

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. ВЄРКІНА**

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. ВЄРКІНА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ВАТАЖУК ОЛЕНА МИКОЛАЇВНА

УДК 539.67; 548.4

**ДИСЕРТАЦІЯ
«АКУСТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ДИСЛОКАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ
У НАНОСТРУКТУРНИХ МЕТАЛАХ»**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ О. М. Ватажук
(підпис здобувача)

**Науковий керівник: Паль-Валь Павло Павлович,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник**

Харків – 2019

АНОТАЦІЯ

Ватажук О. М. Акустична спектроскопія низькотемпературних дислокаційних процесів у наноструктурних металах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої задачі в області фізики твердого тіла, а саме: отриманню інформації про динамічні пружні та непружні властивості наноструктурних Cu, Cu-Nb, Zr та Ti в широкому інтервалі температур методами акустичної спектроскопії, вивченню їх стабільності під час вилежування при кімнатній температурі та високотемпературного відпалу, а також встановленню мікроскопічних механізмів низькотемпературних акустичних резонансів, що мають дислокаційну природу.

У **вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та основні завдання, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна і практична значимість отриманих результатів, наведені дані про публікації за темою дисертації та апробацію роботи, а також подається інформація про структуру і обсяг дисертації та про особистий внесок дисертантки.

У **першому розділі «Вивчення низькотемпературних дислокаційних процесів в ультрадрібнозернистих й наноструктурних металах і сплавах методами акустичної спектроскопії (огляд літератури)»** представлена коротка характеристика методів одержання, структури й механічних властивостей ультрадрібнозернистих (УДЗ) і наноструктурних (НС) металів, сучасного стану теоретичного й експериментального дослідження динамічних модулів пружності й дислокаційного внутрішнього тертя в гранецентрованих кубічних (ГЦК) і гексагонально щільнопакованих (ГЦП) крупнозернистих (КЗ) металах.

Другий розділ «Методика експерименту» присвячений обґрунтуванню вибору й опису методик експериментів, результати яких аналізуються в даній роботі. Приведено основні технічні характеристики використовуваного обладнання та методів отримання й визначення основних характеристик об'єктів дослідження.

Третій розділ «Термоактивоване зародження пар кінків на дислокаціях в наноструктурній міді й волокнистому нанокомпозиті Cu-Nb» присвячений опису експериментальних результатів, отриманих при вивченні низькотемпературної акустичної релаксації в НС міді і волокнистому НС композиті Cu-Nb.

При дослідженні низькотемпературних акустичних властивостей наноструктурної міді й нанокомпозита Cu-Nb на температурних залежностях декорента коливань у цих зразках був виявлений пік внутрішнього тертя P_1 в області температур порядку 90 К. Встановлено, що виявлені піки поглинання ультразвуку обумовлені термічно активованими релаксаційними процесами. Наведені графіки Арреніуса для піків P_1 і P_2 , за якими були отримані оцінки активаційних параметрів відповідних низькотемпературних дислокаційних релаксаційних процесів. Показано, що виявлені піки внутрішнього тертя визначаються низькотемпературною динамікою руху дислокаційних сегментів у первинному й вторинному рельєфах Пайєрлса в міді й мідній матриці НС композита.

Проведений систематичний аналіз впливу змін дислокаційної структури (при пластичній деформації, термоциклюванні, вилежуванні й відпалі) і частоти коливань на параметри низькотемпературного релаксаційного піка Бордоні. Зокрема, виявилось що ширина піка Бордоні, що спостерігається в експерименті, майже в 3 рази перевищує ширину дебаєвського піка. Розширення піків може бути пов'язане з тим, що в реальному кристалі динамічна релаксація характеризується не одним значенням τ , а деяким спектром часів релаксації. У якості можливих причин існування розподілу часів релаксації можуть слугувати наявність у кристалі внутрішніх напружень і/або стати-

стичних варіацій локального складу багатокомпонентних систем. Структурні неоднорідності такого типу повинні приводити до майже безперервного розподілу значень τ . У зв'язку з цим фізична інтерпретація результатів експериментального дослідження піків Бордоні в НС Cu і Cu-Nb була проведена з позицій статистичної теорії низькотемпературного термічно активованого релаксаційного резонансу. Показано, що припущення про статистичний розкид енергії активації релаксаторів дозволяє пояснити розширення зареєстрованих в експериментах піків і описати їхню форму тільки поблизу T_p . Отримані емпіричні оцінки для критичного напруження Пайєрлса $\sigma_p \approx 20$ МПа й інтегральної густини внутрішньозерених дислокацій $\rho_d \approx 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

Досліджено вплив старіння та відпалу на параметри динамічної релаксації Бордоні в НС Cu і Cu-Nb. Показано, що істотні зміни параметрів низькотемпературної динамічної релаксації при старінні та відпалі обумовлені зміною параметрів дислокаційної структури зразків, зокрема, суттєвим зменшенням загальної щільності дислокацій.

Четвертий розділ «Термоактивоване відкріплення дислокацій від домішок у наноструктурному й крупнозернистому цирконії» присвячений опису експериментальних результатів, отриманих при вивченні низькотемпературної акустичної релаксації в НС Zr. Проведений систематичний аналіз впливу змін дислокаційної структури (при пластичній деформації, термоцилюванні, вилежуванні й відпалі) і частоти коливань на параметри низькотемпературного піка Хасігуті. Описана фізична інтерпретація результатів експериментального дослідження піків Хасігуті в НС Zr з позицій статистичної теорії низькотемпературного термічно активованого релаксаційного резонансу.

Описано дослідження низькотемпературних акустичних властивостей відпаленого (рекристалізованного) і сильнодеформованого наноструктурного цирконію. Показана температурна залежність декремента коливань $\delta(T)$ для відпаленого (рекристалізованного) цирконію. Для порівняння наведені дані для добре відпаленого й потім слабо деформованого ($\varepsilon = 0.54$ %) крупнозер-

нистого цирконію. Дані показують, що навіть у добре відпалених зразках на залежностях $\delta(T)$ поблизу 255 К спостерігається добре виражений пік внутрішнього тертя P_1 , висота якого зростала майже вдвічі після невеликої пластичної деформації. В області низьких температур піки внутрішнього тертя у відпалених зразках були відсутні. На відміну від цього, у сильнодеформованих зразках спостерігалися два піки внутрішнього тертя: пік P_1 , температура якого систематично знижувалася зі збільшенням деформації, і з'являвся додатковий пік P_2 поблизу 80 К. Висота піка P_1 у сильнодеформованому (наноструктурному) Zr зростала в 10 – 20 раз, у порівнянні з рекристалізованим крупнозернистим цирконієм, а температура піка знижувалася до 225 К.

За допомогою графіку Арреніуса одержані оцінки енергії активації U_0 і періоду спроб τ_0 . Знайдені таким чином значення активаційних параметрів піків P_1 і P_2 показують, що вони обумовлені різними динамічними релаксаційними процесами. Суттєво більш низькі значення енергії активації $U_0 \sim 0.1$ еВ і більш високі значення періоду спроб $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с, отримані для піка P_2 , характерні для процесу руху дислокації через бар'єри Пайєрлса по механізму термоактивованого зародження пар кінків на дислокаціях. Одержана за частотним зсувом енергія активації піка P_1 виявилася рівною $U_0 \approx 0.32 - 0.37$ еВ, а період спроб – $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с, що дозволяє віднести його до сімейства так званих піків Коїви-Хасігуті (КХ-пиков), обумовлених процесами термічно активованих відривів дислокаційних сегментів від локальних дефектів кристалічної структури (домішкових і/або міжвузольних атомів і вакансій).

