

## Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации

И.К. Разумов, А.Е. Ермаков, Ю.Н. Горностырев, Б.Б. Страумал

*Дан обзор результатов экспериментальных исследований и теоретических представлений об аномальных фазовых превращениях в сплавах, подвергаемых интенсивной пластической деформации (ИПД). Формирующееся в результате необычное фазовое и структурное состояние определяет уникальное сочетание физико-химических свойств, привлекательных для технологических применений. Обсуждаются движущие силы и механизмы реализации аномальных превращений при ИПД в зависимости от интенсивности воздействия, состава сплавов и температуры. Среди предложенных механизмов реализации превращений выделены два основных, качественно различных сценария, реализующихся: 1) в результате прямого "перемешивания" атомов в полосах скольжения, 2) благодаря ускоренной диффузии на дефектах в локально изменённых термодинамических условиях с "замораживанием" достигнутого неравновесного состояния. На основании обобщения экспериментальных данных и представлений о смене микроскопических механизмов превращений в зависимости от температуры и/или интенсивности воздействия предложена диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава, достигаемых при развитии фазовой и структурной неустойчивости при ИПД. Обсуждаемый подход даёт возможность прогнозировать структурное состояние сплавов и соединений, контролируя термодинамические и кинетические параметры системы.*

**Ключевые слова:** интенсивная пластическая деформация, механическое сплавление, разупорядочение, аморфизация, зернограничные сегрегации, механическое смешивание

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.20.F-, 64.60.Cn, 64.70.K-

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.10.038671>

### Содержание

1. Введение (785).
2. Сценарии и механизмы фазовых превращений в сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации (786).
  - 2.1. Стационарное состояние при интенсивной пластической деформации.
  - 2.2. Разупорядочение и аморфизация сплавов.

- 2.3. Формирование пересыщенных твёрдых растворов и высокодисперсных состояний.
  - 2.4. Аномальный распад сплавов и соединений, циклические реакции.
  3. Сегрегация и зернограничный распад в нанокристаллических материалах (797).
  4. Проблема аномальной диффузии при интенсивном воздействии (802).
  5. Классификация фазовых превращений в условиях интенсивной пластической деформации (803).
  6. Заключение (806).
- Список литературы (807).

И.К. Разумов<sup>(1,а)</sup>, А.Е. Ермаков<sup>(1,2,б)</sup>, Ю.Н. Горностырев<sup>(1,2,3,с)</sup>, Б.Б. Страумал<sup>(4,5,6,д)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской 18, 620108 Екатеринбург, Российская Федерация

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Российская Федерация

<sup>(3)</sup> Институт квантового материаловедения, ул. Конструкторов 5, 620007 Екатеринбург, Российская Федерация

<sup>(4)</sup> Институт физики твёрдого тела РАН, ул. Академика Осипьяна 2, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация

<sup>(5)</sup> Научный центр РАН в Черноголовке, ул. Лесная 9, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация

<sup>(6)</sup> Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация

E-mail: <sup>(а)</sup> rik@imp.uran.ru, <sup>(б)</sup> yermakov@imp.uran.ru, <sup>(с)</sup> yug@imp.uran.ru, <sup>(д)</sup> straumal@issp.ac.ru

Статья поступила 6 мая 2019 г.

### 1. Введение

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является эффективным способом получения нанокристаллических материалов с размером зёрен 100–300 нм в чистых металлах и менее 20 нм в сплавах [1–4] и уникальным сочетанием физико-химических свойств. В последние десятилетия повышенное внимание привлекают необычные твердофазные превращения и структурные состояния, которые реализуются в сплавах в процессе интенсивного воздействия или последующей термической обработки. К ним относятся разупорядочение [5–10] и аморфизация [8, 9, 11–19], восстановление оксидов вплоть до чистых металлов [20, 21], формирование твёрдых растворов в системах с отрицательной [9, 22] и положительной энтальпией смешения (аномальное механосплавление) [13, 23–27], конкурентное образование и распад твёрдых растворов с переходом к стационарному

дисперсному состоянию [28–30], растворение частиц интерметаллидов [31, 32], оксидов [33–35], карбидов [36, 37] и нитридов [38, 39] в сталях и сплавах, быстрая реализация низкотемпературных равновесных либо метастабильных фаз [40–43], образование широких зернограницных сегрегаций [44–48] и зернограницных прослоек [49], аномальный распад с выделением неравновесных фаз [50–52], циклические реакции типа "аморфизация–нанокристаллизация" или "распад–смещение" [53, 54]. После прекращения воздействия достигнутое состояние сплава "замораживается", чем обусловлена технологическая привлекательность этого способа обработки материалов.

Глубокое понимание процессов, развивающихся в условиях ИПД, имеет важное прикладное значение. Так, в частности, идея повышения гистерезисных свойств постоянных магнитов на основе 4f-3d-металлов методами механоактивации оказалась несостоятельной, поскольку сплавы испытывают фазовый переход кристалл–аморфное состояние раньше, чем достигается высококоэрцитивное состояние [11, 12]. Аналогичные фазовые переходы при механоактивации наблюдаются и для обменно-усиленных систем, представляющих собой смесь магнитомягких фаз и высокоанизотропного компонента. Последующий отжиг, частично восстанавливающий структуру, может дополнительно усилить нежелательный распад системы, ухудшая свойство как однофазных, так и обменно-усиленных постоянных магнитов. Таким образом, фазовая нестабильность системы оказывается фактором, контролирующим её физические свойства.

Материалы, полученные с использованием методов ИПД, демонстрируют высокую прочность, коррозионную и радиационную стойкость, особые электрические и магнитные свойства (например, ферромагнитные сплавы  $\text{Co}_2\text{Ge}$ ,  $\text{GdAl}_2$  превращаются в аморфном состоянии в спиновые стёкла) [9, 55, 56]. Дисперсионно-твердеющие сплавы на основе железа, никеля и алюминия, полученные механосплавлением, нашли применение в аэрокосмических технологиях (лопатки турбин, камеры сгорания) благодаря высокой коррозионной стойкости и упрочняющему эффекту, обусловленному присутствием дисперсных выделений оксидов [13]. Сплавы Mg–Fe (Cu, Cr), полученные механосплавлением, широко применяются в качестве топливных элементов благодаря высокой скорости реакции при контакте с электролитом (таким как морская вода) [13]. Структурные изменения, протекающие в процессе механосинтеза, существенно влияют также на биофармацевтические свойства получаемых препаратов, такие как растворимость, гигроскопичность, а в определённых случаях — на их токсичность [57].

Несмотря на большое число работ, до сих пор отсутствует понимание целостной картины фазовых и структурных превращений при ИПД. Не вызывает сомнений, что условием развития аномальных превращений является достижение определённого уровня интенсивности внешнего воздействия, которое обычно сопровождается измельчением структуры и переходом к нанозёрненному состоянию. Однако вопрос о конкретных механизмах, определяющих формирование фазового и структурного состояния в условиях ИПД или последующего отжига, является предметом дискуссий. Так, например, аномальное механосплавление в системах, имеющих термодина-

мический стимул к распаду (Fe–Cu, Cu–Co, Fe–Pb и др.), объясняют прямым перемешиванием за счёт сдвигов в пересекающихся плоскостях [58, 59], взаимодействием выделений с дислокациями [32, 60, 61], растворением докритических выделений в процессе измельчения зёрен [26], смещением в высокотемпературную область фазовой диаграммы вследствие накопления дефектов [62]. Поэтому остаются актуальными проблема классификации аномальных превращений при ИПД, а также выявление условий, движущих сил и микроскопических механизмов их реализации.

В настоящем обзоре мы анализируем накопленные экспериментальные данные и показываем, что представления, основывающиеся на идее о прямом механическом перемешивании атомов, недостаточны для объяснения всей совокупности фактов, касающихся развития фазовых превращений при ИПД. При умеренных температурах массоперенос в области дефектов кристаллической решётки (дислокаций и границ зёрен) может играть определяющую роль в развитии фазовых превращений. В этом случае превращение (например, разупорядочение или растворение выделений) реализуется локально в области структурного дефекта, в изменённых термодинамических условиях (по сравнению с таковыми в объёме), и достигнутое состояние замораживается после смещения дефекта из-за низкой скорости объёмной диффузии. В результате сплав может удалиться от состояния термодинамического равновесия даже в отсутствие механического перемешивания.

На основании анализа экспериментальных данных и существующих представлений мы предлагаем рассматривать формирование неравновесных состояний сплава как результат диссипации подводимой механической энергии по тем или иным доступным каналам (диффузионное перераспределение компонентов сплава, скольжение дислокаций, измельчение зёрновой структуры, низкотемпературная динамическая рекристаллизация и др.), реализация которых зависит от температуры и интенсивности обработки. При низких температурах и интенсивном воздействии преобладают процессы прямого перемешивания, которые приводят к аморфизации и механосплавлению. При высоких температурах и слабом воздействии объёмная диффузия способствует формированию равновесных фаз. При обработке при умеренных температурах могут реализоваться неравновесные превращения, обусловленные ускоренным массопереносом по дислокациям и границам зёрен в условиях замороженной объёмной диффузии.

В результате возникает концептуальная основа для классификации аномальных фазовых превращений в координатах температура–интенсивность воздействия на базе общих принципов неравновесной термодинамики. При этом оказывается возможным объяснить с единых позиций большую совокупность экспериментальных фактов и предсказать механизм развития фазовой или структурной неустойчивости сплава при ИПД с учётом действующих механизмов релаксации.

## 2. Сценарии и механизмы фазовых превращений в сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации

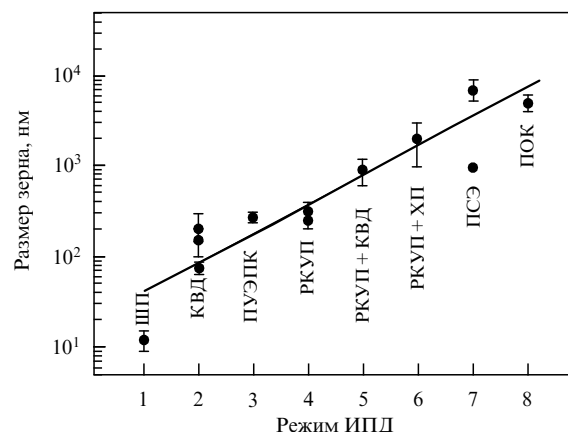
Многообразие структурных и фазовых превращений, наблюдаемых при интенсивном воздействии, обусловлено

тем, что эволюция системы вдали от равновесного состояния существенно зависит от внешних условий. Многие авторы отмечают качественное сходство превращений в условиях ИПД и при облучении [14, 32, 63]. В то же время протекающие при ИПД процессы имеют свою специфику и являются менее изученными. С возрастанием интенсивности воздействия уменьшается средний размер зёрен, а дислокационная мода деформирования сменяется ротационной модой [64], которая, по мнению авторов работы [65], также вырождается при достижении размера зёрен  $\sim 200$  нм. В нанокристаллическом состоянии определяющую роль играют процессы в области границ зёрен (зернограничная диффузия и образование сегрегаций [66], зернограничное проскальзывание [67], низкотемпературная динамическая рекристаллизация [65]), причём структура границ зёрен сильно искажена (неравновесна) [3]. Кроме того, ИПД приводит к интенсивной генерации точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов [68, 69]). При этом концентрация вакансий достигает предплавления значений ( $\sim 10^{-4}$ ) [70–74], обеспечивая возможность диффузии даже при низких температурах.

### 2.1. Стационарное состояние при интенсивной пластической деформации

Важной особенностью ИПД является то, что образец не может разрушиться во время деформации и его форма остаётся более или менее неизменной. Это особенно проявляется при кручении под высоким давлением (КВД). Маленький диск между двумя наковальнями сохраняет свою форму независимо от количества поворотов наковален. Если при КВД сплавов Nd–Fe–В наковальни выдерживают около 20 поворотов [75, 76], то в случае мягких сплавов на основе алюминия или меди КВД может продолжаться до нескольких сотен или даже тысяч поворотов наковален [77–80]. В процессе деформации ожидается растёт количество дефектов решётки (вакансий, дислокаций, границ зёрен). Однако этот процесс не развивается с постоянной скоростью при многократных вращениях бойков. Релаксация начинается, даже если ИПД протекает при комнатной температуре, когда коэффициенты объёмной диффузии не превышают  $10^{-30}$ – $10^{-40}$  м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. (Следует отметить, что обычно ИПД происходит именно при комнатной температуре и образцы почти не нагреваются во время обработки [81, 82] — по результатам прямых измерений температура образца во время КВД не превышает 40 °С [83, 84].) Скорость релаксации (аннигиляции) дефектов увеличивается с возрастанием их концентрации, до тех пор пока не будет достигнуто стационарное состояние, при котором скорость образования дефектов равна скорости их аннигиляции [85, 86]. Самый простой способ наблюдать выход на стационарный режим — измерять крутящий момент во время КВД. Он увеличивается во время переходной стадии, но быстро выходит на насыщение после 1–1,5 оборотов для сплавов на основе алюминия, меди или даже титана [83, 85, 87, 88]. В случае более твёрдых сплавов, таких как Nd–Fe–В, крутящий момент перестаёт увеличиваться после 2–2,5 оборотов наковальни [75, 76, 85].

Не только крутящий момент, но и физические свойства или структурные параметры достигают насыщения в стационарном состоянии. Так, при деформации материала с размером зерна в несколько миллиметров зёрна быстро измельчаются до нескольких сотен нанометров

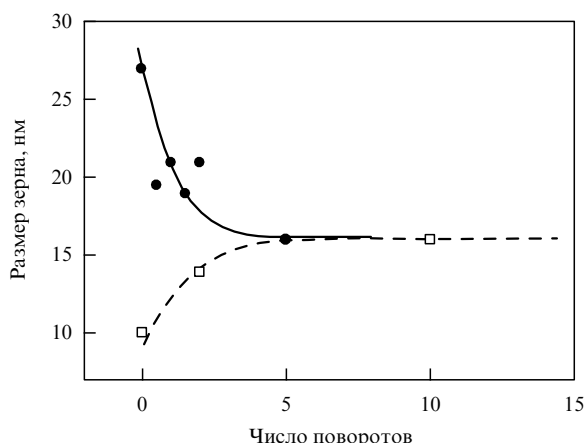


**Рис. 1.** Стационарный размер зерна в меди при различных режимах ИПД: 1 — шаровой помол (ШП) (Ball Milling, BM) [96], 2 — кручение под высоким давлением (КВД) (High Pressure Torsion, HPT) [87, 97–102], 3 — плоская угловая экструзия с поворотом канала (ПУЭПК) (Planar Twist Channel Angular Extrusion, РТСАЕ) [103], 4 — равноканальное угловое прессование (РКУП) (Equal Channel Angular Pressing, ECAP) [100, 104], 5 — РКУП+КВД [100], 6 — равноканальное угловое прессование с последующей холодной прокаткой (ХП) (Cold Scroll, CS) (ECAP + CS) [105], 7 — простая сдвиговая экструзия (ПСЭ) (Simple Shear Extrusion, SSE) [106, 107], 8 — прессование в ограниченном канале (ПОК) (Coarse-Graining Procedure, CGP) [108].

[2, 89–91], и при дальнейшей деформации их размер достигает установившегося значения [86, 92–95], которое зависит от режима ИПД. Наименьший, около 15 нм, размер зерна в меди и сплавах на основе меди достигается при размоле в шаровой мельнице (рис. 1) [96]. Второй по эффективности метод измельчения зёрен — КВД [87, 97–102]. Затем следуют плоская угловая экструзия с поворотом канала (ПУЭПК) [103], равноканальное угловое прессование (РКУП) [100, 104], РКУП с последующим КВД (РКУП+КВД) [100], РКУП с последующей холодной прокаткой (РКУП+ХП) [105], простая сдвиговая экструзия (ПСЭ) [106, 107] и прессование в ограниченном канале (ПОК) [108].

Такая же тенденция характерна и для алюминия и его сплавов [109]. Стационарный размер зерна зависит также от давления, скорости деформации и температуры КВД [85, 86]. Он уменьшается с возрастанием температуры плавления, энергии атомной связи, удельной теплоёмкости и энергии активации самодиффузии [86, 110]. Подчеркнём, что стационарный размер зерна достигается не только "сверху", но и "снизу". Например, при КВД крупнозернистой стали размер зёрен быстро достигает 15–20 нм [94, 111–117] (рис. 2). Если деформировать образец нанокристаллической стали с размером зерна 10 нм, полученные механическим легированием, то зёрна не уменьшаются, а увеличиваются во время ИПД до того же стационарного значения 15–20 нм (см. рис. 2) [77]. Подобное явление наблюдалось и в никеле [118, 119].

Имеется большой объём данных о микротвёрдости по Виккерсу во время и после ИПД для сталей и сплавов алюминия, титана и магния [78, 84, 95, 120–132]. Обычно микротвёрдость во время ИПД увеличивается [78, 84, 95, 120–132], что коррелирует с пределом прочности на разрыв [122, 125]. Это справедливо как для угла поворота при КВД, так и для числа проходов при РКУП [127]. Основным механизмом здесь является упрочнение по Холлу–Петчу за счёт измельчения зерна [133]. Немно-



**Рис. 2.** Размер зёрен в зависимости от числа поворотов наковален для образца из чистой крупнозернистой стали (кружки) [112] и нанокристаллической стали, полученной механическим легированием (квадраты) [77].

гие исключения только подтверждают этот факт. Например, в сплавах Al–Zn упрочнение по Холлу–Петчу конкурирует с разупрочнением, вызванным распадом твёрдого раствора (Al), в результате чего после КВД сплав становится мягче, чем до КВД [97, 121, 134, 135]. Подобно размеру зерна, значение твёрдости также является функцией материала и режима ИПД. Так, например, если увеличивать чистоту алюминия, то во время КВД наблюдается переход от упрочнения к разупрочнению [136], т.е. если начальная твёрдость сплава выше, чем стационарная, то во время ИПД наблюдается разупрочнение, а не наклёп [134].

В меди уменьшение размера зерна и увеличение микротвёрдости по Виккерсу после КВД, РКУП и аккумулятивной прокатки с соединением (Accumulative Rolling with Compound, ARB) коррелируют с увеличением удельного электрического сопротивления [127]. Важно подчеркнуть, что различные свойства (размер зерна, твёрдость, крутящий момент, параметр решётки, удельное сопротивление и т.д.) не достигают устойчивого состояния одновременно.

## 2.2. Разупорядочение и аморфизация сплавов

Разупорядочение сплавов в условиях механического измельчения (mechanical milling) впервые было обнаружено в системах Fe–Pt и Co–Pt [5], а явление аморфизации — в интерметаллидах Y–Co [11] и Gd–Co [12]. Эти работы стимулировали интерес к проблеме необычных фазовых превращений в условиях ИПД в последующие десятилетия. Вскоре аморфизация была также обнаружена при механосплавлении смеси порошков чистых компонентов Nb–Ni [15] и Ti–Ni [17]. Результаты дальнейших экспериментальных исследований обобщены в обзорах [8, 9, 13, 14].

Несмотря на качественное подобие конечного структурного состояния при аморфизации интерметаллидов (Y–Co, Gd–Co) и при механосплавлении смеси порошков (Nb–Ni, Ti–Ni), имеется разительное различие в движущих силах указанных превращений [9]. Формирование аморфных твёрдых растворов в системах с отрицательной энтальпией смешения приводит к понижению свободной энергии системы, и оно может быть объяснено в рамках равновесной термодинамики. В то же время

разупорядочение и аморфизация интерметаллидов сопровождаются возрастанием свободной энергии, так что под действием пластической деформации система удаляется от термодинамического равновесия.

Возможные движущие силы процесса аморфизации интерметаллидов перечислены в работе [137]: разность энтальпий разупорядоченного и аморфного состояний и запасённая энергия дефектов. Простой эмпирический критерий реализации аморфного либо разупорядоченного состояния при ИПД предложен в работе [8]: к аморфизации склонны сплавы с большим различием атомных радиусов компонентов и существованием интерметаллидных соединений на равновесной фазовой диаграмме, в то время как в системах с близкими атомными радиусами (Fe–Pt, Co–Pt) реализуется разупорядочение без аморфизации. Заметим, что различие атомных радиусов компонентов является также одним из условий аморфизации при закалке из жидкого состояния [138, 139].

В [9] предложено термодинамическое объяснение аморфизации интерметаллидов при ИПД, наблюдаемой для многих систем (CuZn, Nb<sub>3</sub>Sn(Au), CoGa(Al), Co<sub>2</sub>Ge(Si) и др.). Основной движущей силой этого процесса является приращение энтальпии в результате разупорядочения сплава при ИПД. Если энтальпия твёрдого раствора меньше энтальпии аморфного состояния (например, в системе Nb–Au), то под действием ИПД происходит только разупорядочение интерметаллида и в результате формируется однородный твёрдый раствор. В противном случае разупорядоченное состояние является неустойчивым относительно перехода в аморфную фазу.

Сравнение энтальпий разупорядоченного твёрдого раствора и аморфного состояния, рассчитанных в рамках полумпирической модели Миедымы [140], показало, что это объяснение адекватно в 90 % случаев. Ещё в 5 % случаев модель Миедымы дала отрицательный результат, но при этом разница энтальпий аморфного состояния и твёрдого раствора оказалась незначительной и её можно компенсировать неучтённым вкладом энергии границ зёрен и других дефектов. В целом, однако, вклад энергии накопленных дефектов оценивается в работе [140] как незначительный по сравнению с вкладом, обусловленным эффектом разупорядочения, и редко сказывается на конечном результате. Недостатком подхода является игнорирование энтропийного вклада в свободную энергию. Этот вклад можно оценить, используя вместо модели Миедымы параметризацию свободной энергии в методе CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), на основе интерполяции экспериментальных данных. Проведённое в [13] сравнение этих подходов для систем Ni–Zr и Ti–Al продемонстрировало достаточную близость полученных результатов, т.е. вклад энтропии, по-видимому, является небольшим.

В рамках микроскопического подхода аморфное состояние описывается либо как квазижидкое (модели полиэдров Бернала и Вороного) [141], либо как псевдокристалл с высокой плотностью дефектов (в частности, границ зёрен) [142]. Топологический порядок в аморфных сплавах является политетраэдрическим, что несовместимо с трансляционной симметрией кристаллов, но может быть обеспечено введением в кристалл дисклинаций [143]. Дисклинационно-дислокационные модели аморфного состояния рассматривались в [144], а представления об аморфизации сплавов при ИПД с привлечением ротационных мод впервые были сформулированы в [145].

