На правах рукописи

Грабовецкая Галина Петровна

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ И ПОЛЗУЧЕСТЬ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск – 2008

Работа выполнена в лаборатории физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор **Колобов Юрий Романович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор **Перевезенцев Владимир Николаевич**

доктор физико-математических наук, профессор **Громов Виктор Евгеньевич**

доктор физико-математических наук, профессор **Старенченко Владимир Александрович**

Ведущая организация: Государственный технологический университет (Московский институт стали и сплавов), г. Москва

Защита диссертации состоится « 25 » сентября 2008 г. в 14 часов 30 мин на заседании Диссертационного совета Д 212.267.07 при ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «_____» августа 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д. ф.-м. н., профессор И.В. Ивонин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Создание материалов, обладающих оптимальным сочетанием свойств в тех или иных условиях эксплуатации, является одной из основных задач современного материаловедения. В последние годы интенсивно разрабатываются и исследуются поликристаллические материалы с субмикронным размером зерен (диаметр зерна – $d < 1$ мкм). Интерес исследователей и практиков к этим материалам обусловлен их уникальными механическими и физико-химическими свойствами, существенно отличающимися от соответствующих свойств поликристаллов с мелким ($1 < d < 10$ мкм) и крупным ($d > 10$ мкм) зерном. В металлических поликристаллах с ультрамелким зерном обнаружено изменение фундаментальных, обычно структурно-нечувствительных свойств – температуры Кюри и Дебая, упругих модулей, удельной теплоемкости и других. Они обладают высокой прочностью и в ряде случаев проявляют низкотемпературную и/или высокоскоростную сверхпластичность. Перспективными методами создания объемных субмикрокристаллических материалов являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД): равноканальное угловое прессование (РКУП), кручение под высоким давлением, всестороннее прессование, а также методы, сочетающие ИПД с легированием водородом.

Многочисленные исследования показывают, что сформированная методами интенсивной пластической деформации субмикрокристаллическая структура металлических материалов, помимо малого размера зерен, характеризуется крайне неравновесным состоянием границ зерен, что является причиной наличия в приграничной зоне дальнодействующих полей упругих напряжений и искажения кристаллической решетки. Перспектива использования в промышленности субмикрокристаллических материалов с такой неравновесной структурой в качестве конструкционных определяет важность изучения закономерностей их деформационного поведения в условиях ползучести. Связано это с тем, что специфическая неравновесная структура границ зерен в сочетании с малым размером зерен может внести коррективы в развитие деформации при ползучести субмикрокристаллических материалов, по сравнению с крупнозернистыми поликристаллами. Существенный вклад в деформацию субмикрокристаллических материалов при ползучести в области низких и повышенных температур ($T < 0{,}5T_{пл}$) могут вносить механизмы высокотемпературной деформации, контролируемые зернограничной диффузией, – зернограничное проскальзывание и диффузионная ползучесть. На параметры ползучести может оказать влияние и формирование полос локализованной деформации, развитие которых является характерным механизмом деформации для металлических материалов в неравновесном состоянии. Кроме того, неравновесное состояние границ зерен и увеличение объемной доли материала, относящегося к границам зерен и приграничным областям, могут привести к изменению параметров диффузии в суб-

микрокристаллических металлических материалах по сравнению с крупнозернистыми поликристаллами. Диффузия является тем фундаментальным процессом, который во многом определяет развитие пластической деформации, деградацию структуры и фазовые превращения при ползучести металлических материалов.

Таким образом, исследование влияния неравновесного состояния границ зерен на развитие диффузии и дифузионно-контролируемых процессов при ползучести металлических материалов с субмикронным размером зерен является актуальным.

Цель настоящей **работы**: изучение влияния неравновесного состояния границ зерен, формируемого в процессе интенсивной пластической деформации, на диффузионную проницаемость, закономерности и механизмы ползучести субмикрокристаллических металлических материалов, а также анализ роли механизмов деформации, контролируемых зернограничной диффузией, в развитии пластической деформации на установившейся стадии ползучести.

Для реализации указанной цели в работе решались следующие задачи:

1. Выяснение влияния размера зерен, состояния границ зерен и наличия второй фазы на устойчивость субмикрокристаллической структуры и ее механических свойств к внешним воздействиям (температуры, холодной пластической деформации, диффузии атомов примеси из внешней среды и покрытия).

2. Исследование влияния неравновесного состояния ГЗ на параметры (коэффициенты и энергию активации) зернограничной диффузии субмикрокристаллических металлических материалов на примере гетеродиффузии в системах Ni(Cu), Ti(Co) и Mo(Ni) (в скобках указана примесь-диффузант).

3. Изучение закономерностей и механизмов низкотемпературной ползучести субмикрокристаллических металлических материалов в зависимости от структурно-фазового состояния и условий испытания, в том числе и при воздействии диффузионными потоками атомов примеси из внешней среды и покрытия.

4. Исследование особенностей развития пластической деформации в процессе высокотемпературной ползучести субмикрокристаллических сплавов, полученных методами интенсивной пластической деформации, на примере двухфазного сплава Ti-6Al-4V.

5. Анализ роли механизмов деформации, контролируемых зернограничной диффузией, в развитии пластической деформации в процессе ползучести субмикрокристаллических металлических материалов.

Научная новизна. В работе впервые:

– прямыми экспериментальными методами показано, что увеличение значений коэффициентов зернограничной гетеродиффузии и уменьшение энергии активации зернограничной гетеродиффузии при температурах ниже $0{,}4T_{пл}$ в субмикрокристаллических металлических материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации, по сравнению с соответствующими

значениями для крупнозернистых поликристаллов обусловлены неравновесным состоянием границ зерен, формируемым в процессе интенсивной пластической деформации;

– установлено, что уменьшение кажущейся энергии активации ползучести субмикрокристаллических полученных методами интенсивной пластической деформации металлических материалов по сравнению с соответствующими значениями для мелко- и крупнозернистых поликристаллов в интервале температур (0,2 – 0,35)$T_{пл}$ является следствием существенного вклада в общую деформацию зернограничного проскальзывания, контролируемого зернограничной диффузией;

– показано, что соотношение вкладов микроскопического (движение дислокаций) и мезоскопических (зернограничное проскальзывание, развитие полос локализованной деформации) механизмов деформации в общее формоизменение, а также потеря сдвиговой устойчивости на макромасштабном уровне субмикрокристаллических материалов в процессе ползучести в интервале температур (0,2 – 0,35)$T_{пл}$ связаны не только с размером зерен, но и с состоянием (степенью неравновесности) границ зерен;

– обнаружено, что присутствие в субмикрокристаллической структуре, сформированной методами интенсивной пластической деформации, упрочняющих наноразмерных (10 – 50 нм) частиц препятствует развитию локализации деформации и повышает сдвиговую устойчивость материала на макромасштабном уровне;

– на примере двухфазного сплава Ti-6Al-4V установлено, что при переходе от мелкозернистой к субмикрокристаллической структуре наблюдается снижение на 200–250 К температуры смены основного механизма пластической деформации от внутризеренного дислокационного скольжения к зернограничному проскальзыванию.

Практическая значимость. В работе показано, что стабильность структуры и сопротивление ползучести субмикрокристаллических металлов, формируемых интенсивной пластической деформацией, можно существенно повысить путем дисперсного упрочнения наноразмерными (10 – 50 нм) частицами оксидов.

На примере сплава Ti-6Al-4V установлено, что формирование в α+β двухфазных титановых сплавах субмикрокристаллического состояния приводит к повышению длительной прочности и сопротивления водородному охрупчиванию при комнатной температуре.

Результаты исследования влияния состояния границ зерен на закономерности пластической деформации металлов в субмикрокристаллическом состоянии при растяжении и ползучести могут быть использованы для достижения одновременного повышения прочности и пластичности субмикрокристаллических и наноструктурных металлических материалов. В данной работе эти результаты были использованы при разработке способа получения сверхтонкой

(толщиной менее 20 мкм) высокопрочной фольги из технически чистого титана для медицинского и технического применения.

Положения, выносимые на защиту.

1. Низкотемпературная аномалия зернограничной гетеродиффузии для субмикрокристаллических металлических материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, заключающаяся в увеличении коэффициентов и уменьшении энергии активации зернограничной гетеродиффузии по сравнению с соответствующими значениями для крупнозернистых поликристаллов и обусловленная неравновесным состоянием границ зерен, формируемым в процессе интенсивной пластической деформации.

2. Особенности ползучести в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$ субмикрокристаллических металлических материалов по сравнению с крупно- и мелкозернистыми поликристаллами: развитие на установившейся стадии ползучести зернограничного проскальзывания и полос локализованной деформации; низкие значения кажущейся энергии активации ползучести; зависимость скорости установившейся ползучести и величины кажущейся энергии активации ползучести от состояния границ зерен.

3. Эффект повышения устойчивости к локализации деформации при ползучести в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$ для субмикрокристаллических металлических материалов, упрочненных наноразмерными частицами второй фазы, следствием которого являются увеличение сопротивления ползучести и времени до разрушения.

4. Снижение температуры проявления эффекта активации зернограничного проскальзывания зернограничными диффузионными потоками атомов примеси замещения из внешней среды (покрытия) в субмикрокристаллических металлических материалах по сравнению с крупнозернистыми поликристаллами, связанное с низкотемпературной аномалией зернограничной гетеродиффузии в неравновесных границах зерен

5. Особенности ползучести в интервале температур (0,4–0,5)$T_{пл}$ сплава Ti-6Al-4V в субмикрокристаллическом состоянии по сравнению с крупно- и мелкозернистым состоянием, связанные с уменьшением размера зерен и заключающиеся в снижении показателя чувствительности к напряжению и величины кажущейся энергии активации ползучести до значений, соответствующих сверхпластическому течению, и соответствии зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения модели высокотемпературной ползучести Mukherjee A.K.

Связь работы с научными программами и темами. Диссертационная работа выполнена в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН в соответствии с планами государственных научных программ и грантов. Среди них: «Исследование мезоскопических закономерностей ползучести наноструктурных металлов и композитов на их основе» (тема 01.20.00.11709, 2001-2003 гг.); «Диффузия и упругопластические свойства наноструктурных

материалов для медицины и техники» (проект № 8.13 по программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов», 2003-2005 гг.); «Диффузия и связанные с ней явления в субмикрокристаллических металлах и сплавах» (проект РФФИ №03-02-16955, 2003-2005 гг.); «Исследование роли диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и упругопластических свойств многоуровневых объемных наноструктурных композитов с металлической матрицей. Разработка на их основе перспективных материалов для медицины и техники» (проект по приоритетному направлению 8 «Проблемы деформирования и разрушения структурно-неоднородных сред и конструкций», 2004-2006 гг.); «Деформационное поведение и разрушение наноструктурных металлов и сплавов при квазистатическом и динамическом нагружениях» (проект № 18.10 по программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Теплофизика и механика энергетических воздействий» 2004-2006 гг.); «Исследование диффузионных свойств границ зерен в поли- и нанокристаллических материалах» (проект № 2.7 по программе комплексных интеграционных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в СО РАН совместно с учеными УрО РАН и ДВО РАН в 2006-2008 гг.).