Показаний вплив відпалу на параметри динамічної релаксації Коїви-Хасігуті. У результаті відпалу температура локалізації піка T_P^{KH} зростала, тобто спостерігалось часткове повернення цього параметра КХ-піка. Збільшення температури піка було тим більшим, чим більш фрагментованими були зразки. Очевидно, що структури УДЗ зразків, створені шляхом застосування складних схем інтенсивної пластичної деформації (ІПД), виявляються найменш стійкими до дії підвищеної температури.

П'ятий розділ «Низькотемпературні аномалії склоподібного типу при вивченні акустичних властивостей УДЗ і НС металів» присвячений детальному зіставленню й установленню аналогії динамічних властивостей фрагментів дислокаційних ліній з динамікою квазілокальних збуджень у стеклах – так званих дворівневих тунельних систем (ДРС), релаксаційних систем (РС) і гармонійних осциляторів (ГО), які в теорії стекел залучаються для опису їх властивостей при низьких температурах. Проведений порівняльний аналіз низькотемпературних значень динамічного модуля Юнга КЗ і НС металів із ГЦП граткою – Zr і Ti.

Описано зміну поведінки динамічного модуля Юнга в КЗ та НС Zr і Ti. Показані температурні залежності модуля Юнга $E^{K3}(T)$ крупнозернистих полікристалів Zr-HEA й Ti-K3, виміряні в інтервалі 2-20 К. Аналогічні вимірювання на зразках обох металів у НС стані виявили якісно інший характер залежності $E^{HC}(T)$. У наноструктурному стані зберігається монотонний характер зменшення модуля Юнга при підвищенні температури, але кривизна графіків функцій $E^{HC}(T)$ змінює знак на позитивний ($d^2 E^{HC}(T)/dT^2 > 0$) та збільшується чутливість модуля Юнга до зміни температури: $|\frac{d}{dT} E^{HC}(T)| \gg |\frac{d}{dT} E^{K3}(T)|$, значення похідних відрізняється більше ніж в 10 раз.

Зіставляються динамічні властивості дислокацій із квазілокальними коливаннями в стеклах. Показано, що трансформація залежностей $E^{K3}(T)$ у залежності $E^{HC}(T)$ відбувається внаслідок ПД, яка супроводжується сильними спотвореннями кристалічної структури й зростаючою хаотизацією атомних конфігурацій. Такі спотворення можна інтерпретувати як появу в кристалі склоподібної підсистеми або «фази». Тому зареєстровані в наших експериментах залежності $E^{HC}(T)$ було порівняно з відповідними залежностями для стекел $E^{MC}(T)$, які досить добре описуються в рамках моделі м'яких атомних потенціалів (МАП).

Ключові слова: наноструктурні метали, акустична релаксація, дислокації, пік Бордоні, релаксація Коїви-Хасігуті.

ABSTRACT

Vatazhuk O.M. Acoustic spectroscopy of low-temperature dislocation processes in nanostructured metals. – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate in Physics and Mathematics, speciality 01.04.07 – Solid State Physics. B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The thesis is devoted to solving an important problem in the field of solid state physics, namely, obtaining information on dynamic elastic and inelastic properties of nanostructured Cu, Cu-Nb, Zr and Ti in a wide temperature range using acoustic spectroscopy, studying their stability by aging at room temperature and high-temperature annealing, as well as the establishment of microscopic mechanisms of low-temperature acoustic resonances, which have a dislocation nature.

In **the introduction**, the relevance of the topic of the dissertation work is briefly explained, the purpose and main tasks of the research, objects, subject and methods of research are determined. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are formulated and presented, data on publications on the subject of the dissertation and testing of work are given, as well as information on the structure and volume of the dissertation and on the personal contribution of the dissertation is given.

In **the first section "Study of low-temperature dislocation processes in ultrafinegrained and nanostructured metals and alloys by methods of acoustic spectroscopy (review of literature)"**, a brief description of the methods of obtaining, structure and mechanical properties of ultrafinegrained (UFG) and nanostructured (NS) metals, the present state of theoretical and experimental study of dynamic modulus of elasticity and dislocation internal friction in face-centered cubic (FCC) and hexagonally closed packed (HCP) coarse-grained (CG) metals.

The second section, "Experimental method", is devoted to the justification of the choice and description of the methods of experiments, the results of which are analyzed in this paper. The main structural characteristics of

used equipment and methods for obtaining and determining the main characteristics of research objects are given.

The third section, "Thermoactivated nucleation of kink pairs on dislocations in nanostructured copper and Cu-Nb fibrous nanocomposite", is devoted to the description of experimental results obtained in the study of low-temperature acoustic relaxation in NS Cu and the fibrous NS Cu-Nb composite.

In the study of low-temperature acoustic properties of nanostructured copper and nanocomposite Cu-Nb on the temperature dependences of the decrement of vibrations in these samples, the peak of internal friction P_1 was found in the temperature range of about 90 K. It was found that the detected peaks of ultrasound absorption are due to thermally activated relaxation processes. The graphs of Arrhenius for the peaks P_1 and P_2 are presented, on which the estimates of the activation parameters of the corresponding low-temperature dislocation relaxation processes were obtained. It is shown that the detected peaks of internal friction are determined by the low-temperature dynamics of the motion of dislocation segments in the primary and secondary Peierls reliefs in the copper and copper matrix of the NS composite.

A systematic analysis of the influence of changes in the dislocation structure (during plastic deformation, thermocycling, aging and annealing) and the frequency of vibrations on the parameters of the low-temperature peak of Bordoni is carried out. In particular, it turned out that the width of the Bordoni peak, observed in the experiment, is almost 3 times the width of the Debye peak. Extension of peaks can be due to the fact that in a real crystal, dynamic relaxation is characterized not by a single value of τ , but by some spectrum of relaxation times. Possible reasons for the existence of the distribution of relaxation times may be the presence in the crystal of internal stresses and / or statistical variations of the local composition of multicomponent systems. Structural heterogeneities of this type should lead to an almost continuous distribution of values τ . In this connection, the physical interpretation of the results of the experimental study of the Bordoni peaks in the NS Cu and Cu-Nb was carried out from the standpoint of the

statistical theory of low-temperature thermally activated relaxation resonance. It is shown that the assumption about the statistical spread of the activation energy of the relaxators allows us to explain the expansion of the peaks recorded in the experiments and to describe their shape only near the T_p . The empirical estimates for the Peierls critical stress $\sigma_p \approx 20$ MPa and the integral density of intragranular dislocations $\rho_d \approx 10^{13} \text{ m}^{-2}$ are obtained.

The influence of aging and annealing on the parameters of dynamic relaxation of Bordoni in NS Cu and Cu-Nb is investigated. It is shown that significant changes in the parameters of low temperature dynamic relaxation during aging and annealing are due to changes in the parameters of the dislocation structure of samples, in particular, a significant decrease in the total density of dislocations.

The fourth section, "Thermoactivated detachment of dislocations from impurities in nanostructured and coarse-grained zirconium", is devoted to the description of experimental results obtained in the study of low-temperature acoustic relaxation in NS Zr. A systematic analysis of the influence of changes in the dislocation structure (during plastic deformation, thermal cycling, aging and annealing) and frequency of vibrations on the parameters of the low-temperature peak Hasiguti has been carried out. The physical interpretation of the results of the experimental study of Hasiguti peaks in the NS Zr from the standpoint of the statistical theory of low-temperature thermally activated relaxation resonance is described.

The study of low-temperature acoustic properties of annealed (recrystallized) and highly deformed nanostructured zirconium is described. The temperature dependence of the vibrations decrement $\delta(T)$ for annealed (recrystallized) zirconium is shown. For comparison, data are presented for well-annealed and then slightly deformed ($\varepsilon = 0.54\%$) CG zirconium. The data shows that even in well-annealed samples at dependencies $\delta(T)$ near 255 K there is a well-defined peak of internal friction P_1 , whose height almost doubled after a slight plastic deformation. In the region of low temperatures, the peaks of internal friction in the annealed specimens were absent. In contrast, in highly-deformed samples, two peaks of

internal friction were observed: peak P_1 , the temperature of which systematically decreased with increasing deformation, and an additional peak P_2 of the 80 K peak appeared. Peak P_1 height in strongly deformed (nanostructured) Zr increased 10-20 times compared to recrystallized coarse-grained zirconium, and peak temperature dropped to 225 K.