В то же время кинетика перехода к аморфному состоянию при ИПД остаётся малоизученной. В работе [146] высказано предположение, что эта кинетика является атермической, подобно таковой при мартенситном переходе, чем обусловлена быстрая реализация превращения при низких температурах. При этом вопрос о механизме, обеспечивающем кооперативный характер превращения, остаётся открытым. Накопление дефектов является, по-видимому, необходимым для реализации перестройки атомной структуры, обеспечивающей изменение топологического порядка (см. обсуждение в [147]). Так, в работе [148] экспериментально показано, что в сплаве Ti–Ni аморфизация реализуется на фронте полосы сдвига.

Остаётся также не вполне ясным микроскопический механизм разупорядочения сплава, которое предшествует аморфизации. Типичная кинетика этого процесса представлена на рис. 3: при повышенных температурах механоактивации параметр порядка понижается со временем и достигает стационарного значения (которое зависит от интенсивности обработки), а при температуре ниже критической происходит полное разупорядочение. Возможное объяснение этого явления, предложенное в [14], апеллирует к процессам нарушения атомного порядка при скольжении дислокаций, вектор Бюргерса которых отличается от вектора трансляции в решётке упорядоченного сплава. Прохождение одной сверхчастичной дислокации приводит к появлению антифазной границы (АФГ). Прохождение множества таких дислокаций в пересекающихся плоскостях при достаточно низких температурах (т.е. в отсутствие процессов, восстанавливающих атомный порядок) приводит к образованию множества пересекающихся АФГ, экстремальной фрагментации и разупорядочению сплава.

Для анализа этого явления в [9, 14] привлекалась модель баллистического перемешивания (ballistic atomic jumps) [149, 150], более адекватная для сплавов под облучением. В рамках этой модели постулируются кроме термически активируемых диффузионных скачков атомов дополнительные скачки атомов между подрешётками, зависящие только от интенсивности воздействия. Из этого предположения следует, что при достижении критической интенсивности воздействия упорядочение полностью исчезает. В общем случае баллистическая

модель приводит к замене в выражении для свободной энергии истинной температуры эффективной [149], описывающей смещение вверх фигуративной точки сплава на фазовой диаграмме,

$$T_{\text{eff}} = T \left( 1 + \frac{\Gamma_{\text{bal}}}{\Gamma_{\text{therm}}} \right), \quad (1)$$

где  $\Gamma_{\text{bal}}$ ,  $\Gamma_{\text{therm}}$  — частоты баллистических и термически активируемых скачков.

Эмпирический вывод об эффективном смещении фигуративной точки сплава, подвергаемого ИПД, в высокотемпературную область фазовой диаграммы часто справедлив не только для разупорядочения, но и для формирования пересыщенных твёрдых растворов и полиморфных превращений [62, 151, 152], что дополнительно стимулировало интерес к баллистической модели Мартена [149]. В работе [151] показано, что баллистическая модель качественно справедлива для различных превращений, включая случаи реализации аморфных фаз (которые рассматриваются как жидкие фазы на равновесной фазовой диаграмме).

Из формулы (1) следует, что если повышать температуру ИПД, не меняя параметры процесса деформации, то увеличится частота термически активируемых скачков  $\Gamma_{\text{therm}}$ , поэтому эффективная температура  $T_{\text{eff}}$  понизится. Если понизить температуру ИПД, то  $T_{\text{eff}}$  должна увеличиться. Это явление можно наглядно увидеть из результатов работы по КВД сплавов Ti–48,5 ат. % Ni, Ti–50,0 ат. % Ni и Ti–50,7 ат. % Ni [154]. КВД эквиатного сплава Ti–50,0 ат. % Ni при комнатной температуре (точка e на рис. 4) привело к полностью аморфному состоянию (точка 5 на рис. 4,  $T_{\text{eff}} = 1350^\circ\text{C}$ ). КВД неэквиатного сплава Ti–48,5 ат. % Ni при  $T = 270^\circ\text{C}$  (точка h) привело к образованию смеси аморфной и нанокристаллической фаз (точка 7,  $T_{\text{eff}} = 1050^\circ\text{C}$ ). При повышении температуры КВД сплава Ti–48,5 ат. % Ni до  $T = 350^\circ\text{C}$  (точка i) образуется только смесь нанокристаллических фаз без аморфной фазы. Это означает, что соответствующая точка переместилась из положения 7 в области  $\delta + L$  в позицию 8 в двухфазной области  $\delta + \gamma$  и эффективная температура понизилась до  $T_{\text{eff}} = 950^\circ\text{C}$ . КВД другого неэквиатного сплава Ti–50,7 ат. % Ni при  $T = 200^\circ\text{C}$  (точка j) даёт смесь аморфной и нанокрис-

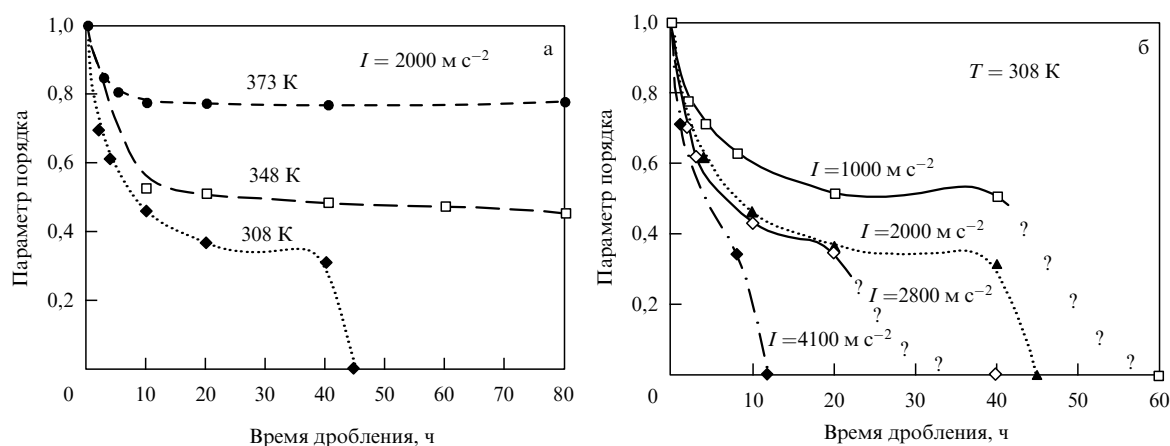
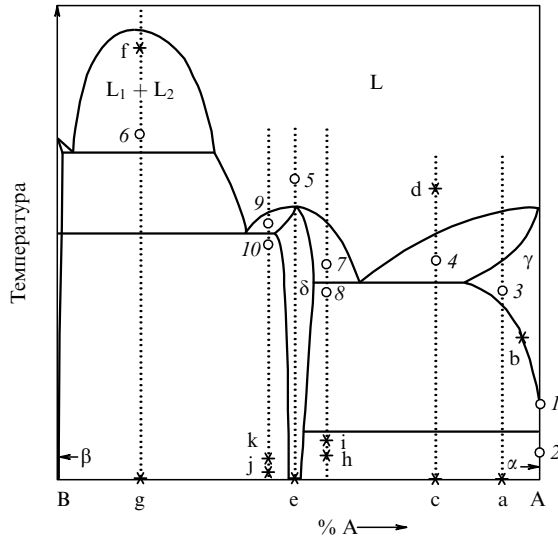


Рис. 3. Типичная эволюция параметра порядка при дроблении интерметаллида  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$  при различных температурах (а) и различных интенсивностях обработки (б) [153].

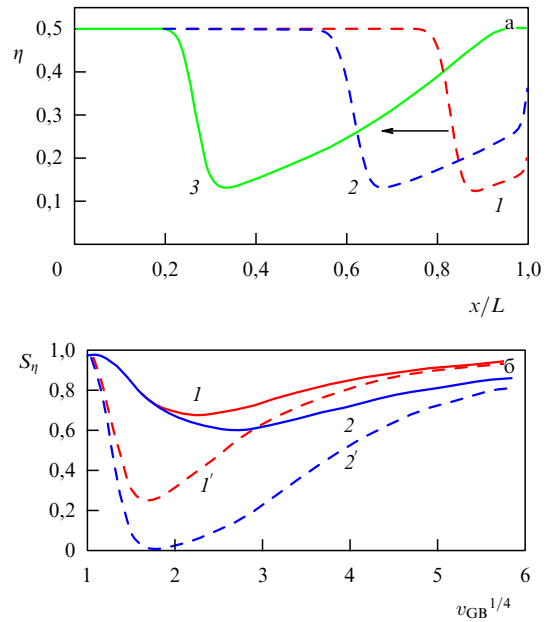


**Рис. 4.** Схематическая бинарная фазовая диаграмма. Соответствующие фигуративные точки при (повышенных) эффективных температурах  $T_{\text{eff}}$  показаны пронумерованными кружками. Пунктирные вертикальные линии обозначают составы различных сплавов. Каждая звёздочка с буквой указывает состав и температуру обработки сплава (нормальное охлаждение, ИПД или быстрое охлаждение) (см. пояснение в тексте).

таллической фаз (точка 9,  $T_{\text{eff}} = 1250^\circ\text{C}$ ). При повышении температуры КВД сплава Ti–50,7 ат. % Ni до  $250^\circ\text{C}$  (точка k) образуется только смесь нанокристаллических фаз без аморфной фазы. Это означает, что соответствующая точка переместилась из положения 9 в области  $\delta + L$  в позицию 10 в двухфазной области  $\delta + \beta$  и эффективная температура понизилась до  $T_{\text{eff}} = 1100^\circ\text{C}$ . Поэтому из данных, полученных в [154], хорошо видно, что повышение температуры КВД-обработки приводит к уменьшению  $T_{\text{eff}}$ , что полностью соответствует уравнению (1).

Заметим, что условия применимости модели [14, 149] являются весьма жёсткими (однородность и высокая интенсивность пластической деформации, слабая выраженность релаксационных процессов), что, на наш взгляд, не вполне согласуется с экспериментальной картиной. В некоторых работах (см. [6]) разупорядочение наблюдалось даже при невысокой интенсивности обработки прокаткой или волочением.

В работе [155] разупорядочение сплава при ИПД рассмотрено в рамках модели, предполагающей понижение температуры упорядочения в области структурных дефектов (дислокации, границы зёрен). В этом случае при умеренных температурах разупорядочение реализуется локально, посредством диффузии на короткие расстояния (порядка параметра решётки) в области дефекта и достигнутое неравновесное состояние замораживается после смещения дефекта вследствие низкой скорости объёмной диффузии,  $D_{\text{GB}}/D_{\text{bulk}} \gg 1$  (рис. 5а). В результате, как и в модели бездиффузионного перемешивания [14], можно говорить об эффективном смещении фигуративной точки в высокотемпературную область фазовой диаграммы. Разупорядочение реализуется наиболее эффективно при некоторой оптимальной скорости  $v$  движения дефекта (рис. 5б); при меньших значениях  $v$  атомный порядок восстанавливается позади дефекта, а при больших  $v$  разупорядочение не успевает реализоваться. Поэтому степень упорядочения может значительно



**Рис. 5.** (а) Профили параметра порядка  $\eta$  в различные моменты времени при смещении дефекта из положения  $x/L = 1$ ,  $D_{\text{GB}}/D_{\text{bulk}} = 10^2$ . (б) Зависимость средней по образцу степени упорядочения  $S_\eta = 2L^{-1} \int |\eta(\mathbf{r})| d\mathbf{r}$  от скорости движения дефекта  $v_{\text{GB}}$  после первого прохода (1, 1') и после пяти проходов (2, 2');  $D_{\text{GB}}/D_{\text{bulk}} = 10^2$  (кривые 1, 2),  $10^5$  (кривые 1', 2') [155].

понижаться в условиях динамической рекристаллизации, когда происходит активная миграция границ зёрен. При этом достижение высокой плотности дефектов не является обязательным.

В то же время в [62, 156] высказывается идея, что основной причиной неравновесных превращений при ИПД (включая аморфизацию) является накопление в объёме материала большого числа структурных дефектов. Именно накопленная энергия дефектов, по мнению авторов [62], обеспечивает эффективное смещение фигуративной точки вверх по температуре на фазовой диаграмме. Аморфизация происходит, если эффективная температура оказывается в области фазовой диаграммы, соответствующей жидкой фазе. При этом, например, в системе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  аморфизация при ИПД сочетается с распадом, т.е. реализуется, вероятно, в условиях быстрой диффузии, которая в то же время не обеспечивает восстановления упорядоченной фазы [50, 157, 158]. Подчёркнём, что для достижения существенного эффекта в рамках подхода [62] необходимо накопление в объёме материала множества дефектов, что не находит ясных экспериментальных подтверждений.

Согласно [62, 159] заметную роль в повышении свободной энергии сплава и переходе его в аморфное состояние могут играть вакансии. С этим, однако, трудно согласиться, так как присутствие большого числа вакансий, однородно распределённых по образцу, должно приводить прежде всего к ускорению объёмной диффузии и, следовательно, к восстановлению термодинамически равновесного состояния.

В работе [160] указано, в частности, на возможную значимую роль потоков неравновесных вакансий в аморфизации сплавов при ИПД. Если предположить, что на границах и стыках зёрен существуют длительно действующие источники и стоки вакансий, то тогда вследствие

различия диффузионных подвижностей атомов разных сортов сплав расслаивается по механизму обратного эффекта Киркендалла [161, 162]. Аморфизация происходит, если свободная энергия неоднородного сплава больше свободной энергии аморфного состояния. Если, кроме того, предположить медленное изменение пространственной конфигурации источников и стоков вакансий, то достигнутое расслоение сплава может со временем смениться гомогенизацией, что, по мнению авторов работы [160], позволяет объяснить циклическую реакцию аморфизация–кристаллизация в сплаве  $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$  [53].

Подход, сформулированный в [160], использует ряд предположений, которые трудно аргументировать. В частности, отсутствуют экспериментальные факты, свидетельствующие о расслоении сплавов по составу в процессе аморфизации. Более того, для сплава  $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$  [53] (в котором в процессе воздействия наблюдалась циклическая реакция аморфизация–кристаллизация) и ряда других систем [9] были выполнены калориметрические исследования, в которых аморфная фаза характеризовалась единственным узким пиком, что, по-видимому, указывает на однородность аморфного состояния.

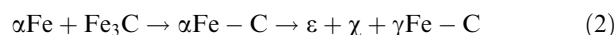
Известно, что аморфизация в кристаллических тонких плёнках при облучении объясняется генерацией и накоплением дефектов (вакансий и межузельных атомов) в ходе воздействия [163, 164]. В этом случае фазовый переход кристалл→аморфное состояние реализуется, если плотность свободной энергии кристаллической фазы с дефектами достигает плотности свободной энергии аморфной фазы. Попытки обобщить эти представления для процессов аморфизации сплавов при ИПД в принципе делались уже давно [156, 165]. Однако приведённые в обзоре [9] оценки энергий различных состояний в рамках модели Миедемы показывают, что основной причиной аморфизации сплава в условиях ИПД является переход в разупорядоченное состояние, который в свою очередь обусловлен скорее более эффективными кинетическими факторами, сопутствующими ИПД, чем изменением термодинамических свойств сплава из-за накопления дефектов. Данное утверждение косвенно подтверждается и тем фактом, что примеры аморфизации чистых металлов или равновесных неупорядоченных сплавов при ИПД практически неизвестны.

## 2.3. Формирование пересыщенных твёрдых растворов и высокодисперсных состояний

**2.3.1. Экспериментальные результаты.** ИПД является перспективным способом легирования сталей и сплавов, особенно в тех случаях, когда получить пересыщенный твёрдый раствор (ПТР) другим способом не удаётся [166–168]. В сплавах замещения с низкой взаимной растворимостью компонентов, таких как Fe–Cu [169–175], Fe–Pb [176], Fe–Sn [177], Fe–Mg [178, 179], Cu–Ag [180–182], Cu–Co [183–185], Cu–Cr [186], Cr–Mo [187], Cu–Ta [188], Zr–Nb [152], в процессе обработки при низких ( $T < 300$  К) или умеренных температурах происходит пересыщение твёрдых растворов на несколько десятков процентов. Конечный продукт может представлять собой однородную кристаллическую фазу либо гетерогенное состояние, либо рентгеноаморфный твёрдый раствор. В то же время ПТР не удалось получить в системе Fe–Ag даже при  $T = 77$  К [189], в Ni–Ag [190] и Cu–Mo [191] наблюдалась только частичная гомогенизация, а в системах Cu–Co [151], Al–Zn, Al–Mg [81] при  $T \approx 300$  К ПТР, полученные закалкой от высоких температур, претерпели аномально быстрый распад.

К характерным особенностям кинетики формирования ПТР относят появление аномально широких межфазных границ [170, 173] (рис. 6) и независимость величины эффекта от температуры при  $T < 300$  К [174]; при низких температурах степень растворения выделений пропорциональна истинной деформации, которая определяется числом прошедших через зерно дислокаций [32, 174].

Особый интерес вызывает растворение выделений различных фаз в процессе ИПД. В работе [36] детально исследовано растворение карбидов при холодной деформации стали. В высокоуглеродистой стали У13 под воздействием ИПД наблюдалась цепочка превращений



(при растворении цементита формируются твёрдые  $\alpha$ - и  $\gamma$ -растворы, из которых выпадают вторичные карбиды  $\varepsilon$ ,  $\chi$ ) [192]. Растворению цементита в стали при ИПД посвящены работы [37, 112, 193, 194]. Также исследовалось растворение нитридов [38] и оксидов [33–35] в

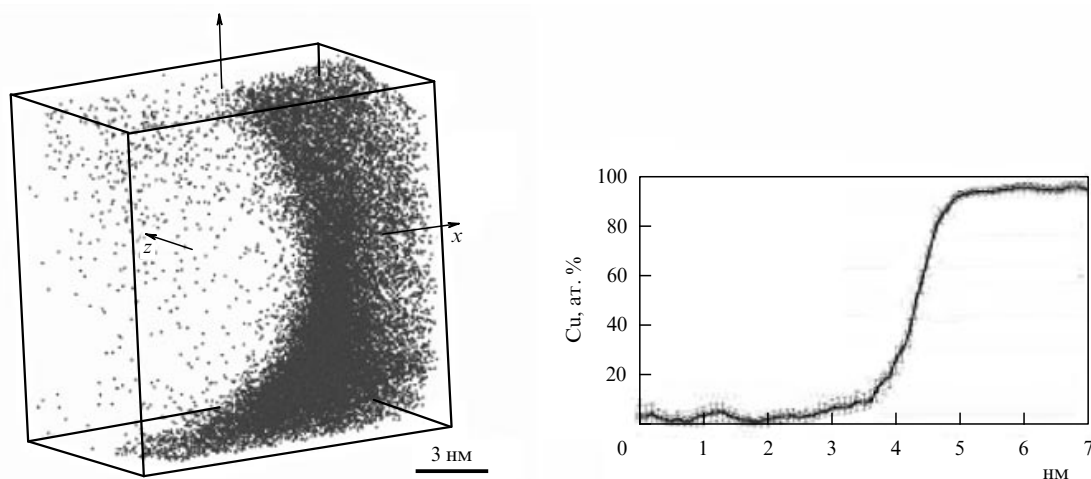


Рис. 6. Распределение атомов Cu вблизи межфазной границы, формирующейся в процессе механосплавления в системе Fe–Cu при  $T = 300$  К [173].



матрице  $\alpha\text{Fe}$  и других металлах. В работе [39] механоиндуцированное растворение нитрида  $\text{CrN}$  в матрице сплава  $\alpha\text{Fe}-\text{Ni}$  использовано для получения аустенитной нержавеющей стали  $\gamma\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ni}-\text{N}$ .

При ИПД сплавов на умеренных температурах  $T \sim 450$  К наблюдались структурные особенности, являющиеся следствием конкуренции процессов, удаляющих сплав от термодинамического равновесия, и нормальной диффузии, возвращающей систему к равновесному состоянию. Например, в системе  $\text{Ag}-\text{Cu}$  [29, 30] наблюдались дисперсные структуры в виде ламелей, сохраняющие свои морфологические особенности в ходе интенсивного воздействия, что является характерным признаком самоорганизации (рис. 7). Ширина ламелей с увеличением температуры от 393 К до 453 К возрастала от 1 до 10 нм, а при более низких температурах формировалось однородное состояние. Конкуренция процессов механосплавления и распада твёрдого раствора имела место, по-видимому, также в системах  $\text{Cu}-\text{Co}$  [185] и  $\text{Fe}-\text{Cr}$  [40], где в процессе ИПД получены высокодисперсные состояния с признаками модуляции состава. Так, в системе  $\text{Fe}-\text{Cr}$  получено одинаковое дисперсное состояние с характерным масштабом концентрационной неоднородности несколько нанометров при исходном состоянии как однородном, так и состоящем из смеси порошков чистых компонентов.

Как обсуждалось выше, размер зерна в процессе ИПД уменьшается либо увеличивается в зависимости от того, больше он или меньше стационарного значения (см. рис. 2). Это справедливо и для упрочнения/разупрочнения, вызванного ИПД. Аналогичная ситуация возникает и в случае растворения/преципитации. В установившемся режиме в твёрдом растворе достигается определённая концентрация  $c_{ss}$ , значение которой контролируется динамическим равновесием между растворением и преципитацией. Если начальная концентрация  $c_{init}$  твёрдого раствора ниже  $c_{ss}$ , то она увеличивается во время ИПД и частицы второй фазы растворяются. Если  $c_{init} > c_{ss}$ , то концентрация второго компонента в твёрдом растворе уменьшается и появляются новые преципитаты (так называемое динамическое старение). Такое старение впервые наблюдалось в сплавах  $\text{Al}-\text{Zn}$  [135] и сейчас активно используется для управления свойствами материалов [195].

Конкуренция между растворением частиц и распадом пересыщенного твёрдого раствора детально изучена для бинарных медных сплавов [28]. Благодаря действию этих процессов во время ИПД в твёрдом растворе устанавливается стационарное значение концентрации  $c_{ss}$ . При этом для сравнения бинарных сплавов с разными максимальными растворимостями второго компонента полезно представление о так называемой эффективной тем-

пературе  $T_{eff}$  (см. формулу (1)): после ИПД концентрация  $c_{ss}$  второго компонента в матрице такова, как если бы образец был отожжён до достижения равновесия при определённой (повышенной) температуре  $T_{eff}$ .