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях и семинарах: VII международном семинаре «Структура, дефекты и свойства нанокристаллических ультрадисперсных и мультислойных материалов», Екатеринбург, 1996 г.; I международном семинаре «Актуальные проблемы прочности», Новгород, 1997 г.; V Всероссийской конференции «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем», Екатеринбург, 2000 г.; Научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Новые конструкционные материалы», Москва, 2000 г.; International Workshop «Мезомеханика: основы и приложения», Томск, 2000 г.; Всероссийской научно-практической конференции «Перспективные технологии физико-химической размерной обработки и формирования эксплуатационных свойств металлов и сплавов», Уфа, 2001 г.; VI Всероссийской конференции «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем», Томск, 2002 г.; XXXIX семинаре «Актуальные проблемы прочности», Черноголовка, 2002 г.; Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов, Томск, 2004 г.; International Conference “Mechanochemical Synthesis and Sintering”, Новосибирск, 14-18 июня 2004 г.; Научная сессия Московского инженерно-физического института, Москва, 24-28 января 2005 г.; Международной конференции «Физическая мезомеханика, компьютерное конструирование и разработка новых материалов», Томск, 2006 г.; IV Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черноголовка, 2006 г.; II Всероссийской конференции по наноматериалам « НАНО-2007», Новосибирск, 2007 г.

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 64 печатных работах, опубликованных в научных и научно-технических журналах, сборниках трудов конференций, в числе которых 2 коллективные монографии и 2 патента РФ.

Личный вклад автора в работу. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. Автору принадлежат идеи в определении цели, анализе и интерпретации результатов, формулировке основных положений и выводов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 291 наименование. Диссертация содержит 290 страниц, 105 рисунков и 31 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы; сформулированы цель, задачи исследования и основные положения, выносимые на защиту; показана научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов; даны сведения о публикациях, структуре и объеме диссертации; определен личный вклад автора; указаны конференции и семинары, на которых были доложены основные результаты работы.

В первой главе «Субмикрокристаллическая структура металлических материалов, полученная методами интенсивной пластической деформации, и ее термическая стабильность» представлены данные о характере субмикрокристаллической структуры и механических свойствах металлических материалов (титана, никеля, меди, молибдена, композита Cu-Al_2O_3 и сплава Ti-6Al-4V), используемых для исследований в данной работе, а также результаты изучения устойчивости этой структуры к внешним воздействиям.

Электронно-микроскопические исследования показали, что в титане, никеле и сплаве Ti-6Al-4V методом РКУП была сформирована субмикрокристаллическая структура с вытянутыми вдоль оси прессования элементами зеренно-субзеренной структуры с размером в поперечном сечении 0,2–0,8 мкм и коэффициентом неравноосности – ~2. Средний размер элементов зеренно-субзеренной субмикрокристаллической структуры молибдена, меди и композита Cu-Al_2O_3, полученной методом кручения под давлением, составляет соответственно 0,45, 0,25 и 0,25 мкм. В объеме элементов зеренно-субзеренной структуры всех исследуемых субмикрокристаллических материалов наблюдается высокая скалярная плотность дислокаций ($(1–7)\cdot10^{14}$ $м^{-2}$) и контуры экстинции. Присутствие последних свидетельствует о наличии внутренних напряжений.

Путем комплексных исследований зависимости размеров элементов зеренно-субзеренной структуры, величины относительного электросопротивления и микротвердости от температуры отжига установлено, что при температурах ниже температуры рекристаллизации в исследуемых материалах наблюдается типичная для субмикрокристаллических материалов эволюция структуры:

уменьшение плотности дислокаций в объеме зерен; отпуск неравновесных границ зерен и одновременное уменьшение дальнодействующих полей напряжений. Определены температуры, при которых начинается увеличение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры и происходит полная рекристаллизация субмикрокристаллической структуры. Кроме того, в данной работе было установлено, что на термическую стабильность субмикрокристаллических металлов, полученных методами ИПД, существенное влияние оказывают зернограничные диффузионные потоки атомов примеси замещения из внешней среды (покрытия), которые через влияние на состояние границ зерен снижают температуру рекристаллизации на 25–50 К. В результате отжигов при температурах ниже температуры рекристаллизации в исследуемых субмикрокристаллических металлических материалах происходит снижение предела текучести и увеличение продолжительности стадии деформационного упрочнения и величины деформации до разрушения. Путем оценки вклада дислокаций, распределенных по объему зерен, в напряжение течения субмикрокристаллических металлов установлено, что в результате дорекристаллизационных отжигов величина предела текучести уменьшается, в основном, за счет перехода границ зерен в равновесное состояние и, как следствие, снижения уровня внутренних напряжений.

На примере титана показано, что стабильность структуры и механических свойств субмикрокристаллических металлов зависит от дополнительной пластической деформации, которую в работе осуществляли прокаткой на 40–85% при комнатной температуре. Установлено, что в результате деформации прокаткой на 70 % и более в субмикрокристаллическом титане формируется однородная структура со средним размером элементов 0,12 ± 0,06 мкм. При этом значительное количество элементов имеют размеры 100 нм и менее. Такую структуру уже можно считать наноструктурой.

Исследования влияния температуры отжига на размеры элементов зеренно-субзеренных структуры и величину относительного электросопротивления показали, что температура начала рекристаллизации наноструктурного титана примерно на 100° ниже по сравнению с субмикрокристаллическим титаном. В то же время пределы прочности и текучести наноструктурного титана выше, чем субмикрокристаллического (рис. 1). В мелкозернистом титане с размером зерен 5–10 мкм после деформации прокаткой на 70–90% формируется неоднородная структура. Примерно 30 % объема материала занимают зерна размерами 4–7 мкм и 70 % – зерна размерами 0,1–0,5 мкм. При растяжении на поверхности рабочей части образцов материала с такой неоднородной структурой уже при небольших степенях деформации (2–3 %) формируется множество полос локализованной деформации, что приводит к снижению его прочностных и пластичных характеристик по сравнению наноструктурным титаном (рис. 1).

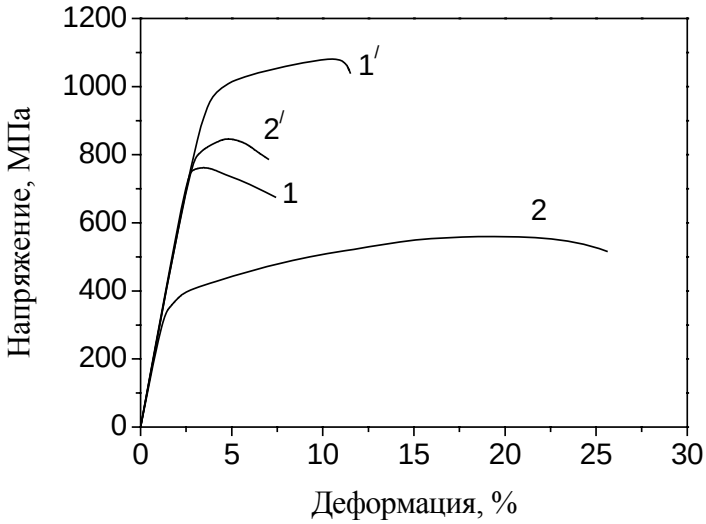

Рис. 1. Кривые «напряжение–деформация» субмикрокристаллического (1 и 1/) и мелкозернистого (2 и 2/) титана при комнатной температуре и скорости растяжения $3{,}3\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$. 1 и 2 – исходное состояние; 1/ и 2/ – после пластической деформации прокаткой на 75%

Эти данные свидетельствуют о принципиально важной роли ИПД в формировании при последующих обработках с использованием традиционных технологических процессов микроструктуры, обеспечивающей возможность дополнительного улучшения механических свойств субмикрокристаллического титана. Результаты сравнительных исследований эволюции структуры и механических свойств субмикрокристаллического и мелкозернистого титана в процессе пластической деформации прокаткой в ходе выполнения этой работы были использованы при разработке способа получения сверхтонкой (толщина менее ~20 мкм) высокопрочной титановой фольги.

Вторая глава «Зернограничная диффузия в субмикрокристаллических металлах, полученных методами интенсивной пластической деформации» посвящена изучению особенностей зернограничной диффузии в исследуемых субмикрокристаллических материалах.

Выше отмечалось, что существенный вклад в общую деформацию субмикрокристаллических металлических материалов при ползучести в области низких и повышенных температур ($T < 0{,}5T_{пл}$) могут вносить механизмы высокотемпературной деформации, контролируемые зернограничной диффузией. Поэтому получение данных о параметрах зернограничной диффузии является необходимой задачей для анализа закономерностей ползучести субмикрокристаллических материалов. Исследования особенностей зернограничной диффузии в субмикрокристаллических материалах проводили на примере гетеродиффузии в системах: Ni(Cu), Ti(Co) и Mo(Ni). (В скобках примесь-диффузант.)

Классическим методом определения параметров (коэффициентов и энергии активации) зернограничной диффузии является получение экспериментальных профилей распределения концентрации диффузанта в слое или в границе зерна по глубине в процессе диффузионного отжига в условиях, при которых объемная диффузия заморожена и отсутствует отток примеси из границы в объем зерна. На основе проведенного в главе обзора существующих моделей зернограничной диффузии было установлено, что для оценки коэффициентов

зернограничной диффузии D_b в субмикрокристаллических металлах по профилям распределения концентрации диффузанта в слое или в границе зерна по глубине могут быть использованы модифицированные модели Фишера: соответственно Мишина-Разумовского (уравнения 1 и 2) и Каура-Густа (уравнение 3):

$$\overline{C}(y) = erfc(y / 2\sqrt{D_b t}), \quad (1)$$

$$\overline{C}_b(y) = \overline{C}_0 \exp(-y\sqrt{V_M / D_b \beta}), \quad (2)$$

$$L_b = (D_b t)^{1/2}, \quad (3)$$

где $\overline{C}(y)$ – концентрация примеси в слое на глубине y; *erfc* – функция ошибок; t – время диффузионного отжига; V_M – скорость миграции границы зерна; β – ширина границы зерна; L_b – максимальная глубина проникновения диффузанта по границам зерен. (В данной работе L_b – глубина, на которой концентрация диффузанта составляла 0,5 ат.%. y – глубина, на которой концентрация диффузанта составляла 0,1 ат.%.)

Методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) в данной работе были построены профили распределения концентрации никеля в границах зерен по глубине в субмикрокристаллическом молибдене. И методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) – профили распределения слоевой концентрации меди и кобальта по глубине соответственно в субмикрокристаллических никеле и титане. Результаты оценки по уравнениям (1) – (3) показали, что значения коэффициентов зернограничной гетеродиффузии исследуемых субмикрокристаллических металлов D_b^* в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$ на 1–5 порядков превышают соответствующие значения D_b^* для крупнозернистого состояния (табл.1).

Таблица 1. Коэффициенты зернограничной гетеродиффузии D_b^* в субмикрокристаллических (СМК) и крупнозернистых (КЗ) металлах

Материал	d, мкм	Диффузант	T, К	Метод	D_b^*, м^2/с		
					СМК	СМК+отжиг	КЗ
СМК Ni	0,27	Cu	398	ВИМС	$5{,}0\cdot10^{-15}$		$4{,}64\cdot10^{-20}$
			423		$9{,}6\cdot10^{-15}$		$4{,}3\cdot10^{-19}$
			473		$2{,}2\cdot10^{-14}$		$2{,}14\cdot10^{-18}$
			573		$1{,}4\cdot10^{-12}$		$2{,}3\cdot10^{-16}$
СМК Mo	0,45	Ni	973	ОЭС	$1{,}0\cdot10^{-13}$		$1{,}5\cdot10^{-16}$
			1073		$4{,}4\cdot10^{-13}$	$6{,}8\cdot10^{-15}$	$2{,}6\cdot10^{-15}$
			1123		$7{,}8\cdot10^{-13}$		$8{,}7\cdot10^{-15}$
СМК Ti	0,32	Co	423	ВИМС	$8{,}4\cdot10^{-15}$	$6{,}4\cdot10^{-17}$	$9{,}1\cdot10^{-17}$
			448		$1{,}7\cdot10^{-14}$	$3{,}2\cdot10^{-16}$	$3{,}6\cdot10^{-16}$
			473		$4{,}2\cdot10^{-14}$	10^{-15}	$2{,}0\cdot10^{-15}$
					$1{,}8\cdot10^{-13}$	$1{,}4\cdot10^{-14}$	$1{,}9\cdot10^{-14}$

Было также установлено, что зависимость D_b^* от температуры для субмикрокристаллических металлов описывается законом Аррениуса. Определенные из температурной зависимости D_b^* значения энергии активации зернограничной гетеродиффузии в субмикрокристаллических металлах Q_b^* составляют примерно половину от соответствующих известных значений Q_b^* для крупнозернистого состояния (табл. 2).

Таблица 2. Энергии активации зернограничной гетеродиффузии Q_b^* субмикрокристаллических (СМК) и крупнозернистых (КЗ) металлов

Q_b^* ±10, кДж/моль					
Никель (медь)		Титан (кобальт)		Молибден (никель)	
СМК	КЗ	СМК	КЗ	СМК	КЗ
60,3	124,7	59	102	121,3	210-245

В субмикрокристаллических металлах, полученных методами ИПД, причиной низкотемпературной аномалии зернограничной диффузии могут быть неравновесные границы зерен, которые обладают повышенной энергией и избыточным свободным объемом. В исследуемых металлах состояние границ зерен изменяли предварительными перед нанесением на поверхность диффузанта дорекристаллизационными отжигами. В субмикрокристаллическом молибдене в результате предварительного отжига при температуре 1073 К, 2 ч максимальная глубина обнаружения никеля на границах зерен уменьшилась в ~4,5 раза (рис. 2), а коэффициент D_b^* уменьшился до значения, близкого к соответствующему значению для крупнозернистого состояния (табл. 1).

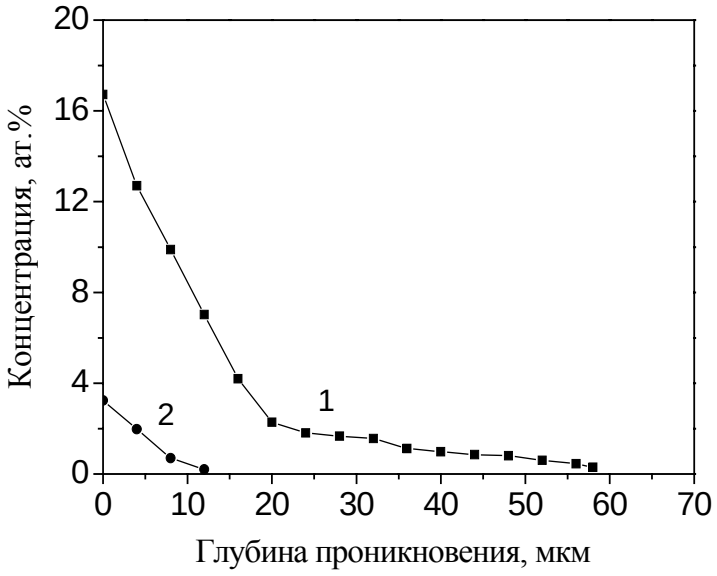

Рис. 2. Концентрационные профили распределения никеля в субмикрокристаллическом молибдене по глубине после диффузионного отжига при температуре 1073 К, 2 ч: 1 – молибден в состоянии после ИПД; 2 – молибден в состоянии после ИПД + отжиг при 1073 К, 2 ч

В субмикрокристаллическом титане уменьшение коэффициента D_b^* наблюдается уже после предварительного отжига при температуре 673 К, 1 ч (табл. 1) и сопровождается увеличением Q_b^* с 59 кДж/моль до значения (96 кДж/моль), близкого к Q_b^* крупнозернистого титана (102 кДж/моль).

Таким образом, проведенные исследования показывают наличие в субмикрокристаллических материалах, полученных методами ИПД, низкотемпературной аномалия зернограничной гетеродиффузии, обусловленной неравновесным состоянием границ зерен.

В **третьей главе** «Низкотемпературная ползучесть субмикрокристаллических металлических материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации» представлены результаты исследований закономерностей и механизмов ползучести субмикрокристаллических металлов в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$. Испытания проводили при постоянной нагрузке (при напряжениях – (2–5) 10^{-3} G) в интервале скоростей (10^{-7}– 10^{-5} $с^{-1}$). При выбранных условиях испытания на кривых ползучести исследуемых металлов в субмикрокристаллическом состоянии в общем случае наблюдаются три стадии ползучести: неустановившаяся, стационарная и ускоренная (рис. 3).

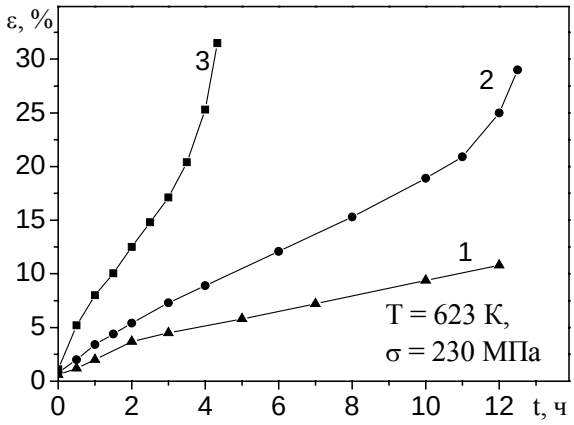

Рис. 3. Кривые ползучести субмикрокристаллического титана в исходном (после ИПД) состоянии (1) и после предварительных отжигов при температурах 573 (2) и 623 К (3)

Сопоставление скоростей установившейся ползучести металлов в исходном (после ИПД) субмикрокристаллическом состоянии и после предварительных дорекристаллизационных отжигов показало, что значения скорости установившейся ползучести всех исследуемых металлов в субмикрокристаллическом состоянии увеличиваются с ростом температуры предварительного отжига. Это свидетельствует о том, что в субмикрокристаллических металлических поликристаллах, полученных методами ИПД, состояние границ зерен, наряду с размером зерен, определяет не только величину предела текучести, но и сопротивление ползучести в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$.

На рис. 4 представлены экспериментально наблюдаемые зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения титана в субмикрокрис-

таллическом и мелкозернистом состояниях в двойных логарифмических координатах.

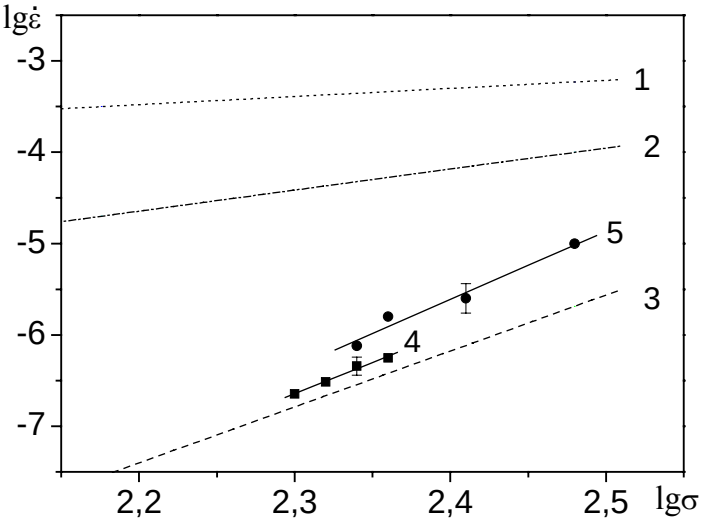

Рис. 4. Экспериментальные и теоретические зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения титана при температуре 623 К. 1 – модель Кобла; 2 – модель зернограничного проскальзывания; 3 – модель дислокационной ползучести; 4 – экспериментальная зависимость (мелкозернистый титан); 5 – экспериментальная зависимость (субмикрокристаллический титан)

Здесь же для сравнения приведены зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения указанных материалов, рассчитанные по моделям: дислокационной ползучести (уравнение 4), диффузионной ползучести Кобла (уравнение 5) и ползучести, контролируемой зернограничным проскальзыванием (уравнение 6).

$$\dot{\varepsilon} = \frac{A_S D^* G b}{kT}\left(\frac{\sigma}{G}\right)^n, \qquad (4)$$

где $D^* = D_V + 10\left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 \frac{a_d D_d}{b^2}$ – эффективный коэффициент диффузии; D_V – коэффициент объемной диффузии; D_d – коэффициент диффузии по дислокационным трубкам; $A_S = \left(\sqrt{3}\right)^{n+1} A^*$ (A^* – постоянная Дорна); a_d – площадь поперечного сечения ядра дислокации; σ - приложенное напряжение; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; n – показатель чувствительности к напряжению.

$$\dot{\varepsilon} = A_C \frac{D_b b^4 \sigma}{kTd^3}, \qquad (5)$$

где A_C = 47,8 – безразмерная константа; D_b – коэффициент зернограничной диффузии; d – размер зерна.

$$\&_{зп} = A\frac{D_b}{kT}\left(\frac{\sigma}{G}\right)^2\left(\frac{b}{d}\right)^3, \qquad (6)$$

где A – константа.