Using the Arrhenius graph, we obtain the estimates of the activation energy U_0 and the attempt period τ_0 . The magnitudes of the activation parameters of peaks P_1 and P_2 found in this way show that they are caused by different dynamic relaxation processes. Significantly lower values of the activation energy $U_0 \sim 0.1$ eV and higher values of the attempt period $\tau_0 \sim 10^{-11}$ s obtained for the peak P_2 are characteristic of the process of dislocation motion through the Peierls' barriers in the mechanism of the thermoactivated generation of kink pairs at dislocations. The energy of activation of the peak P_1 obtained at frequency shift was equal to $U_0 \sim 0.32 - 0.37$ eV, and the period of attempts – $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s, which allows it to be attributed to the family of the so-called Koiwa-Hasiguti peaks (KH-peaks) due to the processes of thermally activated detachments of dislocation segments from local defects of the crystalline structure (impurity and / or interstitial atoms and vacancies).

The influence of annealing on the parameters of dynamic relaxation of Koiwa- Hasiguti is shown. As a result of the annealing, the temperature of the localization of the peak increased, that is, there was a partial return of this parameter KH-peak. The increase in the peak temperature was the greater, the more samples were fragmented. Obviously, the structures of UFG samples, created by the use of complex schemes of severe plastic deformation (SPD), are least resistant to the effect of elevated temperature.

The fifth section "Low-temperature anomalies of the glass type in the study of the acoustic properties of UFG and NS metals", is devoted to the detailed comparison and establishment of the analogy of the dynamic properties of the fragments of the dislocation lines with the dynamics of quasilocal excitations in the glasses – the so-called two-level tunneling systems (TLS), relaxation systems

(RS) and harmonic oscillators (HO), which are involved in the theory of glasses to describe their properties at low temperatures. A comparative analysis of the low temperature values of the dynamic Young's modulus of the CG and NS metals from the HCP with the lattice Zr and Ti was carried out.

A change in the behavior of Young dynamic module in CG and NS Zr and Ti is described. The temperature dependences of the Young's modulus $E^{\text{CG}}(T)$ coarse-grained Zr-HEA and Ti-CG polycrystals measured in the range of 2-20 K are shown. Similar measurements on the samples of both metals in the state of the state revealed a qualitatively different nature of the dependence of the $E^{\text{NS}}(T)$. In the nanostructured state, the monotonous nature of the Young's modulus is maintained at an increase in temperature, but the curvature of the graphs of the functions of the $E^{\text{NS}}(T)$ changes the sign to the positive ($d^2E^{\text{NS}}(T)/dT^2 > 0$) and increases the sensitivity of the Young modulus to the change in temperature: $|E^{\text{NS}}(T)| \gg |E^{\text{CG}}(T)|$, the derivative value is more than 10 times greater.

The dynamic properties of dislocations with quasilocal vibrations in glasses are compared. It has been shown that the transformation of the dependence of $E^{\text{CG}}(T)$ on the dependence of the $E^{\text{NS}}(T)$ is due to the SPD, which is accompanied by strong distortions of the crystalline structure and the growing chaos of atomic configurations. Such distortions can be interpreted as the appearance of a crystal glass subsystem or "phase". Therefore, the $E^{\text{NS}}(T)$ dependence registered in our experiments was compared with the corresponding dependences for $E^{\text{MG}}(T)$ glasses, which are well described in the framework of model of soft atomic potentials (SAP).

Keywords: nanostructured metals, acoustic relaxation, dislocations, the Bordoni peak, the Koiwa-Hasiguti relaxation.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные релаксационные процессы в наноструктурном волокнистом композите Cu-Nb / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Нацик В. Д., Тихоновский М. А., Куприянов А. А. // ФНТ. – 2009. – Т. 35, № 5. – С. 528-536.
2. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные акустические свойства наноструктурного циркония, полученного методом интенсивной пластической деформации / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., Тихоновский М. А., Великодний А. Н., Хаймович П. А. // ФНТ. – 2011. – Т. 37, № 2. – С. 210-220.
3. **Ватажук Е. Н.**, Нацик В. Д. Статистический анализ низкотемпературного дислокационного пика внутреннего трения (пик Бордони) в наноструктурной меди // ФНТ. – 2011. – Т. 37, № 7. – С. 792-799.
4. Golovin I. S. The effect of annealing on the internal friction in ECAP-modified ultrafine grained copper / Golovin I. S., Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.**, Estrin Y. // Solid State Phenomena. – 2012. – Vol. 184. – P. 289-294.
5. Нацик В. Д. Наблюдение низкотемпературных аномалий стекольного типа при изучении акустических свойств наноструктурных металлов / Нацик В. Д., **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А. // ФНТ. – 2013. – Т. 39, № 12. – С. 1381-1396.
6. Pal-Val P. P. Change of Parameters of the Koiwa-Hasiguti Dynamic Dislocation Relaxation in Nanostructured and Polycrystalline Zirconium after Severe Plastic Deformation and Annealing / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Rybalko A. P. and **Vatazhuk E. N.** // Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 2018. – P. 4170187-1-4170187-12.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные акустические свойства волокнистого нанокompозита Cu-Nb / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Тихоновский М. А., Нацик В.Д., Паль-Валь Л. Н., Куприянов А. А. // Програма і тези доповідей конференції молодих вчених «Фізика низьких температур». Харків, Україна, 20 - 23 травня, 2008 р. – С. 63.
8. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные акустические свойства циркония после интенсивной пластической деформации / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Тихоновский М. А., Великодний А. Н., Хаймович П. А. // Програма і тези доповідей конференції молодих вчених «Фізика низьких температур». Харків, Україна, 20 - 23 травня, 2008 р. – с. 64.
9. Pal-Val P. P. Low-temperature internal friction peak in Cu-Nb nanostructured fiber composite / Pal-Val P. P., Tikhonovsky M. A., Natsic V. D., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.**, Kupriyanov A. A. // Proc. 15th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy. Perugia, Italy, July 20-25, 2008. – P. 99.
10. Паль-Валь П. П. Влияние отжига на низкотемпературные акустические свойства сверхпроводящего волокнистого нанокompозита Cu-Nb / Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., **Ватажук Е. Н.**, Тихоновский М. А., Куприянов А. А. // Материалы XVIII Петербургских чтений по проблемам прочности и роста кристаллов, посвященные 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР профессора А. В. Степанова. Санкт-Петербург, Россия, 21 - 24 октября, 2008 г. – С.209-211 (1 часть).
11. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные акустические и электрофизические свойства сверхпроводящего волокнистого нанокompозита Cu-Nb / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., Тихоновский М. А., Куприянов А. А. // «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (СММТ-2008): Тези I Всеукраїнської конференції молодих вчених (Київ, 12-14 листопада 2008 р.) – С. 163.

