



СТОЛБОВСКИЙ Алексей Владимирович

**СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН
НИОБИЯ, МЕДИ И БРОНЗЫ, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институте физики металлов Уральского
отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,
Попов Владимир Владимирович

Официальные оппоненты:

Пушин Владимир Григорьевич,
доктор физико-математических наук,
профессор,
Институт физики металлов УрО РАН
заведующий лабораторией
цветных сплавов

Макаров Алексей Викторович,
доктор технических наук,
Институт машиноведения УрО РАН,
заведующий лабораторией
конструкционного материаловедения

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится «14» декабря 2012 г. в 15 час 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по
адресу:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Зал заседаний ученого совета, ауд. I.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан 09 ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:



Пилипенко Геннадий Иванович
доктор физико-математических наук,
профессор

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Нанокристаллические материалы, обладающие уникальной структурой и свойствами, в настоящее время привлекают внимание физиков и материаловедов во всем мире, поскольку традиционные методы повышения механических свойств путем легирования и подбора различных способов термомеханической обработки уже не могут обеспечить растущие запросы различных отраслей промышленности. Очевидно, что одним из перспективных направлений является переход к наноразмерной дисперсности компонентов и элементов структур металлов и сплавов, и объемные субмикрокристаллические и наноструктурные материалы находят все более широкое применение.

Наиболее перспективными методами получения объемных субмикрокристаллических и наноструктурных материалов являются различные способы интенсивной пластической деформации (ИПД). Уникальностью этих методов является возможность деформирования материала на большие степени деформации без значительного изменения внешних размеров изделия, то есть деформация методами ИПД, главным образом, направлена на изменение внутренней структуры материалов, а именно, размеров структурных элементов.

В настоящее время наиболее развитыми методиками ИПД для наноструктурирования различных металлов и сплавов являются равноканальное угловое прессование (РКУП) и кручение под высоким давлением (КВД). В то же время представления о возможностях различных методик ИПД по измельчению зеренной структуры, особенно для легкоплавких металлов, зачастую неоднозначны. Вопрос о возможности получения нанокристаллической однородной структуры со средним размером кристаллитов менее 100 нм, разделенных высокоугловыми границами, особенно в чистых металлах, в частности, в легкоплавкой меди, остается открытым.

Известно, что для структуры материалов, полученной методами ИПД, характерно наличие неравновесных границ и высоких внутренних напряжений, и они обладают низкой термической стабильностью, и проблемы получения термически стабильных наноструктурированных материалов с особыми свойствами еще очень далеки от разрешения. В частности, из-за низкой термической стабильности очень сложно выявить особенности структуры и состояния границ зерен, и до сих пор вопрос о том, являются ли такие границы более неравновесными, чем у обычных поликристаллов, остается предметом дискуссий. В то же время понимание процессов, происходящих при ИПД и последующем нагреве, представляет несомненный научный и практический интерес.

Степень разработанности темы

Несмотря на многочисленные публикации по применению ИПД для наноструктурирования различных материалов, многие вопросы, касающиеся эволюции структуры при ИПД, термической стабильности, состояния границ зерен наноструктурированных материалов, остаются открытыми или спорными, в связи с чем данная работа, посвященная изучению эволюции структуры ниобия и меди при ИПД, исследованию термической стабильности и особенностей границ зерен, является актуальной. Актуальность темы диссертационной работы подтверждается ее соответствием тематике проектов в рамках программ Российской Академии Наук

различных уровней, а также ряда проектов РФФИ, в которых принимал активное участие автор работы (список всех проектов приведен ниже).

Цель и задачи

Целью диссертационной работы являлось изучение возможности наноструктурирования ниобия, меди и оловянистой бронзы разными способами ИПД (РКУП, КВД, сочетанием этих методов), а также оценка термической стабильности получаемых структур и выявление особенностей состояния границ зерен в материалах, подвергнутых ИПД, по сравнению с состоянием границ в обычных поликристаллах.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Изучить эволюцию структуры исходного моно- и поликристаллического ниобия при деформации методами РКУП, КВД и их сочетанием.
2. Выявить влияние температуры деформации на наноструктурирование ниобия.
3. Изучить процессы структурообразования в высокочистой и технически чистой меди в процессе КВД при комнатной температуре и в жидком азоте.
4. Выявить влияние легирования на измельчение структуры при КВД меди.
5. Оценить термическую стабильность структур, получаемых при ИПД ниобия, меди и бронзы.
6. Выявить отличия в состоянии границ зерен в исследуемых материалах, полученных различными методами интенсивной пластической деформации, от границ рекристаллизационного происхождения в обычных поликристаллах.

Научная новизна

1. Показано, что при РКУП ниобия образуется неоднородная зеренно-субзеренная структура с неравновесными границами зерен, и только самая большая (из исследованных в настоящей работе) деформация (16 проходов) приводит к измельчению структуры до субмикрокристаллических размеров.

2. Установлено, что КВД ниобия при комнатной температуре позволяет измельчить структуру до размеров зерен порядка 100 нм, причем исходное состояние (монокристаллическое, поликристаллическое, предварительное РКУП) не оказывает заметного влияния на получаемую структуру и микротвердость.

3. Установлена возможность получения истинной нанокристаллической структуры в чистом ниобии (со средним размером зерен 75 нм и с рекордно высоким значением микротвердости 4800 МПа) при КВД в жидком азоте. Показано, что получаемая нанокристаллическая структура стабильна при комнатной температуре и не подвержена постдинамической рекристаллизации, но при нагреве ее термическая стабильность оказывается ниже, чем после КВД при комнатной температуре.

4. В эмиссионных Мессбауэровских спектрах наноструктурированного ниобия так же, как и у обычного поликристаллического, обнаружены две компоненты, соответствующие положениям атомов в самих границах и приграничных областях, и показано, что зернограничная диффузия Sn протекает по одинаковому вакансионному механизму. Выявлены особенности границ зерен в Nb, подвергнутом КВД, а именно показано, что приграничные области обогащены неравновесными вакансиями, облегчающими переход атомов диффузанта из границ в объем кристаллитов, то есть, получено прямое доказательство неравновесного состояния границ в материалах после ИПД.

5. В Мессбауэровских спектрах субмикрокристаллического ниобия, полученного методом РКУП, обнаружены три компонента, что указывает на наличие трех типов состояний атомов в зоне зернограницной диффузии, а именно, в границах зерен и в приграничных областях при равновесных и неравновесных границах.

6. Установлена возможность наноструктурирования меди технической чистоты методом КВД при температуре жидкого азота, что приводит к формированию нанокристаллической структуры (со средним размером кристаллитов 65 нм) с высокой микротвердостью непосредственно после деформирования. Показано, что полученная структура подвержена постдинамической рекристаллизации при комнатной температуре и в результате вылеживания деградирует, причем микротвердость падает до уровней, соответствующих крупнозернистой рекристаллизованной структуре. При этом, согласно Мессбауэровским данным, состояние границ зерен становится равновесным.

7. Установлено, что легирование меди оловом улучшает ее способность к наноструктурированию и позволяет получить посредством КВД при комнатной температуре нанокристаллическую структуру, стабильную при вылеживании при комнатной температуре и нагреве до 200 °С.

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенное систематическое исследование эволюции структуры ниобия и меди разной степени чистоты после разных способов интенсивной пластической деформации дает вклад в понимание процессов, происходящих в материалах при их наноструктурировании, и способствует развитию нанотехнологий, обеспечивающих создание материалов с уникальными свойствами. Исследуемые материалы (ниобий, медь, оловянистая бронза) являются компонентами высокопрочных и сверхпроводящих композитов и поэтому исследование процессов, протекающих при интенсивной пластической деформации и отжиге этих материалов, даст вклад в понимание процессов происходящих при деформации и термической обработке композитов.

Работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния в пунктах 1 (экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов в зависимости от их состава, температуры и давления) и 3 (изучение экстремального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры)).

Результаты диссертационной работы используются в курсе лекций по дисциплинам «Математическое моделирование и современные проблемы наук о материалах и процессах» и «Компьютерное моделирование и конструирование новых материалов», входящих в учебный план по направлению 150100 «Материаловедение и технология новых материалов» магистерской программы «Перспективные конструкционные материалы и высокоэффективные технологии» кафедры металловедения Института материаловедения и металлургии ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Связь работы с научными программами и темами

Диссертационная работа выполнена в лаборатории диффузии Института физики металлов УрО РАН в соответствии с планами государственных научных программ и проектов Президиума РАН и РФФИ. Среди них «Магнетизм, спинтроника и технология создания новых объемных и низкоразмерных, гетерофазных и наноструктурированных функциональных материалов и наносистем. (Шифр «Спин», № гос. регистрации 01201064333) и «Высокопрочные конструкционные и функциональные материалы с ультрадисперсными и нанокристаллическими структурами, фазовые и структурные превращения, физико-механические свойства, способы обработки сталей, интерметаллидов, композитов, сплавов цветных и благородных металлов» (Шифр: «Структура», № гос. регистрации 01201064335); проекты по программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»: «Технологии макромасштабного наноструктурирования и наноконпозиционирования конструкционных сталей, металлов и сплавов, обеспечивающие кардинальное повышение уровня их функциональных свойств» и «Технологии получения, структура и диффузионные свойства металлических наноструктурных материалов, получаемых методами интенсивной пластической деформации»; проекты Российского фонда фундаментальных исследований «Исследование объемной и зернограничной диффузии и структуры границ кристаллитов в поли- и нанокристаллическом ниобии» (грант РФФИ № 04-03-32829); «Структура и диффузионные свойства границ зерен и поверхностей раздела в меди, ниобии и композитах на их основе» (грант РФФИ-Урал № 07-03-96065); «Исследование структуры и диффузионных свойств границ зерен в нанокристаллических тугоплавких металлах, полученных интенсивной пластической деформацией» (грант РФФИ № 07-03-00070); «Формирование наноструктур в тугоплавких металлах для достижения уникальных механических свойств» (грант РФФИ № 07-08-00522-а); «Исследование неравновесных границ зерен в нанокристаллических и наноструктурных материалах» (грант РФФИ № 10-03-00530-а); молодежный проект УрО РАН (2011 г).

