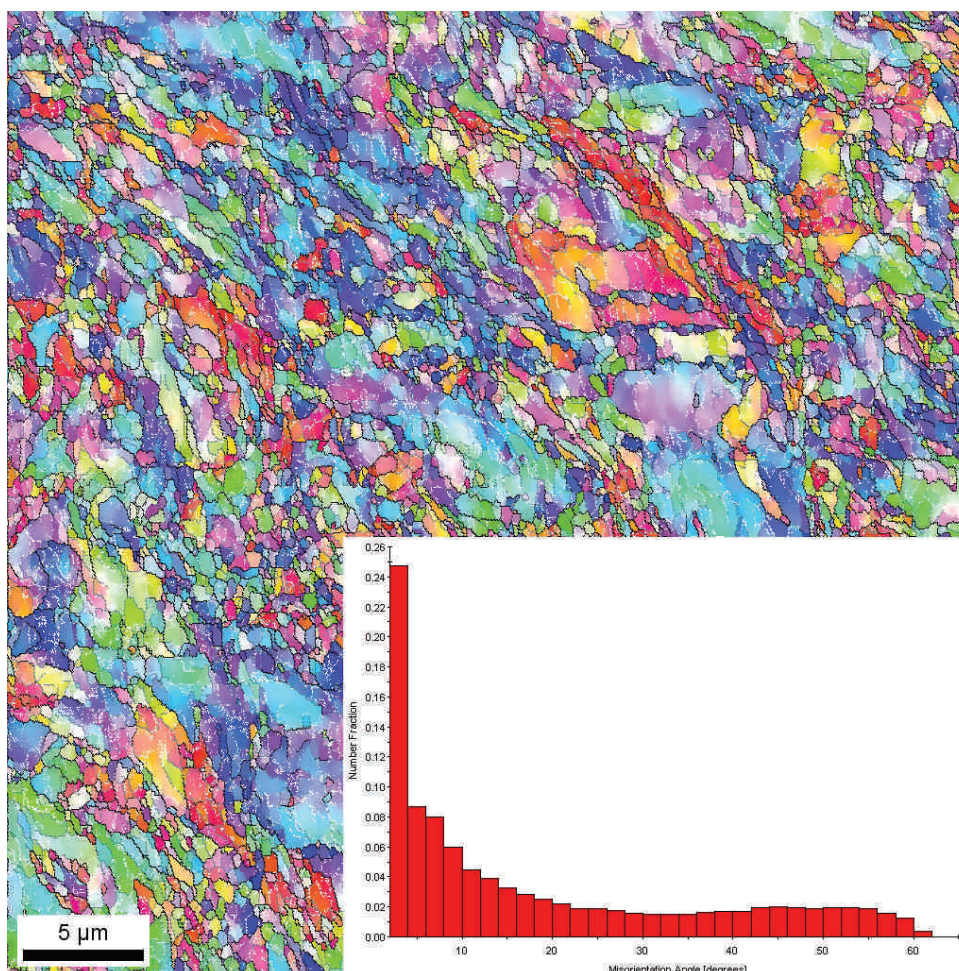


Рис. 6.12. Полученное методом EBSD изображение микроструктуры стали 08X18H10T, подвергнутой РКУП и распределение границ зёрен по разориентациям

ность стали 08X18H10T значительно увеличилась: предел текучести — более чем в два раза, а предел прочности — в полтора. В то же время относительное удлинение понизилось с 30 до 14%.

Таким образом, были получены объёмные УМЗ заготовки аустенитной коррозионно-стойкой стали 08X18H10T, с повышенными примерно в два раза прочностными характеристиками по сравнению с исходным закалённым состоянием. Микроструктура полученных заготовок характеризовалась ультрамелким (порядка 300 нм) размером равноосных зёрен и преимущественно высокоугловыми границами зёрен (объёмная доля более 50%). Как результат, была многократно увеличена объёмная доля поверхностей раздела, потенциально способных служить стоками радиационно-внесённых дефектов.

Таблица 6.1. Механические свойства стали 08X18H10T в состоянии после закалки и РКУП

Состояние	$\sigma_V$ (МПа)	$\sigma_{0.2}$ (МПа)	$\delta$ (%)	$\psi$ (%)
Поставка	673	309	31	—
Закалка 1050°C	709	335	33	—
Закалка 1050°C + РКУП	1022	987	14	—

Важнейшей характеристикой стали для потенциального применения в атомных реакторах является термическая стабильность её свойств при рабочей температуре их конструкционных элементов. Для определения влияния температуры на свойства материала проводили отжиги в течении 1 часа в диапазоне от 100 до 800°C. Результаты измерений представлены на Рис. 6.13.

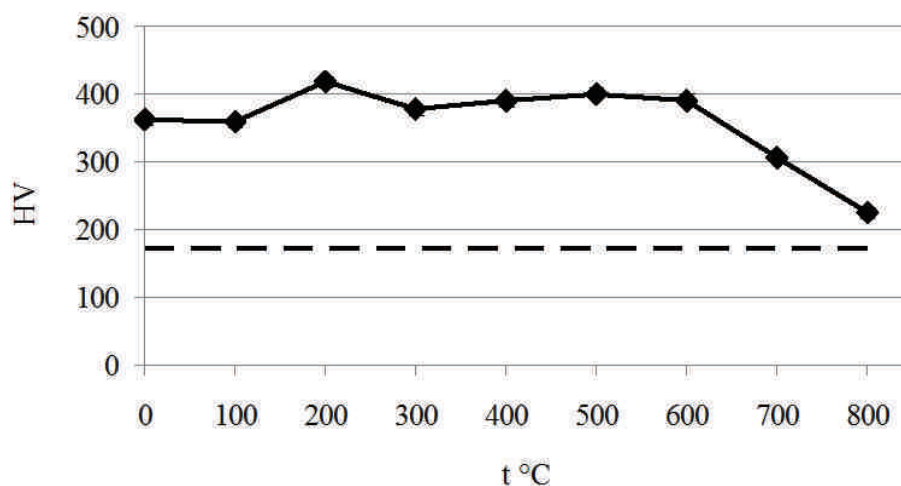


Рис. 6.13. Температурная зависимость микротвердости стали 08X18H10T после РКУП. Микротвёрдость стали в состоянии после закалки отмечена пунктиром

Из Рис. 6.13 видно, что аналогично стали 316 (раздел ХХХХ) прочностные свойства УМЗ стали 08X18P10T устойчивы к нагреву вплоть до температуры 600°C. Падение уровня микротвёрдости после отжигов после этой температуры связано с процессами рекристаллизации. Металлографические исследования показали, дальнейший отжиг сопровождается заметным ростом зёрен (до 3 мкм при температуре отжига 700°C), а после отжига при 800°C наблюдается увеличение размера зёрен в отдельных случаях до 10

мкм.

Длительный отжиг в течение 100 часов при температурах 350°C и 450°C, при которых планировалось проводить облучение также не привёл к заметному изменению уровня микротвёрдости. Таким образом, полученные объёмные образцы УМЗ стали 08X18P10T обладают достаточной термической стабильностью свойств для экспозиции при температурах нейтронного облучения в активной зоне исследовательского реактора.

Были выполнены две серии испытаний. Низкотемпературное облучение образцов проводили в облучательном устройстве МП143 в ячейке А–27 при температуре 330–350°C в среде проточного натрия. Образцы облучались в седьмом ряду активной зоны реактора в течение 1.4 календарных лет. Максимальная повреждающая доза составила значение порядка  $\sim 12$  сна). Высокотемпературное облучение образцов проводили при температуре 420–450°C проводили в облучательном устройстве специальной конструкции. Максимальная повреждающая доза составила значение порядка  $\sim 12$  и  $\sim 15$  сна соответственно. Сталь 08X18H10T в крупнозернистом и наноструктурном состояниях была загружена в ампулу в виде образцов для механических испытаний на растяжение, образцов Шарпи, фольг для микроскопических исследований.

Электронномикроскопические пост–реакторные исследования образцов стали в крупнозернистом и наноструктурном состояниях показали, что дефектная структура облучённых РКУП образцов подобна наблюдаемой у облучённого крупнозернистого материала (Рис. 6.14). В обоих случаях были обнаружены типичные радиационно–внесённые дефекты — дислокационные петли Франка. Данные по среднему размеру и концентрации петель Франка для стали в крупнозернистом и наноструктурном состояниях после облучения приведены в таблице 6.2. Из таблицы видно, что в целом можно отметить тенденцию к уменьшению как размера, так и концентрации этих дефектов для облучённых УМЗ образцов.

Результаты ранее опубликованных в литературе радиационных исследований аналогичной по химическому составу стали в крупнозернистом со-



стоянии показали, что концентрация петель Франка может достигать значений  $7-9 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$  при облучении нейтронами до повреждающей дозы в 12-16 сна при  $300^\circ\text{C}$  [264]. Таким образом, можно утверждать, что в наноструктурном состоянии сталь 08X18H10 демонстрирует меньшую концентрацию радиационно-индуцированных дефектов, чем в крупнозернистом состоянии, что свидетельствует о её потенциале повышенной радиационной стойкости.

Таблица 6.2. Средний диаметр и концентрация петель Франка в облучённых образцах стали 08X18H10Т в крупнозернистом и наноструктурном состояниях

Состояние	Средний диаметр (нм)	Концентрация ( $\text{м}^{-3}$ )
Закалка $1050^\circ\text{C}$	10	$(3.3 \pm 0.8) \times 10^{22}$
РКУП (RD)	9	$(2.4 \pm 0.8) \times 10^{22}$
РКУП (RD)	9	$(3.0 \pm 0.7) \times 10^{22}$

С целью установления влияния структурного состояния на стойкость свойств исследуемой стали к нейтронному облучению, были проанализированы результаты исследования образцов на растяжение. На Рисунке 6.15 представлены результаты механических испытаний стандартных образцов стали 0X18H9Т в крупнозернистом и наноструктурном состояниях, облученных в реакторе БОР-60 до повреждающей дозы 12 сна при температуре  $350^\circ\text{C}$  (Рис. 6.15а) и 15 сна при температуре  $450^\circ\text{C}$  (Рис. 6.15б) в диапазоне температур испытаний от комнатной до  $650^\circ\text{C}$ .