12. Pal-Val P. P. The Bordoni relaxation in heavily deformed copper and Cu–32 vol.% Nb fiber composite / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.**, Natsik V. D., Tikhonovsky M. A., Estrin Yu. Z. // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (Відп. ред. Мозговий О. В.). – Вінниця: ТОВ «Планер». – 2009. – С. 3-5.
13. Pal-Val L. N. Influence of intensive plastic deformation on temperature dependences of the Young's modulus of metals below 20 K / Pal-Val L. N., Pal-Val P. P., **Vatazhuk E. N.**, Natsik V. D., Tikhonovsky M. A., Estrin Yu. Z. // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (Відп. ред. Мозговий О. В.). – Вінниця: ТОВ «Планер». – 2009. – С. 8-10.
14. **Vatazhuk E. N.** Dislocation relaxation effects in as-received and intensively deformed Zr polycrystals / **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val L. N., Pal-Val P. P., Tikhonovsky M. A., Velikodny A. N., Khaimovich P. A. // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (Відп. ред. Мозговий О. В.). – Вінниця: ТОВ «Планер». – 2009. – С. 15-17.
15. **Ватажук Е. Н.** Аномальное поведение модуля Юнга в области низких температур в металлах, подвергнутых интенсивной пластической деформации // Програма і тези доповідей конференції молодих вчених «Фізика низьких температур». Харків, Україна, 1 - 5 червня, 2009 р. – С. 166.
16. **Ватажук Е. Н.** Влияние направления прокатки и отжига на поведение модуля Юнга в наноструктурном Ti при низких температурах / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А., Смирнов А. Р. // Матеріали 9-ої Міжнародної конференції “Фізичні явища в твердих тілах” (1-4 грудня 2009 р.) / Під ред. В. С. Криловського, В. П. Пойди. – Харків: ХНУ. – 2009. – 146 с. – С. 46.
17. **Ватажук Е. Н.** Изменение низкотемпературных акустических свойств Ti в результате криопродатки // International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2010, June 7-11, 2010, Kharkiv). Conference programme and Abstract book. – P. 123.

18. **Vatazhuk E. N.** Influence of intensive plastic deformation on temperature dependences of the logarithmic decrement and the Young's modulus in Zr polycrystals in the range 2.5-340 K / **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val P. P., Natsik V. D., Pal-Val L. N., Tikhonovsky M. A., Velikodny A. N., Khaimovich P. A. // Тезисы докладов XXII Международной конференции, 14-17 сентября, 2010. – Воронеж: Кватра, 2010. – С. 15-16.
19. Pal-Val L.N. Temperature dependences of the Young's modulus in nanostructured and recrystallized metals below 20 K / Pal-Val L. N., Pal-Val P. P., Natsik V. D., **Vatazhuk E. N.**, Moskalenko V. A., Tikhonovsky M. A. // Тезисы докладов XXII Международной конференции, 14-17 сентября, 2010. – Воронеж: Кватра, 2010. – С. 200.
20. Pal-Val P. P. Low-temperature dynamic relaxations in nanostructured Cu and Cu-Nb fiber composite / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.**, Natsik V. D., Tikhonovsky M. A., Estrin Yu. Z. // Тезисы докладов XXII Международной конференции, 14-17 сентября, 2010. – Воронеж: Кватра, 2010. – С. 201-202.
21. **Ватажук Е. Н.**, Нацик В. Д. Диагностика дислокационной структуры ультрамелкозернистых Cu и композита Cu-Nb акустическими методами // Материалы 51-й Международной конференции “Актуальные проблемы прочности”. 16-20 мая, 2011 г. г. Харьков, Украина: ННЦ ХФТИ, 2011. – С. 196.
22. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные релаксационные процессы в наноструктурном цирконии / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., Тихоновский М. А., Великодний А. Н., Хаймович П. А. // Материалы 51-й Международной конференции “Актуальные проблемы прочности”. 16-20 мая 2011 г. г. Харьков, Украина: ННЦ ХФТИ, 2011. – С. 197.
23. **Vatazhuk E. N.** Change of low-temperature relaxation parameters of Bordoni's peak in nanostructured Cu and Cu-Nb // II International Conference for Young

- Scientist “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2011, June 6-10, 2011, Kharkiv). Conference programme and Abstract book. – P. 121.
24. Golovin I. S. The effect of annealing on the internal friction of the ECAP-modified ultrafine grained copper / Golovin I. S., Pal-Val P. P., **Vatazhuk E. N.**, Estrin Y. // Proc. 16th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy. Lausanne, Switzerland, 3-8 July, 2011. – P. 37
25. Pal-Val P. P. Young's modulus temperature dependences in metals below 20 K after severe plastic deformation and subsequent annealing / Pal-Val P. P., Natsik V. D., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.** // Proc. 16th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy. Lausanne, Switzerland, 3-8 July, 2011. – P. 81
26. Pal-Val P. P. Data on stability of the ECAP-prepared nanostructured copper from the low-temperature acoustic measurements / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Natsik V. D., **Vatazhuk E. N.** and Estrin Yu. Z. // Proc. 12th International Symposium on Physics of Materials. Prague, Czech Republic, September 4 - 8, 2011. – P. 63.
27. Pal-Val P. P. Low-temperature dislocation mobility in nanostructured HCP metals studied by the acoustic spectroscopy method / Pal-Val P. P., **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val L. N., Moskalenko V. A., Tikhonovsky M. A., Khaimovich P. A. // Материалы 4-ой Международной конференции “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”. Москва, 2011г. – С. 841-843.
28. **Ватажук Е. Н.** Изменение поведения дислокационной структуры наноструктурного циркония до и после отжига // ІЕФ-2013. Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів. Ужгород, 20-23 травня, 2013 р. Програма і тези доповідей. – С. 143.
29. **Vatazhuk E. N.** Low-temperature acoustic properties in nanostructured and annealed Zr samples // IV International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2013, June 3-7, 2013, Kharkiv). Abstracts book. – P. 97.

- 30.Нацик В. Д. Подобие низкотемпературных акустических свойств наноструктурных металлов и стекол / Нацик В. Д., **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А. // Фізичні явища в твердих тілах. Матеріали XI Міжнародної конференції 3-6 грудня 2013 р./ Під ред. В. С. Криловського, В. П. Пойди. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – С. 90.
- 31.**Vatazhuk E. N.** Glass-like low-temperature anomalies in the nanostructured Zr and Ti // V International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2014, June 2-6, 2014, Kharkiv). Abstracts book. – P. 127.
- 32.Нацик В. Д. Стекольная «фаза» в наноструктурных металлах / Нацик В. Д., **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А. // Материалы 55-й Международной конференции “Актуальные проблемы прочности” (9-13 июня 2014 г., Харьков, Украина). Харьков: ННЦ ХФТИ, 2014. – С. 79.
- 33.Natsik V. D. Glass-like Young's modulus behavior in nanostructured metals at liquid helium temperatures / Natsik V. D, **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Moskalenko V. A. // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (Відп. ред. Мозговий О. В.). Вінниця: ТОВ «Костюк Н. П.», 2015. – с. 63-64.
- 34.**Vatazhuk E. N.** The relaxation effects on the low-temperature internal friction in ultrafine grained copper // VI International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2015, June 2-5, 2015, Kharkiv). Abstracts book. – P. 97.
- 35.Pal-Val P. P. Change of parameters of the Koiwa-Hasiguti dynamic relaxation in nanostructured and polycrystalline zirconium after severe plastic deformation and annealing / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Rybalko A. P., **Vatazhuk E. N.** // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 5-8 грудня 2017 р.). – P. 151.

