

**ACCELERATED MASS TRANSFER
UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND SEVERE
ION IMPLANTATION**

*Boris Borisovich Straumal^{1a}, Nikolay Fedorovich Vershinin¹,
Sergei Vladimirovich Kuznetsov¹, Sergei Aleksandrovich Vinokurov¹,
Alena Sergeevna Gornakova¹, Olga Aleksandrovna Kogtenkova¹,
Andrey Aleksandrovich Mazilkin¹, Luong Van Duong²*

¹ Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, 2 Academician Osipyan st., 142432 Chernogolovka, Russia

² Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Road, Nghia Do, Hanoi, Vietnam

^a straumal@issp.ac.ru

ABSTRACT

Under severe plastic deformation (SPD), the phase transformations are often observed, which are accompanied by accelerated mass transfer. In aluminum, copper, and titanium alloys, an equilibrium was observed between the formation and decomposition of a supersaturated solid solution during SPD. In this case, accelerated mass transfer of the atoms of the matrix and the dissolved component occurs. Estimates of the effective diffusion coefficient for such mass transfer caused by SPD were carried out. It was found that the effective diffusion coefficient D_{eq} at SPD is 8–12 orders of magnitude higher than the values of the bulk thermal diffusion coefficient D_v at the temperature of SPD experiment (usually 300 K). This is most likely due to the high content of lattice defects in the stationary state that occurs during SPD. Thus, the D_{eq} value observed during the SPD at $T_{SPD} = 300$ K is comparable to the D_v value at some effective temperature T_{eff} , which is much higher than the temperature of the SPD experiment T_{SPD} . We recently developed an installation for low-energy, high-current ion implantation using a Hall-current accelerator. In particular, it enables the implantation of oxygen and nitrogen ions at current densities which several orders of magnitude higher than those achieved with standard ion implantation methods. Consequently, for instance, the penetration depth of oxygen ions into titanium at an energy of 1 keV is approximately 15 micrometers in our setup, compared to the standard 15 nanometers. We believe there is a certain similarity between deformation-induced and ion-induced mass transport under conditions far from equilibrium. Therefore, this new process can be called, similar to SPD, severe ion implantation.

KEYWORDS

Mass transfer; severe plastic deformation; severe ion implantation; metallic alloys; oxygen.

УСКОРЕННЫЙ МАССОПЕРЕНОС ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

*Борис Борисович Страумал^{1а}, Николай Фёдорович Вершинин¹,
Сергей Владимирович Кузнецов¹, Сергей Александрович Винокуров¹,
Алёна Сергеевна Горнакова¹, Ольга Александровна Когтенкова¹,
Андрей Александрович Мазилкин¹, Луонг Ван Дуонг²*

¹ Институт физики твердого тела им. Осипяна РАН, Россия, 142432 Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 2

² Институт материаловедения Вьетнамской академии науки и технологии, Вьетнам, Ханой, Нья До, Хоанг Еуок Вьет Роуд, 18

^а straumal@issp.ac.ru

АННОТАЦИЯ

При интенсивной пластической деформации (ИПД) часто наблюдаются фазовые превращения, которые сопровождаются ускоренным массопереносом. В сплавах алюминия, меди и титана при ИПД наблюдалось равновесие между образованием и распадом пересыщенного твердого раствора. При этом происходит ускоренный массоперенос атомов матрицы и растворенного компонента. Были проведены оценки эффективного коэффициента диффузии для такого массопереноса, вызванного ИПД. Обнаружено, что эффективный коэффициент диффузии D_{eq} при ИПД на 8–12 порядков величины превышает значения коэффициента объемной термической диффузии D_v при температуре ИПД эксперимента (обычно это 300 К). Это связано, по всей видимости, с высоким содержанием дефектов решетки в стационарном состоянии, возникающим при ИПД. Таким образом, величина D_{eq} , наблюдаемая в ходе ИПД при $T_{SPD} = 300$ К сравнима с величиной D_v при некоторой эффективной температуре T_{eff} , намного превышающей температуру ИПД эксперимента T_{SPD} . Недавно нами была разработана установка для низкоэнергетической высокоточной ионной имплантации в ускорителе с Холловским током. Она, в частности, позволяет проводить имплантацию ионов кислорода и азота с плотностью ионного тока на несколько порядков выше, чем в стандартных методах ионной имплантации. В результате, например, глубина проникновения ионов кислорода в титан при энергии 1 кВ в нашем случае вместо стандартных 15 нанометров составляет около 15 микрометров. По нашему мнению, существует определенное сходство между деформационно-стимулированным и ионно-стимулированным массопереносом в сильно неравновесных условиях.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Массоперенос; интенсивная пластическая деформация; интенсивная ионная имплантация; металлические сплавы; кислород.

Введение

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) – это сравнительно новый и мощный метод в арсенале металлургов и инженеров для изменения структуры и свойств материалов [1]. Идея ИПД заключается в деформации материала в ограниченном пространстве. Это

позволяет увеличить деформацию до огромных значений без разрушения образца. ИПД часто приводит к фазовым превращениям в материалах [2, 3], таким, например, как образование [4–12] или распад [13–15] пересыщенного твердого раствора, растворение фаз [16–28], разупорядочение упорядоченных фаз [19–31], аморфизация кристаллических

фаз [32–40], синтез низкотемпературных [21, 28] или высокотемпературных аллотропных модификаций [41–43] или же фаз высокого давления [44–52], а также нанокристаллизация в аморфной матрице [53–61]. Довольно часто фазы после ИПД совпадают с фазами, которые появляются в материале после длительного отжига при определенной (повышенной) температуре. Эта температура называется эффективной температурой $T_{\text{эф}}$. Недавно было продемонстрировано, что концепция эффективной температуры $T_{\text{эф}}$, первоначально предложенная для материалов, подвергающихся сильному облучению [62], применима также для ИПД [63]. Если перемещения атомов, вызванные внешним воздействием (деформацией или облучением), выше по сравнению с обычной термодиффузией, материал вынужден переходить в состояние, эквивалентное состоянию при определенной повышенной (эффективной) температуре $T_{\text{эф}}$. Можно оценить $T_{\text{эф}}$, если фазы в материале после ИПД обработки отличаются от фаз до ИПД [63].

В частности, для изучения фазовых превращений очень чувствительным параметром является состав твердого раствора в матрице. За ним можно легко следить, измеряя с помощью рентгеновской дифракции период решетки этого твердого раствора. Именно так мы обнаружили во многих экспериментах, что период решетки твердого раствора отвечает не температуре механической обработки с помощью кручения под высоким давлением (КВД), а более высокой температуре $T_{\text{эф}}$. Ее мы называли эффективной температурой $T_{\text{эф}}$. Иногда она превышает температуру ИПД эксперимента T_{SPD} на несколько сотен градусов. Более того, ИПД обработка при температуре окружающей среды T_{SPD} обычно приводит к очень быстрым фазовым превращениям, что легко понять, если учесть высокую плотность дефектов при ИПД, аналогичную плотности дефектов при повышенной температуре. Повышенное давление, напротив, приводит к снижению коэффициента диффузии и/или подвижности границ зерен

[64, 65]. Для некоторых фазовых превращений, обусловленных ИПД, требуется лишь небольшое смещение атомов, тогда как для других необходим массоперенос на большие расстояния. Результаты таких переходов, обусловленных ИПД, не могут быть объяснены объемной диффузией или даже диффузией по границам зерен при температуре ИПД T_{SPD} (которая обычно остается немного выше температуры окружающей среды).

Изменения концентрации твердого раствора при ИПД в большом, макроскопическом образце означает, что растворенные атомы в твердом растворе перемещаются на некоторое расстояние. Они или уходят в твердый раствор из частиц второй фазы, или, наоборот, конденсируются на частицах второй фазы, уходя из твердого раствора. Зная изменение концентрации, расстояние, на которое должны переместиться атомы, и продолжительность эксперимента, можно оценить эквивалентный коэффициент объемной диффузии D_{eq} , который может обеспечить такой перенос массы.

Такие оценки дают значение для эквивалентного коэффициента диффузии D_{eq} , которые на много порядков превышают значение коэффициента объемной диффузии D_v при температуре ИПД эксперимента T_{SPD} . Зная экспериментальные данные по зависимости коэффициентов объемной диффузии от температуры, можно оценить температуру, при которой такие значения коэффициентов объемной диффузии достигаются в обычных условиях без ИПД деформации. Иными словами, по скорости массопереноса тоже можно оценить эффективную температуру ИПД $T_{\text{эф}}$. Интересно, что эти оценки обычно близки к оценкам по изменению концентрации в твердом растворе. Такие данные были нами получены для сплавов на основе меди, алюминия, титана и др.

Кроме того, недавно нами была разработана установка для низкоэнергетической высокоточной ионной имплантации в ускорителе с Холловским током. Она, в частности, позволяет проводить имплантацию

ионов кислорода и азота с плотностью ионного тока на несколько порядков выше, чем в стандартных методах ионной имплантации. В результате, например, глубина проникновения ионов кислорода в титан при энергии 1 кВ в нашем случае вместо стандартных 20 нм составляет около 20 мкм. По нашему мнению, существует определенное сходство между деформационно-стимулированным и ионно-стимулированным массопереносом в сильно неравновесных условиях.