Для субмикрокристаллического и мелкозернистого титана показатели чувствительности к напряжению n, определенные по наклону прямой зависимости $\lg\&$-$\lg\sigma$, равны соответственно ~ 7,5 и 6,7. Примерно такие же значения показателя n наблюдается и для субмикрокристаллических никеля – 6,8 и меди – 6,5. Согласно литературным данным для крупнозернистых металлов показатель n ~ 7 наблюдается при ползучести в условиях низких температур, когда деформация осуществляется путем движения дислокаций и контролируется диффузией по дислокационным трубкам. На рис. 4 видно, что экспериментальные значения скорости установившейся ползучести мелкозернистого титана удовлетворительно совпадают со значениями, предсказанными моделью дислокационной ползучести. Для субмикрокристаллического титана экспериментально наблюдаемые значения скорости установившейся ползучести выше значений, следующих из модели дислокационной ползучести, но ниже значений соответствующих моделям Кобла и зернограничного проскальзывания. Аналогичное соотношение между экспериментальными и теоретическими значениями скорости установившейся ползучести наблюдается для субмикрокристаллических никеля и меди.

Параметром, указывающим на механизм, контролирующий скорость установившейся ползучести, является энергия активации ползучести Q_c. Значения кажущейся энергии активации ползучести исследуемых металлов в субмикрокристаллическом состоянии Q_c, измеренные методами изотерм и температурного скачка, в 2–2,5 раза меньше соответствующих значений для крупнозернистого состояния (табл. 3).

Таблица 3. Значения кажущейся энергии активации ползучести Q_c и энергий активации объемной диффузии Q_v, диффузии по дислокационным трубкам Q_d, самодиффузии по границам зерен крупнозернистых (КЗ) Q_b и гетеродиффузии по границам субмикрокристаллических (СМК) Q_b^* металлов

Материал	Q_c, кДж/моль		Q_v, кДж/моль	Q_d, кДж/моль	Q_b, кДж/моль	Q_b^*, кДж/моль
	СМК	КЗ	КЗ	КЗ	КЗ	СМК
Титан	128	252	150	97	97	70
Никель	115	276	284	170	115	60
Медь	71	190	196	117	104	58

Сопоставление полученных значений Q_c с известными значениями энергий активации объемной диффузии Q_v, диффузии по трубкам дислокаций Q_d и

зернограничной диффузии Q_b для крупнозернистого состояния и зернограничной гетеродиффузии Q_b^* для субмикрокристаллического состояния (табл. 3) показало, что значение Q_c для субмикрокристаллических меди и никеля ниже соответствующих значений Q_v, Q_d и Q_b, но несколько выше Q_b^*.

Согласно принципам физической мезомеханики в металлических материалах, находящихся в неравновесном состоянии, движение дислокаций на микромасштабном уровне затруднено, поэтому существенный вклад в их общую деформацию должны вносить мезоскопические механизмы пластического течения. В рассматриваемых материалах такими механизмами в интервале температур $(0{,}2–0{,}35)T_{пл}$ могут быть механизмы, контролируемые зернограничной диффузией, – зернограничное проскальзывание и развитие полос локализованной деформации, на границах которых может иметь место кооперативное зернограничное проскальзывание. В этом случае величина Q_c в зависимости от величины вклада указанных механизмов деформации в общую деформацию будет либо близка к значению Q_b соответствующего субмикрокристаллического металла, либо принимать промежуточное значение между Q_d и Q_b.

При изучении эволюции деформационного рельефа поверхности образцов было установлено, что при ползучести на установившейся стадии субмикрокристаллических металлов в интервале температур $(0{,}2–0{,}35)T_{пл}$ кроме зернограничного проскальзывания наблюдается развитие полос локализованной деформации (ширина 1– 20 мкм), на границах которых имеются ступеньки (рис 5).

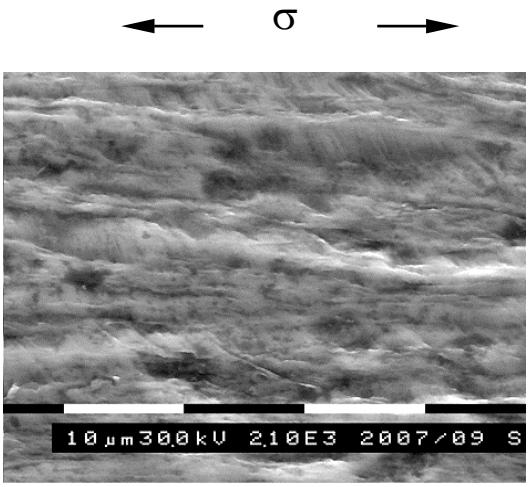

Рис. 5. Деформационный рельеф поверхности субмикрокристаллического титана на установившейся стадии ползучести при температуре 623 К и σ = 230 МПа. ε = 9 %

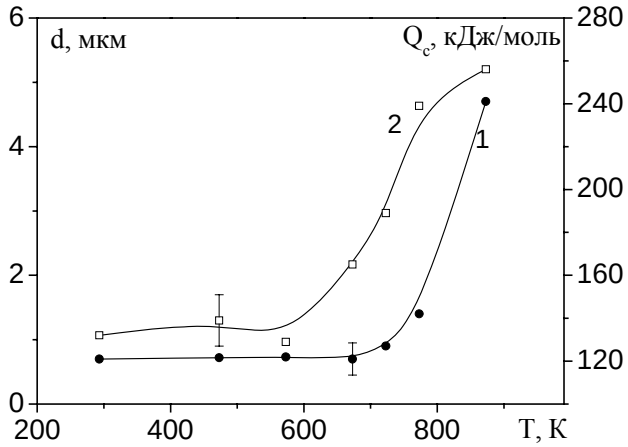

Рис. 6. Зависимость среднего размера зерен (1) и величины кажущейся энергии активации ползучести (2) субмикрокристаллического титана от температуры предварительного отжига

После предварительных дорекристаллизационных отжигов эволюция деформационного рельефа поверхности субмикрокристаллических металлов на установившейся стадии ползучести качественно сохраняется. Однако степень рельефности полос локализованной деформации снижается. При этом имеет место и увеличение значений Q_c (рис. 6). После рекристаллизации субмикрокристаллической структуры на установившейся стадии ползучести в отдельных зернах наблюдаются лишь дискретные линии скольжения, направление которых связано с кристаллографией зерен. В этом случае величина Q_c близка к значению кажущейся энергии активации ползучести для крупнозернистого состояния (рис. 6).

Подтвердить или опровергнуть существенный вклад зернограничного проскальзывания и развития полос локализованной деформации в общую деформацию субмикрокристаллических металлов при ползучести в интервале температур $(0{,}2–0{,}35)T_{пл}$ можно путем исследования влияния на закономерности ползучести субмикрокристаллических металлов дисперсного упрочнения частицами второй фазы. Известно, что упрочняющие дисперсные частицы второй фазы (оксиды, карбиды и др.), находясь на границах зерен, являются препятствием для зернограничного проскальзывания. Поэтому для дисперсноупрочненных субмикрокристаллических металлов можно ожидать увеличения значений Q_c из-за уменьшения вклада зернограничного проскальзывания в общую деформацию при ползучести. Кроме того, если принять, что при развитии полос локализованной деформации на их границах имеет место кооперативный сдвиг зерен, то упрочняющие дисперсные частицы второй фазы должны препятствовать развитию полос локализованной деформации. Изучение влияния дисперсного упрочнения на ползучесть субмикрокристаллических металлических материалов представляет и практический интерес. Низкая растворимость оксидов и карбидов и их высокая устойчивость к процессам коагуляции дают основание предполагать, что субмикрокристаллические металлы, упрочненные такими частицами, в условиях ползучести будут иметь стабильную структуру и высокий уровень механических свойств.

В **четвертой главе** «Влияние второй фазы на низкотемпературную ползучесть субмикрокристаллических материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации» рассмотрено влияния второй фазы на закономерности ползучести субмикрокристаллических металлических материалов. Исследования проводили на примере дисперсноупрочненного наноразмерными (10–50 нм) частицами Al_2O_3 композита Cu-1,1 об. % Al_2O_3 и двухфазного $\alpha+\beta$ титанового сплава Ti-6Al-4V.

На рис. 7 представлены кривые ползучести чистой субмикрокристаллической меди ($d_{ср}$ ~0,25 мкм) и композита Cu-1,1об.%Al_2O_3 в субмикрокристаллическом ($d_{ср}$ ~0,25 мкм) с неравновесными границами зерен и в ультрамелкозернистом (d ~ 1 мкм) с равновесными границами зерен состояниях при темпера-

туре 423 К и напряжении 285 МПа. На кривой ползучести субмикрокристаллической меди в указанных условиях наблюдаются лишь ускоренная стадия ползучести. Для кривых ползучести композита Cu-1,1 об.% Al_2O_3 в обоих состояниях характерны три стадии ползучести: неустановившаяся, стационарная и ускоренная. Сопоставление параметров ползучести композита Cu-1,1об.% Al_2O_3 в субмикрокристаллическом и ультрамелкозернистом состояниях показало, что скорость установившейся ползучести композита в субмикрокристаллическом состоянии ($4{,}3\cdot10^{-7}$ c^{-1}) на порядок меньше, чем для ультрамелкозернистого состояния ($4{,}4\cdot10^{-6}$ c^{-1}). При этом время до разрушения субмикрокристаллического композита увеличивает в 5 раз, а деформация до разрушения уменьшается на ~25 %. По сравнению с субмикрокристаллической медью время до разрушения субмикрокристаллического композита увеличивается в ~90 раз, а деформация до разрушения – в 2 раза.

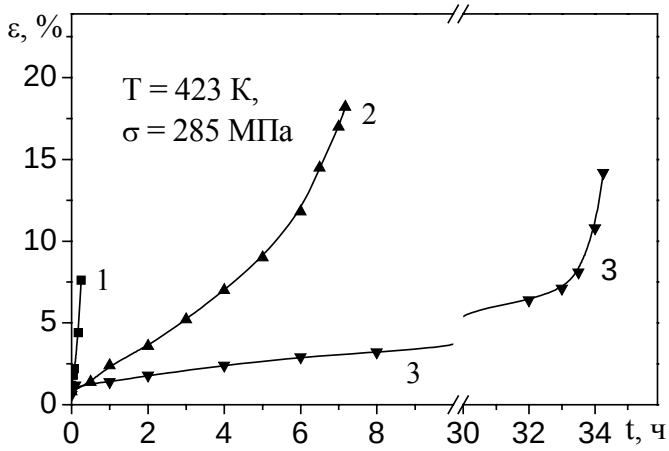

Рис. 7. Кривые ползучести субмикрокристаллической меди (1) и композита Cu-1,1об.% Al_2O_3 в ультрамелкозернистом (2) и субмикрокристаллическом (3) состояниях

На рис. 8 представлен типичный вид деформационного рельефа поверхности субмикрокристаллической меди и композита после ползучести на установившейся стадии при температуре 423 К. Видно, что на установившейся стадии ползучести в субмикрокристаллической меди происходит формирование полос локализованной деформации на различных масштабных уровнях (рис. 8, *а*). На поверхности композита Cu-1,1 об.% Al_2O_3 в субмикрокристаллическом состоянии при соответствующей степени деформации полосы локализованной деформации отсутствуют (рис. 8, *б*). Измеренные значения Q_c композита в субмикрокристаллическом и ультрамелкозернистом состояниях (соответственно 127 и 122 кДж/моль) оказались близкими по величине между собой и в ~1,7 раза больше, чем Q_c субмикрокристаллической меди (71 кДж/моль).