Методология и методы исследования

Исследования проводились на образцах, продеформированных методами равноканального углового прессования, кручения под высоким давлением и их сочетанием (КВД образцов, предварительно продеформированных методом РКУП). Деформацию проводили как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота.

Основными методами исследования были: просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов, эмиссионная ядерная гамма-резонансная спектроскопия и дюрометрия (измерение микротвердости).

Научные результаты и положения, выносимые на защиту

1. При деформировании ниобия методом РКУП структура измельчается до субмикрокристаллических размеров и становится неоднородной с границами двух типов, равновесными и неравновесными.

2. Деформирование ниобия методом КВД при комнатной температуре позволяет получать структуру, пограничную между нано- и

субмикроструктурной, а в КВД в жидком азоте позволяет получить однородное наноструктурное состояние, причем получаемая нанокристаллическая структура стабильна при комнатной температуре и обладает рекордно высокой микротвердостью. Исходное состояние не оказывает влияния на конечные размеры зерен после КВД, когда фрагментация структуры выходит на стадию насыщения.

3. Термическая стабильность структуры ниобия, наноструктурированного КВД при комнатной температуре, понижается с ростом степени деформации. Еще более низкой термической стабильностью обладает нанокристаллический ниобий, полученный КВД при криогенной температуре, в котором рекристаллизационные процессы начинаются уже при 200-300 °С, при 400 °С происходит заметный рост кристаллитов и структура становится субмикроструктурной, а при нагреве на 500 °С и выше наблюдается полная рекристаллизация.

4. Границы зерен ниобия после КВД обладают особыми состоянием, обусловленным не малыми размерами зерен, а высокой дефектностью границ, являющейся результатом ИПД. Согласно данным эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии, приграничные области нанокристаллического ниобия, полученного КВД, обогащены неравновесными вакансиями и характеризуются большим набором возможных состояний атомов.

5. Наноструктурированию высокочистой меди методом КВД противостоят два фактора - динамическая рекристаллизация, которую не удается подавить полностью даже в жидком азоте, и низкая термическая стабильность получаемой субмикроструктурной структуры. В случае меди технической чистоты деформация в жидком азоте позволяет получить однородное наноструктурное состояние с очень высокой микротвердостью непосредственно после деформирования, но эта структура подвержена постдинамической рекристаллизации и деградирует при вылеживании при комнатной температуре.

6. Легирование меди оловом улучшает способность к наноструктурированию и позволяет получить наноструктурное состояние уже при одном обороте КВД при комнатной температуре. Эта структура обладает значительно более высокой термической стабильностью по сравнению с медью.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных взаимодополняющих экспериментальных методик, широким набором экспериментальных данных и применением апробированных способов их обработки, воспроизведением результатов при совместном использовании комплекса современных методов физического металловедения. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, хорошо согласуются между собой и не противоречат известным научным представлениям и результатам.

Апробация работы

Основные результаты работы, изложенные в диссертации, доложены и обсуждены на следующих международных и всероссийских конференциях и семинарах: IX Семинаре по диффузии и термодинамике в материалах (Брно, Чехия, 2006); X и XI Международных конференциях «Мессбауэровская спектроскопия и ее применение» (Ижевск, 2006 и Екатеринбург, 2009); VIII Молодежном семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2007); IX, X, XI Молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС - 9, 10, 11 (Екатеринбург, 2008-2010); XI и XII

Международных конференциях «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» ДСМСМС-2008, 2011 (Екатеринбург, 2008, 2011); V Международной конференции по Диффузии в Твердых Телах и Жидкостях (DSL) (Италия, 2008г), III Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2009 (Екатеринбург, 2009); 5-й Международной конференции по наноматериалам, полученным интенсивной пластической деформацией NANO-SPD-5 (Китай, 2011). Результаты работы представлялись как существенные достижения на Научных сессиях ИФМ УрО РАН по итогам 2007, 2009 и 2010 годов.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 14 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Список публикаций автора приводится в конце диссертации и автореферата.

Личный вклад автора и роль соавторов

Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии под руководством научного руководителя В.В. Попова и при научной и методической консультации Е.Н. Поповой. Исследования методом сканирующей микроскопии выполнены с помощью Н.В. Николаевой. Мессбауэровские исследования ниобия выполнены при участии В.Н. Кайгородова. При подготовке образцов для просвечивающей электронной микроскопии оказывала помощь Н.К. Архипова. Деформирование образцов методом КВД реализовывалось на оборудовании лаборатории физики высоких давлений ИФМ УрО РАН автором совместно с В.П. Пилюгиным.

Диссертант принимал непосредственное участие в планировании и постановке экспериментов и обсуждении результатов, а также в написании статей и тезисов докладов. Результаты исследований неоднократно докладывались лично диссертантом на научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и списка литературы. Объем работы 150 страниц, она включает в себя 52 рисунка и 5 таблиц. Список цитированной литературы включает 175 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы; сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость работы; приведены основные положения, которые выносятся на защиту; даны сведения о публикациях автора, структуре и объеме диссертации; определен личный вклад автора; отражена апробация результатов работы.

В первой главе «Наноструктурирование металлов и сплавов методами интенсивной пластической деформации (Аналитический обзор)» рассмотрены методы интенсивной пластической деформации (ИПД), включая равноканальное угловое прессование (РКУП) и кручение под высоким давлением (КВД). Проведено рассмотрение вопроса по оценке и сопоставлению степеней деформации при разных способах ИПД. Рассмотрены вопросы по формированию структуры и свойств металлов и сплавов при интенсивной пластической деформации. Проанализированы результаты исследований, касающихся предельных возможностей структурообразования при ИПД, а также проблемы стабильности структур, получаемых при ИПД. Рассмотрены особенности неравновесных границ зерен и

зернограницной диффузии в крупно- и мелкозернистых материалах. Обоснован выбор материалов и сформулированы задачи исследования.

Во второй главе «Материалы и методика исследования» описаны исследованные материалы, применяемые методы ИПД, режимы термической обработки и методика исследований.

Для исследования использовались чистые металлы с разной кристаллической решеткой (ОЦК ниобия и ГЦК меди), а также медь технической чистоты и сплав меди с оловом (оловянистая бронза Cu-7,4%Sn).

Обработка материалов осуществлялась разными способами ИПД (РКУП, КВД, сочетанием этих методов). РКУП осуществляли на прутках поликристаллического технически чистого Nb (99,9 %), на 2, 5 и 16 проходов. Деформирование методом КВД производилось при комнатной температуре и при температуре жидкого азота.

Все отжиги, как для диффузионных экспериментов, так и для исследования термической стабильности, проводились только в условиях вакуума.

ДюрOMETрические исследования (измерение микротвердости) проводились на приставке для измерения микротвердости к оптическому микроскопу НЕОРНОТ-21.

Эволюцию структуры исследуемых материалов изучали методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии. Эти исследования были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования электронной микроскопии ИФМ УрО РАН.

Тонкую структуру образцов изучали на просвет в электронных микроскопах CM30 SuperTwin, и JEM-200CX. Электронная микроскопия высокого разрешения проводилась на электронном микроскопе Теснаі G-30. Растровые электронно-микроскопические исследования выполнялись на сканирующем электронном микроскопе QUANTA-200 с приставкой EDAX для микроанализа.

Для исследования свойств границ зерен применялся метод эмиссионной ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии на ядрах радиоизотопов, введенных в границы зерен диффузионным путем, разработанный в лаборатории диффузии ИФМ УрО РАН. Для исследований применялись Мессбауэровские изотопы ^{119m}Sn и ^{57}Co . ЯГР спектры снимались на высокоточных Мессбауэровских спектрометрах MS-1101E, CM-2101 и модернизированных серийных спектрометрах ЯГРС-4М с компьютерным накоплением спектра. Обработка полученных спектров проводилась с использованием программы «Univem MS» и программного комплекса «DISTRI». При этом все значения изомерных сдвигов для спектров, полученных на изотопе ^{119m}Sn , были измерены относительно станата бария BaSnO_3 , а спектров, полученных на изотопе ^{57}Co (^{57}Fe) – относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Третья глава «Структура, термическая стабильность и состояние границ зерен ниобия, обработанного различными методами интенсивной пластической деформации» посвящена вопросам эволюции структуры исходного моно- и поликристаллического ниобия при РКУП, КВД и сочетании этих методов, а также влиянию температуры деформации на наноструктурирование ниобия. Исследована термическая стабильность полученных структур и проведено исследование структуры и свойств границ зерен нанокристаллического ниобия методом эмиссионной ЯГР спектроскопии.

