

УДК 669.15

**И. В. АЛЕКСАНДРОВ, А. Р. КИЛЬМАМЕТОВ, Н. А. ЕНИКЕЕВ,
А. А. ДУБРАВИНА, Р. З. ВАЛИЕВ**

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Представлены недавние результаты развития и применения метода рентгеноструктурного анализа для исследования материалов, подвергнутых интенсивной пластической деформации (ИПД) следующими методами: ИПД кручением и равноканальным угловым (РКУ) прессованием. Проанализирована эволюция микроструктуры при ИПД на примере Cu , подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением. Изучены особенности микроструктуры наноструктурных состояний, полученных методами ИПД. Особое внимание уделено новым данным, полученным при анализе микроструктуры ИПД W с ОЦК кристаллической решеткой по сравнению с ранее исследованными металлами с ГЦК кристаллической решеткой. Представлены результаты интерпретации полученных при рентгеноструктурном анализе данных и данных о сложной дефектной структуре ИПД Cu , полученных с помощью компьютерного моделирования с учетом различных ансамблей внесенных зернограничных дислокаций. Проанализирована взаимосвязь между ростом (в особенности в приграничных областях) атомных смещений, понижением температуры Дебая и наблюдаемым повышением коэффициента зернограничной диффузии меди в наноструктурном Ni , полученном методом ИПД. *Рентгеноструктурный анализ; наноструктурные металлы; интенсивная пластическая деформация*

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени надежно установлено, что интенсивная пластическая деформация (ИПД) может успешно использоваться для получения объемных наноструктурных материалов [1]. Однако полученные наноструктуры сильно зависят от параметров ИПД обработки, таких как: маршрут и режим, величина деформации, скорость деформации, температура и т. д. [2]. С другой стороны, достигаемые свойства ИПД материалов очень структурно чувствительны, и поэтому очень важно и необходимо тщательно изучать и анализировать характерные наноструктуры, формирующиеся в результате ИПД. Механизмы формирования ультрамелкозернистых наноструктур при ИПД также требуют дальнейшего изучения.

Недавние исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и высокоразрешающей электронной микроскопии показали, что сформированные методом ИПД микроструктуры характеризуются очень маленьким размером зерен (субмикро- и часто даже нано- порядка) и высокодефектными границами [3–5], а также искаженной

кристаллической решеткой [6]. Однако актуальным является получение количественных данных, таких как средний размер зерен и субзерен, распределение зерен и субзерен по размеру, плотность дислокаций, их расположение, атомные смещения в результате ИПД.

Рентгеноструктурный анализ является мощным инструментом для получения количественных данных об исследуемых микроструктурах [6–18]. При изучении наноструктурных материалов, полученных методами ИПД, важность рентгеноструктурного анализа еще более повышается, так как эти материалы обладают специфическими микроструктурами с небольшим средним размером зерен и субзерен (кристаллитов) (методы рентгеноструктурного анализа позволяют их измерить) и очень высокой плотностью дефектов (которую также можно измерить с помощью методов рентгеноструктурного анализа) [7–17]. Еще одно преимущество рентгеноструктурного анализа — это высокая статистическая достоверность получаемой информации.

Существует ряд работ (см., например, [18]), в которых методы рентгеноструктурного анализа были усовершенствованы и разви-

ты для детального анализа микроструктуры в материалах, подвергнутых большим пластическим деформациям. Это дало возможность проследить эволюцию плотности дислокаций и их распределения и даже эволюцию типа (краевые или винтовые) доминирующих дислокаций при переходе от больших пластических деформаций (стадия III) к интенсивной пластической деформации (стадии IV и V).

Данная статья имеет три основных цели:

1) Продемонстрировать возможности рентгеноструктурного анализа для определения таких структурных параметров, как размер кристаллитов, микроискажения кристаллической решетки, плотность дислокаций в металлах после ИПД. Эти данные используются для установления картины эволюции микроструктуры в Cu и особенностей ИПД микроструктур с другими типами решетки.

2) Показать, что данные рентгеноструктурного анализа могут быть использованы для определения плотностей и характера распределения дислокаций в границах зерен.

3) Показать возможности рентгеноструктурного анализа для определения динамических и статических атомных смещений, их связи с повышенными значениями коэффициента зернограницной диффузии в наноструктурных металлах после ИПД.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МОДЕЛИРОВАНИЯ

В рамках данного исследования образцы из крупнозернистых Cu (99,98%) и Ni (99,98%) были подвергнуты осадке и интенсивной пластической деформации кручением с разным количеством оборотов, а именно 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 1 и 5 оборотов, при комнатной температуре в условиях высокого приложенного давления 6 ГПа. Соответствующие значения истинной деформации были рассчитаны для точек на расстоянии половины радиуса от оси образца с использованием метода, описанного в [19]. Окончательный диаметр образцов составил 10 мм, а толщина — около 0,2–0,3 мм в зависимости от накопленной истинной деформации.

Заготовки из крупнозернистых W и Ti были подвергнуты РКУ прессованию в специальной оснастке, состоящей из двух пересекающихся каналов с равными поперечными сечениями. Детальное описание технологического процесса обработки представлено в работах [20, 21].

Средневзвешенные по площади и по объему размеры зерен и субзерен, соответственно $\langle D_{пл} \rangle$ и $\langle D_{объем} \rangle$, параметры m и σ представляющие собой средние значения размера и ширины логарифмически нормального распределения зерен и субзерен, а также упругие микроискажения $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ и плотность дислокаций ρ были рассчитаны с помощью линейной версии метода Уоррена–Авербаха и подходов, детально описанных в работах [22–24].