Анализ результатов, представленных на Рис. 6.15, позволяет отметить следующие факты влияния нейтронного облучения на механические свойства нержавеющей сталей в крупнозернистом и УМЗ состоянии:

- при всех заданных условиях облучения экспериментально установлено, что УМЗ сталь 0X18H9Т демонстрирует радиационное упрочнение, величина которого зависит от температур облучения и испытания;
- упрочнение УМЗ стали снижается с ростом повреждающей дозы до 12 сна при температуре облучения  $350^\circ\text{C}$ , что возможно обусловлено радиационной и термической релаксацией упругой деформации, заданной в процессе РКУП;

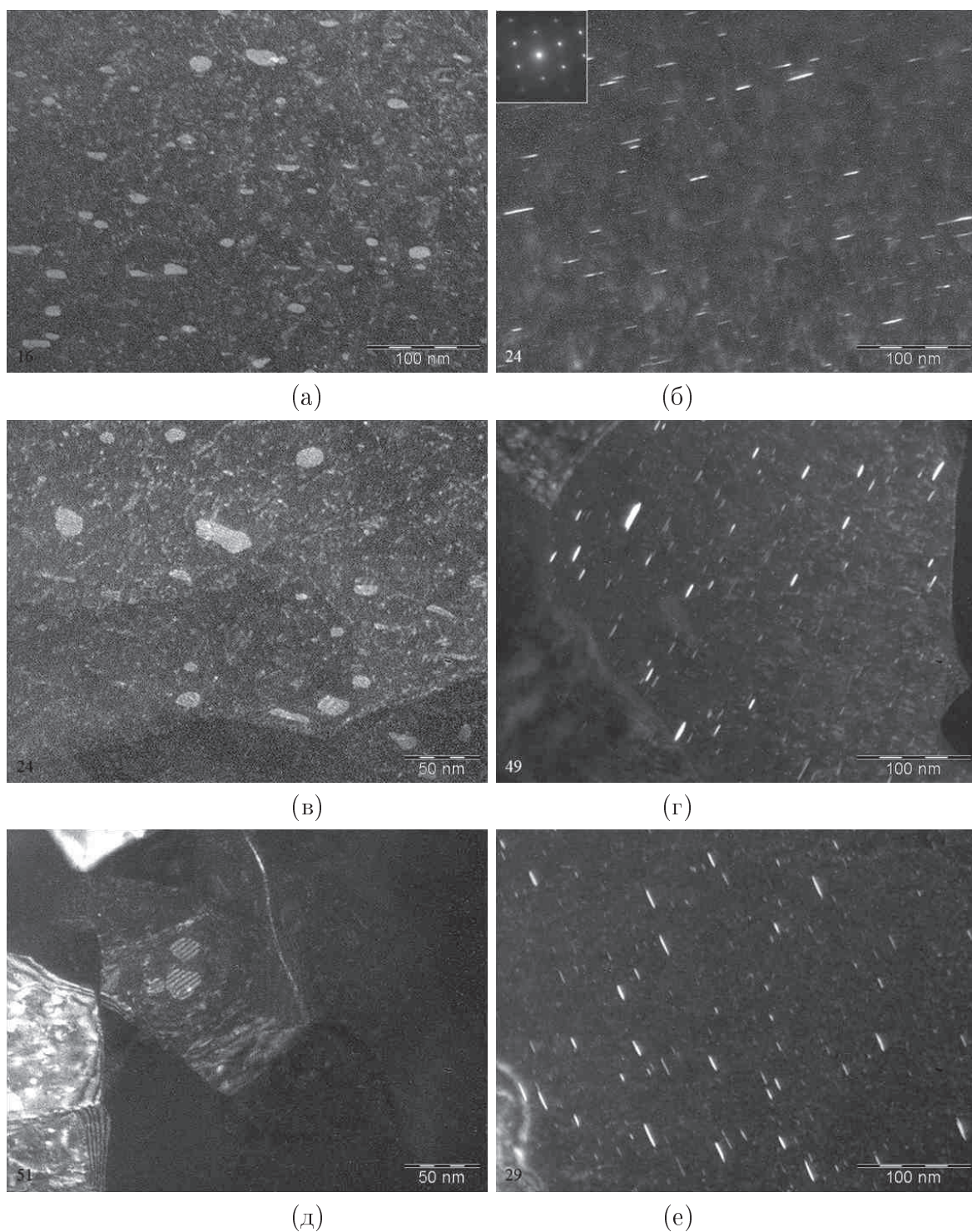


Рис. 6.14. Дислокационные петли Франка стали 0X18H9T, подвергнутой нейтронному облучению до 12 сна, в крупнозернистом состоянии (а,б), в УМЗ состоянии в продольном (в,г) и поперечном (д,е) сечении.

- при температуре механических испытаний более 550°С упрочнение, связанное с совместным влиянием деформационного и радиационного воздействия минимизируются, а пластичность УМЗ стали становится более

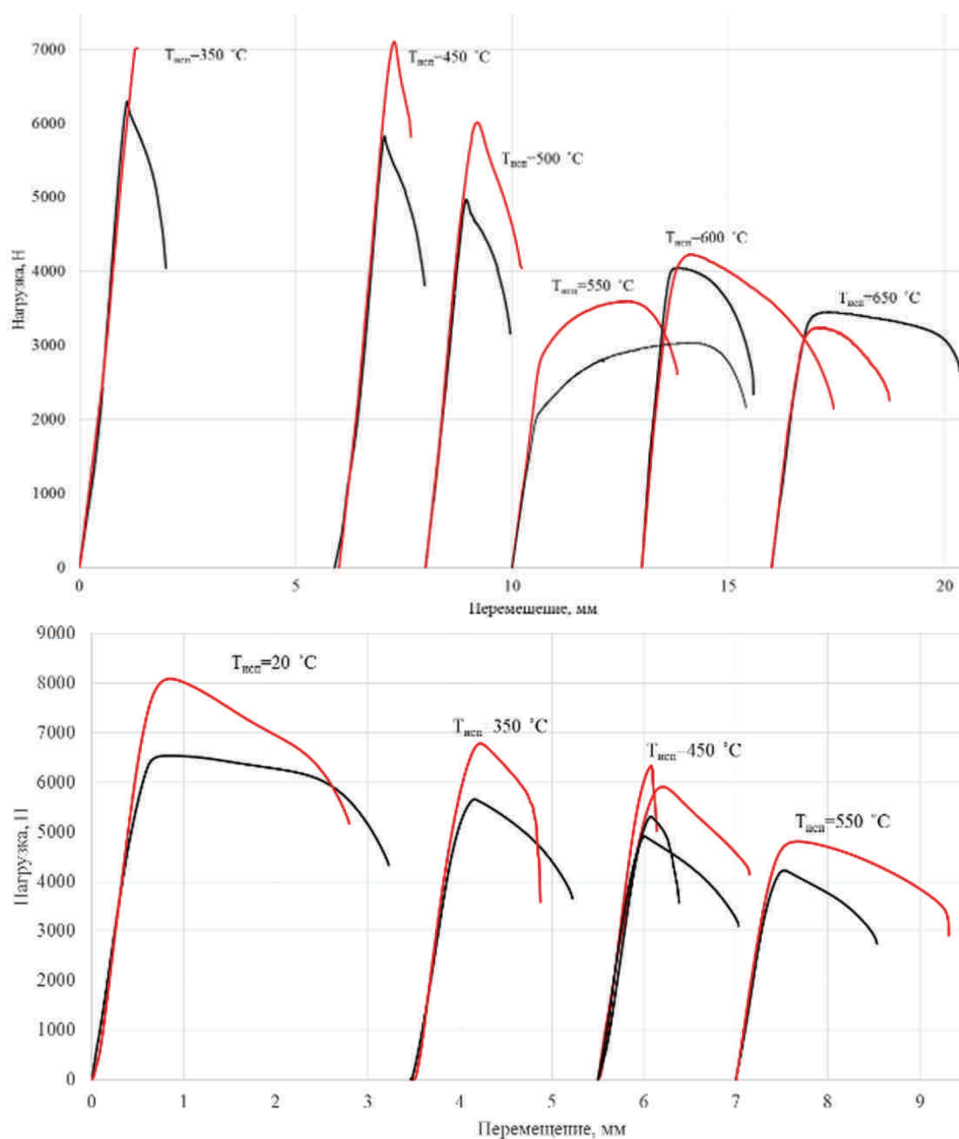


Рис. 6.15. Диаграммы растяжения образцов стали 0X18H9T в исходном закалённом состоянии (чёрная линия) и в наноструктурном (красная линия), облученных в реакторе БОР-60 до повреждающей дозы 12 сна при температуре 350°С (а) и 15 сна при температуре 450°С (б)

высокой по сравнению с крупнозернистым состоянием.

Последнее наблюдение является особенно интересным и заслуживает более детального рассмотрения (Рис. 6.16).

На рисунке 6.16 изображена объединённая диаграмма растяжения образцов при температуре 550°С), облучённых при температуре 350°С до повреждающей дозы 12 сна и 450°С до 15 сна в наноструктурном и крупнозернистом состояниях. Видно, что для УМЗ стали наблюдается одновременный

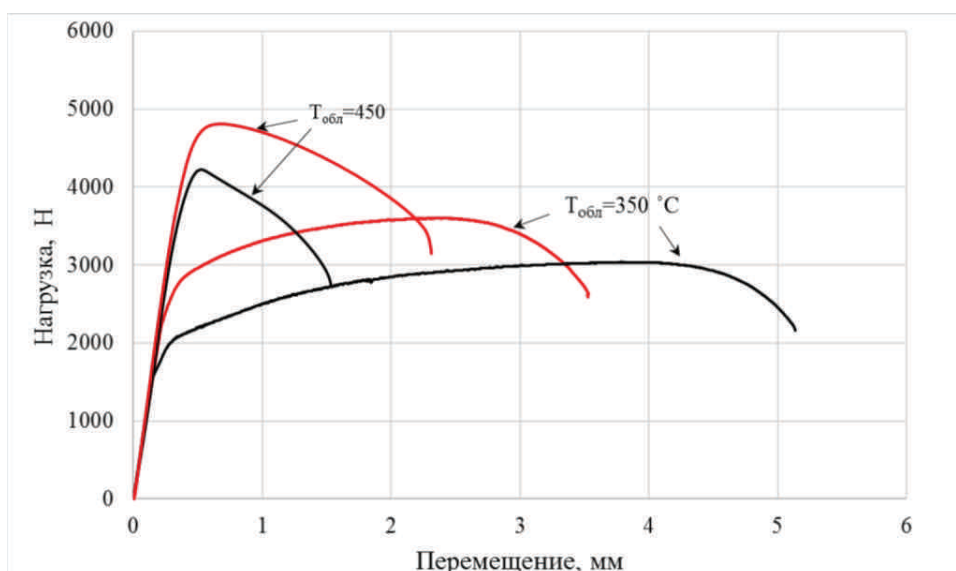


Рис. 6.16. Совмещённые диаграммы растяжения образцов при температуре 550°C), облучённых при температуре 350°C до повреждающей дозы 12 сна и 450°C до 15 сна в наноструктурном состоянии (красная линия) и крупнозернистом (чёрная линия).

прирост прочностных характеристик и пластичности, что особенно выражено для температуры облучения 450°C. Этот необычный эффект может быть обусловлен ростом доли высокоугловых границ зёрен в результате облучения, уменьшением плотности дефектов и увеличением среднего размера зёрен в процессе облучения при температуре 450°C.

Таким образом, работы по сравнительному анализу влияния наноструктурирования на радиационную стойкость данной стали свидетельствуют о том, что наноструктурная сталь 08X18H10T имеет хорошие перспективы с точки зрения её применения как материала с повышенной радиационной стойкостью.