При РКУП ниобия образуется неравноосная зеренно-субзеренная структура, и только самая большая деформация (16 проходов) приводит к измельчению

структуры до субмикrokристаллических размеров. Измельчение структуры при РКУП происходит за счет постепенного увеличения количества границ, сначала малоугловых, а затем высокоугловых, причем процесс измельчения не завершается и структура не достигает стадии насыщения даже при самой высокой эквивалентной деформации 18,60 (РКУП в 16 проходов). Границы зерен с ростом степени деформации становятся все более широкими и искривленными, что свидетельствует о высокой степени их неравновесности. Это подтверждается и при непосредственном изучении состояния границ зерен методом эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии.

После РКУП на 2 прохода в образцах преобладает дислокационная ячеистая структура со значительной неоднородностью ячеек по размерам и форме (рис. 1а). Некоторые из них имеют близкую к равноосной форму, а другие заметно вытянуты. С увеличением числа проходов до 5 структура несколько измельчается, появляется субзеренная структура с более низкой плотностью дислокаций внутри субзерен и более тонкими границами между ними (рис. 1б). Наблюдается существенная доля субзерен равноосной или слегка вытянутой формы, размерами порядка 250 нм, хотя сохраняются и области с кристаллитами значительно большего размера.

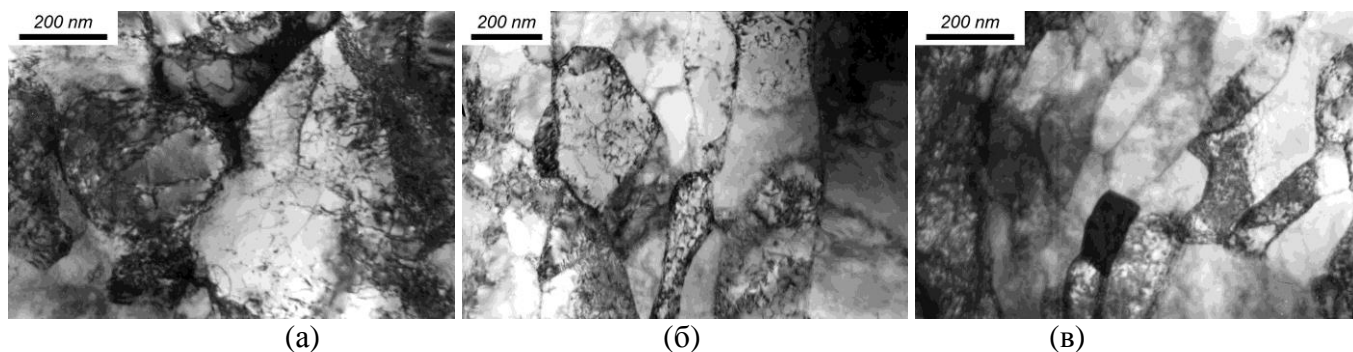


Рис. 1. Структура Nb после РКУП в 2 (а); 5 (б) и 16 проходов (в)

Увеличение числа проходов РКУП до 16 приводит к заметному измельчению структуры. В этом случае на большинстве участков наблюдаются слегка вытянутые кристаллиты значительно более мелких размеров, 80-250 нм, с низкой плотностью дислокаций, с тонкими границами, уже не имеющими явно выраженного дислокационного строения (рис. 1 в). Однако даже в этом образце сохраняются области с более крупными ячейками и субзернами, для которых характерно небольшое изменение контраста на темнопольных изображениях и высокая внутренняя плотность дислокаций, то есть получаемая при РКУП структура в целом неоднородна даже при самых больших степенях деформации, и стадия насыщения не достигается.

Высокие напряжения при РКУП вызывают резкое повышение микротвердости поликристаллического ниобия, однако, с ростом степени деформации РКУП микротвердость приближается к насыщению.

Наряду с ПЭМ, для изучения процесса фрагментации при РКУП и изменению границ зерен применялась сканирующая микроскопия с методикой дифракции обратно рассеянных электронов. Эта методика позволяет проследить не только за изменением размеров кристаллитов, но и их взаимной ориентации и состояния границ (их ширины и кривизны) с ростом степени деформации. Как видно из рис. 2а, после РКУП в 2 прохода сформировались крупные фрагменты с малоугловыми границами внутри исходной поликристаллической структуры с высокоугловыми

границами, и вдоль траектории АВ можно наблюдать высокоугловую границу и несколько малоугловых границ (рис. 2б). С увеличением степени деформации до 5 проходов фрагментация становится более очевидной (рис. 2в), а вдоль траектории АВ видны и высокоугловые границы от исходной структуры, и вновь сформировавшиеся малоугловые границы (рис. 2г). При наибольшей степени деформации (16 проходов) наблюдаются только мелкие кристаллиты с искривленными высокоугловыми границами (рис. 2д,е). Таким образом, согласно полученным данным, измельчение структуры при РКУП происходит за счет постепенного увеличения количества границ, сначала малоугловых, а затем высокоугловых, причем границы зерен с ростом степени деформации становятся все более широкими и искривленными, что свидетельствует о высокой степени их неравновесности. Это подтверждается и при непосредственном изучении состояния границ зерен методом эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии, результаты которой излагаются ниже.

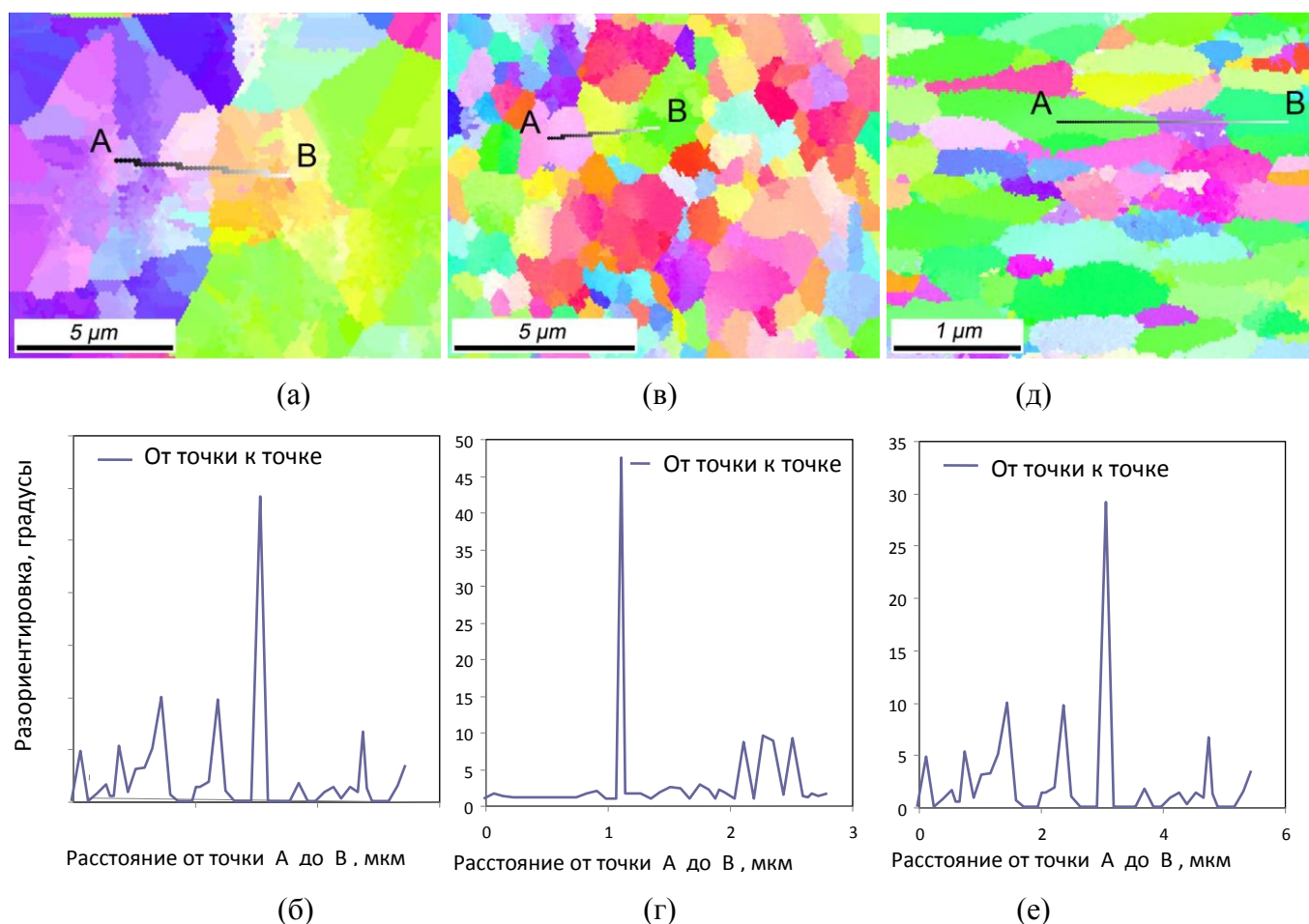


Рис. 2. Ориентационные микрофотографии и углы разориентировки зерен по линии АВ:
(а), (б) - РКУП 2 прохода; (в), (г) - РКУП 5 проходов; (д), (е) - РКУП на 16 проходов

КВД поликристаллического ниобия при комнатной температуре на 5 оборотов под давлением 6 ГПа приводит, как и в монокристаллическом Nb, к структуре, пограничной между нано- и субмикроструктурным состоянием, а именно, с преобладанием зерен размерами 120-150 нм, ограниченных тонкими изогнутыми высокоугловыми границами, и с сохранением небольшого количества участков с ячеистой структурой. Предварительная обработка методом РКУП не приводит к дальнейшему измельчению структуры, и сделан вывод, что исходное состояние (монокристаллическое, поликристаллическое, предварительное РКУП) не оказывает

заметного влияния на измельчение структуры при последующем кручении под высоким давлением (ср. рис. 3а и 3в). Даже сочетание самой высокой степени деформации РКУП (16 проходов), при которой наблюдается заметный эффект в измельчении структуры по сравнению с двумя и пятью проходами, приводит к структуре с размерами зерен 100-120 нм (рис. 3б,в). Границы некоторых зерен становятся тоньше и менее изогнутыми, а все электронограммы кольцевые, с практически равномерным распределением рефлексов по всему дебаевскому кольцу, а областей с ячеистой и субзеренной структурой в этом образце значительно меньше, чем во всех остальных.