Чтобы вычислить размер кристаллитов, было использовано основное уравнение модифицированного метода Вильямсона–Холла [25], а именно

$$\Delta K \cong 0,9/D + (\pi M^2 b^2 / 2)^{1/2} \rho^{1/2} K \bar{C}^{1/2} + O(K^2 \bar{C}), \quad (1)$$

где $K = 2 \sin \theta / \lambda$, $\Delta K = 2 \cos \theta (\Delta \theta) / \lambda$, θ и λ — угол дифракции и длина волны рентгеновских лучей, D , ρ и b — средний размер частиц, средняя плотность дислокаций и модуль вектора Бюргерса дислокаций, M — константа, которая зависит от эффективного внешнего радиуса взаимодействия дислокаций.

Основное уравнение модифицированного метода Уоррена–Авербаха [25] было использовано в следующем виде:

$$\ln A(L) \cong \ln A^S(L) - \rho B L^2 \ln(R_e/L) K^2 \bar{C} + O(K^4 \bar{C}^2), \quad (2)$$

где $A(L)$ — действительная часть коэффициентов Фурье, A^S — размерный коэффициент Фурье, $B = \pi b^2 / 2$, R_e — эффективный внешний радиус взаимодействия дислокаций, а O обозначает составляющие высшего порядка в $K^2 \bar{C}$. L — расстояние ($L = n a_3$), где $a_3 = \lambda / 2 (\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$, n — целые числа, начиная с нуля, и $(\theta_2 - \theta_1)$ — угловой диапазон измеряемого дифракционного профиля. Средний размер частиц, рассчитанный по коэффициентам Фурье, обозначается L_0 . Он был получен из коэффициентов Фурье A^S .

Последние два уравнения, учитывающие влияние анизотропного контраста на дислокациях и представляющие собой новый подход к анализу профиля линий в рентгеноструктурном анализе [25, 26], применялись для вычисления параметров m и σ логарифмически нормального распределения зерен и субзерен по размерам, а также плотности дислокаций ρ и коэффициента q , связанного с типом преобладающих дислокаций в микроструктуре.

Исследование с помощью компьютерного моделирования влияния дефектной структуры границ зёрен на вид рентгенограмм ИПД наноматериалов проводилось на примере Cu. Результат рассеяния рентгеновских лучей на совокупности малых кристаллов получали в рамках кинематической теории рассеяния. Модельные рентгенограммы наноструктурной Cu рассчитывали следующим образом: рассматривался гипотетический нанокристалл, состоящий из малых кубических кристаллитов, имеющих ГЦК решетку и определенным образом ориентированных в пространстве [27]. Для каждого кристаллита атомные смещения рассчитывались в соответствии с заданной конфигурацией краевых внесенных зернограницных дислокаций (ВЗГД). Для k -го атома его смещения определяли при помощи суммирования смещений от каждой дислокации в рамках линейной теории упругости [28]:

$$U_x = \frac{b}{2\pi} \left\{ \arctg \frac{y}{x} + \frac{1}{2(1-\sigma)} \frac{xy}{x^2 + y^2} \right\}, \quad (3)$$

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

В этом случае интенсивность рассеянных на кристаллите рентгеновских лучей определяется как сумма интенсивностей лучей, рассеянных всеми атомами зерна-кристаллита:

$$I = |\Phi_0|^2 / R^2 \times \sum_j \sum_k f_j f_k \times \exp(2\pi i / \lambda \times (s \cdot (r_k - r_j))), \quad (5)$$

где Φ_0/R — амплитуда рассеянной волны в точке наблюдения, s определяется по формуле $s = s_1 - s_0$, где s_1 и s_0 — единичные векторы рассеяния в направлении, соответственно дифрагированных и падающих лучей, r_k и r_j — радиус-векторы k -го и j -го атомов, λ — длина волны падающего луча и f — атомный фактор. Длина волны рентгеновских лучей была задана равной длине волны излучения меди $K_{\alpha 1}$. Такой подход позволил описать изменения рентгенограмм, отражающие структурные особенности моделируемого наноматериала, обусловленные различными конфигурациями ВЗГД.

Были проведены низкотемпературные (до 77 К) рентгеноструктурные исследования для выявления коэффициента теплового расширения α , параметра Дебая–Уоллера

B , температуры Дебая Θ , атомных смещений $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ на основе подходов [6, 29].

При допущении, что коэффициент теплового расширения α не зависит от температуры для изучаемого интервала температур (от 85 до 295 К), усредненные значения коэффициента α вычислялись по формуле

$$\alpha_T = \frac{a_2 - a_1}{a_{cp}(T_2 - T_1)}, \quad (6)$$

где a_1 и a_2 — значения параметра решетки, измеренные при температурах T_1 и T_2 ; $a_{cp} = (a_1 + a_2)/2$.

Исходя из определения параметра Дебая–Уоллера для рентгеновского пика (hkl) справедливо уравнение

$$\ln(\Phi_{hkl} / \Phi_{hkl_{calc}}) = -2B(\sin \theta_{hkl} / \lambda)^2, \quad (7)$$

где $\Phi_{hkl_{calc}}$ — вычисленная теоретически интегральная интенсивность для брэгговского пика с индексами (hkl), Φ_{hkl} — измеренная экспериментально интегральная интенсивность для того же самого пика (hkl), с поправками на поляризационный множитель Томсона и фактор Лоренца, λ — длина волны и θ_{hkl} — угол дифракции.