36. **Vatazhuk E. N.** The Koiwa-Hasiguti dynamic relaxation in nanostructured and polycrystalline zirconium / **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Rybalko A. P. // IX International Conference for Professionals & Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS–LTP–2018, June 4-8, 2018, Kharkiv). Abstracts book. – P. 173.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	22
ВСТУП	23
Розділ 1 ВИВЧЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ДИСЛОКАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В УЛЬТРАДРІБНОЗЕРНИСТИХ Й НАНОСТРУКТУРНИХ МЕТАЛАХ І СПЛАВАХ МЕТОДАМИ АКУСТИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ (огляд літератури)	32
1.1 Загальна характеристика дефектної структури УДЗ і НС металів.....	32
1.2 Методи одержання УДЗ і НС металів.....	36
1.3 Особливості механічних властивостей УДЗ і НС металів при низьких температурах.....	37
1.4 Вивчення динамічної поведінки структурних дефектів і елемен- тарних збуджень у металах методами акустичної спектроскопії..	40
1.5 Теоретичні моделі дислокаційних релаксаторів.....	48
1.5.1 Струнна модель дислокації і її модифікації.....	48
1.5.2 Рух дислокацій у потенціальному рельєфі Пайєрлса: кінки на дислокаціях як елементарні релаксатори	55
1.5.3 Статистичний розкид параметрів акустичної релаксації	62
1.6 Низькотемпературна поведінка динамічних модулів пружності металів, обумовлена електронами провідності й фононами	64
1.7 Низькотемпературні акустичні властивості сильно розупорядкованих металів	67
1.8 Завдання дисертаційного дослідження.....	74
Розділ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	76
2.1 Методи отримання й визначення основних характеристик об'єктів дослідження	77
2.1.1 НС зразки технічно чистої міді	77
2.1.2 НС композити сплаву Cu-32 об.% Nb	78

	20
2.1.3 КЗ і НС цирконій	79
2.1.4 КЗ і НС титан	82
2.2 Методика низькотемпературного акустичного експерименту	84
2.2.1 Метод подвійного складеного вібратора	84
2.2.2 Проведення вимірів в інтервалі температур 1.4 – 300 К	90
Розділ 3 ТЕРМОАКТИВОВАНЕ ЗАРОДЖЕННЯ ПАР КІНКІВ НА	
ДИСЛОКАЦІЯХ В НАНОСТРУКТУРНІЙ МІДІ Й	
ВОЛОКНИСТОМУ НАНОКОМПОЗИТІ Cu-Nb.....	
	93
3.1 Низькотемпературна акустична релаксація.....	93
3.2 Оцінка активаційних параметрів низькотемпературної динамічної релаксації.....	95
3.3 Статистичний аналіз параметрів піка Бордоні	101
3.4 Вплив відпалу на параметри динамічної релаксації Бордоні в НС міді й наноккомпозиті Cu-Nb.....	107
3.5 Висновки.....	112
Розділ 4 ТЕРМОАКТИВОВАНЕ ВІДКРІПЛЕННЯ ДИСЛОКАЦІЙ ВІД	
ДОМІШОК У НАНОСТРУКТУРНОМУ Й КРУПНОЗЕРНИСТОМУ	
ЦИРКОНІЇ.....	
	114
4.1 Пік Коїви-Хасігуті в КЗ і НС цирконії	114
4.2 Вплив ІПД на основні параметри піка.....	119
4.3 Аналіз форми піка Коїви-Хасігуті.....	121
4.4 Вплив відпалу на параметри релаксації Коїви-Хасігуті	136
4.4.1 Температура локалізації піка.....	137
4.4.2 Ширина піка	138
4.4.3 Сила релаксації	139
4.4.4 Порівняння експериментальних і теоретичних залежностей	139
4.5 Висновки	141

Розділ 5	НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ АНОМАЛІЇ СКЛОПОДІБНОГО	
	ТИПУ ПРИ ВИВЧЕННІ АКУСТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ УДЗ І НС	
	МЕТАЛІВ	144
5.1	Зміна динамічного модуля Юнга в області температур 2-20 К	
	при переході Zr і Ti із КЗ у НС стан.....	144
5.2	Зіставлення динамічних властивостей кристалічних дислокацій	
	із квазілокальними коливаннями в стеклах.....	147
5.3	Висновки	154
	ВИСНОВОК.....	156
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	160
	Додаток А.....	172

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

УДЗ – ультрадрібнозернистий
 НС – наноструктурний
 КЗ – крупнозернистий
 ПД – інтенсивна пластична деформація
 АС – акустична спектроскопія
 МАП – м'які атомні потенціали
 ДРС (TLS) – дворівневі системи
 РС (RS) – релаксаційні системи
 ГО (НО) – гармонійні осцилятори
 ГЦК – гранецентрирований кубічний
 ГЦП – гексагонально щільнопакований
 КХ (КН) – Коїва-Хасігуті

d – розмір зерна
 L – довжина дислокаційної лінії
 ω – частота коливань
 τ_0 – період спроб
 Δ_r – сила релаксації
 U_0 – енергія активації
 Q^{-1} – внутрішнє тертя
 δ – декремент коливань
 E – модуль Юнга
 b – величина вектора Бюргерса
 T_p – температура піка
 σ_p – напруга Пайерлса
 G – модуль зсуву
 Λ – щільність дислокацій
 E_k – енергія одиночного кінка

ВСТУП

Актуальність теми. Ультрадрібнозернисті та наноструктурні метали й сплави становлять великий інтерес в фізиці твердого тіла як об'єкти для вивчення механізмів руху дислокацій в умовах високої щільності ефективних перешкод. Останнім часом було встановлено, що в області кімнатної температури пластична деформація об'ємних УДЗ і НС матеріалів значною мірою зберігає дислокаційний характер, властивий звичайним КЗ матеріалам, але механізми зародження, ковзання й анігіляції дислокацій здобувають ряд особливостей, обумовлених наявністю великокутових границь зерен як перешкод, джерел і стоків для дислокацій [1-5]. Для вивчення еволюції дислокаційної структури при пластичній деформації велике значення мають дослідження в широкому інтервалі температур, включаючи область низьких температур [6-11], у якій інтенсивність дифузійних процесів мала. До виконання даної роботи такі дослідження майже не проводились.

Джерелом цінної інформації про стан дислокаційної структури металів є експериментальне вивчення їх динамічних пружних і непружних властивостей у широкому інтервалі температур методами акустичної спектроскопії (АС), які мають високу чутливість до зміни структурних параметрів, вибірковою, відтворюваністю й, крім того, носять неруйнівний характер вимірів. Вивчення поведінки пружних і непружних характеристик металів при зміні температури, структурного стану й інших факторів дозволяє одержати інформацію про фізичні механізми рухливості елементів дефектної структури (точкових дефектів, дислокацій, границь зерен), а також про їх взаємодію з елементарними збудженнями кристалічної ґратки. Велике значення при цьому мають дослідження у широкому інтервалі температур, включаючи область низьких температур, у якій інтенсивність дифузійних процесів значно знижується.

На початок виконання даної дисертаційної роботи основна частина досліджень механічних і акустичних властивостей НС і УДЗ матеріалів була ви-

конана при температурах поблизу й вище кімнатної. Зокрема, невідомими залишались дані про пружні й непружні властивості цих матеріалів, а також про фізичні механізми, що їх визначають при низьких температурах. Між тим, саме вони містять експериментальні дані про динаміку дислокацій в первинному і вторинному рельєфі Пайєрлса та взаємодію дислокацій з домішковими центрами, з електронними й квазілокальними збудженнями в НС і УДЗ металах. Безсумнівний інтерес представляло питання про вплив зміни стану структури матеріалів на низькотемпературні акустичні резонанси, що спостерігалися раніше у крупнозернистих аналогах. Слід було очікувати, що велика кількість границь розділу, сильне розупорядкування кристалічної ґратки у випадку одержання НС і УДЗ матеріалів методом інтенсивної пластичної деформації суттєво вплине на динамічну поведінку дефектів структури в кристалах при низьких температурах. Можна також було припустити, що сильний статистичний розкид геометричних і енергетичних характеристик дефектів у НС матеріалах наближає деякі їхні властивості до властивостей стекол. Оскільки найбільш поширеним методом одержання УДЗ і НС металів і сплавів є використання інтенсивної пластичної деформації, важливим завданням представлялося вивчення проблеми стабільності нерівноважних структур УДЗ і НС матеріалів, виготовлених за різними технологічними схемами. Перераховані проблеми визначили **актуальність** виконаної дисертаційної роботи.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є отримання нової інформації про елементарні механізми рухливості дислокацій у наноструктурних та ультрадрібнозернистих металах і сплавах в області низьких температур. Передбачалось, що цієї мети буде досягнуто шляхом експериментального дослідження впливу фрагментації зерен на низькотемпературні акустичні властивості низьких металевих матеріалів і аналізу експериментальних даних, отриманих у широкому інтервалі температур одним із високочутливих і вибіркового методів акустичної спектроскопії.