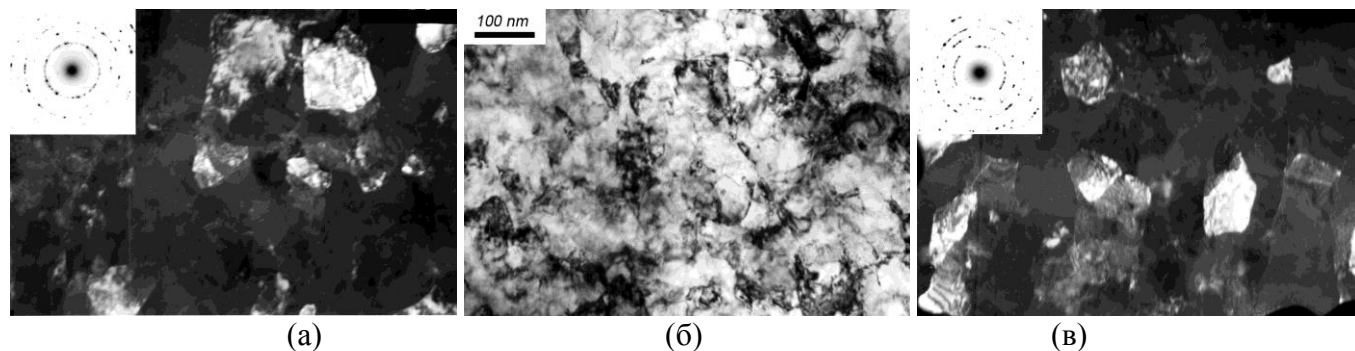


Рис. 3. Структура Nb после РКУП в 2 прохода + КВД на 5 оборотов (а) и РКУП в 16 проходов + КВД на 5 оборотов (б), (в): (а), (в) - темные поля в рефлексах $(110)_{Nb}$ и электронограммы; (б) – светлое поле

Если сравнить структуру только после РКУП и после РКУП + КВД (рис.1 и 3), то разница очевидна. После КВД структура значительно более дисперсна, и в зернах наблюдается характерный изогнутый контраст, свидетельствующий о высоком уровне внутренних упругих напряжений и высокой плотности дислокаций, то есть можно заключить, что воздействие КВД на структуру значительно сильнее, чем РКУП. Это подтверждают и результаты измерения микротвердости после разных видов ИПД, представленные в таблице 1. При КВД достигается значительно более высокая микротвердость Nb по сравнению с РКУП, но сочетание самой высокой степени РКУП (16 проходов) с КВД на 5 оборотов не приводит к более высокому упрочнению, а наоборот, начинается снижение микротвердости, то есть происходят релаксационные процессы.

Таблица 1. Микротвердость (Н) исследованных образцов ниобия

Обработка	Н, МПа	Обработка	Н, МПа
Поликристалл (ПК)	800	ПК + 5 об. КВД	3100
ПК + РКУП 2 пр.	1670	РКУП 2 пр. + 5 об. КВД	3170
ПК + РКУП 5 пр.	1880	РКУП 5 пр. + 5 об. КВД	3190
ПК + РКУП 16 пр.	2180	РКУП 16 пр. + 5 об. КВД	3150

Для подавления релаксационных процессов и более интенсивного измельчения структуры ниобия в настоящей работе КВД провели при криогенной температуре (в жидком азоте). При этом была получена истинная нанокристаллическая структура со средним размером зерен 75 нм (Рис. 4) и с рекордно высоким значением микротвердости 4800 МПа.

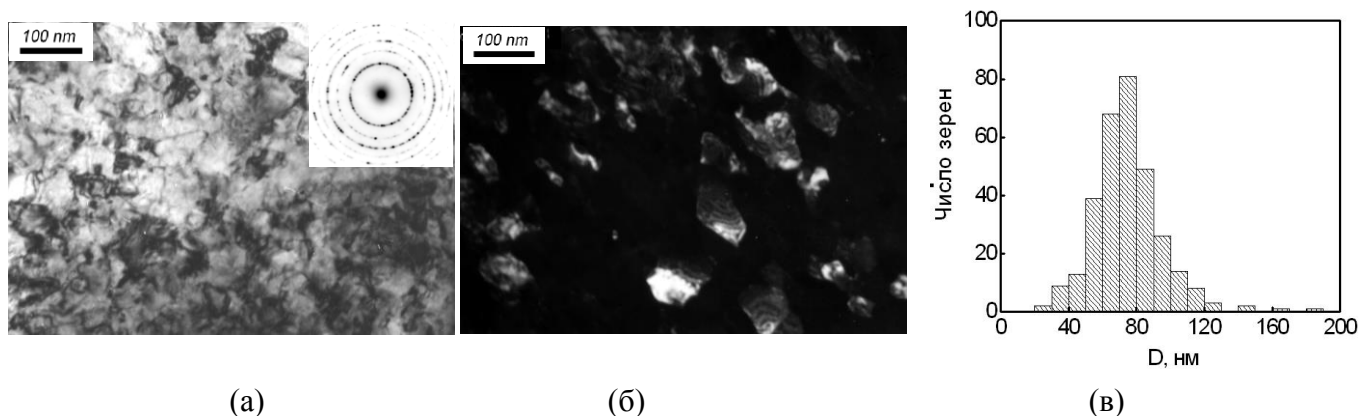


Рис. 4. Структура Nb после КВД на 3 оборота при 80K: (а) – светлое поле и электронограмма; (б) – темное поле в рефлекс $(110)_{Nb}$; (в) – гистограмма распределения зерен по размерам

Полученная при КВД в жидком азоте нанокристаллическая структура ниобия стабильна при комнатной температуре и не подвержена постдинамической рекристаллизации, но при нагреве ее термическая стабильность оказывается ниже, чем после КВД при комнатной температуре, что обусловлено более высокой плотностью дефектов кристаллического строения и более неравновесным состоянием границ зерен. У нанокристаллического ниобия, полученного КВД в жидком азоте, миграция границ зерен фиксируется уже при 200-300 °С, при 400 °С происходит заметный рост кристаллитов и структура становится субмикроструктурной, а при 500-600 °С наблюдается полная рекристаллизация (таблица 2).

Таблица 2. Средние размеры зерен ($D_{ср}$) и микротвердость (H) образцов ниобия после КВД по различным режимам и последующего отжига

Обработка	$D_{ср}$, нм			H, МПа		
	5 об., $t = 20^\circ\text{C}$	10 об., $t = 20^\circ\text{C}$	3 об., $t = -193^\circ\text{C}$	5 об., $t = 20^\circ\text{C}$	10 об., $t = 20^\circ\text{C}$	3 об., $t = -193^\circ\text{C}$
КВД	115	120	75	2530	2510	4800
КВД + отж. 100°C	-	-	80	-	-	4130
КВД + отж. 200°C	-	-	90	-	-	3690
КВД + отж. 300°C	-	-	115	-	-	3600
КВД + отж. 400°C	113	129	210	2420	2350	3440
КВД + отж. 500°C	-	237	> 1000	-	1540	1630
КВД + отж. 600°C	109	~ 1000	> 1000	1800	1150	1150
КВД + отж. 700°C	~ 1000	~ 1000	> 1000	1310	1050	-

Эмиссионная Мессбауэровская спектроскопия является одним из немногих методов исследования, позволяющим получить информацию о состоянии границ зерен.

В настоящей работе впервые методом эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119m}Sn выполнено исследование границ зерен в ниобии, наноструктурированном кручением под давлением при комнатной температуре. Показано, что в Мессбауэровском спектре нанокристаллического ниобия, как и в случае поликристаллического, присутствуют две компоненты, образованные атомами радионуклида, расположенными в самой границе (так называемая зернограничная линия) и с приграничных областях («объемная» линия) (Рис. 5а,б). Установлено, что зернограничная диффузия Sn в ниобии протекает по

вакансионному механизму. На основании температурных зависимостей относительных площадей спектральных линий, пропорциональных заселенностям состояний, получено выражение для температурной зависимости коэффициента зернограничной сегрегации Sn в Nb.