Для определения величины атомных смещений $\langle \mu^2 \rangle$ использовали уравнение

$$\langle \mu^2 \rangle = B / 8\pi^2. \quad (8)$$

Сформированная в результате ИПД кристаллографическая текстура исследовалась с помощью полюсных фигур и функций распределения ориентировок (ФРО) [30].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Анализ микроструктуры Cu, подвергнутой ИПД кручением

В последнее время, благодаря исследованиям проф. Т. Унгара и др. (см., например, [25, 26]), было установлено, что для получения корректной информации о размере кристаллитов, их распределении по размерам, плотности дислокаций и т. д. необходимо учитывать дифракционный контраст, возникающий на дислокациях в результате рассеивания рентгеновских лучей. Недавно эти подходы были успешно использованы для изучения микроструктур в ИПД Cu, подвергнутой РКУ прессованию [15, 16]. Ниже представлены результаты использования традиционных и модернизированных подходов для изучения эволюции микроструктуры в Cu, подвергнутой интенсивной пластической деформации

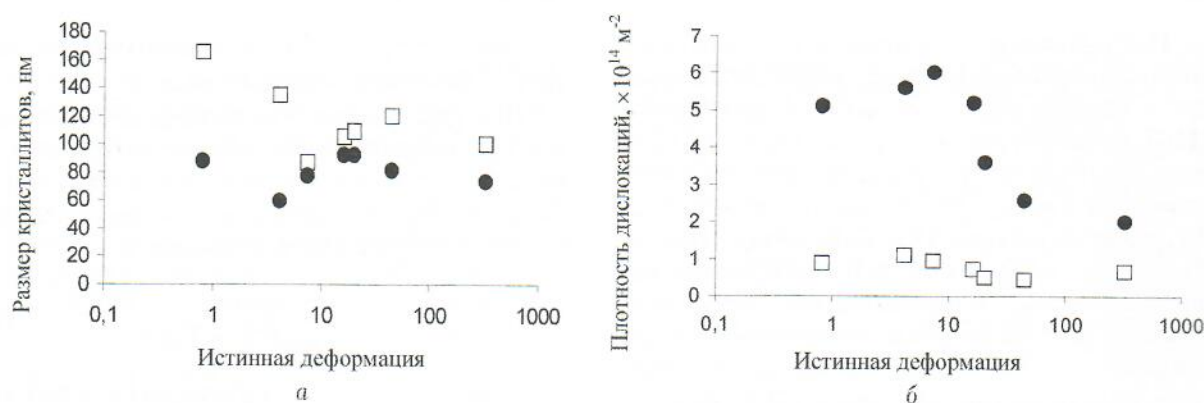


Рис. 1. Эволюция величин размера кристаллитов (а) и плотности дислокаций (б) как функция деформации при ИПД кручением. Эти величины были получены с помощью классического (незаштрихованные квадраты) и модифицированного (заштрихованные круги) метода Уоррена–Авербаха

кручением. Подобные исследования с использованием рентгеноструктурного анализа весьма актуальны, поскольку способствуют пониманию механизмов формирования большеугловых границ зерен под действием больших пластических деформаций при низких гомологических температурах. С другой стороны, знание особенностей формирования наноструктуры может быть весьма полезно для оптимизации условий деформирования методом ИПД с целью получения наилучших свойств в металлах и сплавах.

Проведенные исследования эволюции микроструктуры крупнозернистой отожженной Си в ходе ИПД кручением показали, что при применении как классического, так и модифицированного метода Уоррена–Авербаха изменение размера кристаллитов и плотности дислокаций в зависимости от степени деформации характеризуется одинаковой тенденцией (рис. 1, 2). Видно, что размер кристаллитов L_0 уменьшается до минимальных значений при истинных степенях деформации $\epsilon \approx 0 \div 5$, затем несколько возрастает в интервале $\epsilon \approx 5 \div 30$ и вновь снижается при дальнейшем повышении степени деформации (рис. 1, а). При этом величины размера кристаллитов, полученные при введении в расчеты понятия контрастного фактора дислокаций, оказались несколько меньше, чем значения, полученные с помощью классического подхода.

Изменение величины плотности дислокаций с ростом степени деформации также не является монотонным (рис. 1, б). Плотность дислокаций возрастает при $\epsilon \approx 0 \div 5$, резко уменьшается в интервале $\epsilon \approx 5 \div 40$ и остается неизменной при больших значениях ϵ . Важно отметить, что интервалы степеней деформации, в которых происходит монотонное изменение величины плотности дислокаций и размера кристаллитов, совпадают.

В табл. 1 приведены значения параметра q , характеризующего тип преобладающих дислокаций в структуре, в зависимости от степени деформации при ИПД кручением. Известно, что для Си теоретически рассчитанный из упругих констант параметр q равен 1,63 и 2,37 для случая присутствия в структуре только краевых или только винтовых дислокаций, соответственно [15]. Параметр q , принадлежащий диапазону 1,63–2,37, характерен для дислокаций смешанного типа. Из табл. 1 видно, что характер дислокаций немонотонно изменяется с ростом степени деформации, при этом для $\epsilon > 20$ величина параметра q выходит за рамки рассчитанного для него диапазона.

Сопоставление полученных методом рентгеноструктурного анализа (РСА) данных с результатами исследований просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [19] позволило выделить три стадии процесса формирования наноструктурного состояния в Си.