Для досягнення мети ставилися та вирішувалися такі **завдання**:

- дослідити температурні залежності логарифмічного декремента коливань та динамічного модуля Юнга низки наноструктурних і ультрадрібнозернистих металів і сплавів з різною структурою й морфологією, отриманих методами інтенсивної пластичної деформації: Cu, Cu-Nb, Zr, Ti;
- виявити аномальні акустичні ефекти при низьких температурах і встановити мікроскопічні механізми, відповідальні за виявлені ефекти;
- вивчити вплив фрагментації зерен на рухливість дислокацій у первинному і вторинному рельєфі Пайєрлса та на взаємодію дислокацій із точковими дефектами в наноструктурних і ультрадрібнозернистих металах.

Об'єктом дослідження є динамічна поведінка дислокацій у кристалах при низьких температурах, тому що саме динаміка дислокацій багато в чому визначає механічні характеристики твердих тіл, насамперед, динамічну пружність, внутрішнє тертя, пластичність і міцність кристалів.

Предметом дослідження є вивчення низькотемпературних спектрів акустичної релаксації в НС зразках технічно чистої міді (Cu), двофазного волокнистого композита мідь-ніобій (Cu-32 об.% Nb), цирконію (Zr) і титану (Ti), отриманих різними методами ПД із крупнозернистих полікристалів. В інтервалі температур 2.5 – 340 К виявлені й проаналізовані особливості акустичних властивостей цих металів, обумовлені взаємодією пружних коливань із дислокаціями й квазілокальними збудженнями в кристалах. Вибір перерахованих матеріалів дослідження пов'язаний із їх широким використанням у ядерній енергетиці, криогенній і аерокосмічній техніці.

Методи дослідження НС матеріалів. Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань були застосовані низькотемпературна акустична спектроскопія, що забезпечує неруйнівний характер вимірів, високу чутливість до структурних перебудов у зразках, високу точність і відтворюваність; рентгеноструктурний аналіз досліджуваних матеріалів; трансмісійна електронна мікроскопія. Виміри проводилися в широкому інтервалі температур із застосуванням різних охолоджуючих рідин у якості холодоагенту. Крім того,

при аналізі експериментальних даних були використані методи теоретичної фізики й чисельного аналізу із застосуванням спеціалізованого пакета програм "Mathcad 12".

Одержання нових відомостей про динамічну поведінку дефектних структур кристалів, установлення мікроскопічних механізмів низькотемпературної непружності кристалів, поряд з вирішенням фундаментальних проблем фізики твердого тіла, сприяє вдосконаленню технологічних прийомів керування механічними властивостями кристалічних твердих тіл і створення нових конструкційних матеріалів для обладнань криогенної й аерокосмічної техніки, ядерної енергетики. Цим визначається **практичне значення отриманих результатів**, які можуть бути використані у Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України (м. Харків), Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна МОН України, ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків), Інститут фізики НАН України (м. Київ), Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України (м. Київ), Донецький фізико-технічний інститут імені О. О. Галкіна НАН України (м. Київ), Інститут проблем матеріалознавства імені І. Н. Францевича НАН України (м. Київ), Київському національному університеті імені Тараса Шевченка МОН України й інших науково-дослідних установах і організаціях, що займаються проблемами матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами: дисертаційна робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичних планів по відомчих тематиках: “Нові закономірності й механізми непружної деформації твердих тіл в умовах помірного й глибокого охолодження” (№ держреєстрації 0107U000943, шифр 1.4.10.8.9, 2007-2011 рр.), “Фізико-механічні властивості нанокристалічних, ультрадрібнозернистих і аморфних твердих тіл в умовах низьких і наднизьких температур” (№ держреєстрації 0112U002638, шифр

1.4.10.8.10, 2012-2014 pp.), «Дослідження закономірностей і механізмів низькотемпературної деформації сучасних структурно модифікованих матеріалів» (№ держреєстрації 0115U001160, шифр 1.4.10.8.11, 2015-2017 pp.), «Фізичні механізми непружної деформації наноструктурних кристалічних матеріалів, високоентропійних сплавів і полімерних композицій в умовах помірного й глибокого охолодження» (№ держреєстрації 0118U003109, шифр 1.4.10.8.12, 2018 - 2020 pp.). У виконанні роботи по цим темам автор дисертації брала участь як виконавець – аспірант та молодший науковий співробітник відділу.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Встановлено, що виявлені в наноструктурних Cu й волокнистому композиті Cu-32об.%Nb піки внутрішнього тертя обумовлені низькотемпературною динамікою руху дислокаційних сегментів у первинному й вторинному рельєфах Пайерлса міді й мідної матриці. Це підтверджується отриманими значеннями активаційних параметрів, які близькі до параметрів низькотемпературного піка Бордоні і його сателіта (піка Ніблетта-Уілкса), виявлених раніше в крупнозернистій міді.

2. Вперше виконаний статистичний аналіз активаційних параметрів (енергії активації) піка Бордоні в наноструктурній міді на основі припущення, що причиною уширення піка є випадковий розкид енергії активації елементарних релаксаторів внаслідок сильного спотворення кристалічної структури. Встановлено, що експериментальні результати можуть бути добре аргументовані в рамках теорії Зегера, яка розглядає як релаксатори для піка Бордоні термічно активоване зародження парних кінків на дислокаційних сегментах, що лежать у долинах потенціального рельєфу Пайерлса. Отримані емпіричні оцінки напруження Пайерлса, інтегральної густини внутрішньозеренних дислокацій, характеристик геометричних кінків на дислокаціях.

3. Вперше встановлено, що виявлений раніше у відпаленому крупнозернистому цирконії релаксаційний пік внутрішнього тертя поблизу

250 К зберігається після інтенсивної пластичної деформації у наноструктурному Zr, але його висота збільшується приблизно в 10 разів, а температура локалізації зсувається в бік низьких температур. Крім того, після інтенсивної пластичної деформації у наноструктурному Zr уперше зареєстрований новий пік внутрішнього тертя в зоні помірно низьких температур поблизу 80 К. Отримані оцінки активаційних параметрів спостережуваних піків у наноструктурному Zr і показано, що вони обумовлені різними термоактивованими дислокаційними процесами: взаємодією дислокацій з домішками й утворенням пари кінків на дислокаціях.

4. Встановлено, що в результаті вилежування при кімнатній температурі (старіння) і високотемпературного відпалу зразків основні параметри виявлених акустичних аномалій (висота, ширина й температура локалізації піків) суттєво змінюються, що є відображенням нестабільності структур сильнофрагментованих зразків, створених шляхом застосування різних схем інтенсивної пластичної деформації.

5. На температурних залежностях модуля Юнга $E(T)$ наноструктурних зразків Ti і Zr в інтервалі температур $2 < T < 20$ К вперше виявлена склоподібна особливість – перехід від степеневого до логарифмічного закону з температурою кросовера $T_c \approx 7$ К, яка свідчить про наявність у наноструктурному металі склоподібної підсистеми (або «фази»). Показано, що ця особливість обумовлена наявністю в дрібних зернах фрагментів дислокаційних ліній нанометрових розмірів із широким статистичним розподілом їх параметрів.