### 6.3. Краткие выводы по главе 6

1. Предложен подход к наноструктурному дизайну границ зёрен, учитывающий ряд особенностей УМЗ структуры ИПД материалов, который обеспечивает дополнительное повышение их механических и функциональных свойств.
2. Результаты радиационных исследований УМЗ материалов свидетельствуют о том, что материал в наноструктурном состоянии демонстрирует повышенную стойкость структуры и свойств к радиационному воздействию, что обусловлено значительно повышенной долей границ зёрен, действующих как стоки для радиационно-внесённых дефектов. Данный эффект показан на УМЗ стали 316 с применением ионного излучения и на УМЗ стали типа 08X18H10 с применением нейтронного излучения в активной зоне атомного реактора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе содержится решение задач, поставленных для достижения заявленной цели — проведён детальный анализ формирования УМЗ состояния — образования большеугловых границ зёрен в ходе ИПД, охарактеризованы их специфические параметры, такие как средняя разориентировка, плотность внесённых зернограничных дислокаций, характеристики зернограничных сегрегаций. Для решения этих задач была разработана концепция многоуровневого моделирования, включающая в себя совместное использование моделирования на макроуровне (вариационно–разностным методом или методом конечных элементов), на мезоуровне (в рамках вязко–пластичной самосогласованной модели), на микроуровне (с использованием разработанного микромеханического дисклинационного критерия деления зёрен), а также метод определения плотности ВЗГД, основанная на анализе экспериментальных данных и моделирования рентгеновского рассеяния на материалах с дефектной структурой границ зёрен. Кроме того, были привлечены передовые экспериментальные методы определения тонких параметров микроструктуры вплоть до атомного уровня (такие как сканирующая просвечивающая микроскопия и атомная пространственная томография). Установлено влияние зернограничных сегрегаций на прочностные свойства УМЗ сплавов, полученных ИПД, на основе принципов наноструктурного дизайна рассмотрено влияние УМЗ состояния и, соответственно, повышенной плотности границ зёрен на стойкость аустенитной нержавеющей стали к внешним воздействиям, в частности, ионного и нейтронного облучения.

В результате проделанных работ можно сформулировать следующие выводы:

1. На основе теоретических и методологических вопросов реализации модельных представлений, разработана концепция многоуровневого моделирования процессов ИПД на макро-, мезо- и микро- масштабных уровнях. Предлагаемый подход использует результаты моделирования на макроуровне вариационно—разностным или конечно—элементным методом для описания течения материала при конкретной схеме ИПД; модель поликристаллической пластичности, такую, как ВПСС, для моделирования деформационного поведения конкретного материала с учётом его кристаллического строения; а также специально разработанный дисклинационный критерий расщепления и деления зёрен, для учёта процессов структурообразования при ИПД.
2. Разработана физически обоснованная модель деления зерен, совместимая с моделями поликристаллической пластичности, эта модель внедрена в ВПСС для моделирования процессов РКУП меди. На основе комбинированной модели впервые исследована эволюция спектра ориентировок субзерен в ходе деформации РКУП. Показано, что учет субструктуры и реалистичной истории деформации приводит к качественно более точному описанию эволюции текстуры и совмещённое макро+мезо+микро моделирование позволяет хорошо воспроизвести качественные закономерности текстурообразования при РКУП, наблюдаемые экспериментальными методами.
3. С помощью представленной концепции многомасштабного моделирования был создан программный комплекс для для многоуровневого компьютерного моделирования структурных трансформаций при интенсивной пластической деформации, диффузионных процессов, а также динамических, термических, механических свойств биосовместимых металлических наноматериалов

4. Предложенная схема моделирования была применена для анализа результатов *in-situ* EBSD исследования УМЗ палладия, в ходе которого отслеживалось изменение ориентаций зёрен в результате осадки на 10%. Моделирование позволило разделить эффекты, связанные с текстурным механизмом переориентации зёрен и обусловленные дислокационным скольжением, от эффектов, вызванных ЗГП и некристаллографическим вращением зёрен. Показано, что эти последние деформационные механизмы вносят существенный вклад в общую деформацию УМЗ материала. При этом, зёрна имеют тенденцию проскальзывать и вращаться целыми группами, что свидетельствует о кооперативном характере зернограничных механизмов деформации в УМЗ палладии. Вращения зёрен обеспечивают аккомодацию деформационного несоответствия между соседними зёрнами в поликристалле.
5. Предложен подход для определения степени неравновесности границ зёрен в УМЗ материалах, полученных ИПД, на основе анализа данных РСА при помощи моделирования рентгенограмм наноматериалов с границами, содержащими ВЗГД.
6. Разработанный подход позволил определить параметры дислокационной структуры УМЗ материалов на примере наноструктурной меди, полученной ИПД. Установлено, что наблюдаемые изменения вида рентгенограмм наноструктурной Cu, полученной ИПД, по сравнению с рентгенограммами соответствующей крупнокристаллической Cu обусловлены наличием зернограничных дислокаций высокой плотности (порядка  $0.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ ).
7. Предложена кинетическая дислокационная модель для анализа деформационного поведения и эволюции параметров микроструктуры в металлических материалах в ходе ИПД на основе модифицированной модели Эстрина–Тота. Выполненные численные расчёты позволили объяснить экспериментально измеренные зависимости изменения плотности дисло-



каций — уменьшение измеряемой плотности дислокаций на поздних стадиях ИПД, наступающее в результате истощения дислокационных источников в теле зёрен и превалирования зернограничных процессов.

8. Показано, что анализ процессов эволюции дислокаций в границах зёрен в рамках дислокационно–кинетической теории позволяет рассчитать изменение средней разориентации с увеличением степени деформации. Полученные результаты согласуются с данными, полученными опытным путём на примере наноструктурной меди.
9. Выявлено вызванное ИПД уменьшение содержания магния в твёрдом растворе сплава 1570 после ИПДК, связанное образованием сегрегаций в области границ зёрен. Обнаруженные сегрегации обладают необычными параметрами, так, локальное содержание магния в них может достигать 30%, а их ширина составляет величину до 6–8 нм.
10. Процесс сегрегации при ИПД при комнатной температуре характеризуется следующими особенностями: (i) кластеры магния равномерно покрывают большинство границ зёрен; (ii) их кристаллографическая структура не отличается от решётки алюминиевой матрицы; (iii) они демонстрируют большой разброс локальной концентрации магния, максимум которой заметно ниже значения, необходимого для образования  $\beta'$  фазы; (iv) размеры кластеров и концентрация в них магния заметно превышают значения, характерные для термодинамически обусловленных равновесных зернограничных сегрегаций
11. Процессы сегрегации примесных атомов при ИПДК при 200°C обладают следующими отличительными чертами: (i) прослойки магния наблюдаются на части границ зёрен, остальные границы могут быть обеднены магнием; (ii) их кристаллографическая структура также не отличается от решётки алюминиевой матрицы; (iv) они демонстрируют более равномерное распределение магния вдоль границы; максимум которой заметно ниже значения, наблюдаемого после ИПДК при комнатной тем-

пературе.

12. Скорость дислокаций при ИПДК превышает значение, необходимое для захвата и перемещения атомов магния в границы зёрен. Таким образом, дислокационный перенос атомов в границу не может объяснить наблюдаемое явление. В то же время, показано, что процесс обеднения твёрдого раствора и перераспределения атомов магния в приграничную область связан с вакансионным механизмом перемещения за счёт положительной энергии связи «атом Mg – вакансия» и наведённого ИПД градиента концентрации вакансий, обеспечивающим поток вакансий в границы. Локализация и закрепление атомов магния в приграничной области может быть связана с неравновесным характером границ зёрен в ИПД материалах.
13. На примере алюминиевого сплава системы Al–Mg и нержавеющей стали типа 316 экспериментально установлено, что образование зернограничных сегрегаций приводит к существенному приросту предела текучести данных материалов. Обнаружен эффект «сверхпрочности», заключающийся в том, что предел текучести в таких материалах превышает значение, предсказанное для данного размера зёрен, исходя из соотношения Холла–Петча.
14. В нержавеющей стали наноструктурирование при комнатной температуре не приводит к перераспределению атомов легирующих элементов, тогда как ИПД при повышенной температуре или при последующий нагрев УМЗ стали, полученной при комнатной температуре, приводят к образованию неоднородных Mo–Cr–Si сегрегаций в области границ зёрен, сопровождаемому проявлением эффекта сверхпрочности.
15. Теоретический анализ показал, что упрочняющий вклад зернограничных сегрегаций обусловлен затруднением испускания дислокаций границами зёрен за счёт закрепления их примесными атомами на границе и уменьшения размеров сегментов испускаемых дислокаций.

16. Разработанная в главах I, II и IV концепция многоуровневого моделирования ИПД материалов была применена для моделирования процессов промышленного получения методом РКУП-К длинномерных заготовок биосовместимого технически чистого титана с повышенными свойствами для использования в медицине. В рамках работы большого международного консорциума эти результаты нашли своё воплощение как составная часть разработанного в итоге программного комплекса многоуровневого компьютерного моделирования структурных трансформаций при интенсивной пластической деформации, диффузионных процессов, а также динамических, термических, механических свойств биосовместимых металлических наноматериалов.
17. В результате анализа результатов радиационного поведения наноструктурных нержавеющей сталей к ионному и нейтронному излучению показано, что повышенная объёмная доля границ зёрен обеспечивает повышенную стойкость структуры и свойств УМЗ материалов к радиационному воздействию.
18. Предложен подход к наноструктурному дизайну границ зёрен, учитывающий ряд особенностей УМЗ структуры ИПД материалов, который обеспечивает дополнительное повышение их механических и функциональных свойств.

Таким образом, в диссертации успешно решены все поставленные задачи. В работе содержится решение крупной научной проблемы установления характеристик границ зёрен, образующихся при ИПД, и их влияния на свойства получаемых наноструктурных материалов, а также разработки научных основ управления структурой границ зёрен ИПД материалов для повышения их прочностных и функциональных свойств. Полученные результаты имеют важное значение для физико-математической отрасли науки.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Хотел бы выразить огромную признательность своему бессменному научному руководителю и консультанту Валиеву Р.З., без которого эта диссертация была бы невозможна.

Благодарен Назарову А.А. и Александрову И.В. под непосредственным руководством которых делал свои первые шаги в научном направлении, Романову А.Е. за неоценимые научные консультации. Благодарен коллегам из ИФПМ — Мурашкину М.Ю., Казыханову В.У., Кильмаметову А.Р., Дубравиной А.А., Абрамовой М.М., Д.В. Гундерову, Е.В. Бобрук, Г.С. Дьяконову, О.Б. Кулясовой, А.В. Ганееву и другим за плодотворную совместную работу и эмоциональную поддержку. Пшеничнюк А.И. навсегда останется для меня примером настоящего учёного, благодарен другим коллегам из ИПСМ. Зисману А.А. признателен за яркое и ригористичное отношение к научным вопросам. Спасибо, все мои коллеги и соавторы, за ценные мысли в ходе обсуждений и помощь в работе, за значительный вклад в совместные работы, на результатах которых зиждется сей труд: X. Sauvage, H.S. Kim, I.J. Beyerlen, W. Pantleon, С.В. Добаткин, M.J. Zehetbauer, E. Schafner, M. Peterlechner, Т.С. Орлова, G. Wilde, S. Divinsky, L. Mishnaevsky, А.А. Смоляков, В.К. Шамардин, А.И. Коршунов, В.П. Соловьёв, Е.В. Левашов, Ю.В. Иванисенко, И.М. Сафаров, И.Н. Сабиров, Г.И. Рааб, М.С. Тихонова, С.В. Дмитриев, М.Ф. Абдуллин, И.В. Ломакин, и многие, многие другие... Спасибо физфаку БГУ, Р.М. Башировой, В.Г. Валееву и другим замечательным преподавателям за науку, и, конечно, клубу 7'я, его председателю и нашему первому доктору В.А. Делёву.

Безмерно благодарен моей маме, которая волновалась и поддерживала меня. Неоценима помощь моей семьи в составе Лиры и двух мальчишек — спасибо за понимание, терпение и доброе слово в нужный момент!