Рассмотрим пример конкуренции процессов растворения и распада в системе  $\text{Cu}-\text{Co}$  [98, 196, 197]. Сплав  $\text{Cu}-4,9$  мас.%  $\text{Co}$  содержал зёрна твёрдого раствора на основе меди размером 10–20 мкм, частицы кобальта размером около 2 мкм и мелкодисперсные выделения кобальта, возникшие при КВД, с размером частиц  $\approx 10-20$  нм [98, 196, 197]. Кобальт полностью растворяется в медной матрице после отжига при  $T = 1060^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Размер зерна после этого отжига составлял  $\approx 50$  мкм. Во время отжига при  $T = 570^\circ\text{C}$  в течение 840 ч твёрдый раствор на основе меди практически полностью разложился: менее 0,5 мас.%  $\text{Co}$  оставалось растворённым в меди (по данным рентгеноструктурных измерений и фазовой диаграммы [98]).

После КВД обоих образцов размер зерна меди резко уменьшился — примерно до 200 нм, а размер частиц кобальта — до 10–20 нм (см. вставки на рис. 8б). После короткого периода роста во время первого поворота наковален крутящий момент в обоих образцах достигает стационарного значения (рис. 8а). На рисунке 8б показана зависимость параметра решётки в образце 1, отожжённом при  $T = 570^\circ\text{C}$  в течение 840 ч (кружки), и образце 2, отожжённом при  $T = 1060^\circ\text{C}$  в течение 10 ч (квадраты), от угла поворота. Параметр решётки образца 1 до деформации очень близок к параметру чистой меди (ромб). С увеличением числа поворотов параметр решётки образца 1 уменьшался, а параметр образца 2 увеличивался. После пяти поворотов наковальни параметры решётки в обоих образцах оказываются практически неразличимыми и соответствуют твёрдому раствору кобальта в меди с  $\approx 2,5$  мас.%  $\text{Co}$ . Другими словами, состав твёрдого раствора в сплаве  $\text{Cu}-4,9$  мас.%  $\text{Co}$  после КВД не зависит от исходного состояния до КВД. Это так называемый эквивалентный состав:  $c_{eq} \approx 2,5$  мас.%  $\text{Co}$ .

Таким образом, установившееся состояние по отношению к размеру зерна, размеру выделений кобальта и концентрации кобальта в твёрдом растворе во время КВД действительно эквивалентно. Согласно фазовой диаграмме  $\text{Cu}-\text{Co}$  твёрдый раствор в образцах 1 и 2 после КВД содержит столько же кобальта,  $c_{eq} \approx 2,5$  мас.%  $\text{Co}$ , как если бы эти образцы были отожжены при  $T_{eff1} = 920 \pm 30^\circ\text{C}$  и  $T_{eff2} = 870 \pm 30^\circ\text{C}$  соответственно.

Следует отметить, что здесь возникает аналогия между термодинамическим равновесием, когда состав фаз не зависит от исходного состояния, и ситуацией, когда состав фаз в стационарном состоянии во время ИПД также не зависит от фаз в исходном состоянии. Такие характеристики, как эквивалентная (эффективная) температура  $T_{eff}$  и стационарный (эквивалентный) состав твёрдых растворов  $c_{eq}$ , в термодинамике открытых систем часто называют аттракторами [198].

В [28] сравнивались значения  $T_{eff}$  для нескольких сплавов на основе  $\text{Cu}$ :  $\text{Cu}-\text{Ni}$  [43],  $\text{Cu}-\text{Co}$  [98, 196, 197],  $\text{Cu}-\text{Sn}$  [199–201],  $\text{Cu}-\text{In}$  [202, 203],  $\text{Cu}-\text{Cr}$  [204],  $\text{Cu}-\text{Ag}$  [205–207],  $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Ni}$  [208, 209],  $\text{Cu}-\text{Hf}$  [28]. Величина  $T_{eff}$  линейно возрастает с увеличением энтальпии активации объёмной диффузии. Также обнаружена корреляция между энтальпией активации объёмной диффузии и тем-

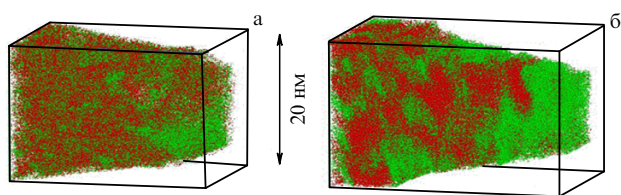
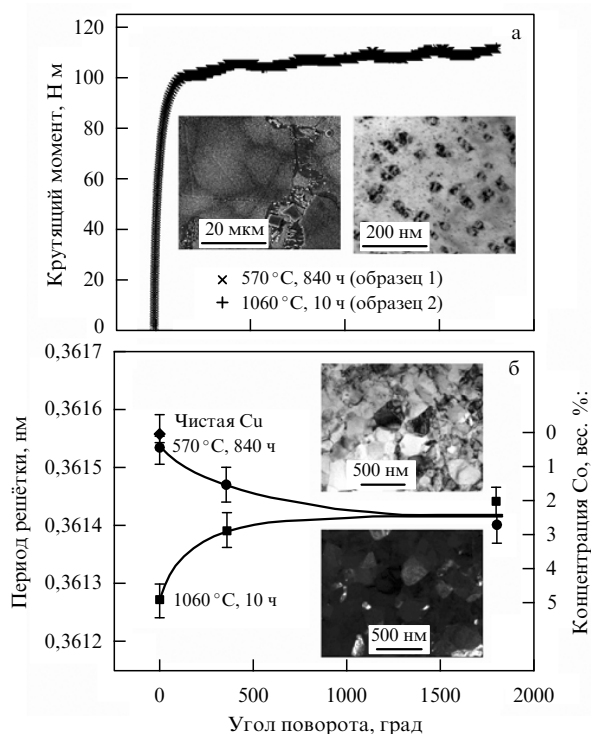


Рис. 7. (а) Механосплавление порошка сплава  $\text{Ag}-\text{Cu}$  в шаровой мельнице при  $T = 393$  К. (б) Концентрационные неоднородности, формирующиеся при температуре деформирования  $T = 453$  К [30].





**Рис. 8.** (а) Зависимость крутящего момента от угла поворота. На вставках приведены микрофотографии сплава Cu–4,9 мас.% Со после отжига при  $T = 570^\circ\text{C}$  в течение 840 ч, полученные методами растровой электронной микроскопии (слева) и светлопольной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (справа). (б) Зависимость периода решётки от угла поворота наковален. Кружками отмечен параметр решётки в образце 1, отожжённом при  $T = 570^\circ\text{C}$  в течение 840 ч. Квадраты соответствуют образцу 2, отожжённому при  $T = 1060^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Ромб показывает период решётки для чистой меди. Соответствующая концентрация кобальта показана на правой вертикальной оси,  $c_{\text{eq}} \approx 2,5$  мас.% Со. На вставках приведены светлопольные (вверху) и темнопольные (внизу) ПЭМ-микрофотографии сплава Cu–4,9 мас.% Со после отжига при  $T = 570^\circ\text{C}$  в течение 840 ч и КВД (6 ГПа, 5 оборотов, 1 оборот в 1 мин) [98].

пературой плавления диффундирующего легирующего компонента  $T_m$ . В результате  $T_{\text{eff}}$  линейно возрастает с увеличением температуры  $T_m$  легирующего компонента. Наблюдаемые корреляции позволяют прогнозировать фазовые переходы в медных сплавах при КВД. Таким образом, температура  $T_{\text{eff}}$  представляет собой удобный параметр для обсуждения качественных особенностей фазовых превращений при ИПД. Однако до сих пор не предложено способа вычисления  $T_{\text{eff}}$  и не конкретизированы микроскопические механизмы, определяющие её изменение.

**2.3.2. Модельные представления.** Для объяснения формирования пересыщенного твёрдого раствора предлагались: модель локального разогрева при контакте с мелкими телами в шаровых мельницах [210]; модель растворения равновесных фаз за счёт накопленной энергии дефектов [62], в частности высокой энергии границ зёрен [188]; модель, интерпретирующая ПТР как метастабильное состояние, термодинамически обусловленное накоплением межузельных атомов в объёме материала [68, 211, 212]; модель прямого механического перемешивания за счёт скольжения дислокаций при полностью замороженной диффузии [58, 213]; модель диффузионного

растворения выделений докритического размера, возникших в процессе ИПД [26, 173, 184]; модель роста неравновесных фаз благодаря релаксации аморфных границ между частицами порошка (в смеси чистых компонентов) [171, 186]; модель "диффузионного перерезания" и растворения выделений дислокациями и скоплениями дислокаций в результате локального изменения химического потенциала в области дефектов [60, 61, 214]. В настоящее время отсутствует единая точка зрения на физическую природу наблюдаемого явления. Обсудим некоторые из упомянутых подходов.

Аномальное механосплавление (в системах, имеющих термодинамический стимул к распаду) развивается активнее при понижении температуры обработки в шаровых мельницах и уменьшении размера шаров, т.е. при подавлении локального разогрева [186]. Это явление наблюдается не только в шаровых мельницах, но и при других способах обработки, например в случае кручения под высоким давлением, когда локальный разогрев исключен [174]. Таким образом, модель локального разогрева [210] обращает скорее внимание на возможные артефакты в случае обработки сплава в шаровых мельницах, но не объясняет физической сути явления.

Идея о растворении фрагментов фаз докритического размера [26], возникающих при механическом перерезании выделений дислокациями, проистекает из общих принципов термодинамики. Однако при этом необходимо учитывать конкурирующие процессы роста крупных выделений, а также зарождение новых выделений в твёрдом растворе. Критический размер зародыша стремится к бесконечности на границе двухфазной области, но быстро уменьшается при охлаждении [215]. Так, в твёрдом растворе  $\text{Fe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}$  с объёмноцентрированной кубической (ОЦК) решёткой при  $T = 770$  К, согласно экспериментам [216], он составляет всего  $\approx 0,2$  нм, а при более низких  $T$  любой кластер из нескольких атомов способен к росту. Поэтому область применимости концепции ограничена ситуацией, в которой фигуративная точка на фазовой диаграмме находится вблизи границы двухфазной области и при этом процессы объёмной диффузии достаточно интенсивны.

Идея об определяющей роли запасённой энергии дефектов [62] (например, границ зёрен [188]) в растворении фаз при ИПД отчасти отражает наблюдаемые тенденции, однако ничего не говорит о кинетическом механизме, обеспечивающем гомогенизацию сплава. Более того, запасённая энергия сплава, обусловленная высокой плотностью границ зёрен ( $G_3$ ) после ИПД, может привести к противоположному результату благодаря образованию сегрегаций и протеканию зернограницного распада. В работе [62] роль накопленной энергии дефектов сводится к эффективному смещению в высокотемпературную область фазовой диаграммы. Однако связь смещения фигуративной точки на фазовой диаграмме с накопленной энергией не очевидна, в то время как в модельных подходах эффективный нагрев возникает в качестве кинетического эффекта, обусловленного прямым механическим перемешиванием [9, 58, 149]. Наиболее аргументированной представляется работа [68], в которой формирование пересыщенных твёрдых растворов при ИПД объясняется изменением термодинамических свойств в результате накопления в объёме материала около 1 ат. % межузельных атомов (концентрация дефектов оценивается по изменению среднего параметра

решётки после ИПД). Однако полученная оценка запасённой энергии межузельных дефектов ( $3,5 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) оказалась на порядок меньше типичного значения энергии смещения.

Прямым механическим перемешиванием [14, 58, 213] в полосах сдвига можно объяснить механосплавление, наблюдаемое при экстремально низких температурах,  $\sim 80 \text{ К}$ . Механизм этого явления иллюстрируется результатами компьютерного моделирования методами Монте-Карло [14] и молекулярной динамики [213, 217]. В теоретических моделях [149] прямое перемешивание вводится постулированием баллистических скачков атомов в дополнение к нормальной диффузии, что приводит к эффективному смещению вверх по температуре на фазовой диаграмме, в согласии с результатами [62, 151, 152]. В пользу механизма прямого перемешивания ярко свидетельствует и тот факт, что степень гомогенизации сплава Fe–Cu при обработке при низких температурах,  $77 \text{ К} - 300 \text{ К}$ , слабо зависит от скорости воздействия (и температуры), а определяется только величиной пластической деформации [174]. Моделирование процессов деформации сдвигом при умеренных температурах продемонстрировало конкуренцию прямого перемешивания и диффузионно-контролируемого распада, приводящую к формированию диссипативных структур (паттернов) [58], в согласии с экспериментальными наблюдениями для системы Ag–Cu [30].

Хотя идея о механическом перемешивании получила широкое распространение, многие авторы отмечают, что необходимая для этого однородная пластическая деформация практически недостижима [32, 218]. Более того, в ряде систем (Fe–Pb [176], Fe–Sn [177]) формирование пересыщенного твёрдого раствора наблюдается только при переходе к нанокристаллическому состоянию, когда скольжение дислокаций в объёме зёрен подавлено [64, 219, 220]. Просвечивающая электронная микроскопия сплава Fe–Cu после КВД не выявила признаков пересечения границ выделений дислокациями, что также косвенно указывает на отсутствие прямого механического перемешивания [174]. Возможно, в нанокристаллических материалах оно реализуется не в объёме, а на границах зёрен, имеющих высокую миграционную подвижность (в частности, динамическая рекристаллизация наблюдается при комнатных [221–223] и даже, возможно, при криогенных [174] температурах).

Важно отметить, что по крайней мере при умеренных температурах (в частности, близких к комнатной) диффузия, по-видимому, также участвует в процессах механосплавления. Аргументом в пользу этого является экспериментальный факт, что в процессе ИПД твёрдые растворы и интерметаллиды возникают сначала на стороне малоподвижного компонента [68, 224, 225], что не может быть обеспечено прямым перемешиванием. Кроме того, в рамках концепции прямого перемешивания невозможно понять, почему растворение выделений меди в железной матрице происходит в две стадии: сначала выделения гранцентрированной кубической (ГЦК) меди насыщаются железом до 11 ат. %, и только после этого формируется пересыщенный твёрдый раствор меди в  $\alpha\text{Fe}$  [170, 171].

**2.3.3. Диффузионное перерезание и растворение выделений дислокациями и границами зёрен.** Для объяснения растворения мелких выделений равновесных фаз в процессе

ИПД при умеренных температурах предложены модели, основанные на представлении о развитии диффузионных процессов в области дислокаций [60, 61, 155, 214] и границ зёрен [155, 226, 227] с возможным "замораживанием" достигнутого состояния после смещения дефектов.

В работах [60, 61] рассмотрена ситуация, в которой приложенного напряжения недостаточно для механического перерезания, так что ансамбль дислокаций останавливается на границе выделения. Дальнейшая эволюция обусловлена упругим взаимодействием атомов, образующих выделение, с краевыми компонентами дислокаций. В результате возникают потоки атомов между областями сжатия и растяжения решётки вблизи дислокации, а форма выделения со временем изменяется; при этом ансамбль дислокаций (под действием приложенного напряжения) продвигается в область, ранее занятую выделениями. По сути, эта модель описывает не растворение, а так называемое диффузионное перерезание выделений, скорость которого лимитируется диффузией. Экспериментальные наблюдения свидетельствуют (см., например, [32]), что при ИПД растворяются выделения как с большим, так и с меньшим параметром решётки (по сравнению с таковым матрицы), вопреки выводам [60, 61], согласно которым растворяются лишь выделения, имеющие параметр решётки больше, чем у матрицы. В настоящее время не вызывает сомнения, что упругий вклад является далеко не единственным вкладом, определяющим взаимодействие растворённых атомов с другими дефектами решётки [228].

Более общий подход к проблеме растворения выделений при их взаимодействии с дислокациями обсуждался в [214, 227]. При этом учитывалось, что вблизи дислокаций, перерезающих выделения, изменяются термодинамические свойства сплава (энергии сегрегации, смешения и упорядочения), что стимулирует локальное развитие превращения. При смещении дислокации сформировавшееся состояние замораживается до прихода следующей дислокации, так что сплав в процессе воздействия удаляется от состояния термодинамического равновесия. Отметим, что в работах [214, 227] не рассматривались (как и в [60, 61]) эффекты, связанные с быстрой диффузией вдоль дислокационных трубок, которые могут оказаться определяющими при умеренных температурах. При обсуждении растворения фаз внедрения следует учитывать также возможность увлечения примесных атмосфер Коттрелла [229] за движущимися дислокациями [32], поскольку атомы внедрения обычно имеют высокую диффузионную подвижность и значительную энергию связи с дислокациями.

Растворение выделений при контакте с дислокациями имеет надёжные экспериментальные подтверждения. В работе [230] обнаружено растворение зон Гинье–Престона и метастабильной  $\theta'$ -фазы при холодной пластической деформации сплава Al–Cu. В работе [218] наблюдалось перерезание группой дислокаций  $\gamma'$ -частицы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в сплаве  $75\text{Ni} - 19\text{Cr} - 6\text{Al}$  (ат. %); показано, что дислокации не только механически перерезают частицу, но и выносят атомы никеля за её пределы, что проявляется в виде длинных "хвостов" примесных атомов (рис. 9). В работе [231] наблюдались диффузионное перерезание и растворение частиц интерметаллидов в аустенитном сплаве Fe–Ni–Ti. В работе [232] впервые показана возможность растворения карбидов в результате их пересе-

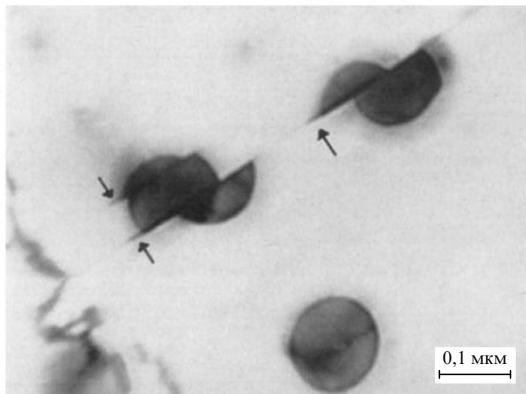


Рис. 9. Перерезание дислокациями частиц  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при холодной деформации состаренного сплава 75Ni – 19Cr – 6Al (ат. %) [218].

чения дислокациями. Результаты трёхмерной (3D) атомной томографии [233 – 236] свидетельствуют о масштабе примесных атмосфер на дислокациях: так, в сплаве замещения ОЦК- $\text{Fe}_{91}\text{Mn}_9$  концентрация Mn в дислокационных трубках возрастает до 30 % [236].

В недавних работах [237, 238] показано, что частицы фаз  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в аустенитной стали, для которых известен механизм растворения за счёт диффузионного перерезания, эффективнее растворяются при низких температурах, вплоть до 77 К. Высказана гипотеза, что в этом случае диффузионное перерезание на дислокациях реализуется не вакансионным, а краудинным механизмом диффузии, имеющим меньшую энергию активации, и поэтому является предпочтительным при низких  $T$ . Действие этого механизма может распространяться на многие системы, для которых прямое перемешивание ранее считалось единственно возможным механизмом превращения при ИПД.

Эффект растворения выделений движущимися границами зёрен, впервые обнаруженный в работе [239], наблюдается экспериментально при повышенных температурах, когда возможно совместное протекание рекристаллизации и диффузионных фазовых превращений. В работах [155, 240, 241] обнаружено, что в системах Al – Cr – Zr и Ti – Y – O наноразмерные выделения  $\text{Al}_3\text{Zr}$  и иттрия уменьшаются в размерах либо растворяются позади движущихся границ зёрен (рис. 10). В [242] отмечается растворение выделений в сплавах Cu – Co, Ni – Al, Al – Cu в процессе рекристаллизации. В недавней работе [243] наблюдалось растворение когерентных выделений  $\text{Y}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  в оксидной дисперсионно-твёрдеющей (oxides dispersion strengthened) ферритной стали, обусловленное миграцией границ зёрен (ГЗ). Эти наблюдения показывают принципиальную возможность растворения выделений движущимися ГЗ. В случае ИПД, которая обычно проводится при более низких температурах, аналогичные процессы могут развиваться при низкотемпературной динамической рекристаллизации [65].

Границы зёрен играют важную роль при механосплавлении во многих системах. Например, в сплаве  $\text{Fe}_{95}\text{Pb}_5$  (с отношением атомных радиусов  $R_{\text{Pb}}/R_{\text{Fe}} = 1,41$  и отсутствием растворимости в равновесных условиях) сначала в ходе воздействия атомы свинца сегрегируют на границах зёрен  $\alpha\text{Fe}$ , и только на следующей стадии, при переходе к нанокристаллическому состоянию, форми-

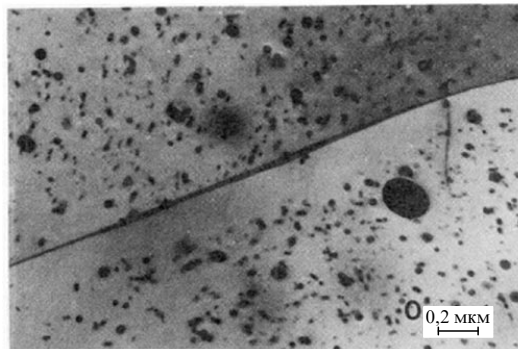
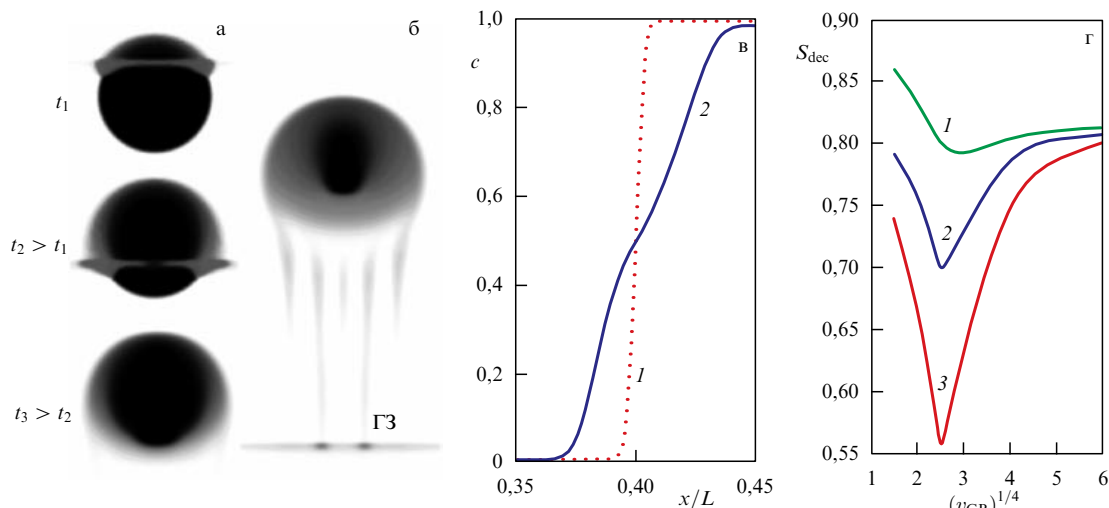


Рис. 10. Растворение выделений в сплаве Ti – Y – O позади движущейся границы зерна [218].