Особистий внесок здобувача. Наукові статті [1-6, Додаток А], в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві. Особистий внесок здобувача полягає в особистій участі в постановці завдань, плануванні, підготовці й проведенні експериментів. Частина результатів була отримана самостійно, обробку результатів вимірів автор проводив самостійно. Обговорення, аналіз і інтерпретація отри-

маних результатів, формулювання основних наукових висновків, написання статей здійснювалися разом з науковим керівником і іншими співавторами. Здобувач самостійно здійснював підготовку доповідей і особисто виступав на конференціях. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на наступних міжнародних і національних конференціях:

- 1-а та 2-а Всеукраїнські наукові конференції молодих вчених “Фізика низьких температур” (КМВ–ФНТ–2008 (20 - 23 травня 2008 р.), (КМВ–ФНТ–2009 (1 - 5 червня 2009 р.), Харків, Україна);
- 15th and 16th International Conferences on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy (ICIFMS-15, July 20-25, 2008, Perugia, Italy), (ICIFMS-16, July 3-8, 2011, Lausanne, Switzerland);
- XVIII Петербурзькі читання із проблем міцності й росту кристалів, присвячені 100-річчю від дня народження члена-кореспондента АН СРСР проф. А.В. Степанова (21 - 24 жовтня 2008 р., Санкт-Петербург, Росія);
- I Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (СММТ-2008, 12-14 листопада 2008 р.) Київ, Україна;
- 3-я та 5-а Міжнародні науково-практичні конференції “Структурна релаксація у твердих тілах” (ICSRS-3, 19-21 травня 2009 р. та ICSRS-5, 26-28 травня 2015 р.), Вінниця, Україна;
- IX, XI та XIII Міжнародні конференції “Фізичні явища у твердих тілах” (1-4 грудня 2009 р., 3-6 грудня 2013 р. та 5-8 грудня 2017 р.) Харків, Україна;
- 1st, 2nd, 4th – 6th International Conferences for Young Scientist “Low Temperature Physics” ICYS LTP (7-11 June 2010, 6-10 June 2011, 3-7 June 2013, 2-6 June 2014, 1-5 June 2015) Kharkiv, Ukraine;

- 9th International Conferences for Professionals and Young Scientist “Low Temperature Physics” ICPYS LTP (4-8 June 2018) Kharkiv, Ukraine;
- XXII Міжнародна конференція “Релаксаційні явища у твердих тілах” (14-17 вересня 2010 р., Воронеж, Росія);
- 51-а й 55-а Міжнародні конференції “Актуальні проблеми міцності” (16-20 травня 2011 р., і 9-13 червня 2014 р.), Харків, Україна;
- 12th International Symposium on Physics of Materials (ISPMA 12, 4 - 8 September 2011, Prague, Czech Republic);
- 4-я Міжнародна конференція “Деформація й руйнування матеріалів і наноматеріалів” DFMN-2011 (25-28 жовтня 2011 р., Москва, Росія);
- Міжнародна конференція молодих вчених “ІЕФ-2013” (20-23 травня 2013 р., Ужгород, Україна).

Публікації. Результати, викладені в дисертації, опубліковані в 6 статтях [1-6, Додаток А] у провідних наукових журналах, що індексуються у наукометричній базі даних Scopus, і 30 тезах у збірниках праць міжнародних і національних конференцій [7-36, Додаток А].

Структура дисертації. Дисертація складається з анотації, змісту, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел і одного додатку. Повний об’єм дисертації складає 178 сторінок, основного тексту – 137 сторінок, 49 малюнків і 11 таблиць, на окремих сторінках – 6. Список використаних джерел літератури містить 120 найменувань на 12 сторінках.

У першому розділі представлена коротка характеристика методів одержання, структури й механічних властивостей УДЗ і НС металів, сучасного стану теоретичного й експериментального дослідження динамічних модулів пружності й дислокаційного внутрішнього тертя в ГЦК і ГЦП металах у КЗ стані.

Другий розділ присвячений обґрунтуванню вибору й опису методик експериментів, результати яких аналізуються в даній роботі.

Третій розділ присвячений опису експериментальних результатів, отриманих при вивченні низькотемпературної акустичної релаксації в НС Cu і волокнистому композиті Cu-Nb. Проведений систематичний аналіз впливу змін дислокаційної структури (при пластичній деформації, термоциклюванні, вилежуванні й відпалі) і частоти коливань на параметри низькотемпературного піка Бордоні. Описана фізична інтерпретація результатів експериментального дослідження піків Бордоні в НС Cu і Cu-Nb з позицій статистичної теорії низькотемпературного термічно активованого релаксаційного резонансу.

Четвертий розділ присвячений опису експериментальних результатів, отриманих при вивченні низькотемпературної акустичної релаксації в НС Zr. Проведений систематичний аналіз впливу змін дислокаційної структури (при пластичній деформації, термоциклюванні, вилежуванні й відпалі) і частоти коливань на параметри низькотемпературного піка Хасігуті. Описана фізична інтерпретація результатів експериментального дослідження піків Хасігуті в НС Zr з позицій статистичної теорії низькотемпературного термічно активованого релаксаційного резонансу.

П'ятий розділ присвячений детальному зіставленню й установленню аналогії динамічних властивостей фрагментів дислокаційних ліній з динамічною квазілокальних збуджень у стеклах – так званих дворівневих тунельних систем, релаксаційних систем і гармонійних осциляторів, які в теорії стекло залучаються для опису їх властивостей при низьких температурах. Проведений порівняльний аналіз низькотемпературних значень динамічного модуля Юнга КЗ і НС металів із ГЦП граткою – Zr і Ti.

РОЗДІЛ 1

ВИВЧЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ДИСЛОКАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В УЛЬТРАДРІБНОЗЕРНИСТИХ Й НАНОСТРУКТУРНИХ МЕТАЛАХ І СПЛАВАХ МЕТОДАМИ АКУСТИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ (огляд літератури)

1.1 Загальна характеристика дефектної структури УДЗ і НС металів

В останні роки значна увага у фізиці твердого тіла й фізичному матеріалознавстві приділяється вивченню фізико-механічних властивостей металів із сильно фрагментованою структурою – ультрадрібнозернистих і наноструктурних матеріалів. У сучасній літературі під НС матеріалами маються на увазі ультрадрібнозернисті полікристали з розміром зерен $d \leq 500$ нм, у яких кристалічна структура сильно й випадковим образом спотворена: границями й потрійними стиками між зернами, а в об'ємі зерен – гранично малими двійниками або сегментами дислокаційних ліній з випадковим і досить великим розкидом параметрів. Таким чином, наноструктурні матеріали займають проміжне положення між кристалами (монокристалами або крупнозернистими полікристалами) і стеклами і їх можна розглядати як своєрідну суміш кристалічної й розупорядкованої (близької до склоподібної) підсистем.

Формування наноструктур у металах може бути забезпечене застосуванням різних методів інтенсивної пластичної деформації. Одним із простих і доступних методів одержання сильнофрагментованих металів. Високий ступінь пластичної деформації досягається використанням рівноканального кутового пресування (РККП), крутіння під високим тиском, гарячої й холодної прокатки, витягування, гідроекструзії й інших комбінацій. Одержаний розмір зерен і характер структури металу, що формується, залежать від застосовува-

ного методу ІПД, режимів обробки, фазового складу й вихідної мікроструктури матеріалу [12].

НС матеріали мають ряд унікальних властивостей, які відсутні в крупнозернистих матеріалах, тому вони цікаві як з погляду фундаментальної фізики, так і в прикладному відношенні. Значне зменшення розмірів зерен приводить до помітних змін більшості фізичних властивостей полікристалів, зокрема, в області низьких температур. Перехід матеріалів із крупнозернистого (розмір зерна порядку й більш одного мікрона) кристалічного стану в УДЗ і НС стани суттєво змінює модулі пружності, характеристики пластичності й міцності цих матеріалів, температуру Дебая, температуру Кюрі, намагніченість насичення і т.д. Позитивними якостями НС матеріалів є також підвищена радіаційна стійкість, корозійна стійкість і ряд інших важливих функціональних і експлуатаційних властивостей. Кращі функціональні характеристики НС матеріалів у порівнянні зі звичайними полікристалічними матеріалами роблять їх перспективними для практичного використання як конструкційних матеріалів для ядерної енергетики, аерокосмічної й медико-біологічної техніки, криогенного приладобудування.