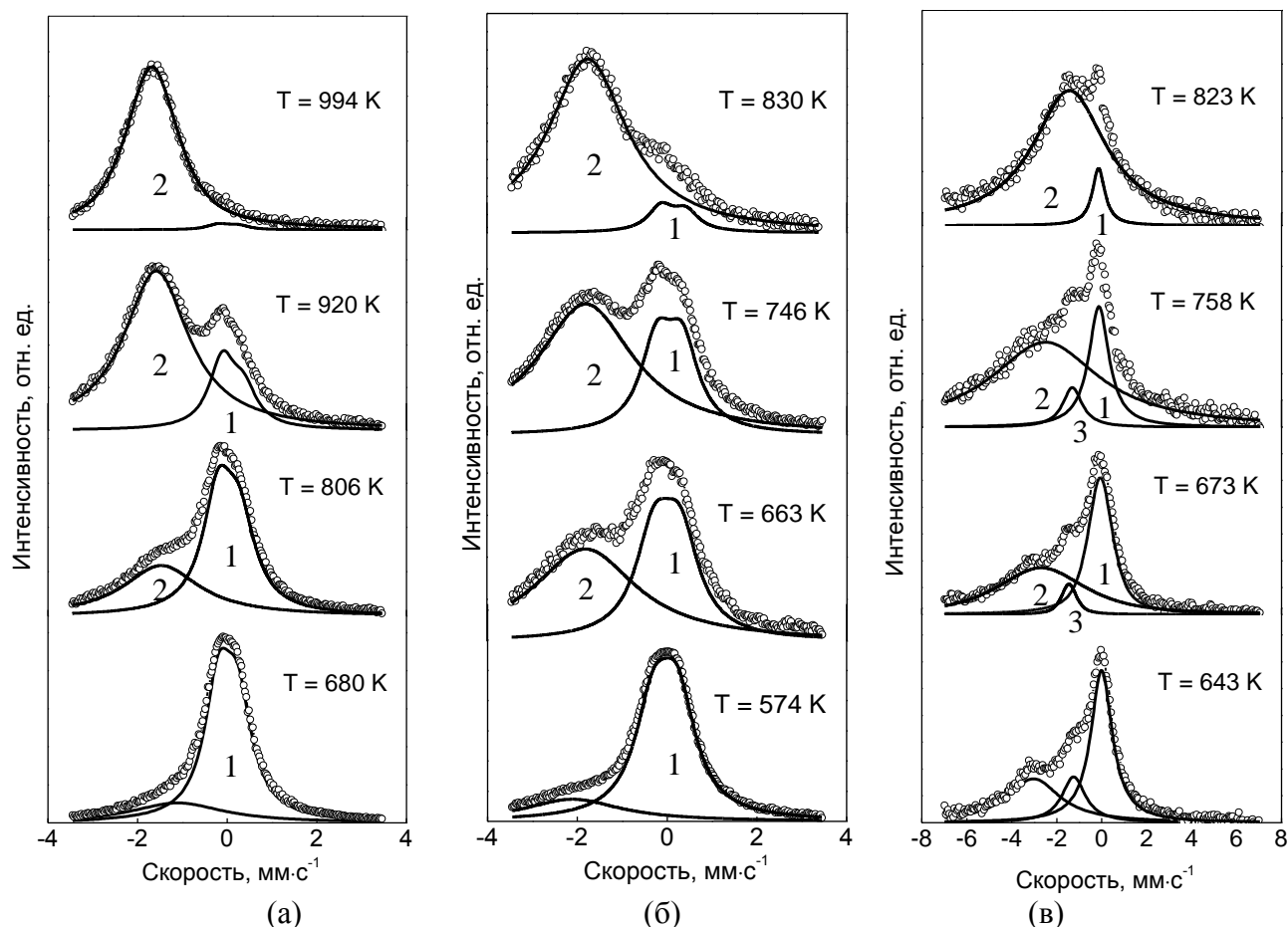


Рис. 5. Эмиссионные Мессбауэровские спектры Sn в Nb: (а) – поликристалл; (б) – Nb после КВД на 5 оборотов при $T_{\text{ком}}$; (в) – Nb после РКУП 16 проходов.

Несмотря на внешнее сходство Мессбауэровских спектров поли- и нанокристаллического ниобия, удалось выявить отличие в состоянии границ зерен этих материалов, обусловленные неравновесной природой границ после ИПД. В частности, показано, что приграничные области нанокристаллического ниобия обогащены неравновесными вакансиями и характеризуются большим набором возможных состояний атомов. Установлено, что при этом атомы Sn легче переходят из границы в объем кристаллитов, что, по-видимому, обусловлено повышенной концентрацией вакансий в приграничных областях.

В Мессбауэровских спектрах субмикrokристаллического Nb, полученного методом РКУП, присутствуют три компоненты (рис. 5в), что указывает на наличие трех типов состояний, которые могут занимать атомы в зоне зернограничной диффузии, а именно, в границах зерен и в приграничных областях при равновесных и неравновесных границах. Наличие трех компонент спектра вместо обычно наблюдаемых двух объясняется неоднородностью структуры, получаемой при РКУП.

Как и в случае поликристаллического и нанокристаллического ниобия, с повышением температуры отжига вклад «зернограничной» компоненты спектра (компоненты 1) уменьшается, что обусловлено началом оттока атомов из границ

зерен в объем кристаллитов, а совокупный вклад двух других компонент возрастает. Интересно отметить, что интенсивность компоненты 1 в ниобии, обработанном РКУП, изменяется с температурой отжига приблизительно так же, как у нанокристаллического Nb после КВД, а поведение компоненты 2, которую мы приписываем приграничным областям у неравновесных границ, близко к изменению «объемной» линии нанокристаллического ниобия, то есть можно предположить, что РКУП, как и КВД, приводит к преобладанию в структуре неравновесных границ, причем это сказывается в большей степени не на самих границах, а на приграничных областях.

В четвертой главе «Структура, термическая стабильность и состояние границ зерен меди и оловянистой бронзы, полученных интенсивной пластической деформацией» сравнивается поведение высокочистой и технически чистой меди в процессе кручения под высоким давлением при комнатной и криогенной температурах, и демонстрируется возможность наноструктурирования меди при легировании ее оловом.

В работе ставилась задача сравнить эволюцию структуры высокочистой меди и меди технической чистоты в процессе КВД при комнатной температуре и температуре жидкого азота и выявить оптимальные условия получения наноструктурного состояния. Предполагалось, что понижение температуры деформации до криогенной и присутствие примесей будут способствовать замедлению процессов возврата и рекристаллизации и, как следствие, измельчению структуры. Кроме того, ставилась задача исследовать термическую стабильность структуры и состояние границ зерен в меди, полученной методом КВД.

Структура высокочистой меди после КВД при комнатной температуре на 1 и 5 оборотов, представлена на рис. 6. После КВД на 1 оборот структура состоит из субмикрокристаллических зерен со средним размером 240 нм. В некоторых зернах присутствует сложный дифракционный контраст, указывающий на значительные внутренние напряжения, характерные для состояния после КВД, но зерен с таким контрастом не так много, что указывает на протекание релаксационных процессов. Границы зерен, в основном, широкие и изогнутые, что свидетельствует об их неравновесном состоянии. В то же время в структуре встречаются отдельные крупные зерна (до ~ 500 нм) и зерна с очень низкой плотностью дислокаций, то есть, уже при такой деформации возможно протекание процессов динамической рекристаллизации.

Увеличение степени деформации до 3 оборотов не оказывает существенного влияния на структуру, а при увеличении степени деформации до 5 оборотов она заметно изменяется (рис. 6): структура становится неоднородной, с большим разбросом зерен по размерам (от 100 до 900 нм) и средним размером кристаллитов ~ 270 нм. Границы в основном тонкие и прямые, и в зернах почти отсутствуют дислокации, что говорит об интенсивном протекании процессов динамического возврата и динамической рекристаллизации. Дальнейшее увеличение степени деформации до 10 оборотов практически не сказывается на структуре, поскольку процесс выходит на установившуюся стадию.

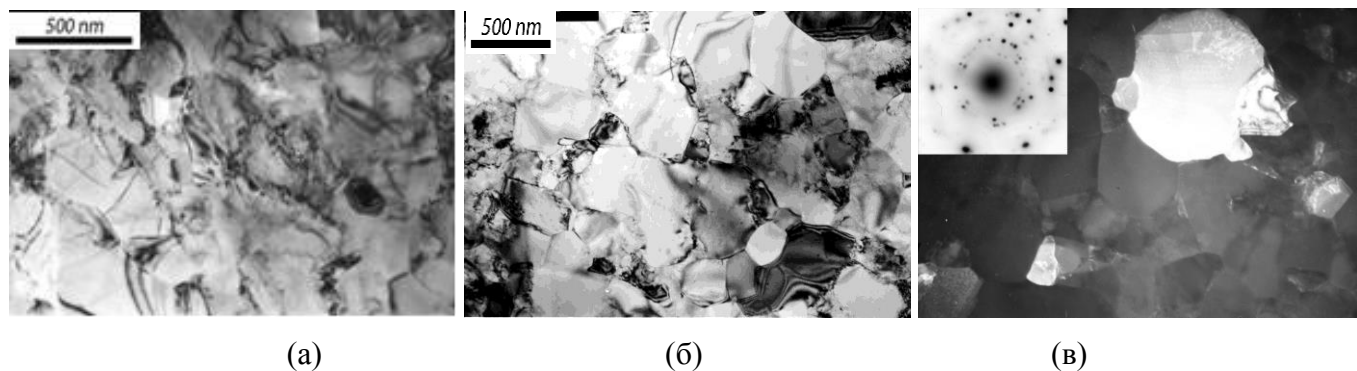


Рис. 6. Структура высокочистой Cu (на середине радиуса диска) после КВД при комнатной температуре на 1 оборот (а) и на 5 оборотов (б,в): а, б – светлые поля; в – темное поле в рефлексе $(111)_{Cu}$ и электронограмма

С целью подавления процессов динамического возврата и динамической рекристаллизации КВД высокочистой меди провели в жидком азоте. В образцах, деформированных при 80К на 1-5 оборотов, структура сильно искажена и состоит из кристаллитов, разделенных изогнутыми границами (Рис. 7а,б). Следует отметить, что в данном случае кристаллиты более мелкие и с меньшим разбросом по размерам, чем в случае КВД при комнатной температуре. При этом изменение степени деформации в этом интервале почти не сказывается на структуре, и только увеличение степени деформации до 10 оборотов приводит к резкому изменению структуры (рис. 7в). Структура становится полностью рекристаллизованной, со средним размером кристаллитов 500 мкм, что свидетельствует о протекании постдинамической рекристаллизации.