руется пересыщенный твёрдый раствор [176]. В системе  $\text{Fe}_{68}\text{Sn}_{32}$  растворение фаз происходило при достижении размера зёрен 3 – 5 нм [177], а в системе  $\text{Fe}_{93}\text{Mg}_7$  — при уменьшении размера зёрен до 10 нм [179]. Хотя ГЗ определяли кинетику процесса во всех случаях, в конечном состоянии примесные атомы свинца, магния и олова распределялись равномерно по всему объёму зёрен  $\alpha\text{Fe}$ . Таким образом, роль ГЗ не сводилась к формированию сегрегаций. В то же время для системы Fe – Cu гипотеза о важной роли ГЗ в образовании ПТР поставлена под сомнение [244], так как изменение энтальпии на ГЗ в этой системе мало по сравнению с вкладом от энергии смещения.

В работе [245] предложена модель растворения мелких выделений, основанная на результатах расчётов [246, 247] профиля концентрации примеси вблизи движущейся ГЗ. Согласно [245] мелкие выделения растворяются в обеднённой зоне вблизи ГЗ при условии, что их размер сопоставим с шириной этой зоны, а скорость движения границы не слишком велика. По существу, эта модель рассматривает один из возможных механизмов локального изменения термодинамических условий в сплаве вблизи ГЗ, однако, подобно модели [60, 61], она не учитывает возможности прохождения ГЗ через выделение.

Более общая модель, описывающая проход дефектов (ГЗ или дислокаций) через выделение и при этом учитывающая как изменение энергии компонентов сплава, так и ускорение диффузии в области протяжённых дефектов, предложена в работе [155]. При проходе дефекта через выделение различие энергии сегрегации на дефекте в разных фазах приводит к возникновению потоков атомов легирующего элемента из объёма выделения наружу. В результате происходит частичное растворение выделения и anomальное уширение межфазной границы (рис. 11а – в). Если в случае неподвижных дефектов масштаб эффекта определяется их сегрегационной ёмкостью (которая обычно мала по сравнению с ёмкостью объёма материала), то в случае движущихся дефектов — объёмом, заметаемым при их движении. После смещения дефекта достигнутое неравновесное состояние сплава замораживается вследствие различия коэффициентов объёмной диффузии и диффузии по границам зёрен или дислокациям ( $D_{\text{GB}}/D_{\text{bulk}} \gg 1$ ). Из рисунка 11г видно, что при фиксированном числе проходов существует оптимальная скорость движения  $v$ , при которой растворение выделений происходит наиболее эффективно; при низких скоростях  $v$  сегрегации увлекаются за дефектом, а



**Рис. 11.** Распределение концентрации компонента в различные моменты времени (а) при однократном проходе дефекта через выделение,  $D_{GB}/D_{bulk} = 10^5$  [155] и (б) после пяти проходов. (в) Профили концентрации компонента на интерфейсе исходного выделения (кривая 1) и после прохождения дефекта (кривая 2). (г) Зависимость степени распада от скорости движения дефекта после одного (кривая 1), пяти (кривая 2) и пятнадцати (кривая 3) проходов дефекта.

при высоких — превращение не успевает развиться в области дефекта (однако оно возобновляется с приходом следующего дефекта).

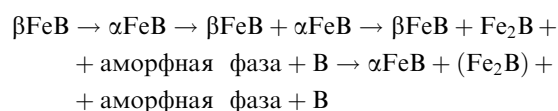
При длительном воздействии и повышенной температуре (когда активна не только диффузия на дефекте, но и конкурирующая с ней объёмная диффузия) могут реализоваться стационарные дисперсные состояния (диссипативные структуры) [155] (рис. 12). Формируется квазипериодическое распределение концентраций, т.е. происходит своего рода обращение спинодального распада.

Таким образом, следует различать два основных механизма формирования пересыщенных твёрдых растворов в условиях ИПД. Первый, подкреплённый результатами компьютерного моделирования [14, 58], доминирует при низких температурах ( $\sim 77$  К) и сводится к прямому механическому "перемешиванию" атомов в результате прохождения интенсивных дислокационных потоков, локализованных в полосах сдвига, либо при перемещении ГЗ. Реализация механосплавления при низких температурах в нанокристаллических сплавах, где дислокационное скольжение в объёме зёрен подавлено, позволяет предполагать активную миграцию ГЗ в процессе воздействия. Второй механизм, играющий важную роль при умеренных температурах (300–700 К), обусловлен локальным изменением термодинамических характеристик сплава и ускорением диффузии в области ядер дислокаций и движущихся ГЗ и подкреплён результа-

тами прямых наблюдений локального растворения выделений в местах скопления дислокаций или позади движущейся границы зерна.

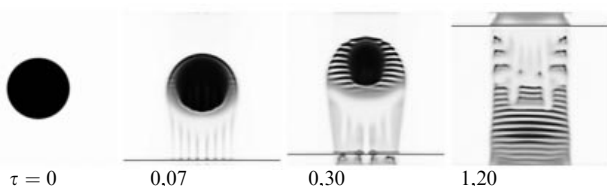
#### 2.4. Аномальный распад сплавов и соединений, циклические реакции

Как показано в [50, 157, 158], сдвиг под давлением 5–11 ГПа в наковальнях Бриджмена приводит к распаду равновесной тетрагональной фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  на аморфную фазу, обогащённую неодимом, и нанокристаллы  $\alpha Fe$ . Низкотемпературный отжиг ( $T = 200–500^\circ C$ ) стимулировал дополнительный распад, а высокотемпературный отжиг ( $T > 500^\circ C$ ) восстанавливал равновесный фазовый состав. Ранее отмечалось [248–250], что в системах  $R-Fe-B$  (где  $R$  — редкоземельный элемент) при длительном измельчении в шаровых мельницах возрастает количество  $\alpha Fe$ , что, однако, в течение длительного времени объясняли загрязнением порошков при дроблении. В работе [52] был изучен распад соединения  $Fe_2B$  при ИПД и показано, что он протекает в два этапа. Сначала интерметаллид разупорядочивается и частично аморфизуется, затем происходит его расслоение:  $Fe_2B \rightarrow dFe_2B \rightarrow \alpha Fe + B$  ( $dFe_2B$  — разупорядоченная фаза); таким образом, аномальный распад реализуется в изменённых термодинамических условиях. Сложная цепочка превращений



с возможной циклическостью фазовых превращений наблюдалась в [251]. В работе [54] показано, что при обработке смеси порошков железа и бора в шаровой мельнице доля фазы, содержащей бор, может периодически изменяться со временем (рис. 13).

Согласно распространённым представлениям [9, 62] аморфная фаза может рассматриваться как переохлаждённая жидкая фаза, а её появление соответствует смещению фигуративной точки сплава в высокотемператур-



**Рис. 12.** Кинетика формирования дисперсного состояния (диссипативной структуры) при многократном прохождении дефекта через выделение в задаче с периодическими граничными условиями,  $D_{GB}/D_{bulk} = 100$  [155].

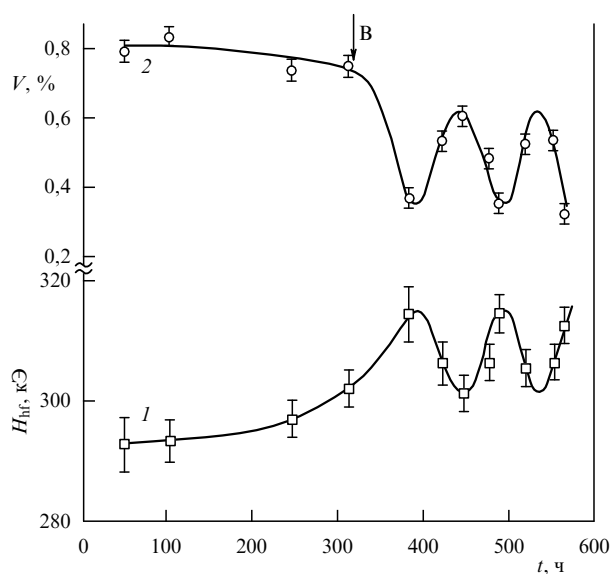


Рис. 13. Зависимость величины среднего сверхтонкого поля  $H_{Hf}$  (кривая 1) и объёма боросодержащей фазы (кривая 2) от времени механической обработки в мельнице смеси Fe + 50 ат. % В [54].

ную область фазовой диаграммы. Например, распад равновесной фазы  $Nd_2Fe_{14}B \rightarrow$  аморфная фаза +  $\alpha Fe$  объясняется в [62] следующим образом. На соответствующей диаграмме состояний существует высокотемпературная область жидкость + железо (дельта и гамма). В процессе деформации сплав запасает энергию и как бы "нагревается" до температуры этой области, в результате чего осуществляется наблюдаемое превращение. В этом случае внешнее воздействие приводит к реализации аморфной фазы и ускорению диффузии, в то время как аномальный распад объясняется действием термодинамических стимулов в изменённых условиях.

Альтернативная точка зрения [155] состоит в том, что при достаточно низких температурах равновесие с матричной фазой может не достигаться ввиду отсутствия объёмной диффузии. Вместо этого реализуется неравновесное превращение в локально изменённых термодинамических условиях, в полосах сдвига. Действительно, в системе Nd – Fe – В отсутствие возврата аморфной фазы в кристаллическое состояние может свидетельствовать о подавленной объёмной диффузии. При этом образование нанокристаллов  $\alpha Fe$  при ИПД в аморфных сплавах железа обычно происходит в полосах сдвига [252].

Пример с циклическими реакциями в системе Fe – В [54] показывает, что представления о смещении фигуративной точки сплава на равновесной фазовой диаграмме не всегда достаточны. Для объяснения наблюдаемого явления авторы привлекают представления неравновесной термодинамики [253, 254], которая в качестве установившегося поведения системы допускает не только равновесные состояния вещества, но и динамические стационарные режимы. При локальной концентрации бора  $C_B < 16$  ат. % предпочтительна ОЦК-структура с координационным числом  $z = 8$ , а при насыщении железа бором до  $C_B = 25$  ат. % становится предпочтительной ГЦК-структура, в которой  $z = 12$ . Реальная структура, возникающая в процессе воздействия, является смесью двух указанных состояний. Насыщение образца дефектами повышает долю ГЦК-кластеров, для которых

предпочтительно повышенное содержание бора. В точке В на рис. 13 концентрация дефектов достигает критического значения, после чего система теряет устойчивость. Вероятно, накопленные дефекты "сбрасываются" в результате протекания динамической рекристаллизации, благодаря чему доля ГЦК-кластеров и связанная с ней концентрация бора в материале понижаются. Процесс накопления и сброса дефектов, сопровождающийся колебаниями концентрации бора, повторяется благодаря продолжающемуся подводу энергии. Заметим, что протекание циклических реакций достаточно характерно для открытых систем. Известным примером такой реакции является автоколебательный режим окисления – восстановления в реакции Белоусова – Жаботинского [255].

Циклическая реакция аморфизация – кристаллизация, протекающая без изменения химического состава и, следовательно, обусловленная только эволюцией дефектов в ходе воздействия, наблюдалась в системе Co – Ti [53, 256]. В результате механической обработки в этом сплаве происходит полная либо частичная аморфизация. При достижении критической концентрации дефектов наступает рекристаллизация, восстанавливающая кристаллическую решётку. В условиях продолжающегося воздействия процессы аморфизации и рекристаллизации сменяют друг друга, циклически повторяясь.

Общей особенностью превращений, описанных в этом разделе, является совместное действие конкурирующих механизмов превращения (прямое перемешивание, накопление и сброс дефектов, диффузия в объёме и на границах зёрен и т.д.). Это предполагает, как правило, использование достаточно интенсивных воздействий при умеренных температурах, когда в системе разрешены различные каналы диссипации подводимой энергии.

Резюмируя, следует выделить два основных механизма реализации неравновесных превращений в условиях ИПД. При низких температурах преобладает "прямое перемешивание" атомов, в то время как при умеренных температурах реализуются аномальные превращения, обусловленные диффузией на движущихся дефектах (дислокациях, границах зёрен). В настоящее время дискуссия об "удельном вкладе" этих механизмов в общую картину не завершена. Подавление дислокационной моды деформации в нанокристаллических образцах и возможность межузельного (в том числе краудинного) механизма массопереноса служат важными аргументами в пользу диффузионной природы аномальных превращений даже при криогенных температурах. Явления аномального распада и реализация низкотемпературных фаз должны контролироваться, вероятно, диффузией по дислокациям и границам зёрен. Модели, основанные на представлениях о развитии превращений вследствие потоков неравновесных вакансий, изменения термодинамики сплава за счёт энергии накопленных дефектов, локального разогрева материала в процессе воздействия, носят, по-видимому, частный характер и не имеют значимых экспериментальных свидетельств.

### 3. Сегрегации и зернограницный распад в нанокристаллических материалах

В результате ИПД нередко достигается нанокристаллическое (НК) состояние материала, в котором доля атомов, находящихся в области ГЗ, оказывается сопостави-

ма с их объёмной долей. В этом случае размер зерна становится важным термодинамическим фактором, определяющим фазовый состав сплава. Основным механизмом, обеспечивающим связь размера зерна с фазовым составом, является формирование сегрегаций примесных и легирующих элементов на ГЗ [66, 257–260]. Сегрегации могут существенно изменить фазовое равновесие сплава [261] и термическую стабильность структуры [262, 263]. Роль сегрегаций на ГЗ особенно существенна в НК-сплавах [1, 264], где доли атомов на ГЗ и в объёме зерна сопоставимы.

Сегрегации легирующих компонентов на границах зёрен существенно сказываются на прочности сплавов, облегчают переход к нанозерённому состоянию при ИПД (так, за счёт сегрегаций магния в алюминии достигаемый размер зерна уменьшается на порядок), стабилизируют зёрненную структуру при отжиге (в сплавах никеля, серебра, меди и др.) [47], а формирование тонких зернограничных прослоек цинка на границах зёрен в алюминии после кручения под высоким давлением облегчает зернограничное проскальзывание и приводит к высокой пластичности ультрамелкодисперсных сплавов Al–Zn [49]. Следует отметить, что понимание сегрегационных эффектов является чрезвычайно важным для химии катализа и реакционной способности твёрдых тел [265]. В моделях, предложенных для описания каталитических свойств, ключевым фактором являются сегрегационные эффекты, роль которых возрастает при уменьшении размера наночастиц [266, 267].

Распределение компонентов в НК-сплаве, возникающее после ИПД при отжиге при умеренных температурах (в отсутствие рекристаллизации), на феноменологическом уровне описывается классической теорией сегрегаций [259, 268], в том числе с учётом зависимости концентраций примесей в объёме и на ГЗ от размера зерна [269–272], а также с учётом совместной сегрегации примесей разных сортов [273–276]. Специфика ИПД состоит в том, что в процессе динамической рекристаллизации сегрегации могут развиваться и на движущихся ГЗ [155, 239, 245–247]. При этом сами ГЗ являются "неравновесными", характеризуются значительными искажениями и высокой сегрегационной ёмкостью [3]. В работах [269, 271] показано, что в разбавленных сплавах существует критический размер зёрен, при достижении которого объём зерна очищается от примеси (рис. 14а), а концентрация примеси на ГЗ начинает снижаться по сравнению с таковой для более крупных зёрен (рис. 14б). В многокомпонентных сплавах это может приводить к немонотонному поведению концентрации сегрегировавших компонентов сплава, в зависимости от размера зерна [271].

В работе [277] впервые было предсказано, а затем подтверждено как экспериментально [47, 262, 278, 279], так и численным моделированием методом молекулярной динамики [280], что в некоторых системах зернограничные сегрегации (ЗГС) стабилизируют зёрненную структуру, обеспечивая достижение равновесного размера зерна, вопреки тенденции собирательной рекристаллизации. Согласно [277] при достаточно большой энергии сегрегации примеси присутствие в системе ГЗ может стать энергетически выгодным. Оценка достигаемого в этом случае равновесного размера зерна дана в работах [281, 282], а в [283] показано, что он быстро возрастает с понижением концентрации примеси; причём теоретические оценки хорошо согласуются с экспериментальными

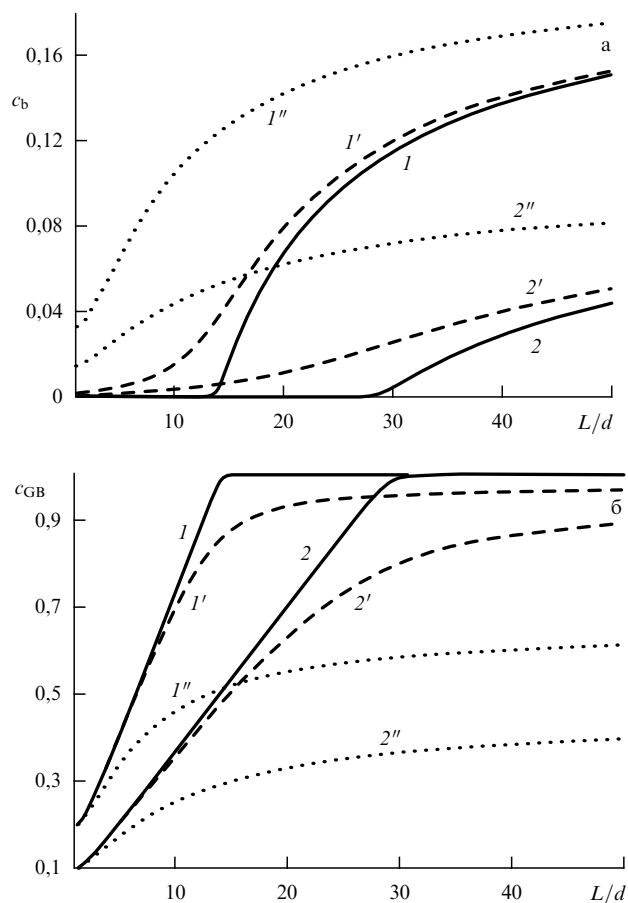


Рис. 14. Зависимости равновесной концентрации примеси в объёме  $c_b$  (а) и на границе зерна  $c_{GB}$  (б) от размера зерна при  $c_0 = 0,20$  (кривые 1, 1', 1''),  $c_0 = 0,10$  (кривые 2, 2', 2'') при различной энергии сегрегации на границе:  $-\delta\epsilon_s/(k_B T) = 10$  (кривые 1, 2), 5 (кривые 1', 2'), 2 (кривые 1'', 2'') [271].

данными для систем Ni–P и Ni–W. В работе [271] обращено внимание на то, что ширина ГЗ  $d$  и размер зерна  $L$  входят в описывающие сегрегации уравнения в виде безразмерного отношения  $d/L$ , поэтому для систем, в которых реализуется эффект Вейсмюллера [198], возможен и другой сценарий, при котором равновесный размер зерна не достигается, а вместо этого формируются широкие неравновесные ГЗ.

В термодинамически неустойчивых сплавах ЗГС провоцируют развитие спиноподобного распада, что ранее было продемонстрировано с использованием обобщённой модели Кана–Хилларда [284], учитывающей локальное изменение химического потенциала на ГЗ [285–288] (рис. 15а). Недавно методом Монте-Карло с учётом решёточной релаксации было показано, что ЗГС провоцируют развитие прерывистого зернограничного распада в системе Fe–Cu [289] (рис. 15б). В работе [272] приводится классификация морфологических особенностей ЗГС и зернограничного распада в зависимости от температуры. При понижении температуры сегрегации на ГЗ могут сменяться формированием выделений на тройных стыках, затем зернограничным распадом по всей площади ГЗ и, наконец, спиноподобным распадом в объёме зёрен (рис. 16).

Как известно, в условиях ИПД формируются особые ("неравновесные") границы зёрен (НГЗ) [3], которые ха-



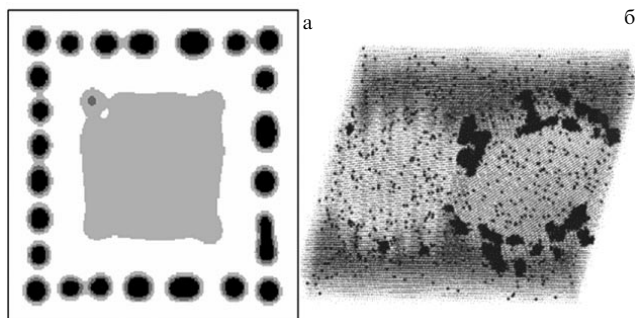


Рис. 15. (а) Границы зёрен (совпадающие при моделировании фазового поля с границами квадрата) провоцируют появление цепочки эквидистантных выделений при спинодальном распаде [285]. (б) Результат моделирования методом Монте-Карло распада в поликристалле Fe–Cu [289].

рактируются высокой сегрегационной ёмкостью и значительными искажениями кристаллической решётки в широком приграничном слое. В пользу этого утверждения свидетельствуют эксперименты [290, 291], демонстрирующие значительную структурную релаксацию таких ГЗ при отжиге. В работе [292] с использованием явления зернограничного смачивания показано, что нерелаксированные границы зёрен после деформации обладают более высокой энергией. Первые модели НГЗ предполагали формирование широкого аморфного слоя между кристаллитами [293]. Последующие эксперименты показали, что ширина слоя, в котором нарушена кристаллографическая координация, не превышает одного-двух межатомных расстояний [294]; при этом величина деформаций оказывается значительной (более 0,1 %) в широкой приграничной области [295, 296], где наблюдается повышенная плотность дислокаций [3]. Следует отметить, что предположение о квазиаморфном слое между кристаллитами кажется естественным вблизи перехода сплава к аморфному состоянию. В этом случае можно ожидать появления необычных широких ЗГС, которые должны "растворяться" при отжиге, эволюционируя к обычным (равновесным) ЗГС. Эта проблема пока мало изучена как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения.