1. Методика исследований

В работе были изучены сплавы алюминия с цинком, медью, серебром и магнием, сплавы меди с кобальтом, никелем, оловом, серебром, индием и алюминием, а также сплавы титана с железом, кобальтом и никелем. Сплавы были выплавлены индуктивным методом в вакууме с использованием компонентов высокой чистоты. Расплав заливали в вакууме в охлаждаемый водой цилиндрический медный тигель диаметром 10 мм. После распила на электроискровом станке, шлифовки и химического травления диски толщиной 0,7 мм, вырезанные из отлитых цилиндров, помещали в герметичные и вакуумированные ампулы из кварца (остаточное давление $p = 4 \times 10^{-4}$ Па). Они были отожжены при различных температурах в печи сопротивления СНОЛ и закалены с ампулой в воде комнатной температуры. После отжига и закалки образцы деформировали кручением под высоким давлением (КВД) в установке типа наковальни Бриджмена (комнатная температура, давление 5–7 ГПа, 1 оборот в минуту, 5 оборотов) с использованием специально изготовленного устройства для КВД с компьютерным управлением (W. Klement GmbH, Ланг, Австрия). Крутящий момент, измеренный во время КВД, увеличивался в течение 1–2 оборотов наковальни, а затем оставался неизменным (т.е. достигал стационарного состояния). КВД обработка приводит к небольшому нагреву образца примерно до 40–50 °С в стационарном режиме. После КВД центральная (малодеформированная)

часть каждого диска (диаметром около 3 мм) была исключена из дальнейших исследований. Из цилиндрических слитков диаметром $\varnothing 10$ мм также были вырезаны кусочки толщиной 2 мм, которые затем были разделены на четыре части. Эти отлитые образцы были залиты пластмассой, а затем механически отшлифованы и отполированы с использованием алмазной пасты 1 мкм на последнем этапе полировки для металлографического исследования.

Ионы O^{2-} с энергией 800 эВ и дозой 10^{21} ион/см² были имплантированы в титановую подложку (99,99%) в течение 6 часов с использованием ускорителя с Холловским током в многофункциональной высоковакуумной установке «Ромашка», изготовленной в нашей лаборатории. Во время имплантации поток ионов нагревал титановую подложку до температуры 600 °С. Для создания канавок глубиной 20–30 мкм для измерения профилей титана и кислорода использовался метод образования кратеров с помощью твердого шарика диаметром 20 мм. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились с использованием двухлучевого микроскопа VERSA 3D HighVac FEI (Нидерланды, США) и микроскопа Vega TS5130 MM (Tescan), оснащенного энергодисперсионным спектрометром LINK (Oxford Instruments). Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с использованием дифрактометра smartLAB (Rigaku) с излучением Cu Ka. Фазовый анализ и расчет параметров кристаллической решетки проводили с использованием программы PowderCell 2.4 (PowderCell для Windows. Версия 2.4. 08.03.2000, Вернер Краус и Герт Нольце, BAM, Берлин). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились с использованием микроскопа JEOL JEM 2010 (Jeol, Япония) с рабочим напряжением 200 кВ, оснащенного анализатором EDS. Образцы для ПЭМ-исследований были вырезаны с использованием системы сфокусированного ионного пучка (FIB).

2. Результаты и их обсуждение

Движение атомов, вызванное интенсивным внешним воздействием, может привести как к ускоренной диффузии, так и к фазовым превращениям в материале. Исторически такое необычное поведение впервые наблюдалось в материалах, подвергшихся сильному облучению [62]. Ж. Мартен предложил упрощенное описание методом среднего поля для твердых растворов, в которых происходит перемешивание атомов, вызванное нейтронным облучением [62]. Его основная идея заключалась в том, что принудительное перемешивание, вызванное облучением, вызывает увеличение энтропии и изменяет термодинамические потенциалы в сплаве. В приближении Брэгга-Вильямса Ж. Мартен был сформулирован закон соответствующих состояний: равновесная конфигурация твердого тела под действием потока облучения θ при температуре T идентична конфигурации при $\Delta = 0$ и некоторой эффективной температуре

$$T_{\text{eff}} = T(1 + \Delta). \quad (1)$$

Если вызванные излучением перемещения атомов подобны по амплитуде обычным диффузионным скачкам, они могут быть описаны «баллистическим» коэффициентом диффузии D_{ball} и $\Delta = D_{\text{ball}}/D_b$, где D_b – обычный объемный коэффициент диффузии, возможно увеличенный из-за неравновесной концентрации дефектов [62]. Это означает, что для описания системы, подвергнутой облучению, можно использовать фазовую диаграмму равновесия, но при T_{eff} вместо фактической температуры эксперимента T . Например, если на фазовой диаграмме при T_{eff} присутствует жидкая фаза, то при облучении будет наблюдаться аморфная фаза [62, 66].

Чтобы проверить применимость закона Мартена (1) к вынужденной диффузии, вызванной деформацией чистого сдвига (D_{HPT}) вместо облучения (D_{ball}), необходимо проанализировать эксперименты, в которых ИПД

приводит к фазовым превращениям. Мы выбрали для сравнения данные, в которых (i) движения атомов, вызванные ИПД, сопоставимы друг с другом, т.е. КВД проводилось при давлении 4–6 ГПа с 4–6 поворотами плунжера, и (ii) фазы, появившиеся после КВД, могут быть легко найдены на фазовых диаграммах и отличаются от тех, которые присутствуют в образцах до КВД.

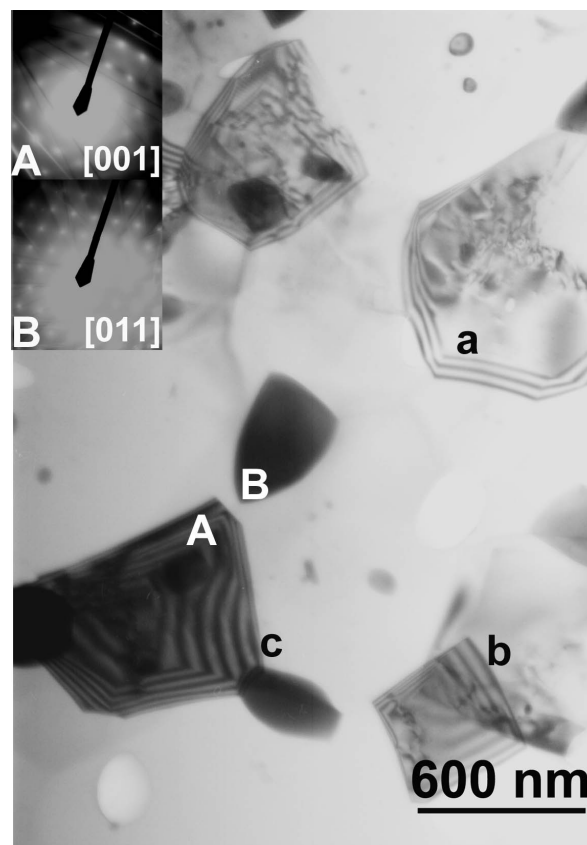


Рис. 1. Микроструктура сплава Al–20 мас.% Zn после КВД. ПЭМ-микрофотография в светлом поле, на которой видны зерна (Al) и (Zn) с экстинкционными контурами в точках a, b и c. Показаны также картины электронной дифракции для зерен (Al) и (Zn) в точках A и B соответственно. Воспроизведено из работы [13] с разрешения Elsevier ©2004

Fig. 1. Microstructure of the Al–20 wt.% Zn alloy after HPT deformation. Bright field TEM micrograph showing (Al) and (Zn) grains with extinction contours in points a, b, and c. Electron diffraction patterns for (Al) and (Zn) grains are also shown in points a and b, correspondingly. Reproduced from ref. [13] with permission from Elsevier ©2004