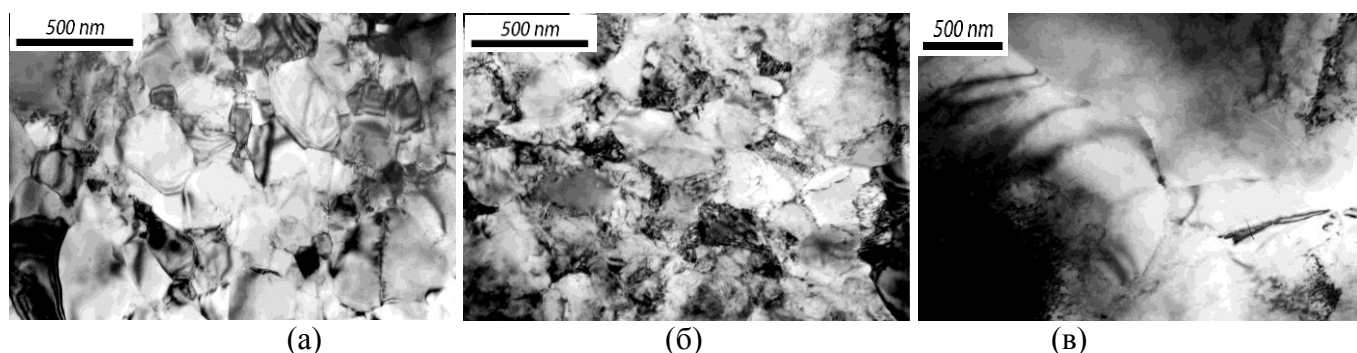


Рис. 7. Структура высокочистой меди после КВД при 80К на 1 (а), 5 (б) и 10 (в) оборотов

Изменение микротвердости высокочистой меди с ростом степени деформации КВД коррелирует с эволюцией структуры, причем зависимости для разных температур деформации заметно отличаются (рис. 8а). После КВД на один оборот микротвердость увеличивается в несколько раз по сравнению с исходным состоянием, от 750 МПа в исходном состоянии до 1650 МПа при комнатной температуре и до 1770 МПа в жидком азоте. При комнатной температуре увеличение деформации от 1 до 3 оборотов почти не сказывается на значении микротвердости, а при увеличении степени деформации до 5 оборотов она значительно снижается (до 1320 МПа) и остается на этом уровне при увеличении степени деформации до 10 оборотов. При КВД в жидком азоте микротвердость практически не меняется с ростом степени деформации от 1 до 5 оборотов и находится на уровне 1850-1870 МПа, что заметно выше, чем в образцах, деформированных при комнатной температуре, однако увеличение степени деформации до 10 оборотов приводит к резкому падению микротвердости

(до 990 МПа), то есть до более низких значений, чем в случае деформации при комнатной температуре.

Нужно отметить, что в образцах, продеформированных при 80 К на 1-5 оборотов, в процессе вылеживания при комнатной температуре также происходит снижение микротвердости, хотя и более медленно, чем в образце, продеформированном на 10 оборотов, что свидетельствует о протекании в них постдинамической рекристаллизации.

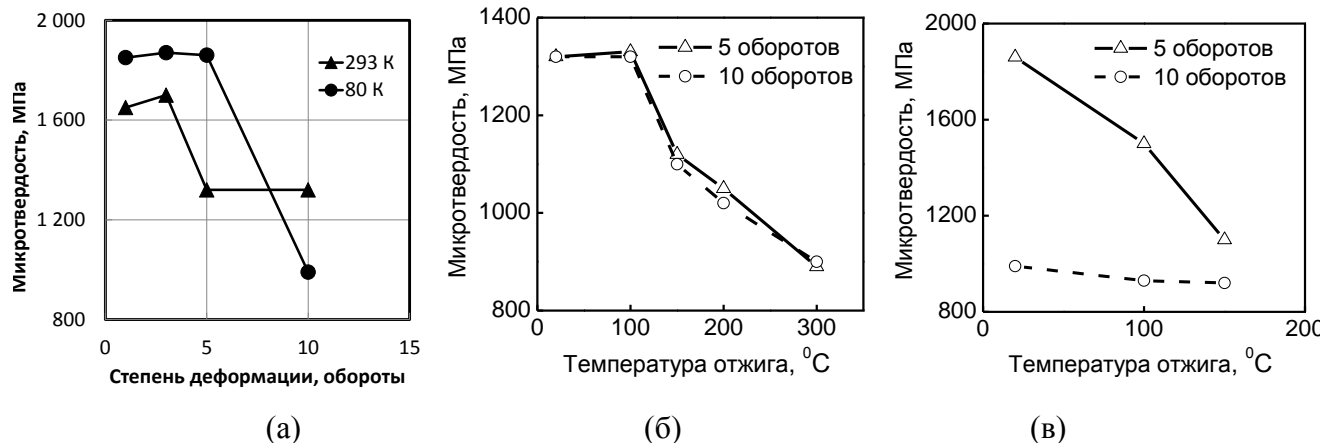


Рис. 8. Микротвердость высокочистой Cu в зависимости от степени и температуры деформации (а) и от температуры отжига после КВД при комнатной (б) и криогенной (в) температуре

При изучении термической стабильности структуры высокочистой меди, подвергнутой КВД, обнаружено, что поведение образцов, деформированных при комнатной и криогенной температурах, существенно различается (рис. 8б,в). После КВД на 5 и 10 оборотов при комнатной температуре микротвердость и структура образцов при последующем нагреве изменяются практически одинаково (рис. 8б), что достаточно естественно по причине схожей исходной структуры. Отжиг при 100 °С, 1ч не вызывает изменений ни в структуре, ни в микротвердости. После отжига при 150 °С, 1ч происходит падение микротвердости до 1100-1120 МПа. При этом наблюдаются и заметные изменения в структуре, а именно, средний размер зерен и разброс по размерам увеличиваются. Еще более заметные изменения в структуре и микротвердости происходят при отжиге 200 °С, 1 ч. Микротвердость снижается до 1020-1050 МПа, а для структуры характерны крупные области с малоугловыми границами и широкие двойники, а также большой разброс зерен по размерам. При отжиге 300 °С, 1ч микротвердость еще больше снижается (до 890-900 МПа) и происходит резкое изменение структуры. Зерна заметно увеличиваются в размерах, достигая 2 мкм, то есть структура уже не является субмикрокристаллической, что свидетельствует о рекристаллизации.

У образцов, деформированных на 5 и 10 оборотов при 80 К, изменение структуры и микротвердости при отжиге существенно различаются (Рис. 8в). После КВД на 5 оборотов наблюдается резкое снижение микротвердости с повышением температуры отжига, а у образца, деформированного на 10 оборотов, уже в исходном состоянии микротвердость низкая, и при отжиге она лишь незначительно снижается.

После КВД в жидком азоте на 5 оборотов и отжига при 100 °С в образце начинается рост зерен, то есть можно говорить о начале рекристаллизации, однако и средний размер зерен, и разброс по размерам меньше, чем после аналогичной

обработки при комнатной температуре. Отжиг при 150 °С, 1 ч приводит к заметному росту зерен, т.е. интенсивно проходит рекристаллизация, и структура становится приблизительно такой же, как после КВД при комнатной температуре с последующим отжигом при 150 °С.

В случае образцов, продеформированных на 10 оборотов при температуре жидкого азота, изменения в структуре при нагреве невелики, что можно объяснить уже прошедшими в нем процессами постдинамической рекристаллизации, вследствие чего для начала рекристаллизации при отжиге нет достаточного стимула.

Поскольку процессы динамической и постдинамической рекристаллизации могут быть замедлены за счет присутствия примесей, представлялось интересным изучить эволюцию структуры меди технической чистоты в процессе КВД при комнатной и криогенной температуре.

Структура меди технической чистоты после КВД при комнатной температуре более дисперсна и равномерна, чем у высокочистой меди, хотя средние размеры кристаллитов отличаются мало. Увеличение степени деформации до 5 оборотов приводит к появлению в структуре крупных зерен с низкой плотностью дислокаций, что свидетельствует о начале процессов динамической рекристаллизации, а при дальнейшем увеличении степени деформации до 10 оборотов доля рекристаллизованных зерен в структуре увеличивается. Однако эти процессы в технической чистой меди менее выражены, чем у высокочистой, и даже деформации на 10 оборотов не достаточно для выхода на установившуюся стадию.

Более заметно влияние примесей на эволюцию структуры при КВД в жидком азоте. После КВД на 3 оборота в технической меди получена субмикроструктурная структура с большим разбросом зерен по размерам (рис. 9а). С ростом степени деформации до 5 оборотов структура по-прежнему остается субмикроструктурной, но становится более однородной, с более мелкими кристаллитами (рис. 9б). А при КВД на 10 оборотов в жидком азоте в технической меди удастся получить нанокристаллическую структуру с кристаллитами размером 60-70 нм, которая сохраняется при нагреве образца до комнатной температуры (9в).

Сравним изменение микротвердости высокочистой и технической меди в процессе КВД при разных температурах (рис. 8а и 10а). При комнатной температуре в изменении этого параметра прослеживается определенное сходство. С ростом степени деформации от 1 до 3 оборотов микротвердость технической меди практически не изменяется, а при более высоких степенях деформации снижается, хотя и не столь резко, как в случае высокочистой меди, причем выход на установившуюся стадию не достигается.