Другой особенностью ИПД является активная миграция ГЗ в процессе воздействия [65]. В работе [297] высказано предположение, что в этом случае кинетика формирования ЗГС лимитируется не объёмной диффузией, а процессами перераспределения компонентов сплава на ГЗ. Движущаяся ГЗ "заметает" примесные атомы, что

приводит к формированию ЗГС непосредственно в ходе воздействия, даже при достаточно низких температурах (~ 300 К). С этих позиций оказалось возможным интерпретировать образование сегрегаций на ГЗ в системах Al–Mg и Al–Zn в условиях ИПД [297], в то время как оценки коэффициентов объёмной диффузии (даже с учётом их повышения за счёт генерации неравновесных вакансий при ИПД) свидетельствуют о невозможности такого процесса. В работе [155] предложена простая модель образования сегрегаций на движущихся ГЗ и показано, что при низких  $T$  движение ГЗ является необходимым условием формирования сегрегаций, а ЗГС достигает максимальной величины при оптимальной скорости движения ГЗ (см. рис. 17).

Модели, основанные на представлениях об удалении сплава от термодинамического равновесия под действием вакансионных [63] либо дислокационных [227] потоков, предсказывают возможность формирования неравновесных сегрегаций при интенсивном воздействии, например, в условиях ИПД.

Так, в работе [63] сформулирована гипотеза о генерации неравновесных вакансий на некоторых границах и стыках зёрен и их последующем стоке на другие границы в процессе ИПД. В результате расслоение сплава реализуется за счёт различия диффузионных подвижностей атомов разных сортов по механизму обратного эффекта Киркендала [161, 162]. В рамках этой концепции предсказаны новые физические эффекты, такие как образование областей промежуточного состава вблизи источника вакансий, формирование модулированных структур с периодом, зависящим от расстояния между источником и стоком вакансий, и др. [298, 299]. Однако осталось необоснованным предположение о постоянстве пространственной конфигурации источников и стоков вакансий при ИПД. Если предположить случайное изменение со временем этой конфигурации либо равномерную генерацию вакансий по всей поверхности зёрен, то предсказанные в [298, 299] эффекты исчезают. Ожидать их наблюдения можно скорее в условиях облучения при умеренных температурах.

Теперь обсудим экспериментально наблюдаемые сценарии формирования сегрегаций и распада на границах зёрен. В работе [45] методом трёхмерной атомно-зондовой томографии исследованы зернограничные сегрегации углерода в стали Fe–4,4C–0,3Mn–0,39Cr–0,21Cr (ат. %) после деформации холодным волочением и последующего отжига в течение 2 мин при  $T = 400^\circ\text{C}$ . Показано, что ширина сегрегаций достигает нескольких нанометров и зависит от разориентирования соседних кристаллитов (рис. 18а). В работе [46] обнаружены

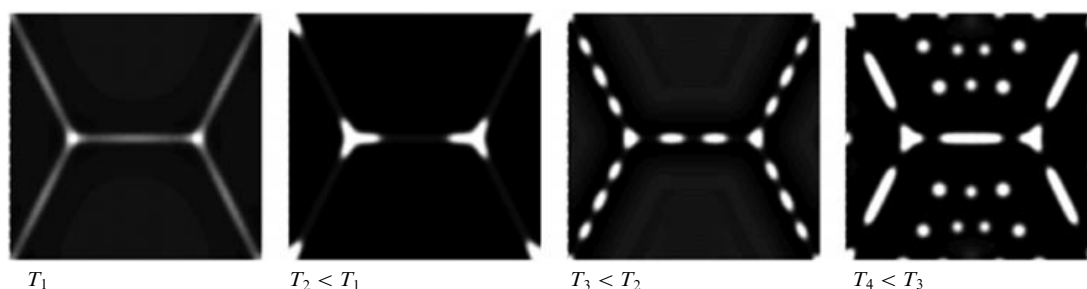
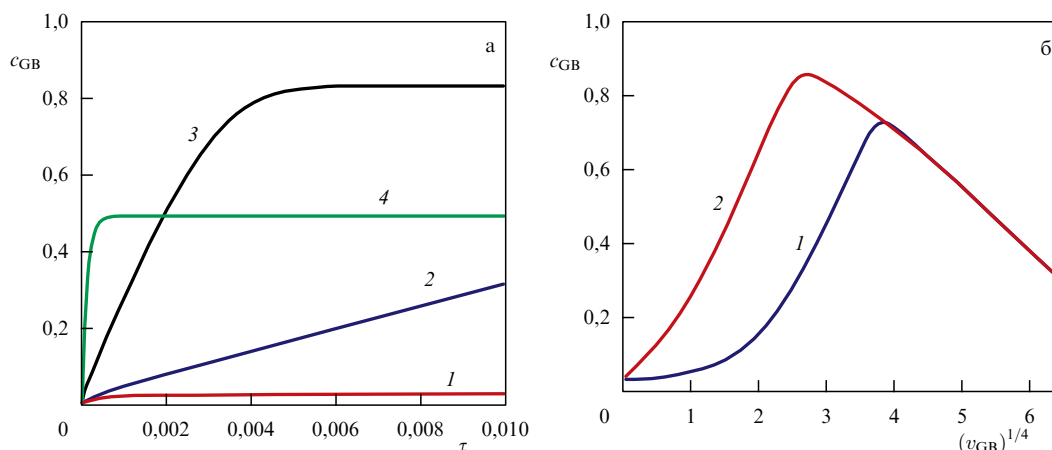
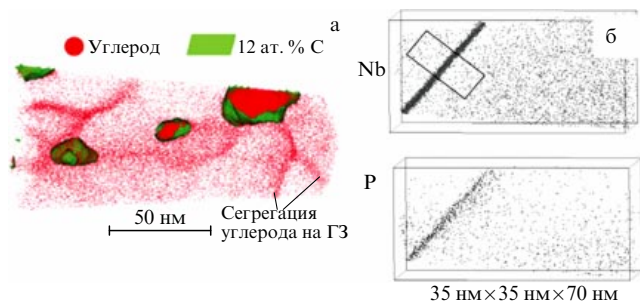


Рис. 16. Характерные морфологии зернограничных сегрегаций и образования выделений при выдержке при различных температурах [272].



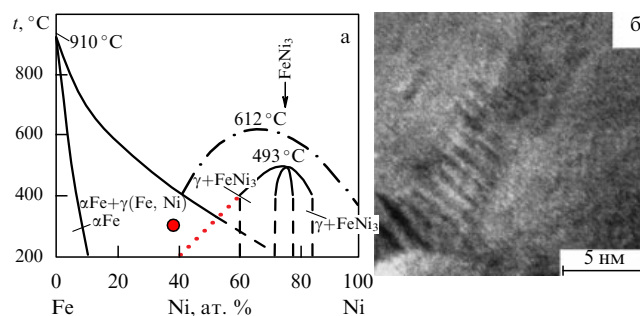
**Рис. 17.** (а) Эволюция концентрации примеси на границе зерна при скоростях движения границы  $v_{GB} = 0$  (кривая 1), 12,5 (кривая 2), 100 (кривая 3), 800 (кривая 4). (б) Зависимость величины сегрегации, достигнутой к моменту времени  $\tau = 0,002$  (кривая 1), 0,02 (кривая 2), от скорости движения границы. Средняя концентрация примеси  $c_0 = 0,01$ , энергия сегрегации  $\delta\epsilon_{GB} = -0,3$  эВ на один атом,  $T = 500$  К,  $D_{GB}/D_{bulk} = 10^5$  [155].



**Рис. 18.** Результаты трёхмерной атомно-зондовой томографии: (а) сегрегации углерода на равновесных границах зёрен и выделения цементита в стали Fe–4,4C–0,3Mn–0,39Cr–0,21Cr (ат. %) [45]; (б) сегрегации ниобия и фосфора на большеугловой границе зерна в легированной ферритной стали (Fe–18Cr–0,32Nb–0,045P (ат. %) [46].

сегрегации ниобия, бора, фосфора, молибдена шириной 2–3 нм на большеугловых ГЗ в сложнолегированной ферритной стали после деформации горячей прокаткой (860 °С) (рис. 18б). В случае сегрегаций углерода их значительная ширина может быть обусловлена только структурными изменениями кристаллической решётки в области ГЗ. В случае совместной сегрегации примесей причины появления широких сегрегаций требуют дополнительного рассмотрения, так как для одних примесей (Nb, Mo) движущей силой сегрегации является взаимодействие с ГЗ, а для других (В, Р) — взаимодействие с другими примесями.

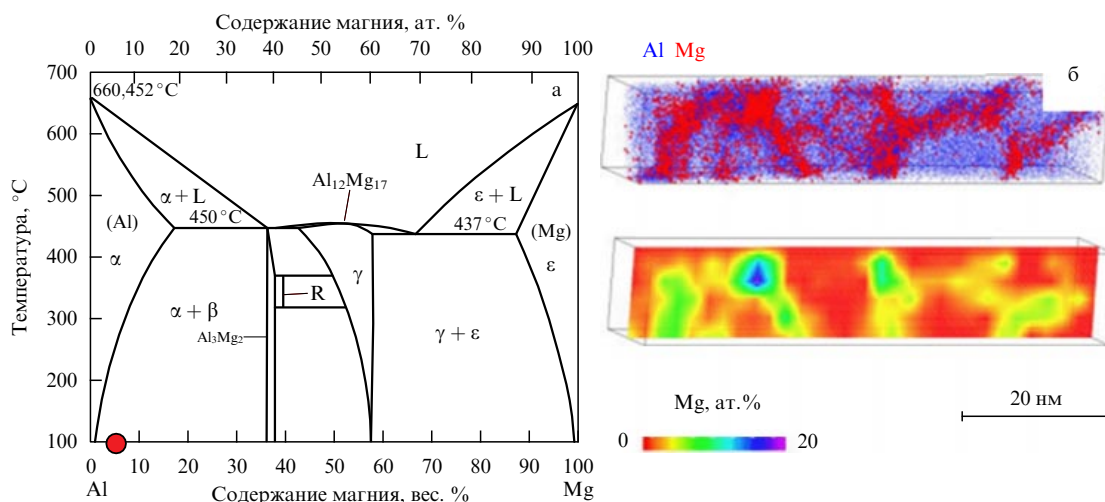
Примером зернограницного распада с выделением равновесной низкотемпературной фазы может служить система Fe–Ni–Cr [42]. После ИПД, проведённой при  $T = 20$  °С, полевая ионная микроскопия обнаруживает следы равновесных фаз  $FeNi_3$  либо  $FeNi$  размером  $\approx 5$  нм, а электронная микроскопия — домены упорядоченной фазы, периодически расположенные вдоль ГЗ (рис. 19). При этом моделирование методом молекулярной динамики (МД) [300] показало, что равновесные сегрегации, обусловленные изменением химического потенциала атомов никеля на ГЗ, невозможны в системе Fe–Ni ввиду малых значений энергий сегрегации.



**Рис. 19.** (а) Фазовая диаграмма сплава Fe–Ni демонстрирует наличие двухфазных областей  $\gamma(Fe, Ni) + FeNi_3$ , малоизученных в низкотемпературной области [301]; распад не наблюдается при обработке сплава (кружок) выше экстраполированной границы двухфазной области (пунктирная линия) [42]. (б) Обнаруженные с помощью электронной микроскопии признаки распада с упорядочением на границе зерна в сплаве  $Cr_{12}Ni_{30}Fe_{58}$  (ат. %), подвергнутом ИПД при  $T = 20$  °С [42].

Присутствующая на равновесной фазовой диаграмме двухфазная область  $\gamma Fe(твёрдый раствор) + FeNi_3$  отражает тот факт, что образование интерметаллида  $FeNi_3$  происходит в результате реакции распада с упорядочением в исходном твёрдом ГЦК-растворе, т.е. без образования  $\alpha Fe$  [301]. Подобная двухфазная область может существовать и в окрестности фазы  $FeNi$  [302], которая является метастабильной по отношению к распаду на  $\alpha Fe + FeNi_3$  и поэтому не изображается на общепринятых фазовых диаграммах. Выбранный для исследования состав стали ( $\approx 50$ – $60$  ат. % Fe) находился именно в этой малоисследованной области фазовой диаграммы. Распад не наблюдался в случае обработки сплава при  $T = 300$  °С, т.е. в условиях выше купола двухфазной области. Заметим, что выпадение фаз  $FeNi_3$  или  $FeNi$  может быть ускорено в результате сегрегаций, стимулированных потоком точечных дефектов на ГЗ [300].

Зернограницный распад реализуется также в сплаве  $Al_{94}Mg_6$ , подвергнутом ИПД в двухфазной области [47], где вдоль ГЗ возникает обогащённый магнием слой шириной до 10 нм (рис. 20). Как известно, обычно на границах зёрен в алюминии быстро выпадает равновес-



**Рис. 20.** (В цвете онлайн.) (а) Фазовая диаграмма сплава Al–Mg; кружком обозначены условия эксперимента [47] — ниже границы двухфазной области Al + Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>. (б) Зернограничный распад в твёрдом растворе, подвергнутом ИПД [47], показанный с помощью атомно-зондовой томографии.

ная фаза Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>, что представляет собой технологическую проблему [303]. Однако в данном случае рентгеноструктурный анализ не выявил наличия упорядоченной фазы. Недавние экспериментальные и теоретические исследования [304] показали, что в сплаве Al–0,94Mg–0,47Si ниже купола двухфазной области распад начинается в твёрдом ГЦК-растворе, причём наблюдаются кластеры, обогащённые как кремнием, так и магнием, откуда следует, что энергия смешения компонентов в твёрдом растворе отрицательна,  $\nu < 0$ . Однако первопринципные расчёты [228] привели к противоположному выводу,  $\nu > 0$ , поэтому механизм начальных стадий распада в системе Al–Mg остаётся на данный момент неясным. Необходимо также иметь в виду возможную конкуренцию двух процессов: выпадения равновесной фазы Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> и её разупорядочения под действием ИПД [297].

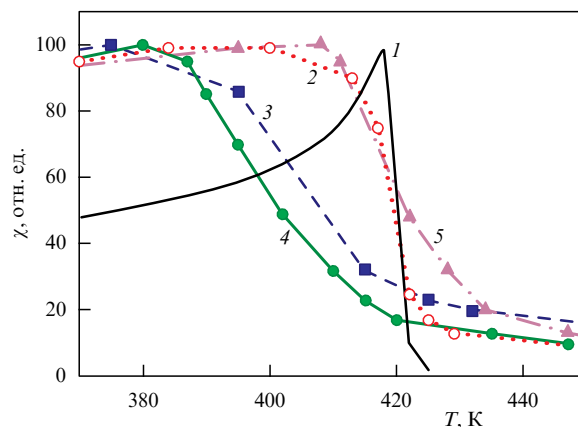
Сплав NH-7075 близкого состава (Al<sub>93,6</sub>Zn<sub>2,55</sub>Mg<sub>2,89</sub>Cu<sub>0,61</sub>Si<sub>0,11</sub>Cr<sub>0,10</sub>Ti<sub>0,01</sub>), подвергнутый ИПД кручением под давлением при  $T = 200^\circ\text{C}$ , исследовался в работе [48]. Рентгеноструктурный анализ показал, что после воздействия сплав находится в состоянии твёрдого ГЦК-раствора, без признаков интерметаллидных фаз. Атомно-зондовая томография обнаружила выделения игольчатой формы (ширина  $\approx 4$  нм, длина  $\approx 18$  нм) смешанного состава Mg + Zn + Cu на некоторых малоугловых ГЗ, а также выделения сферической формы диаметром  $\approx 4$  нм на некоторых тройных стыках зёрен. При этом состоянии сплава в объёме зёрен характеризовалось сильным ближним порядком (кластеризацией примесей), хотя параметры сплава при нормальных условиях лежат немного выше купола двухфазной области. В работе [297] показано, что фактором, ответственным за распад, в этом случае может являться приложенное давление, смещающее фигуративную точку на диаграмме ниже купола двухфазной области.

В сплаве  $\alpha\text{Fe}-9$  вес.% Mn после выдержки при умеренных температурах также обнаруживаются широкие сегрегации [305], связанные, по-видимому, с протеканием распада на ГЗ, поскольку в этой системе энергия смешения компонентов в твёрдом растворе отрицательна,  $\nu < 0$  [306].

Аномальное расслоение после дробления порошка сплава Ni<sub>41</sub>Pd<sub>59</sub> в шаровой мельнице [307] наблюдалось по смещению температуры Кюри (рис. 21), которое являлось максимальным после обработки при умеренной температуре (403 К). При обработке при более высоких (523 К) или низких (80 К) температурах расслоения практически не наблюдалось.

Однако распад развивался в процессе отжига при  $T = 553$  К после низкотемпературной ИПД. Поскольку система Ni–Pd образует непрерывный ряд твёрдых растворов ( $\nu > 0$ ), в ней термодинамически невозможен распад с выделением равновесных фаз. Вследствие существенной величины эффекта расслоения, по-видимому, не может быть связано с равновесными зернограничными сегрегациями (ЗГС). Эффекты такого типа могут быть обусловлены, например, формированием сегрегаций на широких неравновесных ГЗ или под действием потоков неравновесных вакансий [63].

Резюмируя, следует отметить, что образование ЗГС, несомненно, играет существенную роль в фазовом равновесии и развитии превращений в нанокристалличе-



**Рис. 21.** Магнитная восприимчивость сплава Ni<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub> до (кривая 1) и после его обработки в шаровой мельнице при температурах 80 К (кривая 2), 300 К (кривая 3), 403 К (кривая 4), 523 К (кривая 5) [307].

ских материалах, полученных при низкотемпературной ИПД с последующим отжигом при умеренных температурах.

Теория равновесных ЗГС в настоящее время хорошо развита и предложены её обобщения для случая нанокристаллических материалов. Однако эксперименты нередко свидетельствуют о развитии ЗГС непосредственно в ходе пластической деформации (неравновесные сегрегации) даже при комнатной температуре, когда процессы объёмной диффузии заморожены. Для объяснения этих фактов могут быть использованы представления [155] о формировании ЗГС на движущихся ГЗ (см. рис. 17), когда ускоренный массоперенос обеспечивается зернограничной диффузией.

#### 4. Проблема аномальной диффузии при интенсивном воздействии

Вопрос о роли диффузии в реализации неравновесных фазовых превращений при ИПД в настоящее время остаётся дискуссионным. Скорость превращений при ИПД в сплавах замещения на 10–20 порядков выше обычной [43, 81, 151, 308], а растворение частиц интерметаллидов происходит даже при температурах  $\sim 100$  К [32, 230], при которых замороженной считается не только объёмная диффузия, но и диффузия по дислокационным трубкам. Поэтому наиболее распространённым объяснением этих превращений остаётся прямое механическое перемещение [14, 58].

Однако в условиях ИПД при комнатной температуре наблюдалось не только механосплавление, но и распад с выделением низкотемпературных равновесных фаз (например, в системе Cu–Co [151]), неравновесных фаз (например, реакция  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} \rightarrow$  аморфная фаза +  $\alpha\text{Fe}$  [158]), аномальное расслоение в системе смешиваемых компонентов Ni–Pd [307]. Эти превращения свидетельствуют именно об аномально большой скорости диффузионного массопереноса, что стимулировало поиски ответа на вопрос о роли диффузии в процессах разупорядочения сплавов и формирования пересыщенных твёрдых растворов, т.е. в тех фазовых превращениях, которые являются типичными для условий ИПД, однако часто рассматриваются как бездиффузионные.

В работе [63] выдвинута гипотеза, что в условиях ИПД диффузия ускоряется за счёт генерации большого

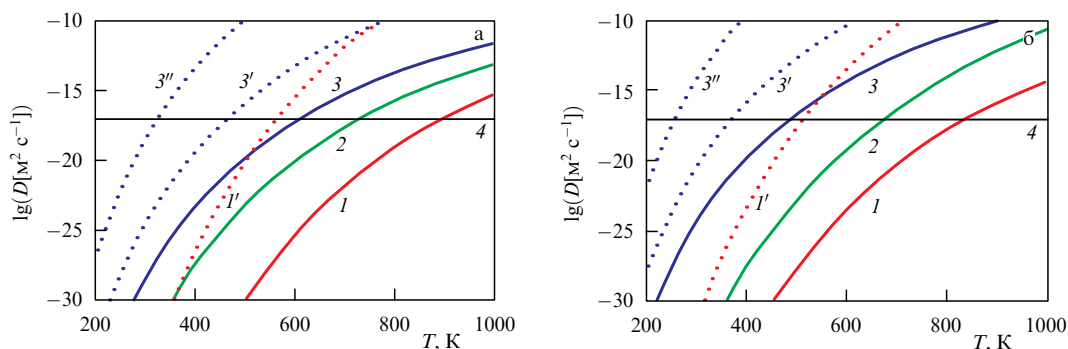
числа неравновесных вакансий на границах и тройных стыках зёрен. Типичная концентрация вакансий в материале при ИПД составляет  $10^{-4} - 10^{-5}$  [70–74], что соответствует предплавильным значениям. В этом случае можно ожидать, что коэффициент объёмной диффузии при  $T \sim 300 - 400$  К повысится на 5–10 порядков и более (в зависимости от материала) [309, 310]. Однако многие авторы [32, 311] считают, что этого недостаточно для развития неравновесных превращений за наблюдаемые времена. Следовательно, необходимо предположить, что изменяется не только предэкспоненциальный множитель, но и энергия активации диффузии. В работе [312] высказывалось предположение, что формирование пересыщенного раствора в системе Fe–Cu происходит в результате диффузии по дислокационным трубкам, а в работе [238] предполагалось, что краудинный механизм диффузии на дислокациях обеспечивает массоперенос даже при  $T = 77$  К.

По нашему мнению, следует обратить особое внимание на роль зернограничной диффузии, которая дополнительно ускоряется на 3–5 порядков в случае реализации неравновесных ГЗ [313], а также за счёт генерации неравновесных точечных дефектов в условиях ИПД [63]. В недавней работе [155] показано, что диффузия на движущихся ГЗ может приводить к целому спектру неравновесных фазовых превращений, включая разупорядочение сплава и растворение выделений.

На рисунке 22 приведены коэффициенты объёмной (кривая 1), дислокационной (кривая 2) и зернограничной (кривая 3) диффузии для систем Fe–Cu и Ag–Cu, экстраполированные в область низких температур по известным данным [314–318]. Превращение может реализоваться за разумные времена  $\sim 10$  с [173, 311] посредством одного из перечисленных механизмов, если соответствующий коэффициент диффузии будет выше уровня линии 4 на рис. 22.

Можно увидеть, что повышение коэффициента объёмной диффузии  $D_{\text{bulk}}$  на 10 порядков за счёт генерации неравновесных вакансий при ИПД недостаточно для реализации превращений при комнатных температурах (кривая 1').