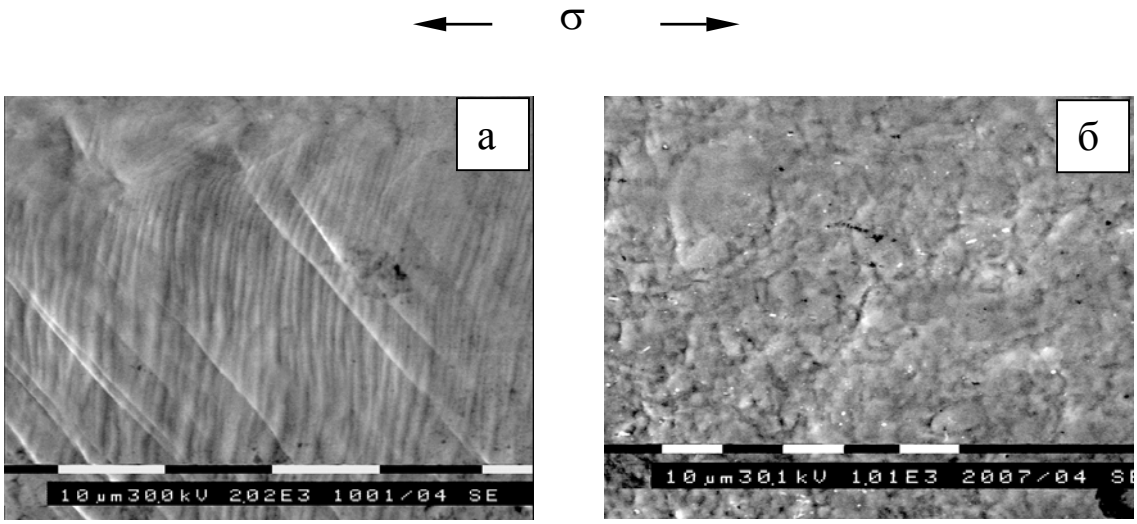

Рис.8. Деформационный рельеф поверхности образцов субмикрокристаллических меди (а) и композита Cu-1,1об.%Al_2O_3 (б) на установившейся стадии ползучести при температуре 423 К. а –медь (ε = 4 %,σ = 130 МПа); б – композит (ε = 4 %, σ = 285 МПа)

Теоретические оценки по существующим моделям ползучести дисперсноупрочненных металлических материалов показали, что при тормозящем влиянии наноразмерных упрочняющих частиц второй фазы на развитие мезоскопических механизмов деформации наиболее вероятным механизмом деформации субмикрокристаллических металлов в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$ является дислокационная ползучесть, контролируемая диффузией по дислокационным трубкам. Механизмом, определяющим зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения, является локальный климб и последующий термически активируемый отрыв дислокаций от упрочняющих частиц. При этом зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения описывается уравнением:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{D_d l}{b} \exp\left(-2T_r \left[(1-\kappa_b)(1-\frac{\sigma-\sigma_a}{\sigma_d}) \right]^{3/2} / kT \right), \qquad (7)$$

где $\sigma_a = aGbM\rho^{1/2}$; M = 3 – фактор Тейлора; a = 0,2; D_d – коэффициент диффузии по дислокационным трубкам; ρ – плотность подвижных дислокаций; b – вектор Бюргерса; G – модуль сдвига; r – радиус частиц упрочняющей фазы; k_b – параметр, описывающий релаксацию напряжения вблизи поверхности частица-матрица; σ – приложенное нормальное напряжение; σ_d – напряжение отрыва дислокации от частицы; $2l$ – расстояние между дисперсными частицами; $T_г$ – линейное натяжение дислокации.

В другом материале (сплав Ti-6Al-4V), в котором вторая менее прочная фаза присутствует в объеме в виде отдельных зерен, формирование

субмикрокристаллической структуры приводит к увеличению сопротивления ползучести, повышению длительной прочности и сопротивления водородному охрупчиванию при комнатной температуре (рис. 9). Однако при отсутствии на границах зерен частиц, препятствующих развитию зернограничного проскальзывания, на предварительно полированной поверхности образца сплава Ti-6Al-4V в субмикрокристаллическом состоянии наблюдается развитие полос локализованной деформации шириной 10–20 мкм (рис. 10). Внутри полос локализованной деформации наблюдаются ламели, на границах которых имеются ступеньки.

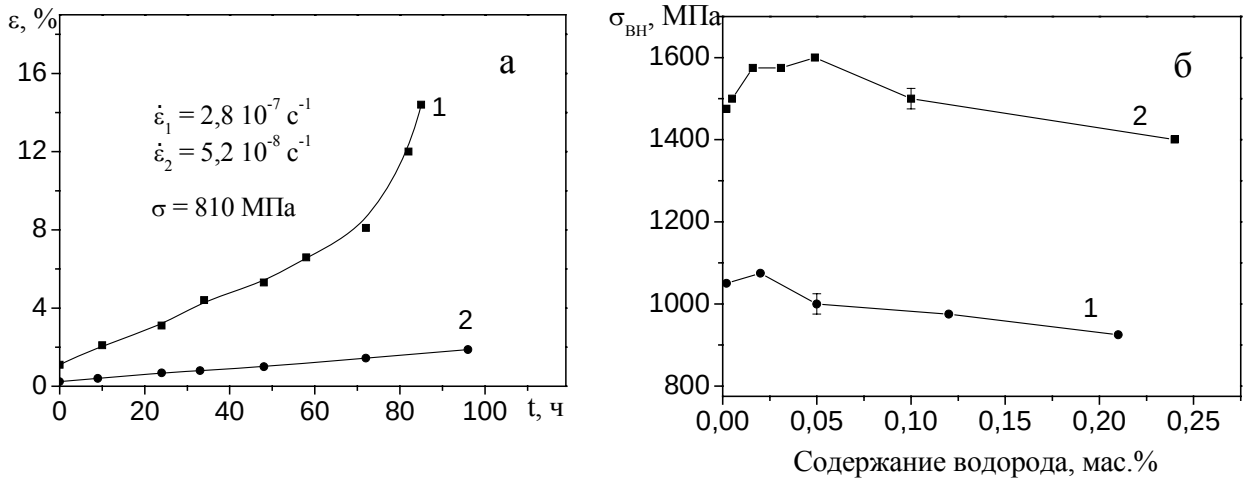

Рис. 9. Кривые ползучести (а) и зависимость величины разрушающего напряжения от концентрации водорода (б) при испытаниях на длительную прочность сплава Ti-6Al-4V в крупнозернистом (1) и субмикрокристаллическом (2) состояниях. $T_{исп.}$ = 293 К

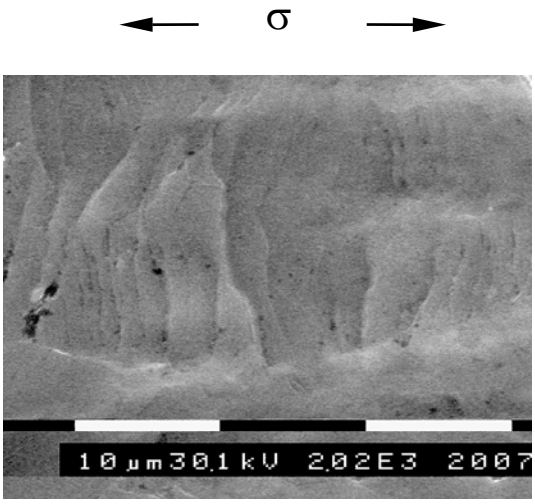

Рис. 10. Деформационный рельеф поверхности образца сплава Ti-6Al-4V в субмикрокристаллическом состоянии после ползучести при температуре 293 К. (σ = 1120 МПа, ε = 5 %)

В крупнозернистом сплаве на стадии установившейся ползучести в зернах обоих фаз видны лишь линии скольжения, направление которых определяется кристаллографией зерен. Полученные результаты подтверждают существенный вклад зернограничного проскальзывания и развития полос локализо-

ванной деформации в общую деформацию субмикрокристаллических металлов при ползучести в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$.

В **пятой главе** «Влияние диффузионных потоков атомов примеси с поверхности и внешней среды на низкотемпературную ползучесть субмикрокристаллических материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации» изложены результаты исследований влияния зернограничных диффузионных потоков атомов примеси с поверхности на низкотемпературную ползучесть субмикрокристаллических материалов. Эти исследования представляют интерес в связи с возможностью подтверждения зависимости развития зернограничного проскальзывания при ползучести поликристаллов с субмикронным размером зерен от состояния границ зерен.

Известно, что степень неравновесности границ зерен в сторону увеличения можно изменить воздействуя на них зернограничными диффузионными потоками атомов примеси с поверхности в режиме диффузии в границах зерен $\mathbf{B_1}$. На крупнозернистых поликристаллах прямыми методами было показано, что повышение степени неравновесности границ зерен воздействием зернограничными диффузионными потоками атомов примеси замещения с поверхности в указанном режиме приводит к активации зернограничного проскальзывания и увеличению его вклада в общую деформацию при ползучести. Следствием этого является увеличение скорости установившейся ползучести и уменьшение значения Q_c.