Таблица 1

Изменение величины параметра q в Си в зависимости от степени деформации при ИПД кручением

Степень деформации	0,8	4,2	7,4	16,2	20	44,4	325,5
Параметр q	1,69	2,29	2,21	1,87	2,47	3,41	2,86

Первая стадия ($e \approx 0 \div 5$) характеризуется существенным ростом плотности дислокаций вплоть до $10^{14} \div 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и формированием ячеистой микроструктуры внутри исходных зерен. При этом размер кристаллитов значительно уменьшается благодаря образованию большого числа новых дислокационных границ. Из рис. 1, б видно, что рассчитанные с помощью классического и модифицированного методов Уоррена–Авербаха величины плотности дислокаций существенно отличаются. При этом более близкими к значениям плотности дислокаций, рассчитанным по электронно-микроскопическим фотографиям ячеистой структуры, являются данные, полученные с помощью модифицированного метода.

Переход ко второй стадии ($e \approx 5 \div 20$) сопровождается трансформацией ячеистой структуры в структуру фрагментированную [19]. Средний размер структурных элементов, по данным ПЭМ, начиная с этой стадии становится неизменным, однако, по данным РСА, размер кристаллитов несколько возрастает (рис. 1, а). Плотность дислокаций в теле ячеек снижается, а границы становятся более тонкими. Согласно результатам РСА, плотность дислокаций на данной стадии уменьшается более чем в два раза (рис. 1, б). Все это указывает на протекание в материале процессов динамического возврата. Можно предположить, что в результате перераспределения и аннигиляции дислокаций противоположного знака происходит перестройка ячеистых границ в малоугловые субзеренные границы, представляющие собой стенки дислокаций преимущественно одного знака. При этом, учитывая тот факт, что рассчитанный с помощью модифицированного метода Уоррена–Авербаха параметр q равен 1,87 (табл. 1), можно сделать вывод, что подобные границы состоят преимущественно из краевых дислокаций. Накопление в границах избыточных дислокаций преимущественно одного знака приводит к росту угла разориентировки между соседними фрагментами. С позиций предположения о протекании динамического возврата в ходе ИПД рост размера кристаллитов на данной стадии может быть объяснен трансформацией широких границ ячеек, создающих значительные искажения кристаллической решетки в приграничных областях, в субзеренные границы с локализованными полями напряжений.

Формирование равноосной зеренной структуры с большеугловыми границами характерно для третьей стадии эволюции ми-

кроструктуры при ИПД кручением ($e \geq 20$) [30]. Согласно результатам РСА, на этой стадии имеет место некоторое уменьшение размера кристаллитов (рис. 1, а) вплоть до примерно 100 нм при одновременном росте упругих микроискажений в кристаллической решетке вплоть до примерно 0,08%. Поскольку плотность дислокаций по данным рентгеновских исследований снижена (рис. 1, б), а результаты ПЭМ свидетельствуют об очень низком уровне плотности дислокаций в теле зерен, можно предположить, что подавляющее число дислокаций сосредоточено в границах зерен. Эти дислокации, будучи преимущественно одного знака, могут быть источниками дальнедействующих полей упругих напряжений, что согласуется с результатами многочисленных исследований [3–5]. Поэтому было бы логично предположить, что возможной причиной выявленного на данной стадии методом РСА уменьшения размера кристаллитов при неизменном размере зерна, рассчитанного методом ПЭМ и равного примерно 220 нм, является увеличение упругих микроискажений кристаллической решетки в приграничных областях.

Как уже было отмечено ранее, величина q , вычисленная на основе экспериментальных данных для интервала степеней деформации $e \geq 20$, существенно превышает теоретически рассчитанные значения для краевых и винтовых дислокаций. Скорее всего это обусловлено тем, что на данной стадии дислокации сосредоточены преимущественно в границах зерен и представляют собой специфические ансамбли ВЗГД очень высокой плотности и с очень малыми векторами Бюргерса. С другой стороны, нужно отметить, что для расчетов по модифицированному методу Уоррена–Авербаха была использована величина усредненного дислокационного контрастного фактора, т. е. оцененная для случая отсутствия развитой кристаллографической текстуры в материале или же отсутствия избранных систем скольжения. В то же время текстурный анализ продемонстрировал формирование острой кристаллографической текстуры в Cu в результате ИПД кручением [30]. Влияние текстурного фактора на точность полученных результатов усиливается также за счет того, что в качестве анализируемых методом Уоррена–Авербаха парных пиков использовались наиболее сильные текстурные пики. Таким образом, полученные данные требуют коррекции с учетом влияния кристаллографической текстуры путем определения и использования величин кон-

трастных факторов для отдельных текстурных компонент.

2.2. Определение плотности дислокаций на границах зерен при помощи компьютерного моделирования

Как указывалось в работах [3–5] и в предыдущем параграфе, дислокации в металлах после ИПД в основном сосредоточены в границах зерен и являются внесенными зернограницными дислокациями. В связи с этим количественная оценка плотности ВЗГД является очень важной задачей. Решить эту задачу прямыми методами экспериментальных исследований в настоящее время не удается. Это послужило стимулом для использования в данных исследованиях компьютерного моделирования, успешно продемонстрировавшего ранее свои большие возможности при анализе рентгенограмм наноструктурных материалов и сформированных в них микроструктур [27].

В настоящей работе компьютерное моделирование применялось для анализа экспериментальных данных, полученных при анализе эволюции при низкотемпературном отжиге уширения рентгеновского пика в Cu (400) после ИПД кручением [31]. Предполагалось, что это уширение вызвано присутствием ВЗГД.

Выбранная модель предполагает, что одиночные решёточные дислокации, захваченные границей, распадаются на несколько ВЗГД с меньшими векторами Бюргерса, и после аннигиляции ВЗГД с противоположными знаками в данной границе остаются избыточные дислокации одного знака.

Чтобы провести количественное сравнение с экспериментальными данными, были проведены расчеты по смоделированным рентгенограммам Cu. Рассматривались как недеформированный поликристалл, так и поликристалл, содержащий типичные для наноструктурных материалов ВЗГД высокой плотности.