Отметим, что имеет место большой разброс оценок  $D_{\text{bulk}}$ . Равновесная концентрация вакансий в меди при  $T = 300$  К оценивается величиной от  $10^{-12}$  [319] до  $10^{-15}$  при энергии образования вакансии 0,87 эВ [320]. В усло-



**Рис. 22.** Коэффициенты объёмной  $D_{\text{bulk}}$  (кривая 1), дислокационной  $D_{\text{dist}}$  (кривая 2), зернограничной  $D_{\text{GB}}$  (кривая 3) диффузии в системах Fe–Cu (а) и Ag–Cu (б), экстраполированные в низкотемпературную область по данным [314–318], а также оценки  $D_{\text{bulk}}$  и  $D_{\text{GB}}$  с учётом неравновесных вакансий (кривые 1' и 3'' соответственно) и  $D_{\text{GB}}$  с учётом неравновесности границ зёрен (кривая 3'). Горизонтальная прямая 4 соответствует коэффициенту диффузии, обеспечивающему перенос атомов на расстояние  $\sim 10$  нм за время  $\sim 10$  с.

виях ИПД концентрация вакансий достигает значений от  $10^{-5}$  [173] до  $4 \times 10^{-4}$  [319]. В результате следует ожидать повышения  $D_{\text{bulk}}$  при ИПД на 7–11 порядков.

Если предположить, что фазовые превращения контролируются зернограничной диффузией, то, как видно из рис. 22, необходимая для реализации превращений скорость диффузии при  $T \sim 300$  К также не достигается (кривая 3). Если учесть, что на неравновесных ГЗ диффузия повышается на 3–5 порядков [313], то реализация диффузионно-контролируемых превращений оказывается возможной при  $T \sim 400$  К.

Выводы работы [313] об ускорении диффузии на неравновесных ГЗ относятся к образцам *после* ИПД. Разумно предполагать, что в процессе ИПД зернограничная диффузия дополнительно ускоряется вместе с объёмной диффузией благодаря генерации неравновесных точечных дефектов [63]. Отвечающая этому случаю кривая 3'' на рис. 22 уже допускает реализацию диффузионных превращений при  $T \sim 300$  К.

Как отмечалось в [59], хотя формально скорость аномального механосплавления при ИПД действительно может быть обеспечена за счёт зернограничной диффузии, неясен физический механизм, благодаря которому диффузия могла бы удалять систему от термодинамического равновесия. Согласно [155] такая возможность может обеспечиваться миграцией ГЗ и "замораживанием" достигнутого неравновесного состояния позади ГЗ.

В работе [81] исследовался аномально быстрый распад в сплавах Al–Mg и Al–Zn–Mg в условиях ИПД кручением под давлением 5 ГПа при  $T = 300$  К. В результате распада формировались выделения фаз  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и  $\text{Mg}_{32}(\text{ZnAl})_{49}$  размером  $\approx 10$  нм, равномерно распределённые по объёму материала. Согласно оценкам [81] при предположении, что превращение контролируется объёмной диффузией, увеличение коэффициента диффузии при ИПД,  $D_{\text{bulk}}^{\text{HPT}}/D_{\text{bulk}}$ , составило 8–9 порядков. Если предположить, что превращение контролируется зернограничной диффузией, то отношение  $D_{\text{GB}}^{\text{HPT}}/D_{\text{GB}}$  составит 3–5 порядков. При этом приложенное давление 5 ГПа дополнительно снижает скорость диффузии в этих сплавах на 3–5 порядков [297]. Поэтому наиболее вероятным механизмом распада является зернограничная диффузия (на движущихся ГЗ), ускоренная за счёт генерации неравновесных вакансий [81].

В работе [43] исследовался аномально быстрый распад в системе Cu–Ni при тех же условиях. Даже с учётом генерации неравновесных вакансий оценка отношения  $D_{\text{bulk}}^{\text{HPT}}/D_{\text{bulk}}$  составила 6–10 порядков [43], и она должна быть ещё выше, если принять во внимание приложенное давление. Если превращение контролируется зернограничной диффузией, то отношение  $D_{\text{GB}}^{\text{HPT}}/D_{\text{GB}}$  составляет около трёх порядков. Таким образом, экспериментальные факты свидетельствуют в пользу гипотезы об определяющей роли зернограничной диффузии (на движущихся ГЗ) в процессах аномально ускоренного распада.

При обсуждении аномально высокой скорости диффузионного массопереноса при ИПД часто упоминается межзельный механизм диффузии [32, 68, 238, 321]. Гипотеза о генерации межзельных дефектов на стоках вакансий при понижении температуры и достижении критического напряжения впервые была предложена в [322, 323] и экспериментально подтверждена в [324]. Поэтому в течение некоторого времени считалось, что межзельные

дефекты могут обеспечивать массоперенос при низких температурах [325], однако теоретические оценки [326] поставили такие представления под сомнение. В работе [69] утверждается, что нет доказательств диффузии по междоузлиям ни для одной из металлических систем. В то же время в работе [68] по изменению среднего параметра решётки после механической обработки сплавов Ni–Ti, Fe–Ni сделан вывод о накоплении в объёме материала до 1 ат. % междоузельных атомов. Результаты компьютерного моделирования [327] показали, что на границах зёрен энергии образования вакансий и междоузельных дефектов сопоставимы, поэтому зернограничная диффузия может, по-видимому, осуществляться дефектами обоих сортов.

Из проведённого анализа следует, что явления аномального расслоения и распада сплавов при ИПД при умеренных температурах могут обеспечиваться диффузией на движущихся дислокациях и ГЗ, скорость которой дополнительно увеличивается за счёт генерации вакансий и междоузельных атомов. Поскольку этот механизм реализуется в локально изменённых термодинамических условиях, он может быть также ответствен (по крайней мере при температурах, близких к комнатной) за реализацию тех превращений, которые часто рассматриваются как бездиффузионные (разупорядочение, механосплавление).

## 5. Классификация фазовых превращений в условиях интенсивной пластической деформации

Разнообразие возможных типов превращений при ИПД объясняется, по-видимому, действием различных механизмов (прямое перемешивание, аномальная диффузия на движущихся дефектах, развитие зернограничных сегрегаций), которые обсуждались выше. В работе [328] предложена систематизирующая многообразие экспериментальных фактов концепция, исходящая из представлений о изменении микроскопических механизмов превращений в зависимости от внешних условий (температуры и интенсивности обработки). Здесь излагаются основные положения этой концепции с незначительными уточнениями.

В процессе пластической деформации подведённая к системе механическая энергия частично преобразуется в тепло, а частично аккумулируется на границах и стыках зёрен в виде упругой энергии мезодефектов, формирующихся вследствие несовместности пластической деформации [64, 329, 330]. Возникающие неравновесные состояния сплава можно рассматривать как результат диссипации этой упругой энергии по доступным каналам структурной релаксации (пластическая деформация, аморфизация, динамическая рекристаллизация, генерация неравновесных точечных дефектов, диффузионное перераспределение компонентов сплава). Условия переключения названных механизмов диссипации упругой энергии зависят от многих факторов (температура, давление, величина полной деформации, скорость деформации, размер зерна и др.). Мы следуем общим принципам неравновесной термодинамики [253, 254], выделяя скорость подвода к системе механической энергии  $W$  в качестве управляющего параметра. Вторым важным параметром является температура  $T$ , которая определяет скорость релаксационных процессов.



Переданная системе энергия  $W$  расходуется на производство тепла, генерацию дефектов и на повышение свободной энергии сплава:

$$W = \frac{dH}{dt} - T \frac{dS}{dt} + \frac{dE_{\text{def}}}{dt} + q, \quad (3)$$

где  $H$ ,  $S$  — энтальпия и энтропия сплава,  $E_{\text{def}}$  — энергия дефектов,  $q$  — тепловыделение в системе в единицу времени. Запись (3) является более общей по сравнению с предложенной в [65], где рассматривалась только энергия дефектов и не учитывалось изменение величин  $H$ ,  $S$  в результате возможного развития неравновесных превращений. При выходе на стационарный режим состояние сплава характеризуется неравновесными стационарными величинами  $H(T, W)$ ,  $S(T, W)$ ,  $E_{\text{def}}(T, W)$ , а поток подводимой энергии полностью преобразуется в тепло ( $W = q$ ). Таким образом, в условиях ИПД сплав представляет собой классическую диссипативную систему [253, 254].

На рисунке 23 схематически представлена диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава в координатах гомологическая температура ( $T/T_m$ ) — интенсивность воздействия ( $W$ ). Характерные линии диаграммы проведены условно, но в качественном согласии с известными экспериментальными фактами.

В процессе пластической деформации в сплаве реализуются равновесные либо неравновесные фазовые превращения, обусловленные конкуренцией процессов накопления и диссипации энергии. В зависимости от скорости релаксационных процессов, возвращающих сплав к термодинамическому равновесию, мы выделяем на диаграмме области существенно различного поведения сплава при внешнем воздействии.

При высоких температурах, когда релаксационные процессы протекают достаточно интенсивно (сектор I), в системе реализуются равновесные фазы. Сектор I ограничен сверху линией, выше которой внешнее воздействие нарушает термодинамическое равновесие, а слева — ли-

нией (1) "замораживания" объёмной диффузии на большие расстояния, которая необходима для реализации фазовых превращений с изменением химического состава за характерные времена внешнего воздействия. Принято считать, что в нормальных условиях процессами объёмной диффузии можно пренебречь при  $T/T_m < 0,5$ . Линия (1) имеет отрицательный наклон, поскольку ИПД ускоряет диффузию на 5–15 порядков за счёт генерации неравновесных точечных дефектов (см. раздел 4). Поэтому в процессе воздействия оказывается возможной реализация низкотемпературных фаз, труднодостижимых при иных способах обработки. В частности, даже при комнатной температуре удалось наблюдать распад с выделением равновесных фаз в таких системах, как Ni–Cu [41, 43], Cu–Co [151] и Fe–Ni [42]. В сплаве Fe–Ni–Al в результате ИПД в наковальнях Бриджмена при  $T = 573$  К наблюдалось ускоренное выделение частиц равновесной фазы  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , в то время как обработка при  $T = 77–473$  К привела, напротив, к растворению таких частиц [331].

При умеренных температурах внешнее воздействие эффективно конкурирует с релаксационными процессами, приводя к многообразию неравновесных фазовых и структурных состояний (секторы II–VI). Эти состояния различаются в зависимости от способа диссипации подводимой к сплаву энергии. Область неравновесных диффузионных фазовых превращений на рис. 23 закрашена; детальное описание этих секторов дано ниже.

При низких температурах, когда диффузионные процессы подавлены (секторы VII и VIII), основными модами диссипации подводимой к сплаву энергии выступают прямое механическое перемешивание компонентов сплава и аморфизация. Процессы разупорядочения и/или аморфизации развиваются левее линии (3); ниже линии (2) происходит замораживание "короткой" диффузии, контролирующей процессы атомного упорядочения. Согласно [9] аморфизация реализуется при достижении критической степени механо-индуцированного разупорядочения, если аморфное состояние сплава энергетически предпочтительнее разупорядоченного состояния. В пределе слабых воздействий линия (3) достигает температуры  $T_A$  ( $\sim 300$  К), при которой диффузией на короткие расстояния можно пренебречь. При  $T < T_A$  даже относительно слабая, но длительная пластическая деформация может обеспечить полное разупорядочение сплава и тем самым провоцирует его возможную аморфизацию. При уменьшении размера зерна линия (3) будет смещаться в область более высоких температур (параллельная штриховая линия), потому что высокая плотность границ зёрен содействует аморфизации.

Отметим, что в секторе VII возможна конкуренция процессов аморфизации и "короткой" диффузии, причём последняя выступает как дополнительный механизм возврата к равновесному (упорядоченному) состоянию, приводя к нанокристаллизации в аморфной матрице. К этому сектору относится, в частности, циклическая реакция аморфизация–нанокристаллизация, наблюдавшаяся в системе Co–Ti [53, 256]. В секторе VIII диффузия полностью "заморожена", что препятствует в том числе развитию процессов динамической рекристаллизации. Следует ожидать, что до наступления аморфизации пластическая деформация в этом секторе осуществляется прохождением дислокаций через объём зёрен, что приводит к разупорядочению сплава по механизму прямого перемешивания [14]. Большинство экспериментальных

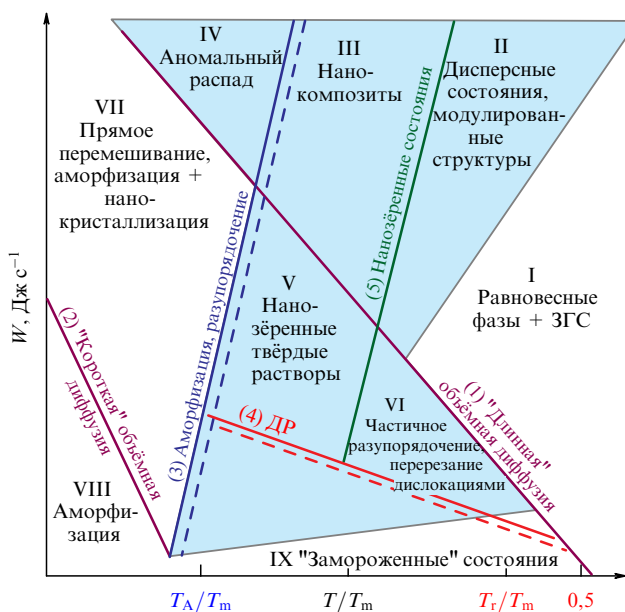


Рис. 23. Диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава в условиях ИПД. Область неравновесных диффузионных фазовых превращений закрашена. (См. пояснения в тексте.)



фактов, касающихся аморфизации сплавов при ИПД, относятся к температурам не выше комнатной [8, 9], при этом высокая интенсивность обработки и достижение малого размера зерна, как правило, не требуются (сектор VIII).

В настоящее время остаётся дискуссионным вопрос о том, является ли необходимым для реализации неравновесных превращений в условиях ИПД (при длительном воздействии) превышение некоторого порогового уровня интенсивности воздействия. В работе [174] отмечено, что степень смешения компонентов в сплаве Fe–Cu при  $T = 77–300$  К определяется полной, или истинной, деформацией и не зависит от скорости деформирования. В работе [65] высказывается мнение, что аномальные превращения реализуются при больших ("мегапластических") деформациях независимо от интенсивности обработки сплава. Такое представление справедливо, по-видимому, в случае низких температур, когда в сплаве полностью подавлены релаксационные процессы. По нашему мнению, при более высоких температурах и достаточно слабой интенсивности воздействия подводимая к сплаву энергия может полностью диссипировать без реализации неравновесных фазовых превращений. Поэтому мы выделяем на диаграмме сектор IX, в котором состояние сплава остаётся "замороженным".

На диаграмме обозначены также линия (4) старта динамической рекристаллизации (ДР) и линия (5), разделяющая области нано- и поликристаллических состояний. Линия (4) имеет отрицательный наклон [65]. Например, в системе Fe–Cu в условиях деформации сдвигом под высоким давлением ДР наблюдается даже при  $T = 77$  К [174]. В пределе слабых воздействий температура ДР стремится к температуре начала статической рекристаллизации  $T_r$ , которая в зависимости от состава материала и величины деформации может быть как ниже, так и несколько выше, чем  $0,5T_m$ . С уменьшением размера зерна температура  $T_r$  и, следовательно, исходная линия ДР смещаются влево (штриховая линия). В [65] предложена концепция, согласно которой низкотемпературная ДР играет важную роль в качестве механизма, обеспечивающего переход к нанокристаллическому (НК) состоянию, поскольку традиционные механизмы пластической деформации (дислокационная и ротационная мода) вырождаются при уменьшении размера зёрен до 200 нм [165]. Линия (4) ДР обрывается при достижении линии начала аморфизации (3), поскольку в аморфном состоянии ДР отсутствует.

Одним из каналов диссипации подводимой к системе энергии является измельчение зёрненной структуры. Гипотеза о существовании стационарного размера зерна, зависящего от температуры и скорости деформации, высказывалась уже давно [332] и, по-видимому, подтверждается экспериментально [77, 86, 92–95, 333] (см. раздел 2.1), что позволяет провести линию (5). Нанокристаллическое состояние качественно отличается от поликристаллического: перестают действовать дислокационная и дисклинационная моды пластичности [64] и возникают неравновесные границы зёрен [3], вблизи которых кристаллическая структура материала сильно искажена. Положительный наклон линии (5) отражает экспериментальный факт, что при низких температурах для перехода к НК-состоянию достаточно больших степеней пластической деформации (продолжительности воздействия), в то время как высокая интенсивность воздей-

ствия не является обязательной [65]. Линия (5) обрывается при достижении исходной линии ДР (4) в соответствии с концепцией [65], согласно которой низкотемпературная ДР выступает необходимым условием перехода к НК-состоянию.

Обсудим детально неравновесные фазовые превращения, контролируемые диффузией (закрашенная область на рис. 23, секторы II–VI).

В секторе II механизмы неравновесных превращений (прямое механическое перемешивание атомов, аномальная диффузия на дислокациях и ГЗ) эффективно конкурируют с "длинной" объёмной диффузией, возвращающей систему к термодинамическому равновесию. В результате могут формироваться стационарные дисперсные состояния и модулированные структуры (см. раздел 2.3). Например, модулированные структуры наблюдались в системе Ag–Cu в ходе ИПД при повышенных температурах ( $T > 450$  К), в то время как при более низких температурах достигалось однородное состояние [30]. Дисперсная структура выделений получена в качестве предельного состояния при дроблении порошка сплава FeCr в шаровой мельнице как при исходном однородном состоянии, так и состоящем из смеси чистых компонентов [334].

В секторе III достигается НК-состояние в условиях высокой скорости объёмной диффузии. В этом случае в системах несмешиваемых компонентов можно ожидать формирования нанокompозитов. Достижимые состояния могут быть качественно подобны состояниям, реализующимся в секторе II, однако с той разницей, что переход к дисперсному состоянию теперь обусловлен самим фактом измельчения зёрен.

В секторе IV возможно совместное развитие процессов разупорядочения и "длинной" диффузии, обеспечивающей превращения с изменением химического состава. Реализация разупорядоченного состояния предполагает в этом случае высокую интенсивность обработки, так как при слабом воздействии для восстановления атомного порядка достаточно даже "короткой" диффузии. Разупорядоченное состояние может затем претерпевать переход в аморфную фазу [9]. В присутствии аморфной фазы изменяются условия термодинамического равновесия, что в свою очередь может сопровождаться распадом с выделением аномальных (неравновесных) кристаллических фаз. Примером превращения такого типа может быть распад равновесной тетрагональной фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  на аморфную фазу, обогащённую неодимом, и нанокристаллы  $\alpha Fe$ , который наблюдался при КВД при 5–11 ГПа [157]. Также при механосплавлении смеси порошков железа, хрома и графита в шаровой мельнице фазовый состав итогового продукта и присутствие в нём карбидов определялись, по-видимому, динамическим равновесием между кристаллическими и аморфной фазами [335]. Ещё одним примером является система  $Fe_{50}B_{50}$ , в которой в равновесном состоянии реализуется интерметаллид FeB. При высокой интенсивности обработки смеси порошков железа и бора в шаровой мельнице наблюдались различные неравновесные фазы на основе железа и бора, а также аморфная фаза Fe–B [336]. При снижении интенсивности обработки в той же системе возник неупорядоченный твёрдый раствор Fe–B [54, 337]. Переход между двумя вариантами неравновесных состояний в этой системе должен соответствовать смещению фигуративной точки из сектора IV в сектор V на представленной на рис. 23 диаграмме.

Вероятно, к сектору IV следует отнести также реакции восстановления оксидов [20, 21] при ИПД, в ходе которых атомы кислорода диффундируют на большие расстояния, достигают поверхности и покидают частицу. Протекание таких реакций свидетельствует, что распад оксида с удалением кислорода энергетически выгоден по сравнению с разупорядоченным состоянием, которое реализуется в результате ИПД.

В секторах V и VI подавлена объёмная диффузия, а условие начала аморфизации не достигнуто. В этом случае следует ожидать реализации неравновесных фазовых превращений, обусловленных диффузией на дислокациях и границах зёрен, которые перемещаются в ходе воздействия [155]. При этом, согласно концепции [65], в НК-состоянии (сектор V) пластическая деформация осуществляется благодаря миграции границ зёрен, в то время как в поликристаллическом состоянии (сектор VI) ведущей модой пластичности является скольжение дислокаций [64]. Различие механизмов пластической деформации в этих секторах может служить причиной различия сценариев фазовых превращений.

В секторе V существенна диффузия на границах зёрен, что позволяет ожидать развития неравновесных сегрегаций или распада на ГЗ. Согласно экспериментальным данным, в этом секторе диаграммы чаще всего наблюдается формирование пересыщенных твёрдых растворов при механосплавлении [13], что может указывать на важную роль зернограницного проскальзывания и динамической рекристаллизации в этом процессе. Следует отметить, что образование сегрегаций тормозит ДР, способствуя измельчению зёрненной структуры.

В секторе VI разрешена диффузия по дислокациям, которые могут быть достаточно подвижными. Следовательно, возникают условия для локального растворения выделений при их взаимодействии с дислокациями [32, 60, 155]. Экспериментально наблюдалось диффузионное перерезание дислокациями  $\gamma'$ -частиц  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в сплаве  $75\text{Ni}-19\text{Cr}-6\text{Al}$  (ат. %) [218], частиц интерметаллидов в аустенитном сплаве  $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ti}$  [231] и карбидов в сталях [232]. При длительном воздействии следовало бы ожидать механосплавления по механизму, предложенному в [14], за счёт измельчения выделений фаз в результате многократных сдвигов. Однако в большинстве случаев [13] механосплавление активизируется при переходе к НК-состоянию (сектор V), где дислокационная мода пластичности подавлена [64], что не согласуется с концепцией механосплавления, предложенной в [14]. Последнее может свидетельствовать, что более важную роль в этих процессах играет миграция границ зёрен, поскольку, согласно работе [65], динамическая рекристаллизация является необходимым условием перехода к НК-состоянию. Механосплавление может реализоваться в процессе зернограницного проскальзывания либо вследствие растворения выделений в локально изменённых термодинамических условиях на ГЗ [155].

Проиллюстрируем сформулированную концепцию неравновесных превращений при ИПД на примере сплава  $\text{Mn}-\text{Al}-\text{C}$ . Для этой системы проведены обширные экспериментальные исследования при различных температурах и интенсивностях обработки в шаровой мельнице [338–340]. В данном сплаве при охлаждении до  $T < 840^\circ\text{C}$  вблизи эквиатомного состава формируется метастабильная упорядоченная фаза  $\tau$ , соответствующая локальному минимуму свободной энергии. Эта фаза в дальнейшем

может распадаться с образованием равновесных фаз, обогащённых алюминием или марганцем.