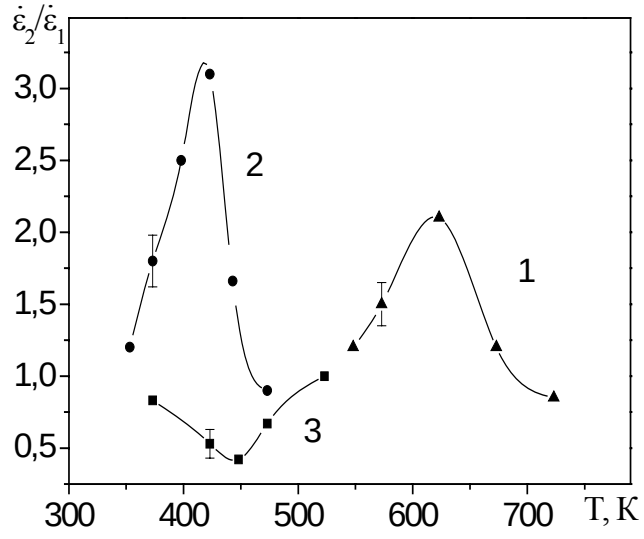

Рис. 11. Эффект ускорения ползучести меди (1 – крупнозернистое состояние; 2 – субмикрокристалличес-кое состояние) и субмикрокристаллического композита Cu-1,1 об.% Al_2O_3 (3) в условиях воздействия диффузионными потоками атомов серебра из покрытия

На рис. 11 в качестве примера приведено графическое изображение зависимости величины эффекта ускорения ползучести, оцениваемой по отношению $\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1$ ($\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ – скорости установившейся ползучести в вакууме и в условиях диффузии атомов примеси с поверхности соответственно), от температуры испытания для меди в крупнозернистом и субмикрокристаллическом состояниях. Видно, что указанный эффект для меди в субмикрокристаллическом состоянии, имеет место в интервале более низких температур (0,25–0,3)$T_{пл}$ в сравнении с соответствующим интервалом для крупнозернистого состояния (0,45–0,55)$T_{пл}$. Сопоставление условий существо-

вания режима диффузии $\mathbf{B_1}$ в границах зерен меди и никеля в крупнозернистом и субмикрокристаллическом состояниях показало, что указанный сдвиг температурного интервала проявления эффекта ускорения ползучести в область более низких температур связан с низкотемпературной аномалией зернограничной гетеродифузии в субмикрокристаллических металлах.

Измеренные методом температурного скачка значения Q_c субмикрокристаллических никеля и меди при ползучести в условиях воздействия зернограничными диффузионными потоками атомов примеси с поверхности в ~1,5 раза меньше, чем при ползучести в вакууме, и близки к значениям энергии активации зернограничной диффузии меди в субмикрокристаллическом никеле (~60 кДж/моль) и серебра в наноструктурной меди (58 кДж/моль). Перевод границ зерен меди и никеля в равновесное состояние путем предварительных дорекристаллизационных отжигов приводит к уменьшению эффекта ускорения ползучести и увеличению значений Q_c (табл. 4). При воздействии зернограничными диффузионными потоками атомов серебра на ползучесть субмикрокристаллического композита, т.е. в условиях тормозящего влияния упрочняющих частиц Al_2O_3 на развитие зернограничного проскальзывания эффект ускорения ползучести отсутствует (рис.11, кривая 3). Значения Q_c субмикрокристаллического композита при ползучести в вакууме (127 кДж/моль) и в условиях воздействия зернограничными потоками атомов примеси с поверхности (130 кДж/моль) практически равны.

Таблица 4. Зависимость величины кажущейся энергии активации ползучести Q_c субмикрокристаллических никеля и меди от температуры отжига. $T_{исп.}$ = 423 К.

Температура отжига, К	$Q_c \pm 15$ кДж/моль			
	Ni	Ni(Cu)	Cu	Cu(Ag)
293			71	51
353			76	61
373			101	89
398	115	70		
423	112	84	114	120
473	117	121		
573	171	190		
723	268	274		

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют: во-первых, о сдвиге температурного интервала проявления эффекта активации зернограничного проскальзывания зернограничными диффузионными потоками атомов примеси в область более низких температур; во-вторых, о зависимости развития зернограничного проскальзывания в субмикрокристаллических металлах от состояния границ зерен.

Шестая глава «Высокотемпературная ползучесть субмикрокристаллического двухфазного α+β титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методами интенсивной пластической деформации» посвящена изучению закономерностей и механизмов ползучести субмикрокристаллических материалов в интервале температур (0,4–0,5)$T_{пл}$. Исследования проводили на примере сплава Ti-6Al-4V в дух состояниях: мелкозернистом с равновесными границами зерен (исходный средний размер зерен – ~7 мкм.) и субмикррокристаллическом (средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры вдоль оси нагружения ~0,7 мкм). Образцы испытывали в интервале температур 773-923 К при напряжениях (1-7)·10^{-3} G (скорости установившейся ползучести 10^{-6} – 10^{-4} $с^{-1}$). При указанных условиях испытания на кривых ползучести в общем случае наблюдается три стадии ползучести: неустановившейся, установившейся и ускоренной ползучести (рис. 12).

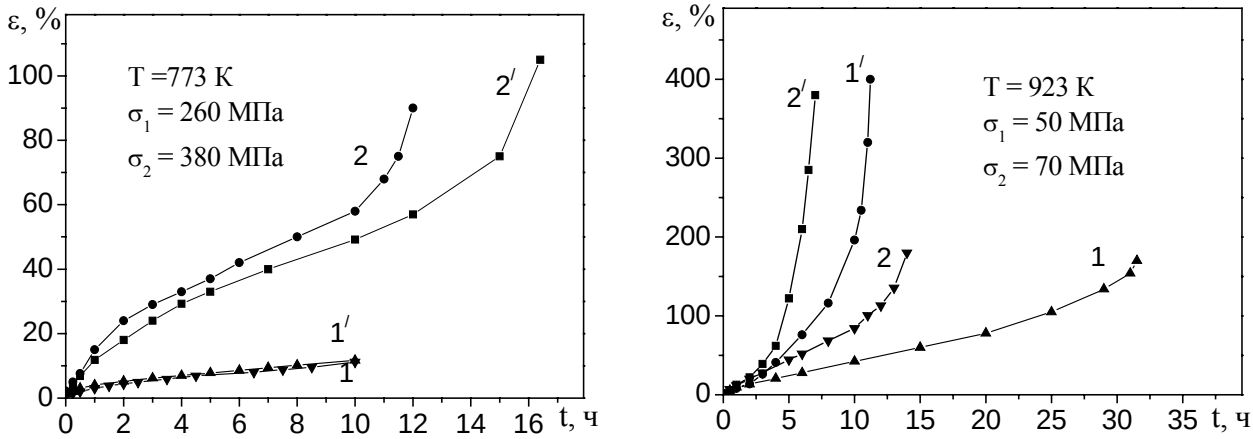

Рис. 12. Кривые ползучести сплава Ti-6Al-4V в мелкозернистом (1 и 2) и субмикрокристаллическом (1′и 2′)состояниях

Исследование распределения деформации по длине рабочей части образцов показало, что для сплава в мелкозернистом состоянии продолжительность по деформации стадии установившейся ползучести составляет 30–50% и совпадает с величиной квазиравномерной деформации. Продолжительность стадии установившейся ползучести сплава в субмикрокристаллическом состоянии составляет 18–30 %. В то же время величина квазиравномерной деформации достигает 100–120%. При температуре 773 К и одних и тех же напряжениях значения скорости установившейся ползучести сплава Ti-6Al-4V в мелкозернистом и субмикрокристаллическом состояниях различаются незначительно. При повышении температуры испытания до 873 и 923 К значения скорости установившейся ползучести сплава в субмикрокристаллическом состоянии становятся примерно в 2–3,5 раза выше, чем в мелкозернистом состоянии. Аналогичная за-

висимость от температуры наблюдается и для соотношения величин деформации до разрушения (рис. 12).

Детальное исследование зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения и температуры показало, что в общем случае эта зависимость описывается уравнением:

$$\dot{\varepsilon} = A(\sigma - \sigma_0)^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right), \qquad (8)$$

где A – константа, зависящая от свойств материала; σ_0 – пороговое напряжение.

В табл. 5 представлены параметры ползучести сплава Ti-6Al-4V в обоих состояниях. Видно, что при температурах 773 и 823 К значения показателя чувствительности к напряжению $n > 3$. С повышением температуры испытания значения n сплава Ti-6Al-4V уменьшаются и при температуре 923 К становятся равными 2,7 и 2,2 соответственно для мелкозернистого и субмикрокристаллического состояний. Значения Q_c сплава в мелкозернистом и субмикрокристаллическом состояниях при температурах 773 и 823 К близки к значению Q_c крупнозернистого титана (242 кДж/моль), которое наблюдается в интервалах температур и скоростей ползучести, где основным механизмом пластической деформации является движение дислокаций. С повышением температуры испытания до 873 и 923 К значения Q_c сплава в обоих состояниях уменьшаются. При этом значения Q_c сплава в субмикрокристаллическом состоянии становятся близкими к величине энергии активации сверхпластического течения сплава Ti-6Al-4V (187 кДж/моль).

Таблица 5. Параметры ползучести сплава Ti-6Al-4V в мелкозернистом (МЗ) и субмикрокристаллическом (СМК) состояниях.

$T_{исп}$, К	n		Q_c ±15, кДж/моль	
	МЗ	СМК	МЗ	СМК
773	4,4	3,7	263	237
823	3,5	2,9	233	216
873	2,9	2,4	214	169
923	2,7	2,2	205	171

Изучение деформационного рельефа поверхности образцов показало, что после ползучести в интервале температур 823-923 К на границах зерен сплава в обоих состояниях имеются ступеньки, связанные с зернограничным проскальзыванием (рис.13). Средние значения высоты таких ступенек при температуре 873 К и деформации 35-40% составили 0,16 и 0,12 мкм соответственно для сплава в мелкозернистом и субмикрокристаллическом состояниях. Плотность границ, на которых наблюдается зернограничное проскальзывание для субмик-

рокристаллического состояния примерно в 2 раза выше по сравнению с мелкозернистым состоянием. Величина вклада зернограничного проскальзывания в общую деформацию сплава, оценка которого при температуре 873 К была проведена по средним значениям высоты ступенек и расстояния между ними, составила для мелкозернистого и субмикрокристаллического состояния соответственно 27 и 58 %. Полученные значений n, Q_c и величина вклада зернограничного проскальзывания в общую деформацию позволяют рассматривать зернограничное проскальзывание в качестве основного механизма деформации субмикрокристаллического сплава Ti-6Al-4V в процессе ползучести при температурах 873 и 923 К.