Было выявлено, что деформационное уширение экспериментальных (400) пиков значительно превышает размерное уширение. Авторы [31] продемонстрировали, что отжиг при температуре до 150°C ведет к значительному уменьшению уширения пиков. Исследования также показали, что вместе с тем выявленный с помощью ПЭМ контраст границ зерен эволюционировал до контраста, типичного для границ без внутренних напряжений. Однако роста зерен не наблюдалось, что озна-

чает, что уменьшение уширения пиков было связано исключительно с уменьшением плотности дислокаций в исследуемой Cu.

При компьютерном моделировании было принято предположение, что отожженная при 150°C Cu имеет такой же размер зерен, как и исходная медь. В то же время отжиг приводит к полному возврату внутренних напряжений в границах зерен, что можно интерпретировать как изменение плотности ВЗГД, произошедшее вследствие их рекомбинации и аннигиляции. Допустим, что отожженная при 150°C Cu не имеет ВЗГД и соответствующие рентгеновские пики обладают лишь размерным уширением. Тогда изменение уширения пиков в процессе отжига можно рассматривать как изменение деформационной составляющей уширения вследствие уменьшения плотности ВЗГД и связанных с ними дальнедействующих полей упругих напряжений. В рамках процедуры моделирования этот процесс соответствует изменению уширения пиков с варьированием заданной плотности ВЗГД при фиксированном размере зерен.

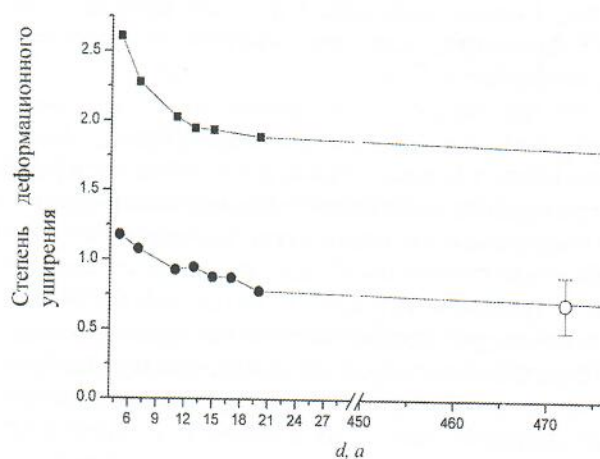


Рис. 2. Деформационное уширение пиков (400) модельных рентгенограмм в зависимости от размера зерен при плотности ВЗГД $\rho = 10^8 \text{ м}^{-1}$ (■) и $0,5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ (●); ○ – деформационное уширение экспериментального пика (400)

Для оценки плотности ВЗГД, ответственной за наличие деформационного уширения на экспериментальной рентгенограмме, были рассчитаны значения деформационного уширения пика (400) модельных рентгенограмм наноструктурной Cu, содержащей ВЗГД различной плотности. Эти данные изображены на рис. 2. Здесь же приведено также значение рассчитанного значения деформационного уширения экспериментального пика. Кривые, описывающие изменение деформацион-

ного уширения, также были экстраполированы в область этого экспериментально измеренного значения размера зёрен. Из графика видно, что значение деформационного уширения экспериментального профиля соответствует значениям деформационного уширения пика модельных рентгенограмм наноструктурной Cu, содержащей ВЗГД с линейной плотностью порядка $\rho = 0,5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$. Эта оценка хорошо согласуется с данными, полученными с помощью ПЭМ [3–5].

С другой стороны, представляется весьма интересным сопоставить с помощью известного выражения [32]

$$\rho_l = 3\rho/d \quad (9)$$

линейную плотность дислокаций ρ в границах зерен с рассчитанной на основе экспериментальных рентгеновских данных соответствующей объемной плотностью дислокаций ρ_l , хаотически распределенных в теле зерен. Так, для указанного выше значения $\rho = 0,5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ получим $\rho_l \approx 10^{15} \text{ м}^{-2}$, что превышает приведенные выше значения плотности дислокаций в наноструктурной Cu, полученной ИПД кручением.

Различия в рассчитанном и экспериментальном значениях дислокационной плотности можно объяснить тем, что в реальном материале имеется смесь решеточных и ВЗГД дислокаций. С другой стороны, соотношение между этими типами дислокаций меняется по мере увеличения степени деформации, и для разных типов микроструктур следует использовать адекватные им рентгеноструктурные методы расчета плотности дислокаций.

Таким образом, можно заключить, что выбранный подход к компьютерному моделированию рентгеновского рассеяния на наноматериалах позволил оценить плотность ВЗГД для ИПД Cu. Использованный подход может оказаться полезным при исследовании дефектной структуры в наноструктурных материалах с сильно искаженной кристаллической решеткой.

2.3. Особенности ИПД микроструктуры в ИПД Ti и W

Проведенный ранее рентгеноструктурный анализ был главным образом сосредоточен на чистых наноструктурных металлах с ГЦК кристаллической решеткой, таких как Cu и Ni. В последнее время развитие метода ИПД сделало возможным обеспечить измельчение микроструктуры в труднодеформируемых металлах с ОЦК и ГПУ кристаллически-

ми решетками, таких, как W и Ti [20, 21]. В связи с этим представляют интерес результаты проведенного рентгеноструктурного анализа этих полученных ИПД металлов с ОЦК и ГПУ кристаллическими решетками по сравнению с металлами с ГЦК кристаллической решеткой.