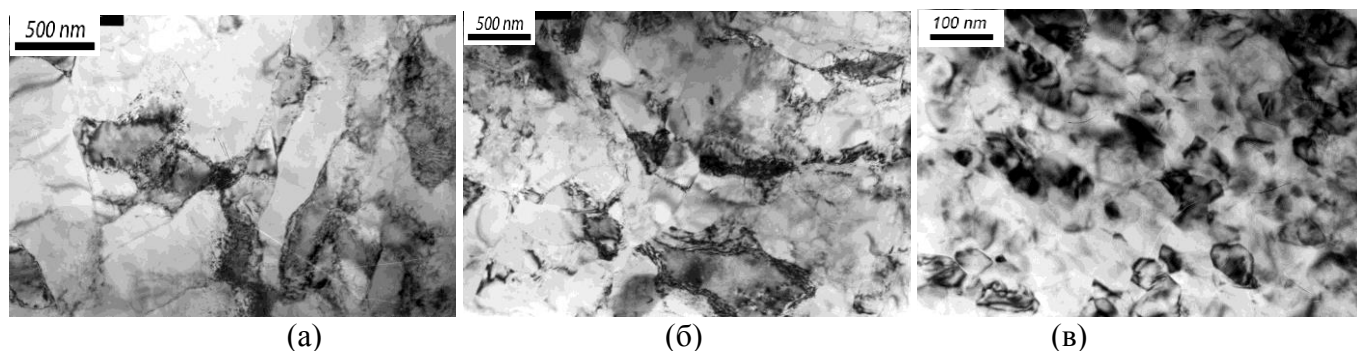


Рис. 9. Структура меди технической чистоты после КВД в жидком азоте на 3 (а), 5 (б) и 10 (в) оборотов

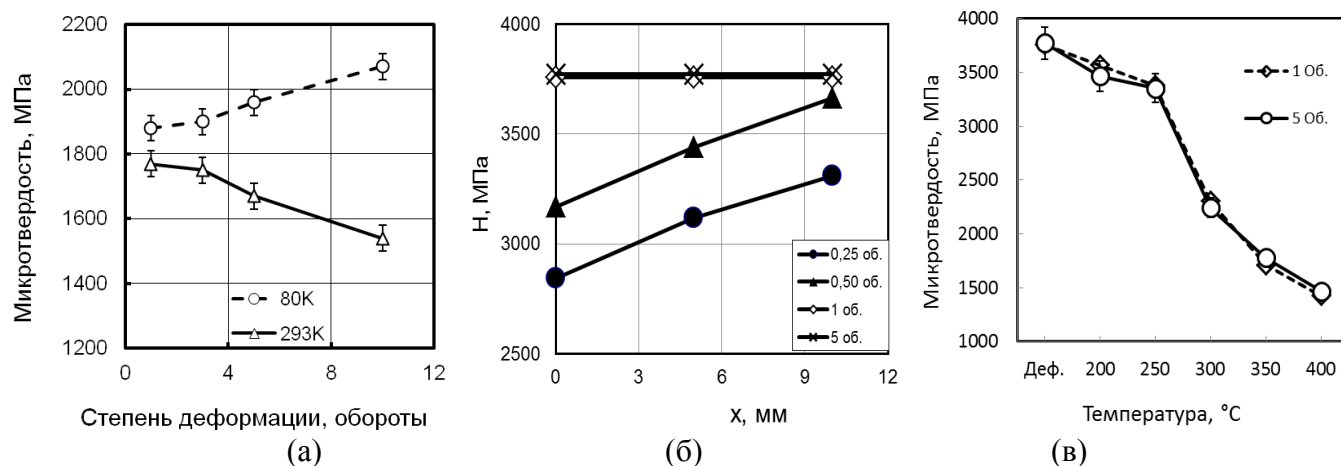


Рис. 10. Микротвердость технической меди (а) и бронзы (б, в): а - зависимость от степени и температуры деформации; б – распределение по радиусу образцов; в – зависимость от температуры отжига после КВД

При КВД в жидком азоте зависимости микротвердости от степени деформации у высокочистой и технической меди резко отличаются. Микротвердость меди технической чистоты с ростом степени деформации заметно возрастает, достигая рекордно высоких значений (выше 2000 МПа), что подтверждает предположение о торможении постдинамической рекристаллизации примесями.

Получение нанокристаллической структуры в технически чистой меди является важным экспериментальным фактом. Однако полученная структура оказывается нестабильной. Постдинамическая рекристаллизация не подавляется полностью, и при вылеживании образцов при комнатной температуре нанокристаллическая структура деградирует, и микротвердость снижается. При этом и состояние границ зерен, согласно данным эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии, приближается к равновесному, и параметры зернограницных спектров (интенсивность линий, изомерный сдвиг) близки к полученным для поликристаллической меди с границами рекристаллизационного происхождения.

Для повышения стабильности структуры, получаемой при КВД, медь легировали оловом в количестве 7,4 мас.%. В оловянистой бронзе нанокристаллическая структура (с размером кристаллитов 65-70 нм) получается уже при КВД на 1 оборот при комнатной температуре и выходит на насыщение, и с увеличением степени деформации практически не изменяется.

Согласно многочисленным экспериментальным данным, в том числе и нашим для ниобия, при КВД деформация распределяется по радиусу образца неравномерно, но с увеличением степени деформации неоднородность структуры и свойств (в частности, микротвердости) выравнивается. Эта закономерность сохраняется и при КВД бронзы (рис. 10 б). При небольших деформациях разница в микротвердости в центре и на периферии так же значительна, как и в чистой ниобии, однако выравнивание микротвердости по всему сечению образцов происходит при гораздо меньших степенях деформации. Уже при деформации на 1 оборот микротвердость, как и фрагментация структуры, достигает насыщения, и дальнейшее увеличение степени деформации не приводит к росту микротвердости, но значение этого параметра достигает 3750 МПа, что существенно выше, чем для меди технической чистоты в нанокристаллическом состоянии.

Полученная в бронзе нанокристаллическая структура, в отличие от меди, стабильна при длительном вылеживании при комнатной температуре. Представлялось интересным изучить и ее термическую стабильность, то есть поведение при нагреве. Обнаружено, что микротвердость бронзы, подвергнутой КВД на 1 и 5 оборотов при комнатной температуре, при последующем нагреве изменяется практически одинаково (рис. 10в), то есть поведение данного сплава несколько отличается от поведения ниобия и меди, в которых с увеличением степени деформации термическая стабильность структуры уменьшается. На рис. 10в хорошо видны два этапа изменения микротвердости - это 1-й этап при нагревах от 200 до 250 °С, с равномерным незначительным снижением микротвердости, и 2-й этап с резким падением микротвердости и с постепенным выходом на более пологое убывание ее значений при температурах нагрева от 300 °С и выше.

После отжига при температуре 200-250 °С структура и размер кристаллитов бронзы изменяются незначительно по сравнению с исходным деформированным состоянием, однако при 250 °С наблюдается некоторое увеличение среднего размера зерен. Увеличение температуры отжига до 300 °С приводит к заметным изменениям в структуре: наблюдается интенсивный рост зерен, и структура становится субмикрокристаллической, с размерами кристаллитов более 200 нм.

Таким образом, повышенное содержание примесей, очевидно, замедляет и релаксационные процессы. Наряду с повышенной термической стабильностью полученных наноструктур, переход от равномерного общего увеличения размеров кристаллитов при нагреве к резкому развитию рекристаллизационных процессов становится более сглаженным, чем в чистых металлах.

Влияние степени деформации на термическую стабильность получаемой структуры также не столь значительно, как в чистых металлах. Общий анализ размеров зерен указывает на несколько более высокую стабильность образца, деформированного на 1 оборот (по сравнению с деформацией 5 оборотов), однако эта разница не столь существенна, как в чистых металлах.

В эмиссионных Мессбауэровских спектрах $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$ в образцах нанокристаллической бронзы, как и во всех ранее исследованных поликристаллических металлах, при всех исследованных температурах отжига обнаружены две линии, одна из которых формируется Мессбауэровскими атомами, локализованными в границах зерен, а вторая атомами, расположенными в приграничных областях кристаллитов. Показано, что зернограничная диффузия Со в бронзе, как и в меди, протекает по вакансионному механизму. На основании изменения параметров Мессбауэровских спектров сделан вывод о неравновесном состоянии границ зерен бронзы, наноструктурированной КВД при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе рассмотрены проблемы наноструктурирования металлов и сплавов (ниобия, меди и оловянистой бронзы) различными методами интенсивной пластической деформации.

Изучена эволюция структуры ниобия при РКУП, КВД и сочетании этих методов, а также влияние температуры деформации на наноструктурирование ниобия.

Определено, что при деформировании ниобия методом РКУП структура измельчается до субмикrokристаллических размеров и становится неоднородной, с границами двух типов - равновесными и неравновесными, о чем свидетельствуют Мессбауэровские спектры, содержащие три компонента в отличие от двух наблюдаемых для обычных поликристаллов.

Деформирование ниобия методом КВД при комнатной температуре позволяет получить структуру, пограничную между нано- и субмикrokристаллической. Исследование сочетания методов КВД и РКУП показало, что предварительная обработка методом РКУП не приводит к дальнейшему измельчению структуры, и сделан вывод, что исходное состояние (монокристаллическое, поликристаллическое, предварительное РКУП) не оказывает влияния на конечные размеры зерен после КВД, когда фрагментация структуры выходит на стадию насыщения.