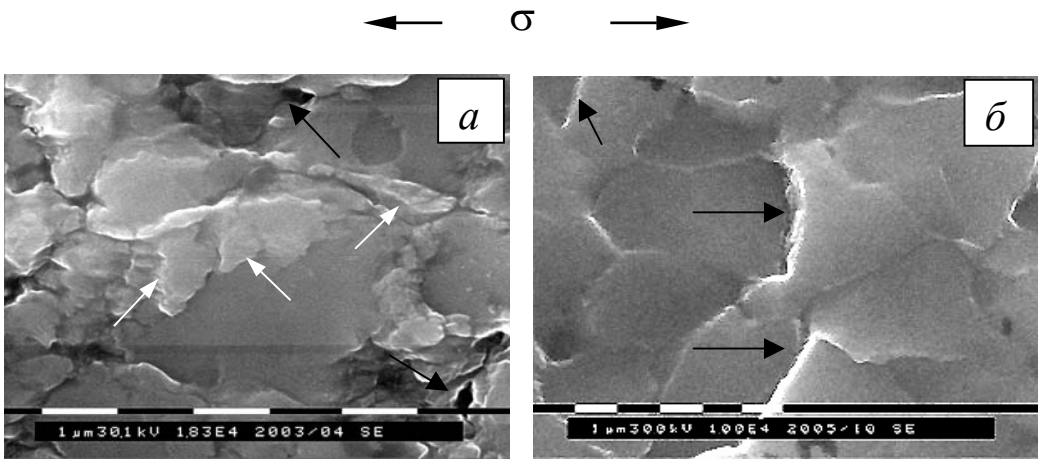

Рис. 13. Деформационный рельеф поверхности сплава Ti-6Al-4V в субмикрокристаллическом (*а*) и мелкозернистом (*б*) состояниях после ползучести на установившейся стадии при температуре 873 К. Стрелками указаны ступеньки и поры на границах зерен, связанные с зернограничным проскальзыванием)

В литературе рассматривается несколько моделей, описывающих ползучесть металлических материалов в условиях, при которых основным механизмом деформации является зернограничное проскальзывание. Дискуссионным является вопрос о механизме аккомодации зернограничного проскальзывания. В качестве механизма аккомодации зернограничного проскальзывания обычно рассматривают диффузионный массоперенос (показатель n ~1) и внутризеренное дислокационное скольжение (n ~2). Наибольшее признание из моделей, рассматривающих внутризеренное дислокационное скольжение в качестве механизма аккомодации зернограничного проскальзывания, получили модели Mukherjee A.K. и Gifkins R.C. Согласно модели Mukherjee при зернограничном проскальзывании решеточные дислокации генерируются уступами на границах зерен и скользят по объему зерна к противоположным границам зерен к местам аннигиляции. В результате этого становится возможным дальнейшее развитие зернограничного проскальзывания. В модели Gifkins аккомодация зернограничного

ничного проскальзывания осуществляется скольжением решеточных дислокаций в узкой области у границ зерен. Зависимость скорости ползучести от напряжения в соответствии с моделями Mukherjee и Gifkins описывается уравнением:

$$\dot{\varepsilon} = A' \frac{D_b b^3 \sigma^2}{kTGd^2}, \qquad (9)$$

где A' – константа равная 2 в модели Mukherjee и 64 – в модели Gifkins.

На рис. 14 представлены рассчитанные по моделям Mukherjee и Gifkins и нормализованные относительно температуры и модуля сдвига зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения для исследуемого субмикрокристаллического сплава Ti-6Al-4V при температурах 873 и 923 К. Видно, что наблюдаемые экспериментально зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения при указанных температурах удовлетворительно совпадает с зависимостями, рассчитанными по модели Mukherjee.

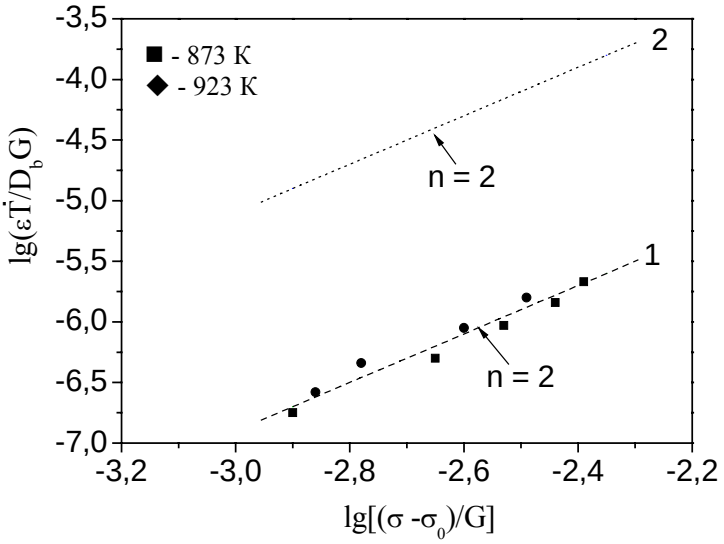

Рис. 14. Теоретические (1 и 2) и экспериментальные (◆ ■) зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения сплава Ti-6Al-4V в субмикрокристаллическом состоянии, нормализованные относительно температуры и модуля сдвига. 1 – модель Mukherjee; 2 – модель Gifkins

В то же время модели Mukherjee и Gifkins не соответствуют экспериментальным зависимостям скорости установившейся ползучести от напряжения исследуемого сплава в субмикрокристаллическом состоянии при температуре 823 К и в мелкозернистом состоянии при температурах 873 и 923 К. Зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения сплава в субмикрокристаллическом состоянии при температуре 823 К и в мелкозернистом состоянии при температурах 873 и 923 К, нормализованные относительно температуры, модуля сдвига и размера зерна, соответствуют одной и той же прямой $\lg(\dot{\varepsilon}Td^2/D_VG$-$\lg(\sigma - \sigma_0)/G$ с показателем $n = 3$ (рис. 15). Это указывает на то, что механизмы ползучести сплава Ti-6Al-4V в мелкозернистом и субмикрокристал-

лическом состояниях при указанных температурах одинаковы и описываются одним уравнением. Простой перерасчет показывает, что это уравнение имеет следующий вид:

$$\dot{\varepsilon} = 6 \cdot 10^{7} \frac{D_V G b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^{2} \left(\frac{\sigma}{G}\right)^{3} \qquad (10)$$

Аналогичная зависимость скорости деформации от напряжения и среднего размера зерна наблюдается при сверхпластическом течении сплавов в первом вом скоростном интервале ($\dot{\varepsilon} = 10^{-7} - 10^{-5}$ с$^{-1}$), когда основной вклад в общую деформацию вносят два механизма деформации: зернограничное проскальзывание и внутризеренное дислокационное скольжение и/или переползание дислокаций.

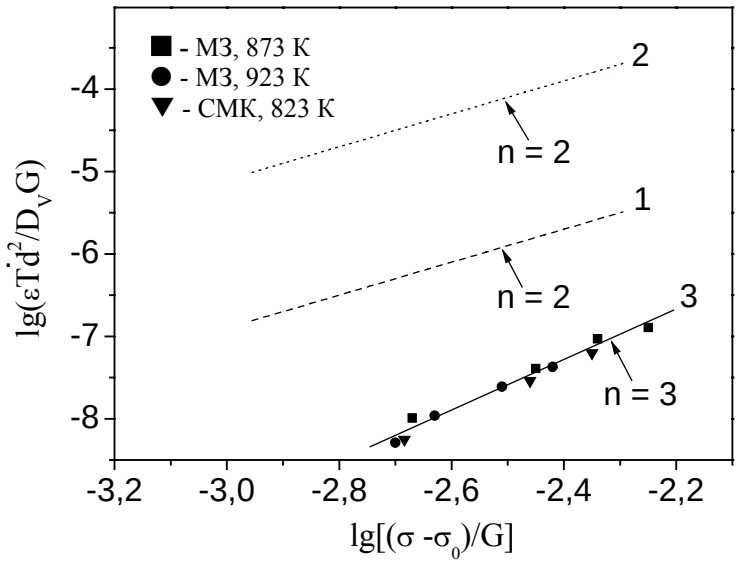

Рис. 15. Теоретические (1 и 2) и экспериментальная (3) зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения сплава Ti-6Al-4V, нормализованные относительно температуры размера зерна и модуля сдвига. 1 – модель Mukherjee; 2 – модель Gifkins

Основные выводы

1. При температурах ниже $0{,}4T_{пл}$ значения коэффициентов зернограничной гетеродиффузии субмикрокристаллических металлов, полученных методами интенсивной пластической деформации, на несколько порядков выше, а величина энергии активации зернограничной гетеродиффузии в 1,5–2 раза ниже по сравнению с соответствующими значениями для крупнозернистых поликристаллов. Показано, что указанные различия параметров зернограничной гетеродиффузии обусловлены неравновесным состоянием границ зерен субмикрокристаллических металлов, формируемым в процессе интенсивной пластической деформации.

2. Особенностью деформации субмикрокристаллических металлических материалов, полученных воздействием интенсивной пластической деформации, на установившейся стадии ползучести в интервале температур $(0{,}2–0{,}35)T_{пл}$ по

сравнению с мелко- и крупнозернистыми поликристаллами является развитие зернограничного проскальзывания и полос локализованной деформации, связанное не только с малым размером зерен, но и с состоянием (степенью неравновесности) границ зерен.

3. В интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$ значения кажущейся энергии активации ползучести субмикрокристаллических металлов, полученных методами интенсивной пластической деформации, в 2–2,5 раза меньше соответствующих значений для крупнозернистых поликристаллов. Показано, что уменьшение кажущейся энергии активации ползучести металлов в субмикрокристаллическом состоянии обусловлено существенным вкладом в их общую деформацию зернограничного проскальзывания, контролируемого диффузией по границам зерен.

4. На примере титана технической чистоты показано, что формирование наноструктурного состояния методом равноканального углового прессования в сочетании с холодной деформацией прокаткой позволяет достичь высокой однородности в распределении зерен по размерам в отличие от неоднородной структуры, формирующейся при аналогичной обработке мелкозернистого титана. В такой структуре уменьшается склонность к локализации деформации, что приводит к повышению прочности и пластичности при растяжении и к увеличению сопротивления ползучести в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$.

5. Эффект активации зернограничного проскальзывания при ползучести зернограничными диффузионными потоками атомов примеси замещения из внешней среды (покрытия) в субмикрокристаллических металлических материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации, наблюдается при более низких температурах по сравнению с крупнозернистыми поликристаллами. Установлено, что причиной снижения температуры проявления указанного эффекта является повышение диффузионной проницаемости неравновесных границ зерен, сформированных в процессе интенсивной пластической деформации.

6. Дисперсное упрочнение субмикрокристаллических металлов, сформированных методами интенсивной пластической деформации, наноразмерными (10–50 нм) частицами оксидов препятствует развитию зернограничного проскальзывания и локализации деформации при ползучести в интервале температур (0,2–0,35)$T_{пл}$, что приводит к увеличению сопротивления ползучести и времени до разрушения.

7. Основным механизмом деформации дисперсноупрочненных наноразмерными (10–50 нм) частицами оксидов субмикрокристаллических металлов на установившейся стадии ползучести является дислокационная ползучесть, контролируемая диффузией по дислокационным трубкам, а механизмом, определяющим зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения, – локальный климб и последующий термически активируемый отрыв дислокаций от упрочняющих частиц.