Проведенные исследования выявили, что после РКУ прессования в технически чистом Ti [21] происходит измельчение кристаллитов, средний размер которых составил 95 нм. При этом усредненная величина среднеквадратической деформации составила 0,1%. Дополнительное деформационно-термическое воздействие на образцы из технического чистого Ti привело к дальнейшему изменению указанных величин до 80 нм и 0,23% соответственно. Полученные результаты оказываются сопоставимыми с соответствующими величинами для металлов с ГЦК-решеткой, несмотря на ограниченное число систем скольжения для дислокаций в ГПУ материалах.

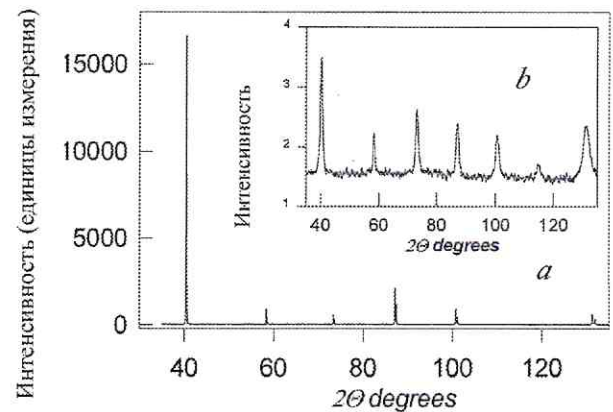


Рис. 3. Рентгенограммы W: а – исходное состояние; б – состояние после ИПД кручением

Рентгенограммы исходного (рис. 3, а) и полученного ИПД кручением W (рис. 3, б) характеризуются существенными различиями. Так же, как и в случае исследованных ГЦК металлов [7–16], обнаружено, что ИПД приводит к существенному изменению относительной интегральной интенсивности, значительному уширению рентгеновских пиков, а также к изменению формы их профилей. При этом «хвосты» последних становятся более пологими и протяженными. Подобная форма профиля лучше всего аппроксимируется такими комбинациями функций Гаусса и Лоренца, в которых преобладает функция Лоренца [7–11]. Данный факт с учетом результатов высокоразрешающей электронной

Таблица 2

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины упругих микроискажений в направлении $\langle 110 \rangle$ для исходного состояния после РКУ прессования и кручения

	Исходное состояние	РКУ прессование	ИПД кручением
Размер кристаллитов, нм	416 ± 31	91 ± 8	95 ± 5
Микроискажения, %	$0,056 \pm 0,002$	$0,172 \pm 0,003$	$0,249 \pm 0,005$

микроскопии [3–5] свидетельствует о возможном перераспределении дефектов кристаллического строения от однородного хаотического распределения в теле зерен к специфическому зернограничному, свойственному наноструктурным материалам, полученным ИПД.

Данные о размерах кристаллитов и величинах упругих микроискажений в направлении $\langle 110 \rangle$ для исходного W и состояний после ИПД представлены в табл. 2. Обнаружено, что ИПД, аналогично случаю с ГЦК Cu и Ni [7–11], приводит к значительному уменьшению размеров кристаллитов и росту упругих микроискажений.

В результате исследования кристаллографической текстуры, формирующейся в Ti при РКУ прессовании, обнаружено, что возрастание степени деформации при ИПД приводит к расположению базисных плоскостей (0002), параллельному относительно направления сдвиговых мод деформации как при РКУ прессовании, так и в процессе ИПД кручением. Эти плоскости не являются наиболее плотноупакованными, поэтому данное явление требует дальнейшего анализа.

В результате ИПД кручением в W формируется аксиальная текстура $\langle 110 \rangle$. В то же время в ГЦК Cu после подобной обработки обнаруживается аксиальная текстура $\langle 111 \rangle$ [12, 19]. Подобные текстуры также характерны для данных материалов, подвергнутых деформации кручением в отсутствие приложенных давлений [31]. Таким образом, можно утверждать, что в процессе измельчения микроструктуры в W активизируется кристаллографическое скольжение по плоскостям $\{110\}$.

Текстура в W после РКУ прессования характеризуется идеальными ориентировками $\{001\}\langle 110 \rangle$ и $\{111\}\langle 211 \rangle$, что характерно для текстур сдвига [31]. Формирование текстур сдвига наблюдается также и в Cu после РКУ прессования [12]. В результате можно утверждать, что процесс РКУ прессования в обоих рассматриваемых случаях ГЦК и ОЦК решеток происходит чистым сдвигом.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что в ходе ИПД металлов с различным типом решетки происходит измельчение микроструктуры, рост упругих микроискажений кристаллической решетки, формирование кристаллографической текстуры. При этом размер кристаллитов в конечном счете оказывается достаточно близким в металлах с различным типом решетки и составляет несколько десятков нанометров. Упругие микроискажения, как правило, достигают нескольких долей процента. В то же время в каждом металле в зависимости от типа решетки формируется присущая ему кристаллографическая текстура, отражающая характер кристаллографического скольжения дислокаций или двойникования при ИПД.

2.4. Анализ взаимосвязи между структурными параметрами и уникальными свойствами

Рентгеноструктурные исследования Ni показали, что переход от крупнокристаллического к наноструктурному состоянию, происходящий в результате ИПД кручением, приводит к увеличению коэффициента теплового расширения приблизительно в 3 раза, увеличению параметра Дебая–Уоллера B , уменьшению температуры Дебая Θ на 22% (82 K) и увеличению статических и динамических атомных смещений $\langle \mu^2 \rangle$ на 29% и 53% соответственно [11]. Аналогичные изменения параметра Дебая–Уоллера и атомных смещений обнаружены в наноструктурной Cu, полученной РКУ прессованием и ИПД кручением [7, 8].