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВЗГД — внесённые зернограничные дислокации

УМЗ — ультрамелкозернистый

ИПД — интенсивная пластическая деформация

РСА — рентгеноструктурный анализ

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия

ОКР — область когерентного рассеяния

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. Nanocrystalline materials // *Progr. Mater. Sci.* — 1989. — Vol. 33, no. 4. — P. 223 – 315.
2. Valiev Ruslan Z., Islamgaliev Rinat K., Alexandrov Igor V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progr. Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 45. — P. 103–189.
3. Р.З. Валиев И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — P. 272.
4. Using intense plastic straining for high-strain-rate superplasticity / Terence G. Langdon, Minoru Furukawa, Zenji Horita, Minoru Nemoto // *JOM.* — 1998. — Vol. 50. — P. 41–45.
5. Figueiredo Roberto B., Langdon Terence G. The development of superplastic ductilities and microstructural homogeneity in a magnesium ZK60 alloy processed by ECAP // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2006. — Vol. 430. — P. 151 – 156.
6. Valiev R.Z., Enikeev N.A., Langdon T.G. Towards superstrength of nanostructured metals and alloys, produced by SPD // *Kovové Mater.* — 2011. — Vol. 49. — P. 1–9.
7. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials // *Scripta Metall. Mater.* — 1990. — Vol. 24, no. 7. — P. 1347 – 1350.

8. Towards Enhancement of Properties of UFG Metals and Alloys by Grain Boundary Engineering Using SPD Processing / R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, N.A. Enikeev et al. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2010. — Vol. 25. — P. 1–10.
9. Бриджмен П.В. Обработка металлов в условиях высоких давлений. — М.: Техиздат, 1936. — P. 328.
10. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях / Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.П. Пилюгин et al. // *ФММ.* — 1986. — Vol. 61. — P. 1170–1177.
11. Пластическая обработка металлов простым сдвигом / В.М. Сегал, В.И. Резников, А.С. Дробышевский, В.И. Копылов // *Изв. АН СССР, Металлы.* — 1982. — Vol. 1. — P. 115–123.
12. Valiev Ruslan Z., Langdon Terence G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // *Progr. Mater. Sci.* — 2006. — Vol. 51, no. 7. — P. 881 – 981.
13. Макаров П.В. Подход физической мезомеханики к моделированию процессов деформации и разрушения // *Физическая мезомеханика.* — 1998. — Vol. 1, no. 1. — P. 61 – 81.
14. Панин В.Е. Основы физической мезомеханики // *Физическая мезомеханика.* — 1998. — Vol. 1, no. 1. — P. 5 – 22.
15. A Physical Criterion for the Grain Subdivision during SPD / N. A. Enikeev, T.S. Orlova, I. V. Alexandrov, A. E. Romanov // *Solid State Phenom.* — 2004. — Vol. 101–102. — P. 319–324.
16. Измельчение зёрненной структуры поликристаллов в ходе пластической деформации за счет релаксации стыковых дисклинационных конфигураций / Т.С. Орлова, А.А. Назаров, Н.А. Еникеев et al. // *ФТТ.* — 2005. — Vol. 47, no. 5. — P. 820–826.

17. Дисклинационно-микромеханическое моделирование деления зёрен при равноканальном угловом прессовании / А.А. Назаров, Н.А. Еникеев, Т.С. Орлова et al. // *Металлы*. — 2005. — no. 5. — P. 63–70.
18. Механизм образования зародышей новых зерен при релаксации латентной энергии стыковых дисклинаций в ходе пластической деформации / Т.С. Орлова, А.Е. Романов, А.А. Назаров et al. // *Письма в ЖТФ*. — 2005. — Vol. 31, no. 23. — P. 46–54.
19. Modeling of grain subdivision during severe plastic deformation by VPSC method combined with disclination analysis / A. A. Nazarov, N. A. Enikeev, A. E. Romanov et al. // *High Pressure Physics and Technics*. — 2005. — Vol. 15, no. 1. — P. 31–37.
20. Еникеев Н.А., Абдуллин М.Ф., Назаров А.А. Моделирование эволюции субструктуры и текстуры г.ц.к. металлов при равноканальном угловом прессовании. *Физика прочности и пластичности материалов* // Труды XVI Международной конференции (Самара, 26 — 29 июня 2006 г.). Том I. — Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2006. — P. 109–116.
21. Analysis of substructure evolution during simple shear of polycrystals by means of a combined viscoplastic self-consistent and disclination modeling approach / A.A. Nazarov, N.A. Enikeev, A.E. Romanov et al. // *Acta Mater.* — 2006. — Vol. 54, no. 4. — P. 985–995.
22. Modelling grain refinement in f.c.c. metals during equal-channel angular pressing by route “C” / N. A. Enikeev, M. F. Abdullin, A. A. Nazarov, I. J. Beyerlein // *Int. J. Mater. Res.* — 2007. — Vol. 98, no. 3. — P. 167–171.
23. Three-dimensional numerical simulations of multi-pass equal-channel angular pressing by a variation difference method and comparison with experiment / Andrey A. Smolyakov, Vyacheslav P. Solovyev, Alexander I. Korshunov, Nariman A. Enikeev // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2008. — Vol. 493, no. 1-2. — P. 148–159.



24. Nanostructured titanium-based materials for medical implants: Modeling and development / Leon Mishnaevsky Jr., Evgeny Levashov, Ruslan Z. Valiev et al. // Mater. Sci. Eng. R. — 2014. — Vol. 81, no. 0. — P. 1 – 19.
25. Bathe K.-J., Ramm E., Wilson E.L. Finite element formulations for large deformation dynamic analysis // Int. J. Num. Meth. Eng. — 1975. — Vol. 9. — P. 353 – 386.
26. Prangnell P.B., Harris C., Roberts S.M. Finite element modelling of equal channel angular extrusion // Scripta Materialia. — 1997. — Vol. 37, no. 7. — P. 983 – 989.
27. Kim Hyoung Seop, Seo Min Hong, Hong Sun Ig. On the die corner gap formation in equal channel angular pressing // Materials Science and Engineering: A. — 2000. — Vol. 291, no. 1–2. — P. 86 – 90.
28. Программный комплекс ДРАКОН для расчёта упругопластических течений при ударно-волновом нагружении в двумерном и трёхмерном приближении / А.И. Абакумов, П.Н. Низовцев, А.В. Певницкий, В.П. Соловьев // IV Забабахинские чтения: Доклады Межд. конф. — 1995. — P. 227–228.
29. 3D Numerical Simulations of the ECAE Process / P.N. Nizovtsev, A.A. Smolyakov, A.I. Korshunov, V.P. Solovyev // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2005. — Vol. 10, no. 5. — P. 479 – 482.
30. Смоляков А.А. Моделирование процесса получения нанокристаллической структуры в металлах с использованием равноканального углового прессования : Ph. D. thesis / А.А. Смоляков ; Уфа. — 2007.
31. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных газодинамических явлений. — М.: Наука, 1966. — P. 688.

32. Коршунов А.И. Физико–механические свойства материалов после равноканального углового прессования. Особенности проявления. — Саров: ФГУП «РФЯЦ ВНИИЭФ», 2013. — Р. 257.
33. Molinari A., Canova G.R., Ahzi S. A selfconsistent approach of the large deformation polycrystal viscoplasticity // *Acta Metall.* — 1987. — Vol. 35. — P. 2983–2994.
34. Lebensohn R.A., Tome C.N. A self-consistent approach for the simulation of plastic deformation and texture development of polycrystals: Application to zirconium alloys // *Acta Metall. Mater.* — 1993. — Vol. 41. — P. 2611–2624.
35. Beyerlein I.J., Lebensohn R.A., Tomé C.N. Modeling texture and microstructural evolution in the equal channel angular extrusion process // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2003. — Vol. 345. — P. 122 – 138.
36. Трефилов В.И., Мильман В.Ю., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких материалов. — Киев: Наукова Думка, 1975. — Р. 315.
37. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. — М.: Металлургия, 1986. — Р. 224.
38. Zisman A.A., Rybin V.V. Disclination mode in shear microband formation in plastically deformed crystals // *Sol. State Phenom. (a).* — 2002. — Vol. 87. — P. 147–156.
39. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. — Л.: Наука, 1986. — Р. 224.
40. Disclination models for misorientation band generation and propagation / M.Yu. Gutkin, K.N. Mikaelyan, A.E. Romanov, P. Klimanek // *Phys. Stat. Sol. (a).* — 2002. — Vol. 193. — P. 35–52.
41. Perevezentsev V.N., Sarafanov G.F. Computer simulation of terminated subboundary formation in the disclination elastic field // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2009. — Vol. 503. — P. 137–140.

42. Rybin V.V., Zisman A.A., Zolotarevsky N.Yu. Junction disclinations mode in plastically deformed crystals // *Acta Metall. Mater.* — 1993. — Vol. 41. — P. 2211–2217.
43. Grain Size Refinement Due to Relaxation of Disclination Junction Configurations in the Course of Plastic Deformation of Polycrystals / T.S. Orlova, A. A. Nazarov, N. A. Enikeev et al. // *Phys. Solid State.* — 2005. — Vol. 47, no. 5. — P. 845–851.
44. Рыбин В.В. Структурно–кинетические аспекты физики развитой пластической деформации // *Известия вузов. Физика.* — 1991. — Vol. 34, no. 3. — P. 7–21.
45. Рыбин В.В. Закономерности формирования мезоструктур в ходе развитой пластической деформации // *Вопросы материаловедения.* — 2002. — Vol. 29, no. 1. — P. 11–33.
46. Gradient matrix method to image crystal curvature by processing of EBSD data and trial recognition of low-angle boundaries in IF steel / A.A. Zisman, S. Van Boxel, M. Seefeldt, P. Van Houtte // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2008. — Vol. 474. — P. 165 – 172.
47. Alexandrov I.V., Zhilina M.V., Bonarski J.T. Formation of texture inhomogeneity in severely plastically deformed copper // *Bull. Pol. Ac.: Tech.* — 2006. — Vol. 54. — P. 199–208.
48. Исследование однородности субструктуры металла прутков, полученных равноканальным угловым прессованием (ЕСАР), методами рентгеновской дифрактометрии / М. Исаенкова, Ю. Перлович, В. Фесенко, М. Грехов // *Вопросы материаловедения.* — 2008. — Vol. 52, no. 4. — P. 91 – 97.
49. Formation of inhomogeneous texture and structure in metal materials under equal-channel angular pressing / Y.A. Perlovich, M.G. Isaenkova, V. Fesenko et al. // *Mater. Sci. Forum.* — 2005. — Vol. 503/504. — P. 853 — 858.

50. Li Saiyi, Beyerlein Irene J., Bourke Mark A.M. Texture formation during equal channel angular extrusion of fcc and bcc materials: comparison with simple shear // Mater. Sci. Eng. A. — 2005. — Vol. 394. — P. 66 – 77.
51. Heterogeneity of deformation texture in equal channel angular extrusion of copper / Saiyi Li, Irene J. Beyerlein, Carl T. Necker et al. // Acta Mater. — 2004. — Vol. 52. — P. 4859 – 4875.
52. Hughes D.A., Hansen N. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms // Acta Mater. — 1997. — Vol. 45. — P. 3871–3886.
53. Scaling of microstructural parameters: Misorientations of deformation induced boundaries / D.A. Hughes, Q. Liu, D.C. Chrzan, N. Hansen // Acta Mater. — 1997. — Vol. 45. — P. 105 – 112.
54. Beyerlein Irene J, Tomé Carlos N. Analytical modeling of material flow in equal channel angular extrusion (ECAE) // Mater. Sci. Eng. A. — 2004. — Vol. 380. — P. 171 – 190.
55. W.Q.Cao, Godfrey A., Liu Q. EBSD investigation of microstructure and texture evolution during equal channel angular pressing of aluminium // Mater. Sci. Eng. A. — 2003. — Vol. 361. — P. 9–14.
56. Li Saiyi, Beyerlein Irene J., Necker Carl T. Texture evolution during multi-pass equal channel angular extrusion of copper: Neutron diffraction characterization and polycrystal modeling // Acta Mater. — 2005. — Vol. 53. — P. 2111—2125.
57. Mahesh S., Beyerlein I.J., Tomé C.N. Loading- and substructure-induced irreversibility in texture during route C equal channel angular extrusion // Scripta Mater. — 2005. — Vol. 53. — P. 965–969.
58. Bulk Nanostructured Materials with Multifunctional Properties / I. Sabirov, N. A. Enikeev, M. Yu. Murashkin, R. Z. Valiev. — Springer, 2015. — P. 118.