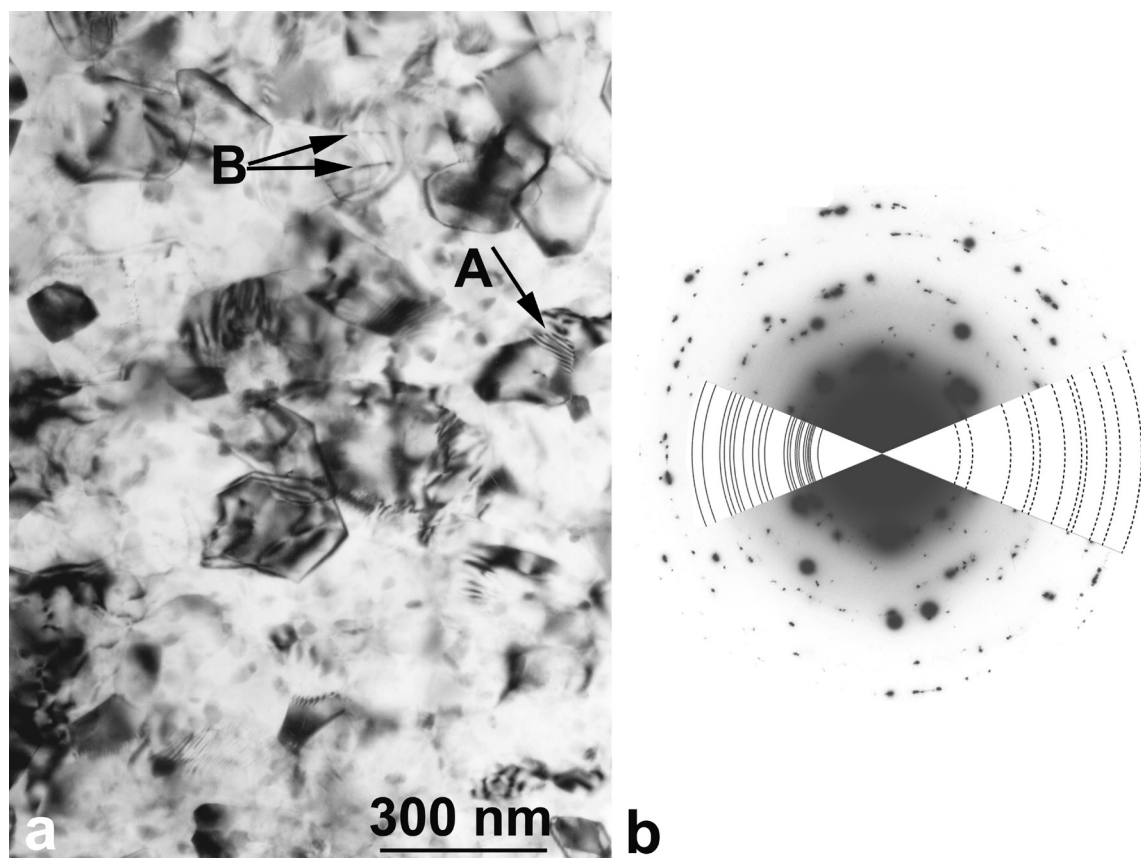


Рис. 2. Микроструктура сплава Al–5 мас.% Mg после КВД.
 (а) микрофотография в светлом поле (BF). А – дислокации. В – границы субзерен.
 (б) Картины электронной дифракции с отражениями Al (сплошные линии) и β -фазы (пунктирные линии). Положение колец также показано для β -фазы (слева) и (Al) (справа). Воспроизведено из работы [13] с разрешения Elsevier ©2004

Fig. 2. Microstructure of the Al–5 wt.% Mg alloy after HPT deformation.
 (a) bright field (BF) micrograph. A – dislocations. B – subgrain boundaries. (b) Electron diffraction patterns with reflexes of Al (solid lines) and β -phase (dotted lines). The positions of rings are also shown for β -phase (left) and (Al) (right). Reproduced from ref. [13] with permission from Elsevier ©2004

Фазовые превращения при ИПД (растворение и образование частиц второй фазы, аморфизация, переходы между фазами Юм-Розери и т.д.) связаны с перераспределением компонентов и, следовательно, с массопереносом. Этот массоперенос, вызванный ИПД, протекает чрезвычайно быстро (обычное время установления стационарного режима при КВД составляет всего 2–5 минут) и при температуре окружающей среды без существенного повышения нагрева образца. Оценим теперь наблюдаемый массоперенос, обусловленный ИПД, используя эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{эф}}$, и сравним его с «обычными» коэффициентами объ-

емной диффузии D при температуре КВД-обработки и при $T_{\text{эф}}$.

Пересыщение в твердом растворе является движущей силой объемной диффузии (массопереноса) цинка и магния в сплавах Al–Zn и Al–Mg из твердого раствора в преципитаты, которые представляют собой соответственно частицы (Zn) и β -фазы (Al_3Mg_2) [13]. Мы можем предположить, что средний путь диффузии L для отдельных атомов цинка и магния во время КВД-обработки, можно оценить как размер зерен в сплавах Al–Zn и Al–Mg после КВД. Они были равны соответственно примерно 800 и 100 нм (см. рис. 1).

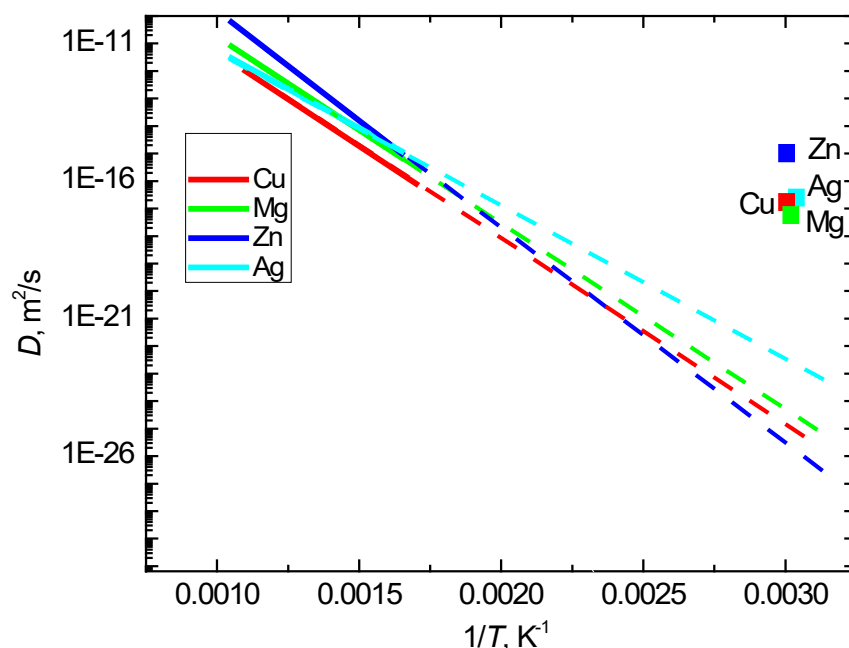


Рис. 3. Температурные зависимости в аррениусовских координатах для коэффициентов объемной диффузии D_v меди, магния, цинка и серебра в алюминии (показаны сплошными линиями). Пунктирными линиями показана экстраполяция этих экспериментальных данных к температуре КВД ($T_{\text{SPD}} = 300$ К). Квадратами обозначены величины эквивалентного коэффициента диффузии этих элементов D_{eq} при массопереносе во время КВД [66–69]

Fig. 3. Temperature dependences in Arrhenius coordinates for the coefficients of volume diffusion D_v of copper, magnesium, zinc, and silver in aluminum (shown by solid lines). The dotted lines show the extrapolation of these experimental data to the HPT temperature ($T_{\text{SPD}} = 300$ K). The squares indicate the values of the equivalent diffusion coefficient D_{eq} of these elements during the HPT induced mass transfer [66–69]

Таким образом, мы можем оценить величину D_{eq} , которая обеспечивает распад пересыщенного твердого раствора, используя приблизительное соотношение $L \approx (D_{\text{eq}} t)^{0.5}$ ($t = 300$ с, то есть продолжительность КВД обработки). D_{eq} соответствует коэффициенту объемной диффузии, равному 10^{-15} м²с⁻¹ для цинка и 10^{-17} м²с⁻¹ для магния. Существуют две группы данных для объемной диффузии изотопов цинка в алюминии: измеренные в поликристаллах ($D_0 = 0,30 \cdot 10^{-4}$ м²с⁻¹, $Q = 121,4$ кДж·моль⁻¹, полученные на ^{65}Zn в диапазоне 700–920 К [67]) и в монокристаллах ($D_0 = 0,259 \cdot 10^{-4}$ м²с⁻¹, $Q = 120,8$ кДж·моль⁻¹, 630–926 К, ^{65}Zn [68]). После экстраполяции к 300 К (температуре КВД обработки) оба результата дают очень близкие значения $D(300 \text{ К}) = 0,95 \cdot 10^{-23}$ м²с⁻¹ и $D(300 \text{ К}) = 1,0 \cdot 10^{-23}$ м²с⁻¹. Это примерно на 8 порядков меньше значения D_{eq} , рассчитанного по пути диффузии фактического рас-

пада твердого раствора во время КВД. Экстраполяция данных для объемной диффузии магния в монокристаллах Al ($D_0 = 1,24 \cdot 10^{-4}$ м²с⁻¹, $Q = 130,4$ кДж·моль⁻¹, 667–928 К, ^{28}Mg [69]) дает $D(300 \text{ К}) = 1,7 \cdot 10^{-24}$ м²с⁻¹. Это означает, что, хотя магний диффундирует медленнее, чем цинк, разница примерно на 8 порядков с величиной D_{eq} остается.