При высокой температуре  $T = 700^\circ\text{C}$  и малой интенсивности воздействия  $\tau$ -фаза оставалась устойчивой, т.е. сохранялось метастабильное равновесие, что соответствует сектору I диаграммы. При повышении интенсивности обработки при той же температуре наблюдался распад на равновесные фазы  $\beta\text{Mn} + \text{MnAl}-\tau(\gamma_2)$ , спровоцированный, по-видимому, повышением плотности дефектов, что можно интерпретировать как смещение из сектора I в сектор II представленной диаграммы. Аналогичный сценарий наблюдался при понижении температуры до  $500^\circ\text{C}$ .

При обработке сплава в шаровой мельнице при комнатной температуре ( $T = 20^\circ\text{C}$ )  $\tau$ -фаза оставалась устойчивой по составу, что свидетельствует о замороженной объёмной диффузии в этих условиях. В то же время происходило разупорядочение  $\tau$ -фазы, обусловленное, по-видимому, скольжением дислокаций через объём зёрен (сектор VI диаграммы). Наконец, обработка при температуре 77 К привела к аморфизации (сектор VIII), что свидетельствует об отсутствии каких-либо иных каналов диссипации подводимой энергии при этих температурах. По-видимому, отсутствие аморфизации при  $T = 20^\circ\text{C}$  объясняется действием механизмов восстановления атомного или кристаллического порядков, которые полностью вырождаются при  $T = 77\text{ К}$ .

Таким образом, предложенная концепция [328] систематизирует результаты экспериментального исследования. Кроме того, проведённый анализ экспериментальных результатов для  $\text{MnAl}$  показывает, что температурные условия разупорядочения и аморфизации не всегда совпадают, вопреки выводам работы [9].

## 6. Заключение

Технологическая привлекательность использования ИПД обусловлена реализацией неравновесных (либо недостижимых при иных способах обработки) состояний сплава, которые "замораживаются" по завершении воздействия. Из множества обсуждаемых механизмов неравновесных превращений можно выделить прямое перемешивание атомов [14, 58], вероятно, преобладающее при низких температурах, и аномальную диффузию в области структурных дефектов (дислокации, границы зёрен) при умеренных температурах [32, 60, 155]. В то же время концепции превращений, обусловленных потоками неравновесных вакансий, изменения термодинамики сплава за счёт энергии накопленных дефектов, локального разогрева материала в процессе воздействия несут, по-видимому, частный характер и не имеют значимых экспериментальных свидетельств в их поддержку.

В хорошем согласии с данными опытов при низких  $T$  находится феноменология Мартена [149], предсказывающая смещение в высокотемпературную область фазовой диаграммы благодаря "баллистическим" перескокам атомов в процессе воздействия. Однако микроскопический механизм превращения в этом случае остаётся дискуссионным, так как скольжение дислокаций при ИПД подавляется в объёме зёрен при переходе к нанокристаллическому состоянию [64], что противоречит модели прямого перемешивания [14, 58]. Возможно, прямое перемешивание атомов реализуется на границах зёрен в процессе зернограницного проскальзывания и низкотемпе-

ратурной динамической рекристаллизации, тем более что, согласно [65], ДР выступает необходимым условием реализации нанокристаллического состояния.

Для анализа неравновесных превращений при умеренных значениях  $T$  предложена модель [155], учитывающая диффузию в локально изменённых термодинамических условиях на дислокациях и границах зёрен, а также возможную миграцию границ в ходе воздействия. Показано, что диффузия на движущихся дефектах, в зависимости от типа системы, температуры, скорости прохождения дефектов, может приводить к целому спектру неравновесных структурных состояний и фазовых превращений (разупорядочению сплава, растворению выделений, реализации неравновесных фаз и диссипативных структур, неравновесным сегрегациям). Возможность распространения модельных представлений [155] на область низких температур ограничена подавлением диффузии на дефектах при низких  $T$ . В то же время в недавней работе [238] высказана гипотеза о краудинном механизме диффузии на дислокациях в условиях ИПД, который способен обеспечить диффузионный массоперенос даже при криогенных температурах.

Предложена классификация возможных сценариев неравновесных превращений при ИПД, основанная на анализе экспериментальных фактов и общих принципов неравновесной термодинамики. Согласно сформулированным в [328] предположениям, смена механизма превращения определяется переключением каналов диссипации подводимой энергии (диффузия в объёме материала и на дефектах, динамическая рекристаллизация, скольжение дислокаций) при изменении температуры, интенсивности воздействия и уменьшении размера зёрен. Предложена диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава в условиях ИПД, которая позволяет с единых позиций объяснить совокупность экспериментальных фактов, обозначить области применимости различных моделей неравновесных превращений, а также предсказать механизм развития фазовой или структурной неустойчивости при изменении интенсивности воздействия или температуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам "Магнит" № АААА-А18-118020290129-5 и "Структура" № АААА-А18-118020190116-6, государственного задания Института физики твёрдого тела РАН и Научного центра РАН в Черноголовке, а также проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-03-00067.

## Список литературы

- Valiev R *Nat. Mater.* **3** 511 (2004)
- Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V *Prog. Mater. Sci.* **45** 103 (2000)
- Валиев Р З, Александров И В *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (М.: Логос, 2000)
- Sauvage X, Ivanisenko Y J *Mater. Sci.* **42** 1615 (2007)
- Ермаков А Е и др. *ФММ* **48** 1180 (1979)
- Гроховская Л Г и др. *ФММ* **64** 141 (1987); Grokhovskaya L G et al. *Phys. Met. Metall.* **64** 127 (1987)
- Korznikov A V et al. *Nanostruct. Mater.* **11** 17 (1999)
- Ермаков А Е, Юрчиков Е Е, Баринов В А *ФММ* **48** 1180 (1979); Yermakov A Ye *Phys. Met. Metallogr.* **72** (5) 1 (1991)
- Bakker H, Zhou G F, Yang H *Prog. Mater. Sci.* **39** 159 (1995)
- Gialanella S et al. *Acta Mater.* **46** 3305 (1998)
- Ермаков А Е, Юрчиков Е Е, Баринов В А *ФММ* **52** 1184 (1981); Yermakov A Ye, Yurchikov Ye Ye, Varinov V A *Phys. Met. Metallogr.* **52** (6) 50 (1981)
- Ермаков А Е, Баринов В А, Юрчиков Е Е *ФММ* **54** 935 (1982)
- Suryanarayana C *Prog. Mater. Sci.* **46** 1 (2001)
- Martin G, Bellon P *Solid State Phys.* **50** 189 (1997)
- Koch C C et al. *Appl. Phys. Lett.* **43** 1017 (1983)
- Татьянин Е В, Курдюмов В Г, Федоров В Б *ФММ* **62** (1) 133 (1986); Tatyaniin Ye V, Kurdyumov V G, Fedorov V B *Phys. Met. Metallogr.* **62** (1) 118 (1986)
- Schwarz R B, Petrich R R, Saw C K J. *Non-Cryst. Solids* **76** 281 (1985)
- Schwarz R B, Johnson W L *Phys. Rev. Lett.* **51** 415 (1983)
- Bakker H, Loeff P I, Weeber A W *Def. Diff. Forum* **66–69** 1169 (1989)
- Bridgman P W *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **71** 387 (1937)
- Верещагин Л Ф, Зубова Е В, Бургина К П *ДАН СССР* **196** 817 (1971)
- Неверов В В, Буров В Н, Житников П П *Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. науки* **5** (12) 54 (1983)
- Benjamin J S *Sci. Am.* **234** (5) 40 (1976)
- Koch C C, in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment* (Eds R W Cahn, P Haasen, E J Kramer) Vol. 15 *Processing of Metals and Alloys* (Ed. R W Cahn) (Weinheim: Wiley-VCH, 1991) p. 193
- Lü L, Lai M O *Mechanical Alloying* (Boston, MA: Kluwer Academic, 1998)
- Yavari A R, Desré P J, Benameur T *Phys. Rev. Lett.* **68** 2235 (1992)
- Bansal C et al. *J. Appl. Phys.* **76** 5961 (1994)
- Straumal B B et al. *J. Alloys Comp.* **707** 20 (2017)
- Wu F et al. *Acta Mater.* **49** 453 (2001)
- Wu F et al. *Acta Mater.* **54** 2605 (2006)
- Sagaradze V V, Shabashov V A *Nanostruct. Mater.* **9** 681 (1997)
- Сагарадзе В В, Шабашов В А *ФММ* **112** 155 (2011); Sagaradze V V, Shabashov V A *Phys. Met. Metallogr.* **112** 146 (2011)
- Шабашов В А и др. *ФММ* **98** (6) 38 (2004); Shabashov V A et al. *Phys. Met. Metallogr.* **98** 580 (2004)
- Sagaradze V V et al. *J. Nucl. Mater.* **295** 265 (2001)
- Kimura Y et al. *ISIJ Int.* **39** 176 (1999)
- Гаврилюк В Г *Распределение углерода в стали* (Киев: Наукова думка, 1987)
- Gavriljuk V G *Mater. Sci. Eng. A* **345** 81 (2003)
- Шабашов В А и др. *Изв. РАН Сер. физ.* **74** 393 (2010); Shabashov V A et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **74** 363 (2010)
- Шабашов В А и др. *ФММ* **115** 419 (2014); Shabashov V A et al. *Phys. Met. Metallogr.* **115** 392 (2014)
- Delcroix P et al. *Mater. Sci. Forum.* **360–362** 329 (2001)
- Korolev A V et al. *ФММ* **79** 2 43 (1995)
- Дерягин А И и др. *ФММ* **106** 301 (2008); Deryagin A I et al. *Phys. Met. Metallogr.* **106** 291 (2008)
- Straumal B B et al. *J. Mater. Sci.* **47** 360 (2012)
- Li Y J et al. *Acta Mater.* **60** 4005 (2012)
- Herbig M et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 126103 (2014)
- Takahashi J et al. *Acta Mater.* **107** 415 (2016)
- Sauvage X et al. *Adv. Eng. Mater.* **14** 968 (2012)
- Liddicoat P V et al. *Nat. Commun.* **1** 63 (2010)
- Sauvage X et al. *Adv. Eng. Mater.* **17** 1821 (2015)
- Попов А Г и др., в сб. *Структура и свойства нанокристаллических материалов* (Отв. ред. Г Г Талуц, Н И Носкова) (Екатеринбург: УрО РАН, 1999) с. 245
- Burgio N et al. *Nuovo Cimento D* **13** 459 (1991)
- Rodríguez Torres C E, Sánchez F H, Mendoza Zélis L A *Phys. Rev. B* **51** 12142 (1995)
- Sherif El-Eskandarany M et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 1679 (1997)
- Цурин В А, Баринов В А, Пупышев С Б *Письма в ЖТФ* **21** (12) 20 (1995); Tsurin V A, Barinov V A, Pupyshv S B *Tech. Phys. Lett.* **21** 449 (1995)
- Politis C *Int. J. Mod. Phys. B* **22** 2905 (2008)
- Suryanarayana C, Inoue A *Bulk Metallic Glasses* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2011)
- Descamps M, Willart J F *Adv. Drug Deliv. Rev.* **100** 51 (2016)
- Bellon P, Averbach R S *Phys. Rev. Lett.* **74** 1819 (1995)
- Штремель М А *Металловедение и термическая обработка металлов* (8) 10 (2002); Shtremel' M A *Met. Sci. Heat Treat.* **44** 324 (2002)
- Любов Б Я, Шмаков В А *ФММ* **29** 968 (1970)
- Любов Б Я *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах* (М.: Наука, 1981)
- Тейтель Е И и др. *ФММ* **113** 1230 (2012); Teitel' E I et al. *Phys. Met. Metallogr.* **113** 1162 (2012)
- Ермаков А Е и др. *ФММ* **88** (3) 5 (1999); Yermakov A E et al. *Phys. Met. Metallogr.* **88** 211 (1999)
- Рыбин В В *Большие пластические деформации и разрушение металлов* (М.: Металлургия, 1986)
- Глезер А М, Метлов М С *ФТТ* **52** 1090 (2010); Glezer A M, Metlov L S *Phys. Solid State* **52** 1162 (2010)

66. Lejček P *Grain Boundary Segregation in Metals* (Springer Series in Materials Science, Vol. 136) (Berlin: Springer-Verlag, 2010)
67. Sutton A P, Balluffi R W *Interfaces in Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press, 1995)
68. Скаков Ю А *Металловедение и термическая обработка металлов* (7) 45 (2005); Skakov Yu A *Met. Sci. Heat Treat.* **47** 296 (2005)
69. Штремель М А *Металловедение и термическая обработка металлов* (4) 12 (2004); Shtremel' M A *Met. Sci. Heat Treat.* **46** 146 (2004)
70. Korznikova E et al., in *Ultrafine Grained Materials IV* (Eds Y T Zhu et al.) (Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Soc., TMS, 2006) p. 97
71. Ungár T et al. *Mater. Sci. Eng. A* **462** 398 (2007)
72. Dorofeev G A et al. *Mater. Sci. Forum* **343–346** 585 (2000)
73. Kilmametov A R et al. *Mater. Sci. Eng. A* **503** 10 (2009)
74. Лотков А И и др. *Физическая мезомеханика* **10** (3) 67 (2007); Lotkov A I et al. *Phys. Mesomech.* **10** 179 (2007)
75. Straumal B B et al. *Mater. Lett.* **145** 63 (2015)
76. Straumal B B et al. *Mater. Lett.* **161** 735 (2015)
77. Borchers C et al. *Acta Mater.* **97** 207 (2015)
78. Lee S, Horita Z *Mater. Trans.* **53** 38 (2012)
79. Edalati K et al. *Scr. Mater.* **66** 386 (2012)
80. Cubero-Sesin J M, Horita Z *Mater. Trans.* **53** 46 (2012)
81. Мазилкин А А и др. *ФТТ* **49** 824 (2007); Mazilkin A A et al. *Phys. Solid State* **49** 868 (2007)
82. Straumal B B et al. *J. Mater. Sci.* **46** 4243 (2011)
83. Edalati K et al. *Mater. Trans.* **57** 533 (2016)
84. Edalati K et al. *Mater. Sci. Eng. A* **714** 167 (2018)
85. Straumal B B et al. *Int. J. Mater. Res.* **106** 657 (2015)
86. Edalati K, Horita Z *Acta Mater.* **59** 6831 (2011)
87. Straumal B B et al. *Mater. Trans.* **53** 63 (2012)
88. Edalati K et al. *Mater. Sci. Eng. A* **559** 506 (2013)
89. Mazilkin A A et al. *Def. Diff. Forum* **237–240** 739 (2005)
90. Mazilkin A A et al. *Def. Diff. Forum* **249** 155 (2006)
91. Kulagin R et al. *Mater. Lett.* **222** 172 (2018)
92. Kral P et al. *Mater. Sci. Eng. A* **723** 287 (2018)
93. Sabbaghianrad S, Torbati-Sarraf S A, Langdon T G *Mater. Sci. Eng. A* **712** 373 (2018)
94. Tirsatine K et al. *J. Alloys Comp.* **753** 46 (2018)
95. Alawadhi M Y et al. *J. Mater. Res. Technol.* **6** 369 (2017)
96. Azabou M et al. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **87** 981 (2016)
97. Mazilkin A A et al. *Acta Mater.* **54** 3933 (2006)
98. Straumal B B et al. *Mater. Lett.* **118** 111 (2014)
99. Huang Y et al. *Mater. Sci. Eng. A* **656** 55 (2016)
100. Lugo N et al. *Mater. Sci. Eng. A* **477** 366 (2008)
101. Čížek J et al. *Acta Mater.* **59** 2322 (2011)
102. Liao X Z et al. *J. Appl. Phys.* **96** 636 (2004)
103. Shamsborhan M, Ebrahimi M J. *Alloys Comp.* **682** 552 (2016)
104. Tang C, Li H, Li S *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **26** 1736 (2016)
105. Mao Z N et al. *Mater. Sci. Eng. A* **674** 186 (2016)
106. Bagherpour E et al. *Mater. Sci. Eng. A* **674** 221 (2016)
107. Bagherpour E et al. *Mater. Sci. Eng. A* **666** 324 (2016)
108. Yadav P C et al. *J. Mater. Eng. Perform.* **25** 2604 (2016)
109. Xu C, Horita Z, Langdon T G *Mater. Sci. Eng. A* **528** 6059 (2011)
110. Edalati K, Horita Z *Mater. Sci. Eng. A* **528** 7514 (2011)
111. Korznikov A V et al. *Nanostruct. Mater.* **4** 159 (1994)
112. Ivanisenko Yu et al. *Acta Mater.* **51** 5555 (2003)
113. Ivanisenko Yu et al. *Scripta Mater.* **49** 947 (2003)
114. Zrník J et al. *J. Mater. Sci.* **45** 4822 (2010)
115. Bayramoglu S et al. *Mater. Sci. Eng. A* **527** 927 (2010)
116. Ning J et al. *Mater. Sci. Eng. A* **581** 8 (2013)
117. Todaka Y et al. *Mater. Sci. Forum* **584–586** 597 (2008)
118. Liao X Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 021909 (2006)
119. Pippan R et al. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40** 319 (2010)
120. Edalati K et al. *Acta Mater.* **69** 68 (2014)
121. Tejedor R et al. *Mater. Sci. Eng. A* **743** 597 (2019)
122. Mohamed I F et al. *Mater. Sci. Eng. A* **704** 112 (2017)
123. Edalati K et al. *Int. J. Hydrog. Energy* **41** 8917 (2016)
124. Isik M et al. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **59** 226 (2016)
125. Isik M et al. *Mater. Trans.* **57** 1109 (2016)
126. Hongo T et al. *Mater. Sci. Eng. A* **618** 1 (2014)
127. Edalati K et al. *Mater. Trans.* **53** 123 (2012)
128. Hanna A et al. *J. Alloys Comp.* **778** 61 (2019)
129. Bourezg Y I et al. *Mater. Sci. Eng. A* **724** 477 (2018)
130. Bazarnik P et al. *Mater. Sci. Eng. A* **712** 513 (2018)
131. Cardona D M M et al. *J. Mater. Res. Technol.* **6** 355 (2017)
132. Torbati-Sarraf S A et al. *J. Alloys Comp.* **712** 185 (2017)
133. Koch C C, Langdon T G, Lavernia E J *Metall. Mater. Trans. A* **48** 5181 (2017)
134. Mazilkin A A et al. *Mater. Lett.* **84** 63 (2012)
135. Straumal B B et al. *Acta Mater.* **52** 4469 (2004)
136. Ito Y, Edalati K, Horita Z *Mater. Sci. Eng. A* **679** 428 (2017)
137. Johnson W L *Prog. Mater. Sci.* **30** 81 (1986)
138. Cahn R W, in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment* (Eds R W Cahn, P Haasen, E J Kramer) Vol. 9 *Glasses and Amorphous Materials* (Ed. J Zarzycki) (Weinheim: Wiley-VCH, 1991) p. 493
139. Bouhki M, Bruson A, Guilmin P *Solid State Commun.* **79** 389 (1991)
140. de Boer F R et al. *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys* (Cohesion and Structure, Vol. 1) (Amsterdam: North-Holland, 1988)
141. Френкель Я И *Введение в теорию металлов* (Л.: Наука, 1972)
142. Глезер А М, Молотиллов Б В *ФММ* **69** (2) 5 (1990); Glezer A M, Molotilov B V *Phys. Met. Metallogr.* **69** (2) 1 (1990)
143. Глезер А М *Рос. хим. журн.* **46** (5) 57 (2002)
144. Gutkin M Yu, Ovid'ko I A *Plastic Deformation in Nanocrystalline Materials* (Berlin: Springer, 2004)
145. Добромыслов А В и др. *Материаловедение* (10) 43 (2001)
146. Бланк В Д, Эстрин Э И *Фазовые превращения в твердых телах при высоком давлении* (М.: Физматлит, 2011); Пер. на англ. яз.: Blank V D, Estrin E I *Phase Transitions in Solids under High Pressure* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2014)
147. Morris R C *J. Appl. Phys.* **50** 3250 (1979)
148. Татьяна Е В и др. *ФТТ* **39** 1237 (1997); Tat'yanin E V et al. *Phys. Solid State* **39** 1097 (1997)
149. Martin G *Phys. Rev. B* **30** 1424 (1984)
150. Bellon P, Martin G *Phys. Rev. B* **39** 2403 (1989)
151. Straumal B B et al. *Mater. Trans.* **53** 63 (2012)
152. Straumal B B et al. *High Temp. Mater. Process.* **31** 339 (2012)
153. Pochet P et al. *Phys. Rev. B* **52** 4006 (1995)
154. Prokoshkin S D et al. *Acta Mater.* **53** 2703 (2005)
155. Разумов И К, Горностырев Ю Н, Ермаков А Е *ФТТ* **61** 346 (2019); Razumov I K, Gornostyrev Yu N, Ermakov A E *Phys. Solid State* **61** 214 (2019)
156. Павлов В А *ФММ* **67** 924 (1989); Pavlov V A *Phys. Met. Metallogr.* **67** (5) 90 (1989)
157. Попов А Г и др. *ФММ* **104** 251 (2007); Popov A G et al. *Phys. Met. Metallogr.* **104** 238 (2007)
158. Gaviko V S et al. *ФММ* **92** (2) 58 (2001); *Phys. Met. Metallogr.* **92** 158 (2001)
159. Metlov L S *Phys. Rev. Lett.* **106** 165506 (2011)
160. Гапонцев В Л, Колосков В М *Металловедение и термическая обработка металлов* (11) 3 (2007); Garontsev V L, Koloskov V M *Met. Sci. Heat Treat.* **49** 503 (2007)
161. Lam N Q, Okamoto P R, Jonson R A J. *Nucl. Mater.* **78** 408 (1978)
162. Wolfer W G J. *Nucl. Mater.* **114** 292 (1983)
163. Овидько И А, Рейзис А Б *ФТТ* **45** 1600 (2003); Ovid'ko I A, Reizis A B *Phys. Solid State* **45** 1679 (2003)
164. Ovid'ko I A, Sheinerman A G *Appl. Phys. A* **81** 1083 (2005)
165. Mazilkin A A et al. *J. Mater. Sci.* **46** 4336 (2011)
166. Shingu P H (Ed.) "Mechanical alloying" *Mater. Sci. Forum* **88–90** (1992) <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90>
167. Yelsukov E P, Dorofeev G A *J. Mater. Sci.* **39** 5071 (2004)
168. González G et al. *Mater. Sci. Forum* **386–388** 159 (2002)
169. Uenishi K et al. *Z. Metallkond.* **83** 132 (1992)
170. Wanderka N et al. *Ultramicroscopy* **89** 189 (2001)
171. Чердынцев В В, Калошник С Д *ФММ* **109** 529 (2010); Cherdyn-tsev V V, Kaloshnik S D *Phys. Met. Metallogr.* **109** 492 (2010)
172. Qi M, Zhu M, Yang D Z *J. Mater. Sci. Lett.* **13** 966 (1994)
173. Sauvage X, Wetscher F, Pareige P *Acta Mater.* **53** 2127 (2005)
174. Quelennec X et al. *Philos. Mag.* **90** 1179 (2010)
175. Bachmaier A et al. *Acta Mater.* **60** 860 (2012)
176. Дорофеев Г А, Елсуков Е П *ФММ* **103** 626 (2007); Dorofeev G A, ELSUKOV E P *Phys. Met. Metallogr.* **103** 593 (2007)
177. Yelsukov E P et al. *Mater. Sci. Forum* **269–272** 151 (1998)
178. Hightower A, Fultz B, Bowman R C (Jr.) *J. Alloys Comp.* **252** 238 (1997)
179. Елсуков Е П и др. *Химия в интересах устойчивого развития* **13** 191 (2005)
180. Uenishi K et al. *Mater. Sci. Eng. A* **134** 1342 (1991)
181. Delogu F et al. *Philos. Mag.* **76** 651 (1997)
182. Пилюгин В П и др. *Изв. РАН Сер. физ.* **78** 1238 (2014); Pilyugin V P et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **78** 988 (2014)
183. Baricco M et al. *Philos. Mag.* **68** 957 (1993)
184. Gente C, Oehring M, Bormann R *Phys. Rev. B* **48** 13244 (1993)
185. Czubayko U et al. *Mater. Sci. Eng. A* **327** 54 (2002)
186. Чердынцев В В и др. *ФММ* **97** (4) 71 (2004); Cherdyn-tsev V V et al. *Phys. Met. Metall.* **97** 392 (2004)
187. Hahn J D, Wu F, Bellon P *Metall. Mater. Trans. A* **35** 1105 (2004)