Как показали проведенные ранее исследования, наноструктурные материалы, полученные ИПД, обладают неравновесными границами зерен с очень высокой плотностью внесянных зернограничных дислокаций, которые создают дальнедействующие поля внутренних упругих напряжений и приводят к большим статическим атомным смещениям в зернограничных областях [5, 33, 34]. Принимая во внимание данный факт, можно предположить, что основной вклад в уменьшение температуры Дебая обусловлен, по-видимому,

Таблица 3

Коэффициенты зернограничной диффузии D_{gb} в Ni с отличной микроструктурой [35]

Температура, К	Структура никеля		
	крупнозернистая	сформированная ИПД наноструктура	сформированная электроосаждением наноструктура
	$D_b, \text{м}^2 \times \text{с}^{-1}$	$D_{nb}, \text{м}^2 \times \text{с}^{-1}$	$D_{nb}, \text{м}^2 \times \text{с}^{-1}$
398	$4,6 \times 10^{-20*}$	$5,1 \times 10^{-15}$	$3,8 \times 10^{-17}$
423	$4,3 \times 10^{-19*}$	$9,6 \times 10^{-15}$	
448	$2,1 \times 10^{-18*}$	$2,2 \times 10^{-14}$	
773	$4,0 \times 10^{-12}$		
823	$1,3 \times 10^{-11}$		
873	$3,9 \times 10^{-11}$		

влиянием искаженной зернограничной области, в то время как внутри зерен температура Дебая остается такой же, как и в крупнокристаллическом поликристалле. Допуская такое аддитивное приближение, предположим далее, что температурно-зависимая (динамическая) компонента B_T параметра Дебая–Уоллера состоит из компоненты B_{GB} , связанной с искаженной зернограничной областью, и компоненты B_{bulk} , связанной с телом зерен:

$$B_T = \rho B_{GB} + (1 - \rho) B_{bulk}, \quad (10)$$

где ρ – усредненная относительная объемная доля искаженной зернограничной области.

Если предположить, согласно оценкам, сделанным с помощью высокоразрешающей микроскопии, что ширина искаженной области (ЗГ-фазы) вблизи границы зерна в наноструктурной Cu составляет примерно 10 ± 2 нм, то ее относительная доля ρ окажется равной, соответственно, 0,12 в состоянии после ИПД кручением и 0,10 в состоянии после РКУ прессования для размера зерен, определенного с помощью просвечивающей электронной микроскопии, равного, соответственно, 170 нм и 210 нм. Табличное значение B_{bulk} , соответствующее идеальной кристаллической решетке, равно $0,44 \pm 0,05 \text{ \AA}^2$ при $T = 295$ К. Таким образом, значение B_{GB} равняется $3,94 \pm 0,03 \text{ \AA}^2$ после ИПД кручением и $5,84 \pm 0,04 \text{ \AA}^2$ после РКУ прессования [13].

Из соотношения

$$B_{GB}/B_{bulk} = \Theta_{bulk}^2/\Theta_{GB}^2 \quad (11)$$

получим температуру Дебая зернограничной области $\Theta_{GB} = 102 \pm 9$ К для Cu после ИПД кручением и $\Theta_{GB} = 83 \pm 8$ К для Cu после РКУ прессования.

Значительное понижение температуры Дебая отражает тот факт, что межатомные

связи в приграничных областях ослаблены и атомные смещения увеличены. Так, было выявлено, что зависимые от температуры динамические атомные смещения равны $0,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$ в состоянии после ИПД кручением и $0,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$ в состоянии после РКУ прессования, что соответственно составляет $8,5 \pm 0,2\%$ и $10,5 \pm 0,02\%$ от минимального межатомного пространства $\alpha_0/2\langle 110 \rangle$ в крупнозернистой Cu. Как только атомы в приграничных областях начинают обладать повышенной энергией, они более легко могут диффундировать. При этом в силу развитой сетки поверхностей раздела диффузия должна легко осуществляться вдоль границ зерен.