8. На примере двухфазного сплава Ti-6Al-4V показано, что присутствие водорода в твердом растворе в субмикрокристаллической структуре в количестве до 0,1 мас. % при комнатной температуре подавляет развитие локализации

деформации, что приводит к повышению длительной прочности и сопротивления водородному охрупчиванию в процессе ползучести. Выделение водорода из твердого раствора в виде гидридов способствует развитию локализации деформации и трещинообразованию.

9. На основе анализа экспериментальных данных и выполненных в работе теоретических оценок установлено, что основным механизмом пластической деформации сплава Ti-6Al-4V в субмикрокристаллическом состоянии при ползучести в интервале температур (0,4–0,5)$T_{пл}$ является зернограничное проскальзывание, контролируемое зернограничной диффузией, а основным механизмом аккомодации зернограничного проскальзывания – внутризеренное дислокационное скольжение, контролируемое объемной диффузией.

Основные публикации по теме работы.

Коллективные монографии:

1. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П., Жиляев А.П., Дударев Е.Ф., Иванов К.В., Иванов М.Б., Кашин О.А., Найденкин Е.В. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 213 с.
2. Kolobov Yu.R, Grabovetskaya G.P. Mechanisms of creep in bulk nanostructured metallic materials produced // In Severe plastic deformation: toward bulk production of nanostructured materials / Editors Altan B.S. and Mulyukov R.R. Nova Science Publishers, Inc, 2005.– P. 275 – 293.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

3. Грабовецкая Г.П., Раточка И.В., Колобов Ю.Р., Пучкарева Л.Н. Сравнительные исследования зернограничной диффузии меди в субмикро- и крупнокристаллическом никеле // ФММ. – 1997. – Т. 83. – № 3. – С. 112 –116.
4. Грабовецкая Г.П., Найденкин Е.В., Колобов Ю.Р., Раточка И.В. Высокотемпературная ползучесть никеля в условиях зернограничной диффузии примеси с поверхности // Изв. вузов. Физика. – 1997. – № 7. – С. 119 – 125.
5. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Раточка И.В., Иванов К.В. Особенности ползучести и диффузионные параметры субмикрокристаллических материалов // Изв. вузов. Физика. – 1998. – №3. – С. 77 – 82.
6. Найденкин Е.В., Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Раточка И.В. Влияние типа зернограничного ансамбля на ползучесть никеля в условиях диффузии атомов серебра с поверхности // ФММ. – 1999. – Т. 88. – Вып. 4. – С. 125 – 132.
7. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Гирсова Н.В. Влияние состояния границ и размера зерен на механизмы ползучести субмикрокристаллического никеля. // ФММ. – 2001. – Т. 90. – Вып. 5. – С. 105 – 109.
8. Дударев Е.Ф., Бакач Г.П., Грабовецкая Г.П. и др. Деформационное поведение и локализация пластической деформации на мезо- и макромас-

штабном уровнях в субмикрокристаллическом титане // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т.4. – № 1. – С. 97 – 104.
9. Гирсова Н.В., Иванов К.В., Колобов Ю.Р. Грабовецкая Г.П., Перевалова О.Б. Особенности структуры и механические свойства субмикрокристаллического никеля, полученного воздействием интенсивной пластической деформации // Изв. вузов. Физика. – 2002. – № 6. – С. 11 – 16.
10. Грабовецкая Г.П., Чернова Л.В., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В. Структура и деформационное поведение субмикрокристаллического титана при пол зучести // Физическая мезомеханика. – 2002. – Т. 5. – № 6.– С. 87 – 94.
11. Grabovetskaya G.P., Kolobov Yu.R., Ivanov K.V., Girsova N.V. Structure and Creep Behavior of Nanostructured Materials Produced by Severe Plastic Deformation // The Physics of Metals and Metallography. – 2002. – V. 94. – Suppl. 2. – P. S37 – S44.
12. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.B., Ivanov K.V., Girsova N.V. Regularities of structure evolution of metals and alloys during severe plastic deformation and superplastic flow // Вопросы материаловедения. – 2003.– Т. 33.– № 1.– С. 184 – 191.
13. Дударев Е.Ф., Бакач Г.П., Грабовецкая Г.П. Структура, неупругие свойства и деформационное поведение ультрамелкозернистого титана // Изв. вузов. Физика. – 2004.– № 9.– С. 33 – 43.
14. Дударев Е.Ф., Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р. и др. Деформационное поведение и механические свойства ультрамелкозернистого титана полученного методом равноканального углового прессования // Металлы.– 2004.– №1.– С. 87 – 95.
15. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Иванов К.В., Забудченко О.В. Влияние холодной пластической деформации на структуру, деформационное поведение и механические свойства ультрамелкозернистого титана // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спец. вып. – Ч.2. – С. 22 – 25.
16. Бакач Г.П., Дударев Е.Ф., Грабовецкая Г.П. и др. Локализация пластической деформации на макромасштабном уровне в субмикрокристаллических металлах и сплавах // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спец. вып. – Ч.1. – С. 135 – 137.
17. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Дударев Е.Ф., Иванов К.В. Получение, структура и механические свойства объемных наноструктурных композиционных материалов для медицины и техники // Вопросы материаловедения.– 2004.– Т. 37.– № 1.– С. 56 – 63.
18. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В. Влияние холодной пластической деформации на структуру и деформационное поведение субмикрокристаллического титана, полученного методом равноканального углового прессования // ФММ. – 2004. – Т. 98.– № 6.– С. 34 – 42.
19. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В., Мишин И.П. Эволюция структуры и деформационное поведение сплава ВТ6 в процессе высокотемпературной ползучести // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8. – Спец. вып.– С. 75 – 78.

20. Грабовецкая Г.П. Закономерности ползучести объемных субмикрокристаллических металлических материалов в условиях воздействия диффузионными потоками атомов примеси из покрытия // Физическая мезомеханика.– 2005.– Т. 8.– № 2.– С. 49 – 60.
21. Грабовецкая Г.П., Мельникова Е.Н., Колобов Ю.Р., Чернов И.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П. Эволюция структурно-фазового состояния сплава Ti-6Al-4V в процессе формирования субмикрокристаллической структуры с использованием обратимого легирования водородом // Изв. Вузов Физика.– 2006.– № 4.–С. 86 – 91.
22. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Колобов Ю.Р., Раточка И.В., Забудченко О.В. Инициированная диффузией примеси с поверхности рекристаллизация субмикрокристаллического молибдена // Изв. Вузов. Физика.– 2007.– № 5.– С. 37 – 42.
23. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Раточка И.В., Псахье С.Г., Колобов Ю.Р. Зернограничная диффузия никеля в субмикрокристаллическом молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 33. – № 4.– С. 36 – 38.

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах:

24. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В. и др. Структура и механические свойства композита Cu-0,5 вес.% Al_2O_3, полученного воздействием интенсивной пластической деформации // Перспективные материалы.– 2001.– № 4.– С.78–83.
25. Kolobov Yu.R, Grabovetskaya G.P., Ivanov M.B. et al. Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel // Scripta Met.– 2001.– V. 44.– № 6.– P. 873–878.
26. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., Ivanov M.B. Grain Boundary Diffusion and Mechanisms of Creep of Nanostructured Metals // Interface Science. – 2002.– V. 10.– № 1.– P. 31 – 36.
27. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Иванов М.Б. Диффузионная проницаемость и механические свойства объемных наноструктурных материалов, полученных воздействием интенсивной пластической деформации // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10. – С. 111 – 118.
28. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., Ivanov M.B. Diffusion and properties of bulk nanostructured metals and alloys processed by severe plastic deformation // Defect and diffusion forum.– 2003.– V. 216-217.– P. 253 – 262.
29. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V. at el. Diffusion and plasticity of submicrocrystalline metals and alloys // Solid state phenomena.– 2003.– V. 94.– P. 35 – 40.
30. Zhu Y.T., Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P. at el. Microstructures and mechanical properties of ultrafine-grained Ti foil processed by equal-channel angular pressing and cold rolling // J. Mater. Res.– 2003.– V. 18.– № 4. – P. 1011– 1016.
31. Грабовецкая Г.П., Мельникова Е.Н., Колобов Ю.Р., Чернов И.П. Влияние легирования водородом на деформационное поведение и локализацию

пластической деформации на макромасштабном уровне субмикрокристаллического титанового сплава Ti-6Al-4V // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – Спец. вып. – С. 107 – 110.
32. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Мельникова Е.Н. Закономерности и механизмы высокотемпературной ползучести субмикрокристаллического титанового сплава Ti-6Al-4V // Материаловедение. – 2007. – № 4.– С. 41 – 46.

Статьи, опубликованные в сборниках трудов конференций:

33. Чернова Л.В., Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В. Эволюция структуры и особенности ползучести наноструктурного титана // Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем. Сборник научных трудов VI Всероссийской конференции.– М.: МИФИ.– 2003.– С. 314 – 317.
34. Kolobov Y.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V., Valiev R.Z., Zhu Y.T. Grain boundary diffusion and creep of UFG Ti and Ti-6Al-4V alloy processed by severe plastic deformation // Proceedings of Symposium “Ultrafine Grained Materials III” of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). – 2004. – P. 621 – 628.
35. Kolobov Yu.R., Ivanov K.V., Grabovetskaya G.P., Naidenkin E.V. Diffusion-Controlled processes and plasticity of submicrocrystalline materials // Proceedings of the Conference «Nanomaterials by Severe Plastic Deformation – NANOSPD-2»,– Weinheim.– 2004.– P. 722 – 727.
36. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P. Features of Creep in Bulk Nanostructured Composite Cu-0.5%Al_2O_3. // Proceedings of Conference NanoSPD-II, 22-26 September, 2004, Donetsk, Ukraina. «Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation». – 2006. – P. 285 – 291
37. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Дударев Е.Ф., Забудченко О.В. Разработка наноструктурных металлических композитов для техники // В сб. материалов 6-го форума «Высокие технологии XXI века».– М.: ВКЗАО. – 2005.– С. 379 – 382.
38. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Zhu Y.T., Ivanov K.V., Girsova N.V., Zabudchenko O.V. Creep Mechanisms of Ultrafine Grain Ti-6Al-4V alloy produced by severe plastic deformation // Proceedings of Conference NanoSPD- IV, 13-15 March, 2006, San Antonio, USA. TMS Ultrafine Grain Materials IV. Edited by Y.T. Zhu et al. (The minerals, Metals & Materials Society), 2006. – P. 447 – 452.

Патенты:

39. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В., Валиев Р.З., Жу Ю.Т., Столяров В.В., Жариков А.И. Способ получения высокопрочной фольги из титана. Патент РФ № 2243835, опубликован 10.01.2005 г.– Бюл. № 1.
40. Колобов Ю.Р., Дударев Е.Ф., Кашин О.А., Грабовецкая Г.П., Почивалова Г.П., Валиев Р.З. Способ получения ультрамелкозернистых титановых заготовок. Патент РФ № 2251588, опубликован 10.05.2005 г.– Бюл. № 13.