В случае распада твердого раствора в сплавах Cu–Ni [15] средний размер зерен после КВД составляет около 100 нм. Приблизительное соотношение $L \approx (D_{\text{eq}} t)^{0.5}$ ($t = 300$ с – продолжительность КВД обработки) дает $D_{\text{eq}} = 3 \cdot 10^{-17}$ м²/с. По нашему мнению, маловероятно, что массовая взаимная диффузия ответственна за распад твердого раствора во время КВД обработки. Действительно, диапазон объемных коэффициентов химической взаимодиффузии в сплавах Cu–Ni при комнатной температуре можно оценить по коэффициентам диффу-

зии примесей никеля в меди и меди в никеле (рис. 4). Экстраполируя литературные данные на комнатную температуру (27 °C), получаем $= 4,8 \cdot 10^{-44} \text{ м}^2/\text{с}$ и $= 2,3 \cdot 10^{-49} \text{ м}^2/\text{с}$ [70] (см. рис. 4). Эти коэффициенты диффузии могут быть значительно увеличены за счет неравновесных избыточных вакансий, образующихся во время КВД. Предполагая, что максимальная концентрация вакансий, которую может поддерживать твердое вещество, соответствует равновесной концентрации вакансий при температуре плавления, и учитывая литературные значения энтальпий образования вакансий, равные 1,28 эВ и 1,88 эВ для меди и никеля соответственно [71], мы оцениваем максимальные коэффициенты диффузии при 300 К как $= 3 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2/\text{с}$ и $= 3 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$. Эти значения все еще на 6–10 порядков ниже нашей оценки $D_{\text{eq}} = 3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$. Внешнее давление может дополнительно замедлить диффузию [64, 65]. В то же время, экстраполируя коэффициенты диффузии по «сверхбыстрым» границам зерен, измеренные недавно в чистом никеле [72] и сплаве Cu–Zr [73], обработанном методом равноканального углового прессования (РКУП), мы получаем коэффициенты диффузии по границам зерен при комнатной температуре в диапазоне $3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$. Это ближе к нашей оценке $D_{\text{eq}} = 3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, при этом оставшаяся разница в три порядка величины, возможно, связана с неопределенностями в определении D_{eq} , различиями между процессами РКУП и КВД, а также с тем фактом, что измерения диффузии в работах [72, 74] были выполнены после процесса РКУП, так что значительная часть неравновесных дефектов имела время для аннигиляции. В заключение, простые оценки, представленные выше, подтверждают гипотезу о том, что процесс распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Cu – 42 мас.% Ni и Cu – 77 мас.% Ni контролируется границами зерен, а не объемной взаимной диффузией.

Подставляя в уравнение (1) нашу оценку $D_{\text{eq}} = 3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, получим $D_{\text{Ball}} = D_{\text{HPT}} = 2,4 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ для «баллистического» коэф-

фициента взаимной диффузии. Физическим механизмом перемешивания, вызванного пластическим сдвигом, является придание шероховатости поверхности раздела двух материалов [74]. Это придание шероховатости является кинематическим по своей природе (т.е. контролируется главным образом геометрией скольжения) и слабо зависит от других характеристик материала. Это объясняет, почему в сплавах Al–Zn эффективная температура КВД была близка к комнатной температуре. Действительно, коэффициент химической взаимной диффузии в сплавах Al–Zn на много порядков выше, чем в сплавах Cu–Ni при той же температуре, из-за более высокой температуры плавления последнего. Например, коэффициент диффузии примеси цинка в алюминии, экстраполированный на комнатную температуру по данным высокотемпературных измерений, составляет $4,7 \cdot 10^{-26} \text{ м}^2/\text{с}$, что на 18 порядков больше, чем [70]. Учет неравновесных дефектов, возникающих при КВД, уменьшает этот огромный разрыв, но разница в несколько порядков все равно остается.

В сплавах Cu–Co с высоким содержанием меди [75] преципитаты кобальта в образце частично растворились во время КВД за время $t = 300 \text{ с}$ [75]. Предположим, что это растворение контролировалось диффузией атомов. Путь диффузии в этом случае был бы равен расстоянию между мелкими выделениями кобальта, т.е. $d = 200 \text{ нм}$ [75]. Это соответствует объемному коэффициенту диффузии $D_{\text{eq}} = 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$. С другой стороны, экстраполяция опубликованных результатов измерений диффузии на температуру ИПД обработки, $T_{\text{SPD}} = 300 \text{ К}$ дает $D = 10^{-38} \text{ м}^2/\text{с}$ для диффузии кобальта в меди [76] и $D = 10^{-35} \text{ м}^2/\text{с}$ для самодиффузии в Cu [77] (рис. 4). Если предположить, что массоперенос контролировался диффузией по границам зерен, то экстраполяция соответствующих данных на T_{SPD} показывает, что $D_{\text{GB}} = 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ для самодиффузии меди [78], $D_{\text{GB}} = 10^{-22} \text{ м}^2/\text{с}$ для диффузии никеля по границам зерен в крупнозернистых поликристаллах меди [79] и $D_{\text{GB}} = 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ для диффузии никеля в на-

нозернистых поликристаллах меди [80] (D_{GB} для кобальта до сих пор не измерялся). Как видно, расхождение велико: массоперенос во время КВД происходит на 3–12 порядков быстрее, чем может обеспечить любой возможный процесс диффузии. Более того, приложенное давление в 6 ГПа дополнительно замедляет диффузию, а также миграцию границ зерен [64, 65]. Следовательно, мы должны принимать во внимание механизмы массопереноса, обусловленные деформацией.

КВД сплава Cu–13,5 ат.% In приводит к частичному растворению выделений δ -фазы [81]. Мы можем оценить эквивалентный коэффициент диффузии D_{eq} для результатов этого массопереноса, вызванного КВД, из простого уравнения $L = (D_{eq} t)^{0.5}$, где $t = 300$ с (это продолжительность КВД), а L – расстояние массопереноса. Первоначальные

редко расположенные частицы δ -фазы размером в несколько микрометров были заменены мелкими частицами нанометрового размера. Кратчайшее возможное расстояние для этого массопереноса, вызванного КВД, сравнимо с размером зерен матрицы $L = 20$ нм. Другие оценки дали бы еще большие значения L . Таким образом, $D_{eq} = 10^{-18}$ м²/с. Экстраполяция D для самодиффузии меди и объемной диффузии в меди к 300 К (температура КВД обработки) дает $D = 10^{-35}$ м²/с [77] и $D = 10^{-39}$ м²/с [82] соответственно. Аналогичная экстраполяция коэффициента диффузии по границам зерен дает $D_{GB} = 10^{-28}$ м²/с [83]. Несмотря на то, что высокое давление замедляет как объемную, так и диффузию по границам зерен [64, 65], D_{eq} на 10–21 порядков величины превышает эти экстраполированные значения.

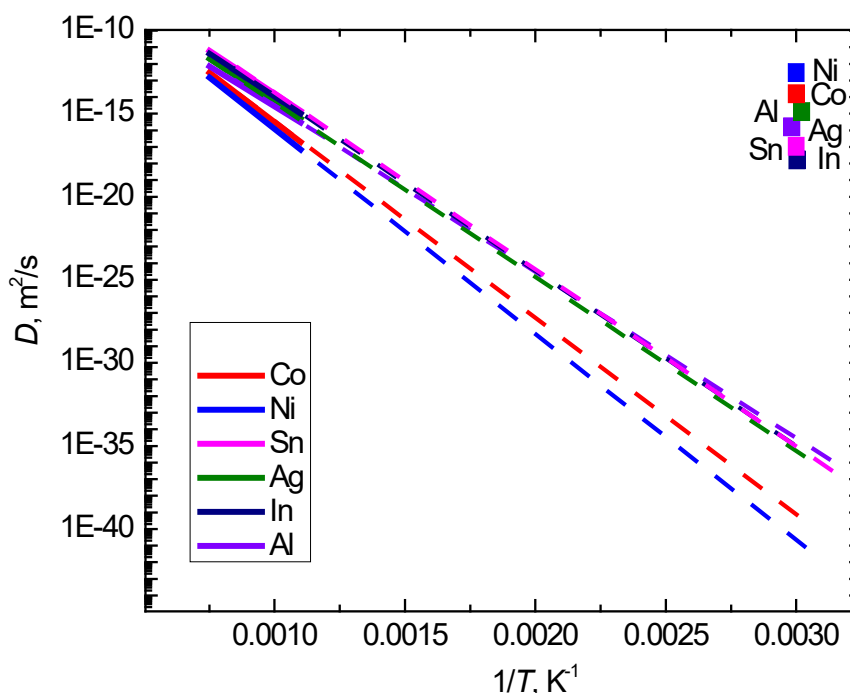


Рис. 4. Температурные зависимости в аррениусовских координатах для коэффициентов объемной диффузии D_v кобальта, никеля, олова, серебра, индия и алюминия в меди (показаны сплошными линиями). Пунктирными линиями показана экстраполяция этих экспериментальных данных к температуре КВД ($T_{SPD} = 300$ К). Квадратами обозначены величины эквивалентного коэффициента диффузии D_{eq} этих элементов при массопереносе во время КВД [70–87]