Для подавления релаксационных процессов и более интенсивного измельчения структуры в настоящей работе проведено КВД ниобия при криогенной температуре (в жидком азоте), что позволило получить однородное наноструктурное состояние в чистом ниобии, причем получаемая нанокристаллическая структура является стабильной в условиях комнатных температур и обладает рекордно высокой для ниобия микротвердостью, которая более чем в 1,5 раза выше значений, получаемых при КВД ниобия в условиях комнатной температуры.

Исследована термическая стабильность полученных структур и проведено исследование структуры и свойств границ зерен нанокристаллического ниобия методом эмиссионной ЯГР спектроскопии.

Установлено, что термическая стабильность структуры ниобия, наноструктурированного КВД при комнатной температуре, понижается с ростом степени деформации. Еще более низкой термической стабильностью обладает нанокристаллический ниобий, полученный КВД при криогенной температуре, в котором рекристаллизационные процессы начинаются уже при 200-300 °С, при 400 °С происходит заметный рост кристаллитов и структура становится субмикrokристаллической, а при нагреве на 500 °С и выше наблюдается полная рекристаллизация.

Методом эмиссионной ЯГР спектроскопии установлено, что границы зерен ниобия после КВД по сравнению с обычным поликристаллом обладают особыми свойствами, обусловленными не малыми размерами зерен, а высокой дефектностью границ, являющейся результатом ИПД. Согласно данным эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии, приграничные области нанокристаллического ниобия, полученного КВД, обогащены неравновесными вакансиями и характеризуются большим набором возможных состояний атомов.

Зернограничная диффузия Sn в нанокристаллическом ниобии протекает по такому же механизму, как в поликристаллическом, – по вакансионному.

Сравнение эволюции структуры высокочистой меди и меди технической чистоты в процессе КВД при комнатной температуре и температуре жидкого азота показало, что наноструктурированию высокочистой меди методом КВД противостоят два фактора - динамическая рекристаллизация, которую не удастся подавить полностью даже в жидком азоте, и низкая термическая стабильность получаемой субмикrokристаллической структуры.

Установлено, что при снижении температуры КВД до криогенной (жидкого азота) позволяет получить однородное наноструктурное состояние в меди

технической чистоты, с очень высокой микротвердостью непосредственно после деформирования, но эта структура подвержена постдинамической рекристаллизации и деградирует при вылеживании при комнатной температуре. При этом границы зерен достигают состояния, близкого к равновесному, за счет процессов возврата и постдинамической рекристаллизации.

Существенное увеличение концентрации примесных атомов в меди при легировании оловом приводит к очевидному улучшению способности к наноструктурированию и позволяет получить наноструктурное состояние уже при одном обороте КВД при комнатной температуре.

Установлено, что структура бронзы, наноструктурированной КВД при комнатной температуре, обладает значительно более высокой термической стабильностью по сравнению с медью.

Состояние границ зерен в бронзе, наноструктурированной КВД при комнатной температуре, судя по данным эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии, является неравновесным.

На основании полученных в настоящей работе результатов можно дать определенные рекомендации, с одной стороны, по применению методов интенсивной пластической деформации для получения объемных нанокристаллических материалов с особыми свойствами, и, с другой стороны, по применению специальных методик для выявления неравновесного состояния границ зерен в таких материалах. В частности, в работе убедительно показано, что даже в чистых материалах возможно при определенных условиях достичь наноструктурного состояния. Для тугоплавкого ниобия существенным является понижение температуры деформации, например, применение КВД в жидком азоте, а при комнатной температуре даже сочетание двух способов ИПД – предварительного РКУП с последующим кручением под высоким давлением – не приводит к более существенному измельчению структуры по сравнению с КВД исходного моно- или поликристалла. Для меди технической чистоты, в принципе, тоже возможно достичь наноструктурного состояния при КВД в жидком азоте, но подавить процессы динамической и постдинамической рекристаллизации возможно только легированием, например, оловом. Применение метода эмиссионной Мессбауэровской микроскопии позволяет выявлять неравновесное состояние границ зерен в материалах разного типа и делать определенные выводы о механизмах зернограницной диффузии и о различиях в состоянии ядер границ зерен и приграничных областей у материалов после ИПД и обычных поликристаллов с равновесными границами. Такие исследования могут дать существенный вклад в представление о межкристаллитных границах, их состоянии, физической природе и свойствах.

Следует отметить, что исследованные в работе материалы – ниобий, медь и бронза – являются основными составляющими таких важнейших электротехнических материалов, как высокопрочные композиты Cu-Nb и многоволоконные сверхпроводники Nb/Cu-Sn, в которых наноструктурное состояние достигается многократным холодным волочением с промежуточными отжигами, а сверхпроводящая фаза получается при твердофазной диффузии. Сравнение поведения этих материалов в свободном состоянии и в условиях композита, при разных способах деформирования, включая интенсивную пластическую деформацию, выявление особенностей состояния границ зерен в них,

определяющего механизмы и скорость зернограницной диффузии, представляется весьма перспективным направлением для исследований. Эти исследования смогут дать вклад в более глубокое понимание сложнейших процессов, лежащих в основе создания таких материалов, и позволят найти пути для их дальнейшей оптимизации.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

В рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Попов, В.В. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поли- и нанокристаллического ниобия / В.В. Попов, В.Н. Кайгородов, Е.Н. Попова, А.В. Столбовский // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – № 71. – С. 1280-1284.
2. Попова, Е.Н. Эволюция структуры ниобия при интенсивной пластической деформации / Е.Н. Попова, А.В. Столбовский, В.В. Попов, В.П. Пилюгин // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – № 7. – С. 13-17.
3. Столбовский, А.В. Исследование структуры границ зерен субмикрокристаллического ниобия после равноканального углового прессования / А.В. Столбовский, Е.Н. Попова // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – № 74. – С. 388-392.
4. Popov, V.V. Thermal stability of nanocrystalline structure in niobium processed by high pressure torsion at cryogenic temperatures / V.V. Popov, E.N. Popova, A.V. Stolbovskiy, V.P. Pilyugin // Materials Science and Engineering A. – 2011. – № 528. – С. 1491-1496.
5. Попов, В.В. Наноструктурирование Nb кручением под высоким давлением в жидком азоте и термическая стабильность полученной структуры / В.В. Попов, Е.Н. Попова, А.В. Столбовский, В.П. Пилюгин, Н.К. Архипова // Физика металлов и металловедение. – 2012. – № 3 (113). – С. 312-318.
6. A-6. Popov, V.V. Nanostructuring Nb by various techniques of severe plastic deformation / V.V. Popov, E.N. Popova, A.V. Stolbovsky // Materials Science & Engineering A. – 2012. – № 539. – С. 22-29.

В других научных изданиях:

7. Popov, V.V. NGR Investigation of grain-boundary diffusion in poly- and nanocrystalline Nb / V.V. Popov, V.N. Kaigorodov, E.N. Popova, A.V. Stolbovsky // Defect and Diffusion Forum. – 2007. – Vol. 263. – P. 69-74.
8. Popov, V.V. Structure and thermal stability of Cu after severe plastic deformation / V.V. Popov, A.V. Stolbovsky, E.N. Popova, V.P. Pilyugin // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – Vol. 297-301. P. 1312-1321.
9. Popov, V.V. The structure of Nb obtained by severe plastic deformation and its thermal stability / V.V. Popov, E.N. Popova, A.V. Stolbovsky, V.P. Pilyugin // Materials Science Forum. – 2011. – № 667-669. – P. 409-414.
10. Попов, В.В. Структура Nb после кручения под высоким давлением в жидком азоте и ее термическая стабильность / В.В. Попов, Е.Н. Попова, А.В. Столбовский, В.П. Пилюгин, Н.К. Архипова // Материалы XII Международной конференции «Дислокационная структура и механические свойства металлов и

сплавов - 'ДСМСМС-2011'». – Екатеринбург: Изд-во ИФМ УрО РАН – 2011. – С. 153-161.

11. Попов, В.В. Наноструктурирование меди методом кручения под высоким давлением / В.В. Попов, А.В. Столбовский, Е.Н. Попова, В.П. Пилюгин // Материалы III Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2009. - Екатеринбург: Изд-во ИФМ УрО РАН - 2009. – С. 370-373.

12. Кайгородов, В.Н. Структура, термическая стабильность и диффузионные свойства границ зерен ниобия после интенсивной пластической деформации / В.Н. Кайгородов, Е.Н. Попова, Е.П. Романов, В.П. Пилюгин, А.В. Столбовский // Тезисы докладов Научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2007 г., - Екатеринбург: Изд-во ИФМ УрО РАН -2008. – С. 16-17.

13. Столбовский, А.В. Наноструктурирование меди методом кручения под высоким давлением / А.В. Столбовский, В.В. Попов, Е.Н. Попова, В.П. Пилюгин // Тезисы докладов Научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2009 г., - Екатеринбург: Изд-во ИФМ УрО РАН -2010. – С. 72-73.

14. Попов, В.В. Получение нанокристаллической структуры в ниобии методом кручения под высоким давлением в жидком азоте / В.В. Попов, А.В. Столбовский, Е.Н. Попова, В.П. Пилюгин // Тезисы докладов Научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2010 г., - Екатеринбург: Изд-во ИФМ УрО РАН -2011. – С. 20-21.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тир. 85 зак. №55

объем 1 печ. л. формат 60x84 1/16

620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18