59. Superior Mechanical Properties of Nanostructured Light Metallic Materials and Their Innovation Potential / Maxim Murashkin, Ilchat Sabirov, Nariman Enikeev, Ruslan Valiev // Handbook of Mechanical Nanostructuring / Ed. by Mahmood Aliofkhazraei. — Weinheim : WILEY-VCH, 2015. — Vol. I. — P. 17–33.
60. Contribution of grain boundary related strain accommodation to deformation of UFG Pd / Yu. Ivanisenko, N.A. Enikeev, K. Yang et al. // Mater. Sci. Eng. A. — 2016. — Vol. 668. — P. 255 – 262.
61. Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing / D.V. Gunderov, A.V. Polyakov, I.P. Semenova et al. // Mater. Sci. Eng. A. — 2013. — Vol. 562. — P. 128–136.
62. Valiev R.Z. Nanostructuring of metallic materials by SPD processing for advanced properties // Int. J. Mater. Res. — 2009. — Vol. 100, no. 6. — P. 757–761.
63. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. — Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2013. — P. 456.
64. Прокошкин С.Д., Коротцкий А.В., Громов С.В. et al. Программный комплекс для многоуровневого компьютерного моделирования структурных трансформаций при интенсивной пластической деформации, диффузионных процессов, а также динамических, термических, механических свойств биосовместимых металлических наноматериалов. — 2014. — Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014613349, дата гос. регистрации в реестре программ для ЭВМ: 25 марта 2014.

65. New experimental insight into the mechanisms of nanoplasticity / W. Skrotzki, A. Eschke, B. Jóni et al. // *Acta Mater.* — 2013. — Vol. 61. — P. 7271–7284.
66. Flow processes at low temperatures in ultrafine-grained aluminum / N.Q. Chinh, P. Szommer, T. Csanádi, T.G. Langdon // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2006. — Vol. 434. — P. 326–334.
67. Tensile deformation of an ultrafine-grained aluminium alloy: Micro shear banding and grain boundary sliding / I. Sabirov, Y. Estrin, M.R. Barnett et al. // *Acta Mater.* — 2008. — Vol. 56. — P. 2223–2230.
68. Ivanov K.V., Naydenkin E.V. Grain boundary sliding in ultrafine grained aluminum under tension at room temperature // *Scripta Mater.* — 2012. — Vol. 66. — P. 511–514.
69. Ivanov K.V., Naydenkin E.V. Tensile behavior and deformation mechanisms of ultra fine-grained aluminum processed using equal-channel angular pressing // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2014. — Vol. 606. — P. 313–321.
70. Deformation Behaviour of Ultra-Fine-Grained Copper / R.Z. Valiev, E.V. Kozlov, Yu.F. Ivanov et al. // *Acta Metall. Mater.* — 1994. — Vol. 42. — P. 2467–2475.
71. Atomic force microscopic study on surface morphology of ultra-fine grained materials after tensile testing / A. Vinogradov, S. Hashimoto, V. Patlan, K. Kitagawa // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2001. — Vol. 319-321. — P. 862–866.
72. Yang B., Vehoff H. The effect of grain size on the mechanical properties of nanonickel examined by nanodindentation — why does the Hall–Petch relation fail // *Z. Metallkd.* — 2004. — Vol. 319-321. — P. 499–504.
73. In situ observation of collective grain-scale mechanics in Mg and Mg–rare earth alloys / F. Wang, S. Sandlöbes, M. Diehl et al. // *Acta Mater.* — 2014. — Vol. 80. — P. 77–93.

74. Yang K., Fecht H.-J., Ivanisenko Yu. First Direct In Situ Observation of Grain Boundary Sliding in Ultrafine Grained Noble Metal // *Adv. Eng. Mater.* — 2014. — Vol. 16. — P. 517–521.
75. Transition of Deformation Mechanisms and its Connection to Grain Size Distribution in nanocrystalline Metals / B. Zhu, R.J. Asaro, P. Krysl, R. Bailey // *Acta Mater.* — 2005. — Vol. 53. — P. 4825–48387.
76. Bachmann F., Hielscher R., Schäben H. Texture Analysis with MTEX - Free and Open Source Software Toolbox // *Sol. State Phenom.* — 2010. — Vol. 160. — P. 63–68.
77. Astanin V.V., Kaibyshev O.A., Faizova S.N. The role of deformation localization in superplastic flow // *Acta Metall. Mater.* — 1994. — Vol. 42. — P. 2617–2622.
78. Grain Boundary Mediated Plasticity in Nanocrystalline Nickel / Z. Shan, E.A. Stach, J.M.K Wiezorek et al. // *Science.* — 2004. — Vol. 305. — P. 654–657.
79. Combination of in-situ straining and ACOM TEM: a novel method for analysis of plastic deformation of nanocrystalline metals / A. Kobler, A. Kashiwar, H. Hahn, C. Kübel // *Ultramicroscopy.* — 2013. — Vol. 128. — P. 68–81.
80. Zisman A.A., Rybin V.V. Local Material Rotation and Lattice Reorientation in Interaction of Differently Deformed Structural Elements // *Sol. State Phenom. (a).* — 2002. — Vol. 87. — P. 137–146.
81. Еникеев Н.А., Назаров А.А., Валиев Р.З. О влиянии тройных стыков на структуру границ зёрен // *ФММ.* — 1994. — Vol. 77, no. 5. — P. 468–471.
82. Microstructure and Properties of Nanocrystals / I. V. Alexandrov, N. A. Enikeev, A. R. Kilmametov, R. Z. Valiev // *Proceedings of International Conference on the Quantitative Description of Materials*

- Microstructure Q-MAT'97, Warsaw, Poland, April 16–19 / Ed. by L. Wojnar, K. Roźniatowski, K. J. Kurzydłowski. — 1997. — P. 173–184.
83. Enikeev N. A., Alexandrov I. V. Investigation of the Defect Structure Peculiarities in Ultrafine-Grained Materials by the Computer Simulation Method // Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium “Metallography'98”, Stará Lesná, Poprad, Slovakia, April 22–24 / Ed. by I. Hrivňák. — 1998. — P. 135–138.
84. Alexandrov I.V., Enikeev N.A., Valiev R.Z. Investigation of Assemblies of Grain Boundary Dislocations in Nanostructured Copper by Computer Simulation // Mater. Sci. Forum. — 1999. — Vol. 294–296. — P. 207–210.
85. X-ray analysis of SPD nanostructured materials / I. V. Alexandrov, A. R. Kilmametov, N. A. Enikeev et al. // Ultrafine Grained Materials II, Proceedings of the TMS 2002 131<sup>st</sup> Annual Meeting & Exhibition, Seattle, Washington, U.S.A., 17–21 February, 2002 / Ed. by Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra et al. — Warrendale, Pennsylvania : TMS(The Minerals, Metals and Materials Society), 2002. — P. 623–632.
86. Deformation behavior of ECAP Cu as described by a dislocation model / N. A. Enikeev, Hyoung Seop Kim, I. V. Alexandrov, Sun Ig Hong // Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation. Fundamentals - Processing - Application, Vienna, Austria, December 9–13, 2002 / Ed. by M. J. Zehetbauer, R. Z. Valiev. — Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2004. — P. 245–250.
87. On the description of misorientation of intergranular boundaries during severe plastic deformation / N. A. Enikeev, I. V. Alexandrov, R. Z. Valiev et al. // Ultrafine Grained Materials III, Proceedings of the 2004 TMS 133<sup>rd</sup> Annual Meeting & Exhibition, Charlotte, North Carolina, U.S.A., March 14–18, 2004 / Ed. by Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. Z. Valiev et al. — Warrendale,



- Pennsylvania : TMS(The Minerals, Metals and Materials Society), 2004. — P. 393–396.
88. Alexandrov I. V., Enikeev N. A. X-ray analysis and computer simulation for grain size determination in nanostructured materials // Mater. Sci. Eng. A. — 2000. — Vol. 286, no. 1. — P. 110 – 114.
89. Еникеев Н.А., Александров И.В., Валиев Р.З. Компьютерное моделирование и рентгеноструктурный анализ дефектной структуры наноматериалов // ФММ. — 2002. — Vol. 93, no. 6. — P. 19–28.
90. Enikeev N.A., Alexandrov I.V., Valiev R.Z. Computer simulation for X-ray analysis of nanostructured Cu processed by severe plastic deformation // Mater. Sci. Forum. — 2004. — Vol. 443–444. — P. 99–102.
91. Enikeev N.A., Kim H.S., Alexandrov I.V. Kinetic dislocation model of microstructure evolution during severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. — 2007. — Vol. 460–461. — P. 619–623.
92. Zehetbauer M. Cold work hardening on stages IV and V of F.C.C. metals - II. Model fits and physical results // Acta Mater. — 1993. — Vol. 41. — P. 557–588.
93. Малыгин Г.А. Процессы самоорганизации дислокаций и пластичность кристаллов // УФН. — 1999. — Vol. 169. — P. 979—1010.
94. Modelling grain subdivision with the help of a coupled substructure and texture evolution algorithm / M. Seefeldt, L. Delannay, B. Peeters et al. // Acta Mater. — 2001. — Vol. 49. — P. 2129–2141.
95. A dislocation-based model for all hardening stages in large strain deformation / Y. Estrin, L.S. Tóth, A. Molinari, Y. Brechet // Acta Mater. — 1998. — Vol. 46. — P. 5509–5522.

96. Tóth L.S., Molinari A., Estrin Y. Strain hardening at large strains as predicted by dislocation based polycrystal plasticity model // *J. Eng. Mater. Technol.* — 2002. — Vol. 124. — P. 74–77.
97. Mecking H., Kocks U.F. Kinetics of flow and strain-hardening // *Acta Mater.* — 1981. — Vol. 29. — P. 1865—1875.
98. Pantleon W. On the statistical origin of disorientations in dislocation structures // *Acta Materialia.* — 1998. — Vol. 46. — P. 451 – 456.
99. Pantleon W. Disorientations in dislocation structures // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2005. — Vol. 400–401. — P. 118 – 124.
100. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta Mater.* — 1953. — Vol. 1. — P. 22–31.
101. Williamson G.K., Smallman R.E. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye–Scherrer spectrum // *Phil. Mag.* — 1956. — Vol. 1. — P. 34–45.
102. Alexandrov I.V., Dubravina A.A., Kim H.S. Nanostructure formation in copper subjected to high pressure torsion // *Defect Diffus Forum.* — 2002. — Vol. 208–209. — P. 229–232.
103. Ungar T., Alexandrov I.V., P. Hanak. Grain and Subgrain size-distribution and dislocation densities in severely deformed copper determined by a new procedure of X-ray line profile analysis // *Investigation & Applications of Severe Plastic Deformation, NATO Sci Series, 3. High Technology / Ed. by T. Lowe, R.Z. Valiev.* — Vol. 80. — Kluwer Academic Publishers, 2000. — P. 293–299.
104. Grain refinement in copper under large strain deformation / A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, K. Tsuzaki // *Phil. Mag.* — 2001. — Vol. 81. — P. 2629–2643.