Fig. 4. Temperature dependences in Arrhenius coordinates for the coefficients of volume diffusion D_v of cobalt, nickel, tin, silver, indium and aluminum in copper (shown by solid lines). The dotted lines show the extrapolation of these experimental data to the HPT temperature ($T_{SPD} = 300$ K). The squares indicate the values of the equivalent diffusion coefficient D_{eq} of these elements during the HPT induced mass transfer [70–87]

Для сплавов Cu–Sn мы также можем сравнить массоперенос, вызванный деформацией, и обычную термодиффузию [84]. Объемный коэффициент диффузии D_{eq} , необходимый для такого массопереноса, может быть формально оценен по формуле $L = (D_{eq} t)^{0.5}$. Продолжительность процесса кручения под высоким давлением t составляет 300 с. Расстояние L , на котором происходит массоперенос, можно оценить как половину размера зерен после кручения под высоким давлением, т.е. $L \sim 100$ нм. Соответственно, $D_{eq} \sim 10^{-17}$ м²/с. Экстраполяция D для объемной самодиффузии в меди до 300 К (тем-

пература кручения под высоким давлением) и объемной диффузии олова в меди дает $D = 10^{-35}$ м²/с [77] и $D = 10^{-31}$ м²/с [83] соответственно. Хотя давление снижает объемный коэффициент и коэффициент диффузии по границам зерен [64, 65], D_{eq} на 14–18 порядков превышает эти экстраполированные значения. Это означает, что кручение под высоким давлением значительно ускоряет массоперенос, как и в наших предыдущих экспериментах. Следовательно, эквивалентный коэффициент диффузии для массопереноса, управляемого КВД, сравним с обычным коэффициентом диффузии при (повышенном) T_{eff} .

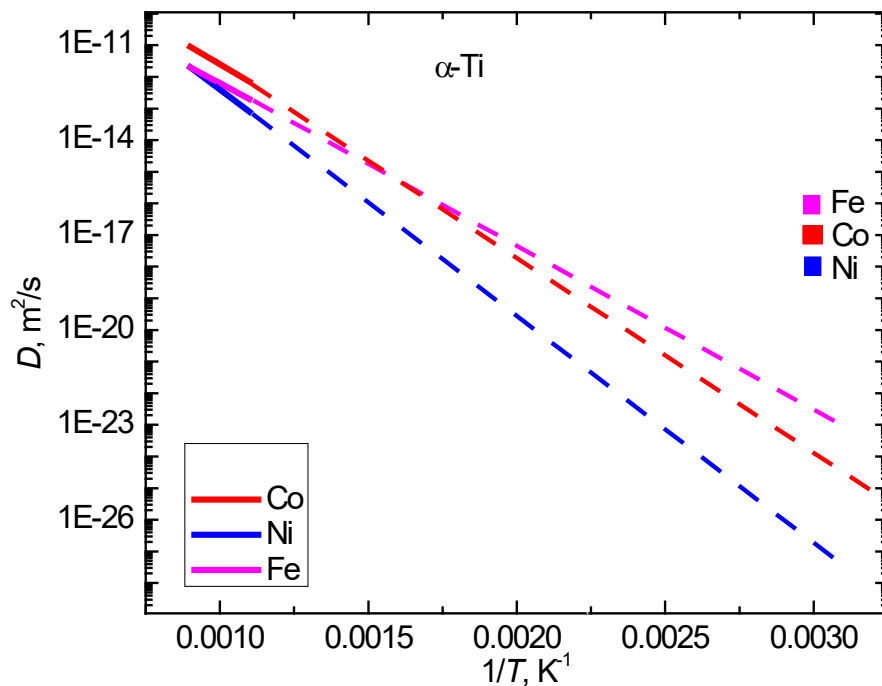


Рис. 5. Температурные зависимости в аррениусовских координатах для коэффициентов объемной диффузии D_v кобальта, никеля и железа в α -титане (показаны сплошными линиями). Пунктирными линиями показана экстраполяция этих экспериментальных данных к температуре КВД ($T_{SPD} = 300$ К). Квадратами обозначены величины эквивалентного коэффициента диффузии D_{eq} этих элементов при массопереносе во время КВД [88–93].

Fig. 5. Temperature dependences in Arrhenius coordinates for the coefficients of volume diffusion D_v of copper, cobalt, nickel, and iron in α -titanium (shown by solid lines). The dotted lines show the extrapolation of these experimental data to the HPT temperature ($T_{SPD} = 300$ K). The squares indicate the values of the equivalent diffusion coefficient D_{eq} of these elements during the HPT induced mass transfer [88–93]

В работах [88–90] нами были изучены явления при кручении под высоким давлением сплавов титана с железом, кобальтом и никелем. Фазовые превращения, которые происходят в этих материалах при КВД, намного сложнее, чем просто формирование и распад твердого раствора, как это наблюдалось в сплавах алюминия и меди. Причина этого состоит в том, что титан существует в трех аллотропических вариантах, а именно низкотемпературном α -Ti, высокотемпературном β -Ti, а также в виде фазы высокого давления ω -Ti. Тем не менее, в этих материалах тоже происходит измельчение элементов структуры при ИПД, а также изменения состава различных фаз. Эти явления позволяют оценить характерную длину для переноса массы в материале и, соответственно, эквивалентный коэффициент диффузии D_{eq} . На рис. 5 приведены температурные зависимости в аррениусовских координатах для коэффициентов объемной диффузии D_v кобальта, никеля и железа в α -титане (показаны сплошными линиями) [91–93]. Пунктирными линиями показана экстраполяция этих экспериментальных данных к температуре КВД ($T_{SPD} = 300$ K). Квадратами обозначены величины эквивалентного коэффициента диффузии D_{eq} этих элементов при массопереносе во время КВД. Как мы видим, и в сплавах титана эквивалентные коэффициенты диффузии D_{eq} при КВД на 7–8 порядков выше значений, которые получаются для экстраполяции от высоких температур для коэффициентов обычной диффузии D_v .

Анализируя и сравнивая все эти результаты, можно сделать вывод, что оригинальная идея Жоржа Мартена [62] в ее развитом виде применима также к фазовым преобразованиям, вызванным ИПД. Мы можем сделать этот вывод, несмотря на то что в модели Ж. Мартена предполагается, что движения атомов, обусловленные облучением, подобны диффузионным скачкам. Очевидно, что это не совсем верно для случая движений атомов, вызванным ИПД. Тем не менее общая тенденция (1) довольно схожа. В этой работе мы сравнили сплавы, деформированные методом КВД в сопоставимых условиях

($T_{SPD} \sim 300$ K, ~ 5 ГПа, ~ 1 об/мин, ~ 5 кручений). Можно предположить, что перемещения атомов, управляемые ИПД, сопоставимы во всех рассматриваемых системах. С другой стороны, «естественные» диффузионные скачки атомов сильно отличаются из-за разницы температур плавления T_m рассматриваемых материалов. Поскольку $T_{SPD} \sim 300$ K практически одинакова, «естественные» коэффициенты диффузии являются низкими для материалов с высоким T_m . В этом случае движения атомов, обусловленные ИПД, велики по сравнению с диффузионными скачками, а T_{eff} высока (как и предсказывал Ж. Мартен, см. уравнение (1)). В противоположном случае, при низком T_m (как в сплавах на основе алюминия), температура T_{eff} низкая и может быть близка к температуре окружающей среды при T_{SPD} [13, 14]. ИПД также ускоряет массообмен в материалах. Часто эквивалентный коэффициент диффузии для массопереноса, управляемого ИПД, сравним с обычным коэффициентом диффузии при (повышенном) T_{eff} .

Недавно нами была изучена имплантация кислорода в α -Ti. Ионы кислорода с энергией 800 эВ и дозой 10^{21} ион/см² были имплантированы в α -Ti с использованием холловского источника. Толщина имплантируемого слоя составила 15 мкм вместо 15 нм при дозе ниже 10^{18} ион/см² в случае обычной имплантации. Во время обработки ионный поток нагревал подложку до 600 °C. Зная глубину проникновения кислорода в подложку L и продолжительность эксперимента t можно приблизительно оценить эквивалентный коэффициент объемной диффузии D_{eq} для ионно-стимулированного массопереноса, используя формулу $L = (D_{eq} t)^{0.5}$. На рис. 6 показана температурная зависимость коэффициента объемной диффузии кислорода D в координатах Аррениуса, основанная на данных из [70]. Зеленые линии показывают D_v кислорода в α -Ti, а синие линии показывают D_v кислорода в β -Ti. Красным квадратом обозначено расчетное значение D_{eq} , соответствующее глубине проникновения кислорода, наблюдавшейся при имплантации в наш образец (его температура составляла 600 °C).