188. Veltl G, Scholz B, Kunze H-D *Mater. Sci. Eng. A* **134** 1410 (1991)
189. Kuyama J et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L854 (1991)
190. Xu J et al. *J. Appl. Phys.* **79** 3935 (1996)
191. Freudenberger J, Botcharova E, Schultz L J. *Mater. Sci.* **39** 5343 (2004)
192. Shabashov V A et al. *Mater. Sci. Eng. A* **346** 196 (2003)
193. Languillaume J, Kapelski G, Baudalet B *Acta Mater.* **45** 1201 (1997)
194. Zhou L et al. *Acta Mater.* **56** 78 (2008)
195. Sitdikov V D et al. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **47** 59 (2016)
196. Korneva A et al. *Inżynieria Materialowa* **34** 306 (2013)
197. Straumal B B et al. *Mater. Lett.* **98** 217 (2013)
198. von Bertalanffy L *Science* **111** 23 (1950)
199. Страумал Б Б и др. *Письма в ЖЭТФ* **100** 418 (2014); Straumal B B et al. *JETP Lett.* **100** 376 (2014)
200. Korneva A et al. *Mater. Lett.* **179** 12 (2016)
201. Korneva A et al. *Mater. Charact.* **118** 411 (2016)
202. Korneva A et al. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **63** 012093 (2014)
203. Straumal B B et al. *Mater. Lett.* **138** 255 (2015)
204. Korneva A et al. *Mater. Charact.* **114** 151 (2016)
205. Straumal B B et al. *Acta Mater.* **122** 60 (2017)
206. Korneva A et al. *Materials* **12** 447 (2019)
207. Straumal B B et al. *Int. J. Mater. Res.* **110** 608 (2019)
208. López G A et al. *Mater. Today Proc.* **2** (Suppl. 3) S747 (2015)
209. Straumal B B et al. *Acta Mater.* **125** 274 (2017)
210. Гусев А А *Сиб. хим. журн.* (2) 135 (1993)
211. Tian H H, Atzmon M *Mater. Sci. Forum* **343–346** 284 (2000)
212. Ma E et al. *Mater. Sci. Eng. A* **286** 48 (2000)
213. Odunuga S et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 045901 (2005)
214. Разумов И К *ЖФХ* **84** 1632 (2010); Razumov I K *Russ. J. Phys. Chem. A* **84** 1485 (2010)
215. Лифшиц Е М, Питаевский Е М *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979); Пер. на англ. яз.: Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Physical Kinetics* (Oxford: Pergamon Press, 1981)
216. Perez M et al. *Philos. Mag.* **85** 2197 (2005)
217. Lund A C, Schuh C A *Acta Mater.* **52** 2123 (2004)
218. Gleiter H *Acta Metall.* **16** 455 (1968)
219. Гуткин М Ю, Овидько И А *Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах* (СПб.: Янус, 2001)
220. Поздняков В А, Глезер А М *ФТТ* **44** 705 (2002); Pozdnyakov V A, Glezer A M *Phys. Solid State* **44** 732 (2002)
221. Воронова Л М, Чашухина Т И, Дегтярев М В *Деформация и разрушение материалов* (7) 20 (2008)
222. Воронова Л М и др. *Деформация и разрушение материалов* (3) 9 (2011)
223. Чашухина Т И и др. *ФММ* **111** 315 (2011); Chashchukhina T I et al. *Phys. Met. Metallogr.* **111** 304 (2011)
224. Skakov Yu A *Mater. Sci. Forum* **343–346** 597 (2000)
225. Скаков Ю А *Металловедение и термическая обработка металлов* (4) 3 (2004); Skakov Yu A *Met. Sci. Heat Treat.* **46** 137 (2004)
226. Noskovich O I et al. *Acta Metall. Mater.* **39** 3091 (1991)
227. Разумов И К *Конденсированные среды и межфазные границы* **12** 394 (2010)
228. Karkina L E et al. *Comput. Mater. Sci.* **112** 18 (2016)
229. Cottrell A H, Jaswon M A *Proc. R. Soc. Lond. A* **199** 104 (1949)
230. Ракин В Г, Буйнов Н Н *ФММ* **11** (1) 59 (1961)
231. Шабашов В А и др. *Металлофизика* **12** (4) 107 (1990)
232. McGrath J T, Bratina W J *Acta Metall.* **15** 329 (1967)
233. Chang L, Barnard S J, Smith G DW, in *Fundamentals of Aging and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products*. Gilbert R. *Speich Symp. Proc., an Intern. Symp. at the 34th Mechanical Working and Steel Processing Conf., Montreal, Quebec, Canada, October 25–28, 1992* (Ed G Krauss, P E Repes) (Warrendale, PA: Iron and Steel Society, 1992) p. 19
234. Jayaram R, Miller M K *Scripta Metall. Mater.* **33** 19 (1995)
235. Blavette D et al. *Science* **286** 2317 (1999)
236. Kuzmina M et al. *Science* **349** 1080 (2015)
237. Сагарадзе В В и др. *ФММ* **116** 1056 (2015); Sagaradze V V et al. *Phys. Met. Metallogr.* **116** 1002 (2015)
238. Sagaradze V V et al. *Philos. Mag.* **96** 1724 (2016)
239. Doherty R D *Metal Sci.* **16** 1 (1982)
240. Octor H, Naka S *Philos. Mag. Lett.* **59** 229 (1989)
241. Naka S et al. *Scripta Metall.* **23** 501 (1989)
242. Gupta S P *Solid State Phase Transformation* (New Delhi: Allied Publ. (P) Ltd, 2002)
243. Sallez N et al. *J. Nucl. Mater.* **472** 118 (2016)
244. Jiang J Z, Gente C, Bormann R *Mater. Sci. Eng. A* **242** 268 (1998)
245. Bouchaud E, Naka S, Octor H *J. Phys. Colloq.* **51** C1-451 (1990)
246. Cahn J W *Acta Metall.* **10** 789 (1962)
247. Lücke K, Stüwe H P *Acta Metall.* **19** 1087 (1971)
248. Takeshita T *J. Alloys Comp.* **193** 231 (1993)
249. Yermakov A Ye *Mater. Sci. Forum* **179–181** 455 (1995)
250. Gong W, Hadjipanayis G C, Krause R F *J. Appl. Phys.* **75** 6649 (1994)
251. Barinov V A et al. *Phys. Status Solidi A* **123** 527 (1991)
252. Абросимова Г Е и др. *ФТТ* **49** 983 (2007); Abrosimova G E et al. *Phys. Solid State* **49** 1034 (2007)
253. Prigogine I *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (Springfield, IL: Thomas, 1955); Пер. на русск. яз.: Пригожин И *Введение в термодинамику необратимых процессов* (М.–Ижевск: РХД, 2001)
254. Nicolis G, Prigogine I *Self-Organization in Nonequilibrium Systems: from Dissipative Structures to Order through Fluctuations* (New York: Wiley, 1977)
255. Жаботинский А М *Концентрационные автоколебания* (М.: Наука, 1974)
256. Sherif El-Eskandarany M et al. *Acta Metall.* **50** 1113 (2002)
257. Seah M P, Sanz J M, Hofmann S *Thin Solid Films* **81** 239 (1981)
258. Seah M P, Hondros E D *Proc. R. Soc. Lond. A* **335** 191 (1973)
259. McLean D *Grain Boundaries in Metals* (London: Oxford Univ. Press, 1957); Пер. на русск. яз.: Мак Лин Д *Границы зерен в металлах* (М.: Металлургиздат, 1960)
260. Bokstein B, Balandina N (Eds) "Grain boundary diffusion and grain boundary segregation" *Defect Diffus. Forum* **156** (1998) <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.156>
261. Raabe D et al. *Acta Mater.* **61** 6132 (2013)
262. Kirchheim R *Acta Mater.* **50** 413 (2002)
263. Chookajorn T, Murdoch H A, Schuh C A *Science* **337** 951 (2012)
264. Sauvage X et al. *Mater. Sci. Eng. A* **540** 1 (2012)
265. Peng L et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 27940 (2015)
266. Ringe E, Van Duyn R P, Marks L D *Nano Lett.* **11** 3399 (2011)
267. Yan Z et al. *Nano Lett.* **18** 2696 (2018)
268. Fowler R H, Guggenheim E A *Statistical Thermodynamics; a Version of Statistical Mechanics for Students of Physics and Chemistry* (Cambridge: The Univ. Press, 1939)
269. Ishida K J. *Alloys Comp.* **235** 244 (1996)
270. Слезов В В, Давыдов Л Н, Рогожкин В В *ФТТ* **37** 3565 (1995); Slezov V V, Davydov L N, Rogozhkin V V *Phys. Solid State* **37** 1964 (1995)
271. Разумов И К *ЖФХ* **88** 458 (2014); Razumov I K *Russ. J. Phys. Chem. A* **88** 494 (2014)
272. Разумов И К *ЖФХ* **92** 1098 (2018); Razumov I K *Russ. J. Phys. Chem.* **92** 1338 (2018)
273. Guttman M *Surf. Sci.* **53** 213 (1975)
274. Фельдман Э П, Юрченко В М, Мельник Т Н *Металлофизика и новейшие технологии* **22** (1) 60 (2000)
275. Zheng L, Xu T *Metall. Mater. Trans. A* **36** 3311 (2005)
276. Wang M Q, Wang K, Deng Q *Mater. Sci. Technol.* **25** 1238 (2009)
277. Weissmüller J *Nanostruct. Mater.* **3** 261 (1993)
278. Darling K A et al. *Scripta Mater.* **59** 530 (2008)
279. Botcharova E, Freudenberger J, Schulz L *Acta Mater.* **54** 3333 (2006)
280. Millett P C, Selvam R P, Saxena A *Acta Mater.* **55** 2329 (2007)
281. Cserháti Cs, Szabó I A, Beke D L *J. Appl. Phys.* **83** 3021 (1998)
282. Beke D L, Cserháti C, Szabó I A *J. Appl. Phys.* **95** 4996 (2004)
283. Trelewicz J R, Schuh C A *Phys. Rev. B* **79** 094112 (2009)
284. Cahn J W, Hilliard J E *J. Chem. Phys.* **28** 258 (1958)
285. Gouyet J-F et al. *Adv. Phys.* **52** 523 (2003)
286. Gornostyrev Yu N, Razumov I K, Yermakov A Ye *J. Mater. Sci.* **39** 5003 (2004)
287. Razumov I K, Gornostyrev Yu N, Yermakov A Ye *J. Alloys Compound* **434–435** 535 (2007)
288. Razumov I K, Gornostyrev Yu N, Yermakov A Ye *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18** 767 (2008)
289. Карькин И Н и др. *ФТТ* **59** (1) 103 (2017); Kar'kin I N et al. *Phys. Solid State* **59** 106 (2017)
290. Löffler J, Weissmüller J *Phys. Rev. B* **52** 7076 (1995)
291. Frase H N et al. *Philos. Mag. B* **80** 1545 (2000)
292. Straumal B B et al. *Mater. Lett.* **159** 432 (2015)
293. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** 3 (1995)
294. Wunderlich W, Ishida Y, Maurer R *Scripta Metall. Mater.* **24** 403 (1990)
295. Валиев Р З, Исламгалиев Р К *ФММ* **85** (3) 161 (1998); Valiev R Z, Islamgaliev R K *Phys. Met. Metallogr.* **85** 367 (1998)
296. Исламгалиев Р К, Валиев Р З *ФММ* **87** (3) 46 (1999); Islamgaliev R K, Valiev R Z *Phys. Met. Metallogr.* **87** 215 (1999)
297. Straumal B B et al. *Acta Mater.* **52** 4469 (2004)
298. Разумов И К и др. *ФММ* **96** (4) 5 (2003); Razumov I K et al. *Phys. Met. Metallogr.* **96** 351 (2003)
299. Гапонцев В Л и др. *ФММ* **99** (4) 26 (2005); Gapontsev V L et al. *Phys. Met. Metallogr.* **99** 365 (2005)
300. Стариков С А и др. *Diagn. Resour. Mech. Mater. Struct.* (6) 48 (2016)

301. Бернштейн М Л и др. *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна* (Под ред. А Г Рахштадта и др.) Т. 2 *Строение стали и чугуна* (М.: Интермет Инжиниринг, 2005)
302. Yang C-W, Williams D B, Goldstein J I J. *Phase Equilib.* **17** 522 (1996)
303. Shah L H, Gerlich A, Zhou Y *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* **94** 2667 (2018)
304. Fallah V et al. *Acta Mater.* **82** 457 (2015)
305. Kuzmina M, Ponge D, Raabe D *Acta Mater.* **86** 182 (2015)
306. Mirzoev A A, Mirzaev D A, Yalolov M M, in *Proc. of the World Congress on Engineering, WCE 2009, July 1–3, 2009, London, U.K.* Vol. 1 (Eds S I Ao et al.) (London: Newswood Ltd, 2009)
307. Yermakov A Ye et al. *Mater. Sci. Forum* **343–346** 577 (2000)
308. Нечаев Ю С и др. *ФММ* **60** 542 (1985); Nechaev Yu S et al. *Phys. Met. Metallogr.* **60** (3) 116 (1985)
309. Kinoshita C, Eguchi T *Acta Metall.* **20** 45 (1972)
310. Agullo-Lopez F, Catlow C R A, Townsend P D *Point Defects in Materials* (London: Academic Press, 1988)
311. Штремель М А *Металловедение и термическая обработка металлов* (11) 18 (2007); Shtremel' M A *Met. Sci. Heat Treat.* **49** 517 (2007)
312. Eckert J et al. *J. Appl. Phys.* **73** 2794 (1993)
313. Попов В В, Сергеев А В *ФММ* **118** 1149 (2017); Popov V V, Sergeev A V *Phys. Met. Metallogr.* **118** 1091 (2017)
314. Bekker H et al. (Eds) *Diffusion in Solids Metals and Alloys* (Landolt-Börnstein New Series Vol. III/26) (Berlin: Springer-Verlag, 1990)
315. Butrymowicz D B, Manning J R, Read M E J. *Phys. Chem. Ref. Data* **2** 643 (1973)
316. Ribbe J, Schmitz G, Divinski S V *Def. Diff. Forum.* **289–292** 211 (2009)
317. Butrymowicz D B, Manning J R, Read M E J. *Phys. Chem. Ref. Data* **5** 103 (1976)
318. Herzig C, Divinski S V *Mater. Trans.* **44** 14 (2003)
319. Schaffer E et al. *Mater. Sci. Eng. A* **410–411** 169 (2005)
320. Hosford W F *Physical Metallurgy* (Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2005)
321. Скаков Ю А *Металловедение и термическая обработка металлов* (11) 15 (2007); Skakov Yu A *Met. Sci. Heat Treat.* **49** 514 (2007)
322. Инденбом В Л *Письма в ЖЭТФ* **12** 526 (1970); Indenbom V L *JETP Lett.* **12** 369 (1970)
323. Инденбом В Л, Орлов А Н *ФММ* **43** 469 (1977)
324. Рожанский В Н и др. *Деформационное упрочнение* (Харьков: Изд-во ФТИНТ АН УССР, 1969)
325. Герцрикен Д С, Мазанко В Ф, Фальченко В М *Металлофизика* **5** (4) 74 (1983)
326. Саралидзе З К, Галусташвили М В, Дриаев Д Г *ФТТ* **48** 1229 (2006); Saralidze Z K, Galustashvili M V, Driaev D G *Phys. Solid State* **48** 1298 (2006)
327. Sørensen M R, Mishin Yu, Voter A F *Phys. Rev. B* **62** 3658 (2000)
328. Разумов И К, Горностырев Ю Н, Ермаков А Е *ФММ* **119** 1195 (2018); Razumov I K, Gornostyrev Yu N, Ermakov A E *Phys. Met. Metallogr.* **119** 1133 (2018)
329. Рыбин В В, Золоторевский Н Ю, Жуковский И М *ФММ* **69** (1) 5 (1990); Rybin V V, Zolotorevskiy N Yu, Zhukovskiy I M *Phys. Met. Metallogr.* **69** (1) 1 (1990)
330. Сарафанов Г Ф, Перевезенцев В Н *Письма в ЖТФ* **33** (9) 87 (2007); Sarafanov G F, Perevezentsev V N *Tech. Phys. Lett.* **33** 400 (2007)
331. Шабашов В А и др. *ФММ* **117** 833 (2016); Shabashov V A et al. *Phys. Met. Metallogr.* **117** 805 (2016)
332. Попов Л Е, Козлов Э В *Механические свойства упорядоченных твердых растворов* (М.: Металлургия, 1970)
333. Koch C C *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5** (2) 91 (2003)
334. Le Caër G, Begin-Colin S, Delcroix P, in *Materials Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy* (NATO Science Ser., Ser. II, Vol. 94, Eds M Mashlan, M Miglierini, P Schaaf) (Dordrecht: Sprinige, 2003) p. 11
335. Волков В А и др. *ФММ* **117** 186 (2016); Volkov V A et al. *Phys. Met. Metallogr.* **117** 178 (2016)
336. Баринов В А и др. *ФММ* **10** (4) 148 (1992); Barinov V A et al. *Phys. Met. Metallogr.* **74** 412 (1992)
337. Цурин В А, Баринов В А *Письма в ЖТФ* **24** (14) 35 (1998); Tsurin V A, Barinov V A *Tech. Phys. Lett.* **24** 556 (1998)
338. Шангуров А В и др. *ФММ* **61** 884 (1986)
339. Тейтель Е И и др. *ФММ* (7) 95 (1990); Teytel Ye I et al. *Phys. Met. Metallogr.* **70** (1) 88 (1990)
340. Тейтель Е И и др. *ФММ* (8) 83 (1990); Teytel' Ye L et al. *Phys. Met. Metallogr.* **70** (2) 74 (1990)

### Nonequilibrium phase transformations in alloys under severe plastic deformation

I.K. Razumov<sup>(1,a)</sup>, A.E. Ermakov<sup>(1,2,b)</sup>, Yu.N. Gornostyrev<sup>(1,2,3,c)</sup>, B.B. Straumal<sup>(4,5,6,d)</sup>

<sup>(1)</sup> Mikhchev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. S. Kovalevskoi 18, 620108 Ekaterinburg, Russian Federation

<sup>(2)</sup> Ural Federal University name after the First President of Russian Federation B.N. Yeltsin, ul. Mira 19, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation

<sup>(3)</sup> Institute of Quantum Materials Science, ul. Konstruktorov 5, 620007 Ekaterinburg, Russian Federation

<sup>(4)</sup> Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osip'yana 2, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

<sup>(5)</sup> Scientific Center Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,

ul. Lesnaya 9, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

<sup>(6)</sup> National University of Science and Technology MISiS, Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation

E-mail: <sup>(a)</sup> rik@imp.uran.ru, <sup>(b)</sup> yermakov@imp.uran.ru,

<sup>(c)</sup> yug@imp.uran.ru, <sup>(d)</sup> straumal@issp.ac.ru

Experimental results and theoretical concepts of anomalous phase transformations in alloys under severe plastic deformation (SPD) are reviewed. The unconventional phase and structural state of alloys that emerges as a result of SPD determines the unique combination of physical and chemical properties that is of interest for various applications in technology. The driving forces and possible mechanisms that implement the anomalous transformations as a function of SPD intensity, alloy composition, and temperature are discussed. We distinguish among these mechanisms two fundamental and qualitatively different ones that are due to: (i) direct 'mixing' of atoms in slip bands or (ii) accelerated diffusion on defects under locally alternating thermodynamic conditions and subsequent 'freezing' of the nonequilibrium state that is reached. Summarizing the experimental data and theoretical concepts regarding the change in microscopic transformation mechanisms as a function of temperature and/or intensity of treatment, we suggest a diagram of nonequilibrium stationary states attainable during the development of phase and structural instability under SPD. The proposed approach enables the prediction of the structural state of alloys and compounds by controlling thermodynamic and kinetic parameters of the system.

**Keywords:** severe plastic deformation, mechanical alloying, disordering, amorphization, grain boundary segregation, mechanical mixing

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.20.F–, 64.60.Cn, 64.70.K–

Bibliography — 340 references

Received 6 May 2019

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **190** (8) 785–810 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.10.038671>

*Physics – Uspekhi* **63** (8) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.10.038671>