105. Zehetbauer Michael J., Enikeev Nariman, Holzleithner Christian. Simulation of stress-strain characteristics and microstructural evolution of SPD processed nanomaterials // Proceedings of International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008) November 21–24, 2008, Fukuoka, Japan. — 2008. — P. 20–21.
106. Павлов В.А. Высокие пластические деформации и природа аморфизации и диспергирования кристаллических систем // ФММ. — 1989. — Vol. 67, no. 5. — P. 924–943.
107. Langford G., Cohen M. Strain hardening of iron by severe plastic deformation // Trans. ASTM. — 1965. — Vol. 62. — P. 623–629.
108. Grabski M.W., Korski R. Grain boundaries as sinks for dislocations // Phil. Mag. — 1970. — Vol. 22. — P. 707–715.
109. Yield stress dependence on the spreading of the extrinsic grain boundary dislocations and the non-equilibrium of grain boundaries / M.W. Grabski, R.Z. Valiev, J.W. Wyrzykowski, W. Lojkowski // Res. Mechanica Lett. — 1981. — Vol. 1, no. 11. — P. 489–496.
110. Valiev R.Z., Gertsman V.Yu., Kaibyshev O.A. Grain boundary structure and properties under external influences // Phys. Stat. Sol.(a). — 1986. — Vol. 97. — P. 11–56.
111. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зёрен в металлах. — М.: Металлургия, 1980. — P. 156.
112. Strain mapping in a deformation–twinned nanocrystalline Pd grain / H. Rösner, N. Boucharat, K.A. Padmanabhan et al. // Acta Mater. — 2010. — Vol. 58, no. 7. — P. 2610 – 2620.
113. Strain mapping of a triple junction in nanocrystalline Pd / Harald Rösner, Christian Kübel, Yulia Ivanisenko et al. // Acta Mater. — 2011. — Vol. 59, no. 19. — P. 7380 – 7387.

114. Nazarov A.A. Ensembles of gliding grain boundary dislocations in ultrafine grained materials produced by severe plastic deformation // Scripta Mater. — 1997. — Vol. 37. — P. 1155–1161.
115. Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. On the structure, stress fields and energy of non-equilibrium grain boundaries // Acta Metall. Mater. — 1993. — Vol. 41. — P. 1033–1040.
116. Назаров А.А. Неравновесные ансамбли дислокаций в границах зерен и их роль в свойствах поликристаллов : Ph. D. thesis / А.А. Назаров ; Уфа. — 1998. — P. 297.
117. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. — М.: МГУ, 1972. — P. 246.
118. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.С. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. — М.: Металлургия, 1982. — P. 632.
119. Tiensuu V.H., Alexander S. Ergunand L.E. X-Ray Diffraction from Small Cystallites // J. Appl. Phys. — 1964. — Vol. 35, no. 6. — P. 1718–1720.
120. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials / X. Zhu, R. Berringer, U. Herr, H. Gleiter // Phys. Rev. B. — 1987. — Vol. 35, no. 17. — P. 9085–9090.
121. Marciniak H., Gierlotka S., Palosz B. Ab Initio Calculations of Diffraction Patterns of Submicron Powders // Mat. Sci. Forum. — 1996. — Vol. 228–231. — P. 39–42.
122. Alexandrov I.V., Valiev R.Z. Computer simulation of X-ray diffraction patterns of nanocrystalline materials // Phil. Mag. B. — 1996. — Vol. 73. — P. 861–872.
123. Alexandrov I.V., Valiev R.Z. X-ray patterns simulation in texturized nanostructured copper // Nanostr. Mater. — 1995. — Vol. 6. — P. 763–766.

124. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. — М.: Наука, 1987. — P. 246.
125. 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 et al. // J.Mater. Res. — 1996. — Vol. 11. — P. 1880–1890.
126. Observations of grain boundary structure in submicrometer-grained Cu and Ni using high-resolution electron microscopy / Z. Horita, D.J. Smith, M. Nemoto et al. // J.Mater. Res. — 1998. — Vol. 13. — P. 446–450.
127. Structural characterization of nanocrystalline copper by means of X-ray diffraction / K. Zhang, I.V. Alexandrov, R.Z. Valiev, K. Lu // J. Appl. Phys. — 1996. — Vol. 80. — P. 5617–5624.
128. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Gött. Nachr. — 1918. — Vol. 2. — P. 98–100.
129. On the structure and strength of ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation / Yu. Gertsman, R. Birringer, R.Z. Valiev, H. Gleiter // Scripta Mater. — 1994. — Vol. 30. — P. 229–234.
130. Амирханов Н.М., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. Релаксационные процессы и рост зерен при отжиге ультрамелкозернистой меди, полученной интенсивной пластической деформацией // ФММ. — 1998. — Vol. 86, no. 3. — P. 99–105.
131. Lejček P. Grain boundary segregations in metals. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. — P. 239.
132. Сверхпрочность ультрамелкозернистых алюминиевых сплавов, полученных интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, Н.А. Еникеев, М.Ю. Мурашкин et al. // ДАН. — 2010. — Vol. 432, no. 6. — P. 757–760.

133. On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation / Ruslan Z. Valiev, Nariman A. Enikeev, Maxim Yu. Murashkin et al. // Scripta Mater. — 2010. — Vol. 63. — P. 949–952.
134. Valiev R.Z., Enikeev N.A., X.Sauvage. Superstrength of nanostructured alloys produced by SPD processing // J. Phys.: Conf. Ser. — 2011. — Vol. 291. — P. 012029.
135. Grain Boundary Segregation in UFG Alloys Processed by Severe Plastic Deformation / X. Sauvage, A. Ganeev, Y. Ivanisenko et al. // Adv. Eng. Mater. — 2012. — Vol. 14, no. 11. — P. 968–974.
136. Использование интенсивных пластических деформаций для получения объемных наноструктурных металлических материалов / Р.З. Валиев, Н.А. Еникеев, М.Ю. Мурашкин, Утяшев Ф.З. // Изв. РАН. МТТ. — 2012. — no. 4. — P. 109–122.
137. Superstrength of Nanostructured Metals and Alloys Produced by Severe Plastic Deformation / R.Z. Valiev, M.Yu. Murashkin, A.V. Ganeev, N.A. Enikeev // Phys. Met. Metall. — 2012. — Vol. 113, no. 13. — P. 1193–1201.
138. Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy / X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev et al. // Acta Mater. — 2014. — Vol. 72. — P. 125–136.
139. Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel / M.M. Abramova, N.A.Enikeev, R.Z.Valiev et al. // Mater. Lett. — 2014. — Vol. 136. — P. 349–352.
140. High strength state of UFG steel produced by severe plastic deformation / N.A. Enikeev, X. Sauvage, M.M. Abramova et al. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2014. — Vol. 63. — P. 012127.

141. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt. % RE (RE = 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation / M.Yu. Murashkin, I. Sabirov, A.E. Medvedev et al. // Mater. Design. — 2016. — Vol. 90. — P. 433 – 442.
142. Деформация нанокристаллических бинарных алюминиевых сплавов с сегрегацией Mg, Co и Ti по границам зерен / А.В. Зиновьев, М.Г. Бапанина, Р.И. Бабичева et al. // ФММ. — 2016. — Vol. 117, no. 11.
143. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зёрен. — М.: Наука, 2003. — P. 327.
144. Мурашкин М.Ю., Кильмаметов А.Р., Валиев Р.З. Особенности структуры и механические свойства алюминиевого сплава 1570, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением // ФММ. — 2008. — Vol. 106. — P. 93 – 99.
145. Mondelfo L.F. Aluminium Alloys: Structure and Properties. — London : Butterworths, 1976. — P. 312.
146. Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R. MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more // Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12). — 1999. — Vol. 1. — P. 1599.
147. An investigation of grain boundaries in submicrometer-grained Al–Mg solid solution alloys using high-resolution electron microscopy / Zenji Horita, David J. Smith, Minoru Furukawa et al. // J. Mater. Res. — 1996. — Vol. 11, no. 8. — P. 1880–1890.
148. Гусев Л. Н., Никитина М. Ф., Долинская Л. К. Влияние легирования на распад алюминиево-магниевого твёрдого раствора // Изв. АН СССР. Металлы. — 1972. — no. 4. — P. 208–213.
149. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy / Ed. by J. E. Hatch. — ASM Intl, 1984. — P. 424.

150. Nanostructure and related mechanical properties of an Al–Mg–Si alloy processed by severe plastic deformation / G. Nurislamova, Xavier Sauvage, Maxim Murashkin et al. // *Phil. Mag. Lett.* — 2008. — Vol. 88, no. 6. — P. 459 – 466.
151. An atom probe characterisation of grain boundaries in an aluminium alloy processed by equal–channel angular pressing / Gang Sha, Simon P. Ringer, Zhi Chao Duan, Terence G. Langdon // *Int. J. Mater. Res.* — 2009. — no. 12. — P. 1674–1678.
152. Etienne Auriane. Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables : Ph. D. thesis / Auriane Etienne ; Université de Rouen. — 2009.
153. Comparison of radiation-induced segregation in ultrafine-grained and conventional 316 austenitic stainless steels / A. Etienne, B. Radiguet, N.J. Cunningham et al. // *Ultramicroscopy.* — 2011. — Vol. 111, no. 6. — P. 659 – 663.
154. Irradiation behavior of nanostructured 316 austenitic stainless steel / B. Radiguet, A. Etienne, P. Pareige et al. // *J. Mater. Sci.* — 2008. — Vol. 43. — P. 7338–7343.
155. Annealing behavior of nano-crystalline austenitic SUS316L produced by HPT / Hongcai Wang, Innocent Shuro, Minoru Umemoto et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2012. — Vol. 556. — P. 906–910.
156. Liu X.Y., Adams J.B. Grain-boundary segregation in Al–10%Mg alloys at hot working temperatures // *Acta Mater.* — 1998. — Vol. 46, no. 10. — P. 3467 – 3476.
157. The effect of alloying elements on grain boundary and bulk cohesion in aluminum alloys: An ab initio study / Vsevolod I. Razumovskiy, A.V. Ruban, I.M. Razumovskii et al. // *Scripta Mater.* — 2011. — Vol. 65, no. 10. — P. 926 – 929.