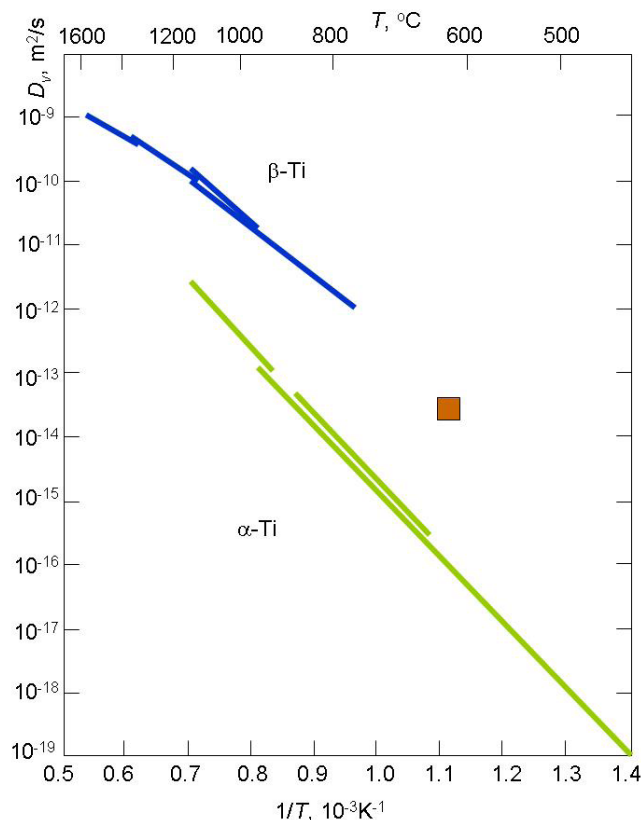


Рис. 6. Графики Аррениуса для коэффициента объемной диффузии D_v кислорода в $\alpha\text{-Ti}$ (зеленые линии) и $\beta\text{-Ti}$ (синие линии), взятые из [70]. Красный квадрат – это значение D_{eq} , рассчитанное по нашим данным

Fig. 6. Arrhenius plots for the volume diffusion coefficient D_v of oxygen in $\alpha\text{-Ti}$ (green lines) and $\beta\text{-Ti}$ (blue lines) taken from [70]. Red square is the D_{eq} value calculated for our data

Оценим теперь сравнительный вклад обычной и ионно-стимулированной диффузии в проникновение кислорода в титановую подложку. Глубина проникновения кислорода в $\alpha\text{-Ti}$ за счет обычной объемной диффузии при температуре 600°C за время эксперимента 6 ч составляет 1,5 мкм (по формуле $L = (D_{eq} t)^{0.5}$ при $t = 21\,600$ с и $D = 10^{-35} \text{ м}^2/\text{с}$, см. рис. 6). Таким образом, за счет объемной диффузии при 600°C за время эксперимента кислород проникнет в глубину подложки только на 1,5 мкм. Полная глубина проникновения составила 15 мкм. Следовательно, вклад ионно-стимулированной диффузии составил 13,5 мкм.

Определенное нами значение D_{eq} примерно на два порядка выше, чем D_v при 600°C , и эквивалентно D_v при 850°C . В нашем случае плотность потока ионов на три порядка

выше, чем в традиционных методах, где глубина проникновения является баллистической по своей природе. На наш взгляд, это приводит к повышенной концентрации дефектов кристаллической решетки, что приводит к высокой скорости массопереноса. В данном случае эта скорость эквивалентна скорости объемной диффузии кислорода в титане при температуре 850°C . Аналогичное увеличение скорости массопереноса – на несколько порядков – происходит и при ИПД. В процессе ИПД в образце образуется высокая стационарная концентрация дефектов, способствующая аномально быстрому массопереносу. Наиболее вероятно, что такая же высокая концентрация дефектов кристаллической решетки образуется также при ионной имплантации и облегчает массоперенос. Более того, в процессе ИПД при 300 K

фазы, образующиеся в образце, обычно наблюдаются при гораздо более высоких температурах. Экстраполяция значения D_v для высокотемпературной фазы β -Ti на низкие температуры (рис. 6) соответствует нашей красной точке для D_{eq} . Таким образом, наше значение D_{eq} хорошо согласуется с этой экстраполяцией. Это говорит о том, что в процессе имплантации создается не просто структура, богатая дефектами, но структура, эквивалентная высокотемпературной β -Ti-фазе.

Выводы

При интенсивной пластической деформации (ИПД) наблюдаются не только измельчение зерен и изменения механических свойств материала, но и разнообразные фазовые превращения. Более того, при интенсивной пластической деформации наблюдается ускоренный массоперенос в материале. Оценки эффективного коэффициента диффузии при ИПД дают значения, которые на много порядков выше, чем коэффициенты объемной диффузии при температуре ИПД обработки. Похожее явление наблюдается и при интенсивной ионной имплантации с помощью холловского источника. Оба класса явлений роднит то обстоятельство, что и при ИПД, и при интенсивной ионной имплантации наблюдается высокая стационарная концентрация дефектов в материале, которая и способствует ускоренному переносу массы.

Благодарности / Acknowledgments

Авторы благодарят акад. АН РБ Р.З. Валиева за обсуждение результатов, М.Б. Юскова за помощь в проведении экспериментов, Центр коллективного пользования ИФТТ РАН за предоставленное оборудование, а также Вьетнамскую Академию Наук и Технологии (проект QTRU06.07/26-28).

The authors thank Academician R.Z. Valiev of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan for discussing the results,

M.B. Yuskov for assistance in conducting the experiments, the Shared Use Center of the Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences (ISSP RAS) for the equipment provided, as well as the Vietnam Academy of Science and Technology (project QTRU06.07/26-28).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Progress in Materials Science. 45, 103–189 (2000). DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00007-9.
2. Teitel' E.I., Metlov L.S., Gunderov D.V., Korznikov A.V. On the structural and phase transformations in solids induced by severe plastic deformation // Physics of Metals and Metallography. 113, 1162–1168 (2012). DOI: 10.1134/S0031918X12120095.
3. Sauvage X., Chbihi A., Quelennec X. Severe plastic deformation and phase transformations // Journal of Physics. 240, 012003 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/240/1/012003
4. Zhang H.W., Ohsaki S., Mitao S., et al. Microstructural investigation of white etching layer on pearlite steel rail // Materials Science and Engineering A. 421, 191–199 (2006). DOI: 10.1016/j.msea.2006.01.033.
5. Lojkowski W., Djahanbakhsh M., Burkle G., et al. Nanostructure formation on the surface of railway tracks // Materials Science and Engineering A. 303, 197–208 (2001). DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01947-X.
6. Hono K., Ohnuma M., Murayama M., et al. Cementite decomposition in heavily drawn pearlite steel wire // Scripta Materialia. 44, 977–983 (2001). DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00690-4.
7. Taniyama A., Takayama T., Arai M., Hamada T. Structure analysis of ferrite in deformed pearlitic steel by means of X-ray diffraction method with synchrotron radiation // Scripta Materialia. 51, 53–58 (2004). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.03.018.
8. Gavriljuk V.G. Decomposition of cementite in pearlitic steel due to plastic deformation // Materials Science and Engineering A 345, 81–89 (2003). DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00358-1.
9. Sauvage X., Quelennec X., Malandain J.J., Pareige P. Nanostructure of a cold drawn tempered martensitic steel // Scripta Materialia. 54, 1099–1103 (2006). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.11.068.
10. Teplov V.A., Pilugin V.P., Gaviko V.S., Chernyshov E.G. Non-equilibrium solid-solution and nanocrystal structure of Fe-Cu alloy after plastic deformation under pressure // Philosophical Magazine B. 68, 877–881 (1993). DOI: 10.1080/13642819308217944.