Подобное явление действительно имеет место, и в наноструктурном Ni, полученном методом ИПД, наблюдалось увеличение коэффициента зернограничной диффузии меди (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью проведенных экспериментальных исследований и компьютерного моделирования продемонстрированы возможности рентгеноструктурного анализа для определения таких структурных параметров, как размер кристаллитов, микроискажения кристаллической решетки, плотность дислокаций, в том числе ВЗГД, в металлах после ИПД. В частности, получены новые данные о характере эволюции размера кристаллитов и плотности дислокаций при ИПД кручением Cu, об особенностях ИПД микроструктур в ИПД Ti и W, динамических и статических атомных смещениях, их связи с повышенными значениями коэффициента зернограничной диффузии в наноструктурных металлах после ИПД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. // Prog. Mat. Sci. 2000. V. 45, № 2. P. 103–189.
2. Langdon T. G., Furukawa M. et al. // Proc. of the NATO ARW on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. NATO Sci. Series. Eds. T. C. Lowe, R. Z. Valiev. Kluwer Publ., 2000. V. 80. P. 149–154.
3. Валиев Р. З., Мусалимов Р. Ш. // Физика металлов и металловедение. 1994. Т. 78, № 6. С. 114–121.
4. Horita Z., Smith D. J., Furukawa M. et al. // Mater. Sci. Forum 1996. V. 204–206. P. 437–442.
5. Horita Z., Smith D. J., Nemoto M., Valiev R. Z. et al. // J. Mater. Res. 1998. V. 13. P. 446–450.
6. Warren B. E. X-ray Diffraction. New York: Dover, 1990.
7. Zhang K., Alexandrov I. V., Lu K., Valiev R. Z. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80, № 10. P. 5617–5624.
8. Zhang K., Alexandrov I. V., Lu K. // NanoStr. Mater. 1997. V. 9. P. 347–351.
9. Alexandrov I. V., Zhang K., Kilmametov A. R. et al. // Mater. Sci. Eng. 1997. V. A234–236. P. 331–334.
10. Zhang K., Alexandrov I. V., Kilmametov A. R., Valiev R. Z. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 3008–3015.
11. Zhang K., Alexandrov I. V., Valiev R. Z. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84, № 4. P. 1924–1927.
12. Alexandrov I. V., Wang Y. D., Zhang K., Lu K. et al. // Proc. Eleventh Int. Conf. on Textures in Materials (ICOTOM-11), Xi'an, China, 1996. P. 929–940.
13. Александров И. В., Мазитов Р. М., Кильмаметов А. Р. et al. Физика металлов и металловедение 2000. Т. 90. С. 77–82.
14. Alexandrov I. V. // Proc. of the NATO ARW on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. NATO Sci. Series. Eds. T. C. Lowe, R. Z. Valiev. Kluwer Publ., 2000. V. 80. P. 103–108.
15. Ungar T. // Proc. of the NATO ARW on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. NATO Sci. Series. Eds. T. C. Lowe, R. Z. Valiev. Kluwer Publ., 2000. V. 80. P. 93–102.
16. Ungar T., Alexandrov I. V., Hanak P. // Proc. of the NATO ARW on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. NATO Sci. Series. Eds. T. C. Lowe, R. Z. Valiev. Kluwer Publ., 2000. V. 80. P. 133–138.
17. Van Berkum J. G., Vermeulen A. C., Delhez R. et al. // J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 345.
18. Zehetbauer M., Ungar T., Kral R. et al. // Acta mater. 1999. V. 47. P. 1053.
19. Alexandrov I. V., Dubravina A. A., Kim H. S. // Diffusion and Defect Forum 2002. V. 208–209. P. 229–232.
20. Alexandrov I. V., Raab G. I., Valiev R. Z. et al. // Proc. of 2000 Int. Conf. on Tungsten, Hard Metals and Refractory Alloys. 2000. V. 5. P. 27–33.
21. Stolyarov V. V., Zhu Y. T., Alexandrov I. V. et al. // Influence of ECAP Routes on the Microstructure and Properties of Pure Ti // Mat. Sci. Eng. 2001. V. A299, № 1–2. P. 59–67.
22. Williamson G. K., Smallman R. E. // Philos. Magaz. 1956. V. 1. P. 34.
23. Smallman R. E., Westmacott K. H. // Philos. Magaz. 1957. V. 2. P. 669.
24. Krill C. E., Birringer R. // Philos. Magaz. A. 1998. V. 77, № 3. P. 621.
25. Ungar T., Borbely A. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69, № 21. P. 3173.
26. Ungar T., Borbely A., Goren-Muginstein G. R. et al. // NanoStr. Mater. 1999. V. 11. P. 103.
27. Alexandrov I. V., Valiev R. Z. // Philos. Magaz. B. 1996. V. 73. P. 861–872.
28. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
29. Lu S. S., Liang J. K. // Acta Phys. Sin. 1981. V. 30. P. 10.
30. Kallend J. S., Kocks U. F., Rollet A. D., Wenk H. -R. // Mater. Sci. Engin. 1991. V. A132. P. 1.
31. Вассерманн Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. М.: Металлургия, 1969.
32. Кайбышев О. А., Валиев Р. З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987.
33. Musalimov R. Sh., Valiev R. Z. // Scripta Met. Mater. 1992. V. 27. P. 1685–1690.
34. Valiev R. Z., Korznikov A. V., Mulyukov R. R. Structure and properties of ultrafine grained materials by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. 1993. V. A186. P. 141–148.
35. Kolobov Yu. R., Grabovetskaya G. P., Ivanov M. B., Valiev R. Z. et al. // Proc. of the NATO ARW on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. NATO Sci. Series. Eds. T. C. Lowe, R. Z. Valiev. Kluwer Publ., 2000. V. 80. P. 261–256.

ОБ АВТОРАХ



Александр Игорь Васильевич, профессор, зам. зав. каф. общей физики УГАТУ, вед. науч. сотр. ИФПМ НИЧ УГАТУ. Дипл. физик (БГУ, 1976). Д-р физ.-мат. наук по физике твердого тела (ИФМ УрНЦ РАН, 1997). Исследования в области физики прочности и пластичности материалов.



Кильмаметов Аскар Райтович, мл. науч. сотр. Института физики перспективных материалов УГАТУ. Дипл. физик (МИФИ, 1994). Исследования в области рентгеноструктурного анализа объемных наноструктурных материалов.



Дубравина Анна Александровна, ассист. каф. общей физики, мл. науч. сотр. ИФПМ НИЧ УГАТУ. Дипл. инж.-материаловед (УГАТУ, 1998). Исследования в обл. наноструктурных материалов, полученных интенсивной пластической деформацией.



Еникеев Нариман Айратович, ст. науч. сотр. того же ин-та. Дипл. физик (БГУ, 1990). Канд. физ.-мат. наук по физике конденсированного состояния (Уфа, 2001). Исследования в области моделирования дефектной структуры объемных наноструктурных материалов.



Валиев Руслан Зуфарович, проф., зав. каф. общей физики УГАТУ, науч. рук. ИФПМ НИЧ УГАТУ, чл.-кор. АН РБ. Дипл. инж.-металлург (УПИ, 1971). Д-р физ.-мат. наук (ИМ АН СССР, 1984). Исследования в области получения объемных наноструктурных материалов.