158. Paine D.C., Weatherly G.C., Aust K.T. A STEM study of grain–boundary segregation in Al-6.5 wt% Mg alloy // *J. Mater. Sci.* — 1986. — Vol. 21, no. 12. — P. 4257–4261.
159. Precipitation behavior of the  $\beta$  phase in Al–5083 / R. Goswami, G. Spanos, P.S. Pao, R.L. Holtz // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2010. — Vol. 527. — P. 1089 – 1095.
160. Sato T., Kojima Y., Takahashi T. Modulated structures and GP Zones in Al–Mg Alloys // *Metall. Trans. A.* — 1982. — Vol. 13, no. 8. — P. 1373–1378.
161. Starink M. J., Zahra A.-M. Low–temperature decomposition of Al–Mg alloys: Guinier–Preston zones and L12 ordered precipitates // *Philos. Mag. A.* — 1997. — Vol. 76. — P. 701–714.
162. Dynamic precipitation during cyclic deformation of an underaged Al–Cu alloy / W.Z. Han, Y. Chen, A. Vinogradov, C.R. Hutchinson // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2011. — Vol. 528. — P. 7410 – 7416.
163. Sauvage X., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. Atomic scale investigation of dynamic precipitation and grain boundary segregation in a 6061 aluminium alloy nanostructured by ECAP // *Kovové Mater.* — 2011. — Vol. 49. — P. 11–15.
164. Murayama M, Horita Z, Hono K. Microstructure of two–phase Al–1.7 at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing // *Acta Mater.* — 2001. — Vol. 49. — P. 21 – 29.
165. Cahn R.W., Hasen P. *Physical metallurgy*. 3rd ed. — Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1983. — P. 385.
166. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation / Yong Du, Y.A Chang, Baiyun Huang et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2003. — Vol. 363, no. 1–2. — P. 140 – 151.

167. Significance of temperature increase in processing by high–pressure torsion / Kaveh Edalati, Reza Miresmaeili, Zenji Horita et al. // Mater. Sci. Eng. — 2011. — Vol. 528. — P. 7301 – 7305.
168. Interfacial free volumes in ultra-fine grained metals prepared by severe plastic deformation, by spark erosion, or by crystallization of amorphous alloys / R. Würschum, W. Greiner, R.Z. Valiev et al. // Scripta Metall. Mater. — 1991. — Vol. 25. — P. 2451 – 2456.
169. The presence and nature of vacancy type defects in nanometals detained by severe plastic deformation / Daria Setman, Erhard Schafner, Elena Korznikova, Michael J. Zehetbauer // Mater. Sci. Eng. — 2008. — Vol. 493. — P. 116 – 122.
170. Simmons R. O., Balluffi R. W. Measurements of Equilibrium Vacancy Concentrations in Aluminum // Phys. Rev. — 1960. — Vol. 117. — P. 52–61.
171. Soer W.A., Chezian A.R., Hosson J.Th.M. De. Deformation and reconstruction mechanisms in coarse-grained superplastic Al–Mg alloys // Acta Mater. — 2006. — Vol. 54. — P. 3827 – 3833.
172. Kazantzis A.V., Chen Z.G., Hosson J.Th.M. De. Deformation mechanism of aluminum–magnesium alloys at elevated temperatures // J. Mater. Sci. — 2013. — Vol. 48. — P. 7399 – 7408.
173. Embury J.D, Nicholson R.B. Dislocation sources in an aluminium alloy // Acta Metall. — 1963. — Vol. 11. — P. 347 – 354.
174. Was Gary S. Fundamentals of Radiation Materials Science. — Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2007. — P. 827.
175. Free volumes in bulk nanocrystalline metals studied by the complementary techniques of positron annihilation and dilatometry / Roland Würschum, Bernd Oberdorfer, Eva-Maria Steyskal et al. // Physica B. — 2012. — Vol. 407. — P. 2670 – 2675.

176. Sauvage X., Wetscher F., Pareige P. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite // *Acta Mater.* — 2005. — Vol. 53. — P. 2127 – 2135.
177. Morris D.G, Muñoz-Morris M.A. Microstructure of severely deformed Al–3Mg and its evolution during annealing // *Acta Mater.* — 2002. — Vol. 50. — P. 4047 – 4060.
178. Biaxial Deformation Behavior and Enhanced Formability of Ultrafine-Grained Pure Copper / E.C. Moreno-Valle, M.A. Monclus, J.M. Molina-Aldareguia et al. // *Metall. Mater. Trans. A.* — 2013. — Vol. 44. — P. 2013–2399.
179. Structural and phase transformation in a TWIP steel subjected to high pressure torsion / M.M. Abramova, N.A. Enikeev, J.G. Kim et al. // *Mater. Lett.* — 2016. — Vol. 166. — P. 321 – 324.
180. Hall E. O. The deformation and ageing of mild steel: III. discussion of results // *Proc. Phys. Soc. London.* — 1951. — Vol. 64B, no. 381. — P. 747–753.
181. Petch N. J. The cleavage strength of polycrystals // *J. Iron Steel Inst.* — 1953. — Vol. 174, no. 1. — P. 25–28.
182. Pande C.S., Cooper K.P. Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials // *Progr. Mater. Sci.* — 2009. — Vol. 54, no. 6. — P. 689 – 706.
183. Tsuji N. Unique Deformation Behaviors of the Ultrafine Grained Aluminum Alloys Fabricated by Accumulative Roll Bonding // *Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation* / Ed. by Yuntian T. Zhu, Viktor Varyukhin ; NATO Science Series. — Springer Netherlands, 2006. — P. 227 – 234.

184. Factors influencing the flow and hardness of materials with ultrafine grain sizes / Minoru Furukawa, Zenji Horita, Minoru Nemoto et al. // *Phil. Mag. A.* — 1998. — Vol. 78, no. 1. — P. 203–215.
185. Markushev M.V., Murashkin M.Yu. Structure and Mechanical Properties of Commercial Al–Mg 1560 Alloy after Equal–Channel Angular Extrusion and Annealing // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2004. — Vol. 367. — P. 234–242.
186. Submicrocrystalline Austenitic Stainless Steel Processed by Cold or Warm High Pressure Torsion / M. Tikhonova, N. Enikeev, R.Z. Valiev et al. // *Mater. Sci. Forum.* — 2016. — Vol. 838–839. — P. 398–403.
187. Formation of fully austenitic ultrafine-grained high strength state in metastable Cr–Ni–Ti stainless steel by severe plastic deformation / S.V. Dobatkin, O.V. Rybalchenko, N.A. Enikeev et al. // *Mater. Lett.* — 2016. — Vol. 166. — P. 276 – 279.
188. Kashyap B.P., Tangri K. On the Hall–Petch relationship and substructural evolution in type 316L stainless steel // *Acta Mater.* — 1995. — Vol. 43. — P. 3971–3981.
189. Üçok İ., Ando T., Grant N.J. Property enhancement in Type 316L stainless steel by spray forming // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1991. — Vol. 133. — P. 284–287.
190. Structure and properties of nanomaterials produced by severe plastic deformation / Z. Pakieła, H. Garbacz, M. Lewandowska et al. // *Nukleonika.* — 2006. — Vol. 51. — P. 19–25.
191. Gutierrez-Urrutia I., Raabe D. Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe–22 wt.% Mn–0.6 wt.% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging // *Acta Mater.* — 2011. — Vol. 59. — P. 6449–6462.

192. Gutierrez-Urrutia I., Zaefferer S., Raabe D. The effect of grain size and grain orientation on deformation twinning in a Fe–22 wt.% Mn–0.6 wt.% C TWIP steel // Mater. Sci. Eng. A. — 2010. — Vol. 527. — P. 3552–3560.
193. Increasing the strength of nanocrystalline steels by annealing: Is segregation necessary? / O. Renk, A. Hohenwarter, K. Eder et al. // Scripta Mater. — 2015. — Vol. 95. — P. 27 – 30.
194. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al–Mg–Si alloys / X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin et al. // Acta Mater. — 2015. — Vol. 98. — P. 355–366.
195. Influence of the Temperature and Rate of Generation of Point Defects on the Processes of Deformation-Induced Segregation in the Fe–Cr–Ni Alloy / S.A. Starikov, A.R. Kuznetsov, V.V. Sagaradze et al. // Phys. Met. Metall. — 2010. — Vol. 109, no. 4. — P. 376–382.
196. Irradiation resistance of a nanostructured 316 austenitic stainless steel / P.B.R. Rajan, I. Monnet, E. Hug et al. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2014. — Vol. 63. — P. 012121.
197. Thermal Stability and Extra-strength of an Ultrafine Grained Stainless Steel Produced by High Pressure Torsion / M.M. Abramova, N.A. Enikeev, X. Sauvage et al. // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 43. — P. 83–88.
198. Thermal stability of ultrafine-grained austenitic stainless steels / A. Etienne, B. Radiguet, C. Genevois et al. // Mater. Sci. Eng. A. — 2010. — Vol. 527. — P. 5805 – 5810.
199. On the yield stress of nanocrystals / V.G. Gryaznov, M.Yu. Gutkin, A.E. Romanov, L.I. Trusov // J. Mater. Sci. — 1993. — Vol. 28. — P. 4359–4365.
200. Chang K.I., Hong S.I. Effect of sulphur on the strengthening of a Zr–Nb alloy // J. Nucl. Mater. — 2008. — Vol. 373. — P. 16–21.

201. Strain rate sensitivity of face-centred-cubic nanocrystalline materials based on dislocation deformation / Jianshe Lian, Changdong Gu, Qing Jiang, Zhonghao Jiang // *J. Appl. Phys.* — 2006. — Vol. 99. — P. 076103(1–3).
202. Deformation and activation volumes of cryomilled ultrafine-grained aluminum / R.W. Hayes, D. Witkin, F. Zhou, E.J. Lavernia // *Acta Mater.* — 2004. — Vol. 52. — P. 4259–4271.
203. Lavrentev F.F. The Type of Dislocation Interaction as the Factor Determining Work Hardening // *Mater. Sci. Eng.* — 1980. — Vol. 46. — P. 191 – 208.
204. Enhanced Mechanical Properties and Electrical Conductivity in Ultrafine-Grained Al 6101 Alloy Processed via ECAP-Conform / Maxim Murashkin, Andrey Medvedev, Vil Kazykhanov et al. // *Metals.* — 2015. — Vol. 5. — P. 2148–2164.
205. Surface modification of low activation ferritic–martensitic steel EK-181 (Rusfer) by high temperature pulsed plasma flows / O.V. Emelyanova, P.S. Dzhumaev, V.L. Yakushin et al. // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* — 2015. — Vol. A365. — P. 218 – 221.
206. Влияние нейтронного облучения на микроструктуру, механические и коррозионные свойства ультрамелкозернистой стали / О.П. Максимкин, М.Н. Гусев, К.В. Цай et al. // *ФММ.* — 2015. — Vol. 116, no. 12. — P. 1330–1338.
207. Impact of the nanostructuration on the corrosion resistance and hardness of irradiated 316 austenitic stainless steels / E. Hug, R. Prasath Babu, I. Monnet et al. // *Appl. Surf. Sci.* — 2017. — Vol. 392. — P. 1026–1035.
208. Overhead Power Lines: Planning, Design, Construction / F. Kiessling, P. Nefzger, J.F. Nolasco, U. Kaintzyk. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. — P. 759.

209. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / Ruslan Z. Valiev, Yuri Estrin, Zenji Horita et al. // JOM. — 2006. — Vol. 58, no. 4. — P. 33–39.
210. Zechetbauer Michael J. Nanomaterials by severe plastic deformation (SPD) // Adv. Eng. Mater. — 2003. — Vol. 5. — P. 251916.
211. Grain refinement and mechanical properties in ultrafine grained Pd and Pd–Ag alloys produced by HPT / L. Kurmanaeva, Yu. Ivanisenko, J. Markmann et al. // Mater. Sci. Eng. A. — 2010. — Vol. 527. — P. 1776 – 1783.
212. Watanabe T. An approach to grain-boundary design for strong and ductile polycrystals // Res. Mechanica. — 1984. — Vol. 11. — P. 47–84.
213. Grimmer H., Bollman W., Warrington D.H. Coincidence–site lattices and complete pattern–shift in cubic crystals // Acta Crystall. A. — 1974. — Vol. 30. — P. 197–207.
214. Palumbo G., Lehockey E.M., P.Lin. Applications for grain boundary engineered materials // JOM. — 1998. — Vol. 50. — P. 40–43.
215. Schwartz A.J., King W.E. The Potential Engineering of Grain Boundaries through Thermomechanical Processing // JOM. — 1998. — Vol. 50. — P. 50–55.
216. Palumbo G., Aust K.T. Structure–dependence of intergranular corrosion in high purity nickel // Acta Metall. Mater. — 1990. — Vol. 38, no. 11. — P. 2343 – 2352.
217. Watanabe T. Grain boundary sliding and stress concentration during creep // Metall. Trans. A. — 1983. — Vol. 14. — P. 531–545.
218. Kokawa Hiroyuki, Watanabe Tadao, Karashima Seiichi. Sliding behaviour and dislocation structures in aluminium grain boundaries // Phil. Mag. A. — 1981. — Vol. 44, no. 6. — P. 1239–1254.

219. Was G.S., Thaveerungsriporn V., Crawford D.C. Grain-boundary misorientation effects on creep and cracking in Ni-based alloys // JOM. — 1998. — Vol. 50, no. 2. — P. 44–49.
220. Lehockey E.M., Palumbo G. On the creep behaviour of grain boundary engineered nickel // Mater. Sci. Eng. A. — 1997. — Vol. 237, no. 2. — P. 168 – 172.
221. Grain boundaries in rapidly solidified and annealed Fe-6.5 mass% Si polycrystalline ribbons with high ductility / T. Watanabe, H. Fujii, H. Oikawa, K.I. Arai // Acta Metall. — 1989. — Vol. 37, no. 3. — P. 941 – 952.
222. Grain boundary design and control for intergranular stress-corrosion resistance / G. Palumbo, P.J. King, K.T. Aust et al. // Scripta Metall. Mater. — 1991. — Vol. 25, no. 8. — P. 1775 – 1780.
223. Gertsman V.Y., Tangri K. Computer simulation study of grain boundary and triple junction distributions in microstructures formed by multiple twinning // Acta Metall. Mater. — 1995. — Vol. 43, no. 6. — P. 2317 – 2324.
224. Lin P., Palumbo G., Aust K.T. Experimental assessment of the contribution of annealing twins to CSL distributions in FCC materials // Scripta Mater. — 1997. — Vol. 36, no. 10. — P. 1145 – 1149.
225. Shvindlerman L.S., Gottstein G. Unexplored topics and potentials of grain boundary engineering // Scripta Mater. — 2006. — Vol. 54, no. 6. — P. 1041 – 1045.
226. Valiev R.Z., Krasilnikov N.A., Tsenev N.K. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure // Mater. Sci. Eng. A. — 1991. — Vol. 137. — P. 35 – 40.
227. Tougher ultrafine grain Cu via high-angle grain boundaries and low dislocation density / Y. H. Zhao, J. F. Bingert, Y. T. Zhu et al. // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 92. — P. 081903.



228. Nano- and micro-scale free volume in ultrafine grained Cu-1 wt.%Pb alloy deformed by equal channel angular pressing / Sergiy V. Divinski, Jens Ribbe, Dietmar Baither et al. // *Acta Mater.* — 2009. — Vol. 57, no. 19. — P. 5706 – 5717.
229. Valiev R.Z. On grain boundary engineering of UFG metals and alloys for enhancing their properties // *Mater. Sci. Forum.* — 2008. — Vol. 584–586, no. 19. — P. 22–28.
230. Zhu Y.T., Liao X.Z., Wu X.L. Deformation twinning in nanocrystalline materials // *Progr. Mater. Sci.* — 2012. — Vol. 57, no. 1. — P. 1 – 62.
231. Simultaneously Increasing the Ductility and Strength of UltraFine-Grained Pure Copper / Y.H. Zhao, J.F. Bingert, X.Z. Liao et al. // *Adv. Mater.* — 2006. — Vol. 18. — P. 2949–2953.
232. Zhang Y., Tao N.R., Lu K. Mechanical properties and rolling behaviors of nano-grained copper with embedded nano-twin bundles // *Acta Mater.* — 2008. — Vol. 56. — P. 2429 – 2440.
233. Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces / D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes et al. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* — 2014. — Vol. 18, no. 4. — P. 253 – 261.
234. Segregation Stabilizes Nanocrystalline Bulk Steel with Near Theoretical Strength / D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Vol. 113. — P. 106104.
235. Grain refinement and mechanical behavior of the Al alloy subjected to the new SPD technique / R.Z. Valiev, M.Yu. Murashkin, E.V. Bobruk, G.I. Raab // *Mater. Trans.* — 2009. — Vol. 50. — P. 87–91.
236. Rubel M. Reactor aspects of fusion: issues related to materials, radioactivity and radiation induced defects // *Trans. Fusion Sci. Tech.* — 2006. — Vol. 49. — P. 465–473.

237. Андриевский Р.А. Влияние облучения на свойства наноматериалов // ФММ. — 2010. — Vol. 110. — P. 243–254.
238. Bushby J. Conference report // Effects of Radiation on Materials / 2012 Nanonuclear Workshop, June 5-7, Gaithersburg Marriott Washingtonian Center Gaithersburg, Maryland. — 2012. — URL: <http://www.tms.org/meetings/2012/nanonuclear/pdfs/background/BusbyReactorMaterialsChallenges.pdf>.
239. Thomson M.W. Defects and Radiation Damage in Metals. — Cambridge Univ. Press, 1969. — P. 379.
240. Ибрагимов Ш.Ш., Кирсанов В.В., Пятилетов Ю.С. Радиационные повреждения металлов и сплавов. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — P. 242.
241. Абрамович М.Д., Вотинов С.Н., Иолтуховский А.Г. Радиационное материаловедение на АЭС. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — P. 136.
242. Garner F.A. Radiation Damage in Austenitic Steels // Comprehensive Nuclear Materials / Ed. by R.J.M. Konings ; NATO Science Series. — Elsevier, 2012. — Vol. 4. — P. 33–95.
243. Irradiation effects on base metal and welds of 9Cr–1Mo (EM10) martensitic steel / A. Alamo, J.L. Seran, O. Rabouille et al. // Effects of Radiation on Materials / Ed. by David S. Gelles, Randy K. Nanstagg, Arving S. Kumar, Edward A. Little ; 17th International Symposium. — ASTM STP, 1996. — Vol. 1270. — P. 761–774.
244. Microstructural evolution of austenitic stainless steels irradiated in a fast reactor / I.M. Neklyudov, O.V. Borodin, V.V. Bryk et al. // Effects of Radiation on Materials / Ed. by David S. Gelles, Randy K. Nanstagg, Arving S. Kumar, Edward A. Little ; 17th International Symposium. — ASTM STP, 1996. — Vol. 1270. — P. 817–830.

245. Brailsford A.D., Bullough R. Physical metallurgy of reactor fuel elements // Swelling of irradiated materials / Ed. by J.E. Harris, E.C. Sykes. — The Metals Society, London, 1975. — P. 148–154.
246. Rose M., Balogh A.G., Hahn H. Instability of irradiation induced defects in nanostructured materials // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 1997. — Vol. 127. — P. 119–122.
247. Accumulation and recovery of defects in ion-irradiated nanocrystalline gold / Y. Chimi, A. Iwase, N. Ishikawa et al. // J.Nucl. Mater. — 2001. — Vol. 297, no. 3. — P. 355 – 357.
248. Computer Simulation of Displacement Cascades in Nanocrystalline Ni / M. Samaras, P. M. Derlet, H. Van Swygenhoven, M. Victoria // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 125505.
249. Radiation damage near grain boundaries / M. Samaras, P.M. Derlet, H. Van Swygenhoven, M. Victoria // Phil. Mag. — 2003. — Vol. 83. — P. 3599–3607.
250. Voegeli W., Albe K., Hahn H. Simulation of grain growth in nanocrystalline nickel induced by ion irradiation // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 2003. — Vol. 202. — P. 230–235.
251. Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel / Yu.R Kolobov, G.P Grabovetskaya, M.B Ivanov et al. // Scripta Mater. — 2001. — Vol. 44, no. 6. — P. 873 – 878.
252. Effects of irradiation on the microstructure and mechanical properties of nanostructured materials / N. Nita, R. Schaeublin, M. Victoria, R.Z. Valiev // Phil. Mag. — 2001. — Vol. 85. — P. 723–735.
253. Enhanced ion irradiation resistance of bulk nanocrystalline TiNi alloy / A.R. Kilmametov, D.V. Gunderov, R.Z. Valiev et al. // Scripta Mater. — 2008. — Vol. 59. — P. 1027–1030.

254. Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle / G.S Was, J.T Busby, T Allen et al. // J. Nucl. Mater. — 2002. — Vol. 300, no. 2–3. — P. 198 – 216.
255. Influence of irradiation temperature and dose gradients on the microstructural evolution in neutron-irradiated 316SS / D.J Edwards, E.P Simonen, F.A Garner et al. // J. Nucl. Mater. — 2003. — Vol. 317, no. 1. — P. 32 – 45.
256. Role of radiation induced grain boundary segregation in irradiation assisted stress corrosion cracking / K. Fukuya, M. Nakano, K. Fujii, T. Torimaru // J. Nucl. Sci. Technol. — 2004. — Vol. 41. — P. 594 — 600.
257. On the mechanism of radiation-induced segregation in austenitic Fe–Cr–Ni alloys / T.R. Allen, J.T. Busby, G.S. Was, E.A. Kenik // J. Nucl. Mater. — 1998. — Vol. 255, no. 1. — P. 44 – 58.
258. Atomic scale investigation of radiation-induced segregation in austenitic stainless steels / A. Etienne, B. Radiguet, N.J. Cunningham et al. // J. Nucl. Mater. — 2010. — Vol. 406, no. 2. — P. 244 – 250.
259. Volgin A. Characterization and understanding of ion irradiation effect on the microstructure of austenitic stainless steels : Ph. D. thesis / A. Volgin ; Rouen. — 2012.
260. Effect of neutron irradiation on microstructure and properties of austenitic AISI 321 steel, subjected to equal-channel angular pressing / Valentin K. Shamardin, Yuri D. Goncharenko, Tatyana M. Bulanova et al. // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 31. — P. 167–173.
261. Alsabbagh Ahmad, Valiev Ruslan Z., Murty K.L. Influence of grain size on radiation effects in a low carbon steel // J. Nucl. Mater. — 2013. — Vol. 443. — P. 302–310.

262. Microstructure and mechanical behavior of neutron irradiated ultrafine grained ferritic steel / Ahmad Alsabbagh, Apu Sarkar, Brandon Miller et al. // Mater. Sci. Eng. A. — 2014. — Vol. 615. — P. 128 – 138.
263. Жемков И.Ю., Яковлева И.В., Ишунина О.В. Сборник нейтронно-физических характеристик реактора БОР-60. — Дмитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2000. — P. 40.
264. Неустроев В.С., Островский Э.Е., Белозеров С.В. Эволюция микроструктуры стали типа X18H10T при низкотемпературном облучении нейтронами как основной фактор упрочнения // Вопросы атомной науки и техники. — 2007. — no. 6. — P. 78–81.