11. Stolyarov V.V., Lapovok R., Brodova I.G., Thomson P.F. Ultrafine-grained Al-5 wt.% Fe alloy processed by ECAP with backpressure // *Materials Science and Engineering A*. 357, 159–167 (2003). DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00215-6.
12. Sauvage X., Wetscher F., Pareige P. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite // *Acta Materialia*. 53 (2005) 2127–2135. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.01.024.
13. Straumal B.B., Baretzky B., Mazilkin A.A., et al. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al-Zn and Al-Mg alloys // *Acta Materialia*. 52, 4469–4478 (2004). DOI: 10.1016/j.actamat.2004.06.006.
14. Mazilkin A.A., Straumal B.B., Rabkin E., et al. Softening of nanostructured Al-Zn and Al-Mg alloys after severe plastic deformation // *Acta Materialia*. 54, 3933–3939 (2006). DOI: 10.1016/j.actamat.2006.04.025.
15. Straumal B.B., Protasova S.G., Mazilkin A.A., et al. Severe plastic deformation on powder metallurgy Cu-Al-Ni shape memory alloys // *Journal of Materials Science*. 47, 360–367 (2012). DOI: 10.1016/j.matpr.2015.07.390.
16. Cepeda-Jiménez C.M., García-Infanta J.M., Zhilyaev A.P., et al. Influence of the thermal treatment on the deformation-induced precipitation of a hypoeutectic Al-7 wt% Si casting alloy deformed by high-pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. 509, 636–643 (2011). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.122
17. Ivanisenko Y., MacLaren I., Sauvage X., et al. Shear-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in nanoscale Fe-C composite // *Acta Materialia*. 54, 1659–1669 (2006). DOI: 10.1016/j.actamat.2005.11.034.
18. Sauvage X., Ivanisenko Y. The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation // *Journal of Materials Science*. 42, 1615–1621 (2007). DOI: 10.1007/s10853-006-0750-z.
19. Ivanisenko Y., Lojkowski W., Valiev R.Z., Fecht H.J. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion // *Acta Materialia*. 51, 5555–5570 (2003). DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00419-1.
20. Sagaradze V.V., Morozov S.V., Shabashov V.A., et al. Anomalous diffusion phase transformations in steels upon severe cold deformation // *Physics of Metals and Metallography*. 66, 328–338 (1988). DOI: 10.1134/S0031918X11020256.
21. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., et al. Fe-C nanograined alloys obtained by high-pressure torsion: Structure and magnetic properties // *Materials Science and Engineering A*. 503, 185–189 (2009). DOI: 10.1016/j.msea.2008.03.052.
22. Sagaradze V.V., Shabashov V.A. Deformation-induced anomalous phase transformations in nanocrystalline FCC Fe-Ni based alloys // *Nanostructured Materials*. 9, 681–684 (1997). DOI: 10.1016/S0965-9773(97)00150-1.
23. Murayama M., Hono K., Horita Z. Microstructure evolution in an Al-1.7at%Cu alloy deformed by equal channel angular pressing // *Materials Transactions, JIM*. 40, 938–941 (1999). DOI: 10.2320/matertrans1989.40.938.
24. Ohsaki S., Kato S., Tsuji N., et al. Bulk mechanical alloying of Cu-Ag and Cu/Zr two-phase microstructures by accumulative roll-bonding process // *Acta Materialia*. 55, 2885–2895 (2007). DOI: 10.1016/j.actamat.2006.12.027.
25. Sauvage X., Pippan R. Nanoscaled structure of a Cu-Fe composite processed by high-pressure torsion // *Materials Science and Engineering A*. 410–411, 345–347 (2005). DOI: 10.1016/j.msea.2005.08.122.
26. Sauvage X., Genevois C., Da Costa G., Pantisyrny V. Atomic scale characterization of deformation-induced interfacial mixing in a Cu/V nanocomposite wire // *Scripta Materialia*. 61, 660–663 (2009). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.06.007.
27. Sauvage X., Lefebvre W., Genevois C., et al. Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation // *Scripta Materialia*. 60, 1056–1061 (2009). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.02.019.
28. Straumal B.B., Dobatkin S.V., Rodin A.O., et al. Structure and properties of nanograined Fe-C alloys after severe plastic deformation // *Advanced Engineering Materials*. 13, 463–469 (2011). DOI: 10.2320/matertrans. MD201111.
29. Korznikov A.V., Dimitrov O., Korznikova G.F., et al. Nanocrystalline structure and phase transformation of the intermetallic compound TiAl processed by severe plastic deformation // *Nanostructured Materials*. 11, 17–23 (1999). DOI: 10.1016/S0965-9773(98)00157-3.
30. Korznikov A.V., Tram G., Dimitrov O., et al. The mechanism of nanocrystalline structure formation in Ni₃Al during severe plastic deformation // *Acta Materialia*. 49, 663–671 (2001). DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00345-1.
31. Rentenberger C., Karnthaler H.P. Extensive disordering in long-range-ordered Cu₃Au induced by severe plastic deformation studied by transmission electron microscopy // *Acta Materialia*. 56, 2526–2530 (2008). DOI: 10.1016/j.actamat.2008.01.035.
32. Sergueeva A.V., Song C., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing // *Materials Science and*

Engineering A. 339, 159–165 (2003). DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00122-3.

33. Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., et al. Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti–Ni based shape memory alloys // *Acta Materialia*. 53, 2703–2714 (2005). DOI: 10.1016/j.actamat.2005.02.032.

34. Sauvage X., Renaud L., Deconihout B., et al. Solid state amorphization in cold drawn Cu/Nb wires // *Acta Materialia*. 49, 389–394 (2001). DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00338-4.

35. Miyazaki T., Terada D., Miyajima Y., et al. Synthesis of non-equilibrium phases in immiscible metals mechanically mixed by high pressure torsion // *Journal of Materials Science*. 46, 4296–4301 (2011). DOI: 10.1007/s10853-010-5240-7.

36. Mazilkin A.A., Abrosimova G.E., Protasova S.G., et al. Transmission electron microscopy investigation of boundaries between amorphous “grains” in $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{20}\text{Y}_{30}$ alloy // *Journal of Materials Science*. 46, 4336–4342 (2011). DOI: 10.1007/s10853-011-5304-3.

37. Stolyarov V.V., Gunderov D.V., Popov A.G., et al. Structure evolution and changes in magnetic properties of severe plastic deformed Nd(Pr)–Fe–B alloys during annealing // *Journal of Alloys and Compounds*. 281, 69–71 (1998). DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00774-9.

38. Matsuura Y., Hirose S., Yamamoto H., et al. Phase diagram of the Nd–Fe–B ternary system // *Japanese Journal of Applied Physics. Part 2 – Letters*. 24, L635–L637 (1985). DOI: 10.1143/JJAP.24.L635.

39. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., et al. Formation of two amorphous phases in the $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{18}\text{Y}_{22}$ alloy after high pressure torsion // *Kovove Materialy – Metallic Materials*. 49, 17–22 (2011). DOI: 10.4149/km-2011-1-17.

40. Révész Á., Hóbor S., Lábár J.L., et al. Partial amorphization of a Cu–Zr–Ti alloy by high pressure torsion // *Journal of Applied Physics*. 100, 103522 (2006). DOI: 10.1063/1.2388868.

41. MacLaren I., Ivanisenko Y., Valiev R.Z., Fecht H.J. Reverse martensitic transformation of ferrite to austenite under severe plastic deformation // *Journal of Physics*. 26, 335–338 (2006). DOI: 10.1088/1742-6596/26/1/081.

42. Ivanisenko Y., MacLaren I., Sauvage X., et al. Phase transformations in pearlitic steels induced by severe plastic deformation // *Solid State Phenomena*. 114, 133–144 (2006). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.114.133.

43. Ivanisenko Y., MacLaren I., Sauvage X., et al. Shear-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in nanoscale Fe–C composite // *Acta Materialia*. 54, 1659–1669 (2006). DOI: 10.1016/j.actamat.2005.11.034.

44. Zhilyaev A.P., Sabirov I., González-Doncel G., et al. Effect of Nb additions on the microstructure, thermal stability and mechanical behavior of high pressure Zr phases under ambient conditions // *Materials Science and Engineering A*. 528, 3496–3505 (2011). DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.062.

45. Zhilyaev A.P., Sharafutdinov A.V., Pérez-Prado M.T. Phase transformations during high-pressure torsion of pure Zr and of a Zr–2.5%Nb alloy // *Advanced Engineering Materials*. 12, 754–757 (2010). DOI: 10.1002/adem.200900348.

46. Zhilyaev A.P., Gálvez F., Sharafutdinov A.V., Pérez-Prado M.T. Influence of the high pressure torsion die geometry on the allotropic phase transformations in pure Zr // *Materials Science and Engineering A*. 527, 3918–3928 (2010). DOI: 10.1016/j.msea.2010.02.066.

47. Pérez-Prado M.T., Sharafutdinov A.V., Zhilyaev A.P. Thermal stability of pure bcc Zr fabricated by high pressure torsion // *Materials Letters*. 64, 211–214 (2010). DOI: 10.1016/j.matlet.2009.10.049.

48. Pérez-Prado M.T., Zhilyaev A.P. First experimental observation of shear induced hcp to bcc transformation in pure Zr // *Physical Review Letters*. 102, 175504 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.175504.

49. Edalati K., Horita Z., Mine Y. High-pressure torsion of hafnium // *Materials Science and Engineering A*. 527, 2136–2141 (2010). DOI: 10.1016/j.msea.2009.11.060.

50. Edalati K., Horita Z., Yagi S., Matsubara E. Allotropic phase transformation of pure zirconium by high-pressure torsion // *Materials Science and Engineering A*. 523, 277–281 (2009). DOI: 10.1016/j.msea.2009.07.029.

51. Edalati K., Matsubara E., Horita Z. Processing pure Ti by high-pressure torsion in wide ranges of pressures and strain // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 40, 2079–2086 (2009). DOI: 10.1007/s11661-009-9890-5.

52. Ivanisenko Y., Kilmametov A., Roesner H., Valiev R.Z. Evidence of $\alpha \rightarrow \omega$ phase transition in titanium after high pressure torsion // *International Journal of Materials Research*. 99, 36–41 (2008). DOI: 10.3139/146.101606.

53. Glezer A.M., Plotnikova M.R., Shalimova A.V., Dobatkin S.V. Severe plastic deformation of amorphous alloys: I. Structure and mechanical properties // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 73, 1233–1236 (2009). DOI: 10.3103/S1062873809090123.

54. Hóbor S., Révész Á., Zhilyaev A.P., Kovács Zs. Different nanocrystallization sequence during high pressure torsion and thermal treatments of amorphous $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ alloy // *Reviews on Advanced Materials Science*. 18, 590–592 (2008).

55. Kovács Zs., Henits P., Zhilyaev A.P., Révész Á. Deformation induced primary crystallization in a thermally non-primary crystallizing amorphous

Al₈₅Ce₈Ni₅Co₂ alloy // *Scripta Materialia*. 54, 1733–1737 (2006). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.02.004.

56. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Dobatkin S.V., et al. The formation of nanocrystalline structure in amorphous Fe-Si-B alloy by severe plastic deformation // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 24, 69–72 (2005). DOI: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.24-25.69.

57. Révész Á., Schafler E., Kovács Zs. Structural anisotropy in a bulk metallic glass Zr₅₇Ti₅Cu₂₀Al₁₀Ni₈ deformed by high pressure torsion at room temperature // *Applied Physics Letters*. 92, 011910 (2008). DOI: 10.1063/1.2830992.

58. Hóbor S., Kovács Zs., Zhilyaev A.P., et al. High pressure torsion of Cu-based metallic glasses // *Journal of Physics*. 240, 012153 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/240/1/012153.

59. Hóbor S., Révész Á., Szabó P.J., et al. High pressure torsion of Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ amorphous alloy // *Journal of Applied Physics*. 104, 033525 (2008). DOI: 10.1063/1.2964115.

60. Henits P., Révész Á., Zhilyaev A.P., Kovács Zs. Severe plastic deformation induced nanocrystallization of melt-spun Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ amorphous alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 461, 195–199 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.049.

61. Kovács Zs., Henits P., Zhilyaev A.P., et al. Microstructural characterization of the crystallization sequence of a severe plastically deformed Al-Ce-Ni-Co amorphous alloy // *Materials Science Forum*. 519–521, 1329–1334 (2006). DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.1329.

62. Martin G. Phase stability under irradiation: Ballistic effects // *Physical Review B*. 30, 1424–1436 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.30.1424.

63. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Baretzky B., et al. Accelerated diffusion and phase transformations in Co–Cu alloys driven by the severe plastic deformation // *Materials Transactions*. 53, 63–71 (2012). DOI: 10.2320/matertrans.MD201111.

64. Straumal B.B., Klinger L.M., Shvindlerman L.S. The influence of pressure on indium diffusion along single tin-germanium interphase boundaries // *Scripta Metallurgica*. 17, 275–279 (1983). DOI: 10.1016/0036-9748(83)90156-4.

65. Molodov D.A., Straumal B.B., Shvindlerman L.S. The effect of pressure on migration of <001> tilt grain boundaries in tin bicrystals // *Scripta Metallurgica*. 18, 207–211 (1984). DOI: 10.1016/0036-9748(84)90509-X.

66. Thomas G., Mori H., Fujita H. Electron irradiation induced crystalline amorphous transitions in Ni-Ti alloys // *Scripta Metallurgica*. 16, 589–592 (1982). DOI: 10.1016/0036-9748(82)90276-9.

67. Beke D.L., Godeny I., Kedves F.J. Diffusion of ⁶⁵Zn in dilute AlCu, AlCuZn, AlSi, and AlSiZn alloys // *Philosophical Magazine A*. 47, 281 (1983). DOI: 10.1080/01418618308245224.

68. Peterson N.L., Rothman S.J. Impurity diffusion in aluminum // *Physical Review B*. 1, 3264–3272 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.1.3264.

69. Rothman S.J., Peterson N.L., Nowicki L.J., Robinson L.C. Tracer diffusion of magnesium in aluminum single crystals // *Physica Status Solidi B*. 63, K29–K33 (1974). DOI: 10.1002/pssb.2220630151.

70. Mehrer H. (ed.). Diffusion in Solid Metals and Alloys. Landolt-Börnstein New Series. Gr III. Vol. 26. Berlin: Springer-Verlag, 1990.

71. Schaefer H.-E. Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation // *Physica Status Solidi A*. 102, 47–65 (1987). DOI: 10.1002/pssa.2211020104.

72. Divinski S.V., Reglitz G., Rösner H., et al. Ultrafast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing // *Acta Materialia*. 59, 1974–1985 (2011). DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.063.

73. Amouyal Y., Divinski S.V., Estrin Y., Rabkin E. Short-circuit diffusion in an ultrafine-grained copper–zirconium alloy produced by equal channel angular pressing // *Acta Materialia*. 55, 5968–5979 (2007). DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.026.

74. Bellon P., Averback R.S. Nonequilibrium roughening of interfaces in crystals under shear: application to ball milling // *Physical Review Letters*. 74, 1819–1822 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.1819.

75. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Kucheev Yu.O., et al. Phase transitions during high pressure torsion of Cu–Co alloys // *Materials Letters*. 118, 111–114 (2014). DOI: 10.1016/j.matlet.2013.12.042.

76. Mackliet C.A. Diffusion of iron, cobalt, and nickel in single crystals of pure copper // *Physical Review*. 109, 1964–1970 (1958). DOI: 10.1103/PhysRev.109.1964.

77. Fujikawa S., Hirano K.I. Proceedings of Yamada Conference V on Point Defects and Defect Interactions in Metals / Eds. J.I. Takamura, M. Doyama, M. Kiritani. Tokyo: University of Tokyo Press, 1982. P. 554–558.

78. Surholt T., Herzig Chr. Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity // *Acta Materialia*. 45, 3817–3823 (1997). DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00037-2.

79. Divinski S., Ribbe J., Schmitz G., Herzig Chr. Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu // *Acta Materialia*. 55, 3337–3346 (2007). DOI: 10.1016/j.actamat.2007.01.032.

80. Amouyal Y., Divinski S.V., Estrin Y., Rabkin E. Short-circuit diffusion in an ultrafine-grained copper–zirconium alloy produced by equal channel angular

pressing // *Acta Materialia*. 55, 5968–5979 (2007). DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.026.

81. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Mazilkin A.A., et al. Transformations of Cu(In) supersaturated solid solutions under high-pressure torsion // *Materials Letters*. 138, 255–258 (2014). DOI: 10.1016/j.matlet.2014.10.009.

82. Gorbachev V.A., Klotsman S.M., Rabovskiy Ya.A., et al. Indium tracer diffusion in copper // *Physics of Metals and Metallography*. 34(4), 202–206 (1972). DOI: 10.1070/PU1990v033n01ABEH002405.

83. Gust W., Predel B., Roll U. Untersuchungen zur diskontinuierlichen ausscheidung in synthetischen Cu-In-Zweikristallen mit 4,6 At.-% In // *Acta Metallurgica*. 28, 1395–1405 (1980). DOI: 10.1016/0001-6160(80)90008-5.

84. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Kucheev Yu.O., et al. Transformation of Hume-Rothery phases under the action of high pressure torsion // *JETP Letters*. 100, 376–379 (2014) DOI: 10.1134/S0021364014180106.

85. Straumal B.B., Pontikis V., Kilmametov A.R., et al. Competition between precipitation and dissolution in Cu–Ag alloys under high pressure torsion // *Acta Materialia*. 122, 60 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2016.09.024.

86. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Korneva A., et al. Phase transitions in Cu-based alloys under high pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. 707, 20 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.057.

87. Straumal B.B., Kilmametov A.R., López G.A., et al. High-pressure torsion driven phase transformations in Cu–Al–Ni shape memory alloys // *Acta Materialia*. 125, 274–275 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2016.12.003.

88. Kilmametov A., Ivanisenko Yu., Mazilkin A.A., et al. The $\alpha \rightarrow \omega$ and $\beta \rightarrow \omega$ phase transformations in Ti–Fe alloys under high-pressure torsion // *Acta Materialia*. 144, 337–351 (2018) DOI: 10.1016/j.actamat.2017.10.051.

89. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., et al. Diffusive and displacive phase transitions in Ti–Fe and Ti–Co alloys under high pressure torsion. // *Journal of Alloys and Compounds*. 735, 2281–2286 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.317.

90. Straumal B., Gornakova A., Davdjan G., et al. Review – phase transitions in Ti alloys driven by the high pressure torsion // *Materials Transactions*. 64, 1820–1832 (2023). DOI: 10.2320/matertrans.MT-MF2022044.

91. Nakajima H., Koiwa M., Ono S. Diffusion of iron in single crystal α -titanium // *Scripta Metallurgica*. 17, 1431–1434 (1983). DOI: 10.1016/0036-9748(83)90370-8.

92. Nakajima H, Ishioka S, Koiwa M. Isotope effect for diffusion of cobalt in single-crystal α -titanium // *Philosophical Magazine A*. 52, 743–751 (1985). DOI: 10.1080/01418618508242139.

93. Nakajima H., Koiwa M. Titanium Science and Technology. In: *Proceedings 5th International Conference on Titanium*. Oberursel: DGM, 1985. P. 1759.