У добре відпалених полікристалах міжзеренні границі є відносно досконалими, не створюють далекодіючих пружних полів і розділяють недеформовані кристаліти. У зв'язку з істотним зменшенням розміру зерна в УДЗ і НС матеріалах зростає роль поверхонь розділу – міжкристалітних границь [13]. В УДЗ і НС матеріалах формуються великокутові сильно нерівноважні границі зерен, які містять зернограничні дислокації спряження [1]. Внаслідок цього з'являються значні напруги й спотворення кристалічної ґратки поблизу границь, а зерна суттєво разорієнтовані, повернені одні щодо інших до десятків градусів. У перехідній області шириною в кілька параметрів ґратки структура одного зерна переходить у структуру іншого зерна з іншою орієнтацією. Перехід забезпечується зернограничними дислокаціями із площинами ковзання й векторами Бюргерса, відмінними від параметрів внутрішньозеренних дислокацій. У середині зерен можливе існування невеликої кількості

ковзаючих дислокацій, що утримуються бар'єрами Пайєрлса, домішками або внутрішніми напруженнями [14-16]. Схематичне зображення такої структури показано на рис. 1.1.

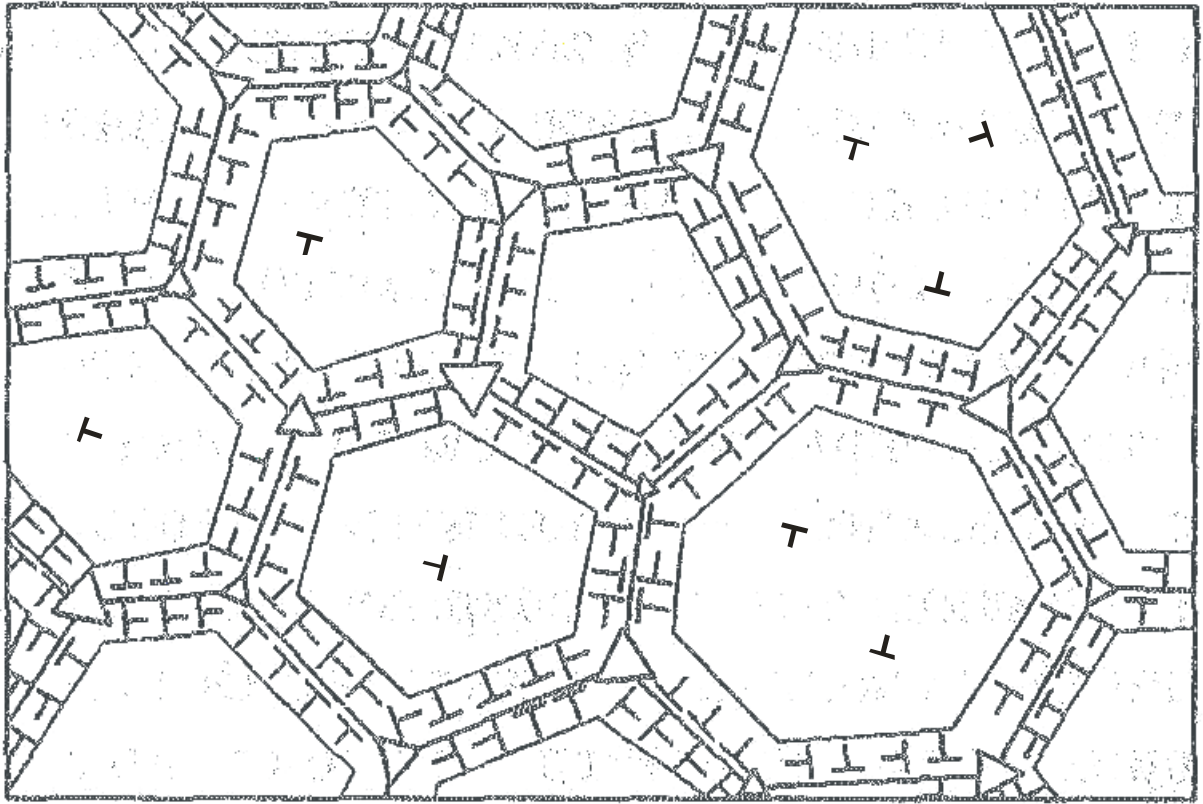


Рис. 1.1. Схематичне зображення дислокаційної структури зерен і міжзеренних границь в ультрадрібнозернистих полікристалах [14].

Для наноматеріалів, крім звичайних границь зерен, треба брати до уваги й зростаючу кількість потрійних стиків. Потрійні стики можуть значно впливати на дифузійну рухливість, зародження дислокацій і ротаційну моду деформації в наноматеріалах [17].

Докладно структура міжзеренних границь вивчена в наноструктурних матеріалах, отриманих методами ПД [1,18,19]. Здебільшого, міжзеренні границі в об'єктах, для яких розмір зерна становить близько 100 нм і менше, являють собою великокутові границі, які характеризуються більш високою питомою поверхневою енергією. Такі границі мають наступні особливості: високу концентрацію вільного об'єму й зернограничних дислокацій, підвищену дифузійну проникність і схильність до утворення сегрегацій, а також ряд ін-

ших особливостей [1,19]. Різні теоретичні моделі цих границь розглянуті в монографіях [1,18,19].

Є велика кількість теоретичних і експериментальних робіт, які присвячені розгляду дислокацій у НС матеріалах як основному носієві пластичної деформації. Ці роботи умовно можуть бути розділені на наступні три групи:

- експериментальне вивчення дислокаційної структури за допомогою засобів структурного аналізу (електронної мікроскопії, рентгеноструктурних методів, акустичної спектроскопії й ін.);
- теоретичні моделі дислокацій в УДЗ і НС матеріалах;
- комп'ютерне моделювання дислокаційних процесів [13].

У нанозернах і наночастинках може перебувати обмежена кількість дислокацій (рис. 1.1), що пов'язано безпосередньо з наступними факторами. Характерний розмір дислокаційної петлі L у наноматеріалах може бути менше розміру петлі Франка-Ріда, як одного з основних дислокаційних джерел: $l_{FR} = Gb/\tau_{cr}$, де G – модуль зсуву, b – вектор Бюргерса, τ_{cr} – критичне напруження зсуву. При звичайних значеннях $G/\tau_{cr} = 10^2-10^4$ і $b \sim 0,2$ нм значення l_{FR} становить 20-2000 нм, тобто при $L < l_{FR}$ розмноження дислокацій по механізму Франка-Ріда не відбувається.

Під дією сил, обумовлених наявністю границь розділу, відбувається видавлювання дислокацій з об'єму нанокристалітів, чому перешкоджають сили тертя в кристалічній ґратці (τ_p – напруга Пайєрлса) [13]. Згідно [20] мінімальний характерний розмір стійкості дислокацій L^* , нижче якого ймовірність наявності дислокації в кристаліті мала, може бути виражений як $L^* = \alpha gb/2\tau_p$, де $\alpha = (0,1-1,0)$ – коефіцієнт, що залежить від геометрії дислокацій.

Важливим джерелом дислокацій у наноструктурних матеріалах є їхня емісія із границь зерен у процесі деформації, що спостерігається експериментально, а також оцінюється теоретично й у комп'ютерних експериментах [2,21-26].

Інтегральна щільність ґраткових дислокацій в НС матеріалах може сягати більш 10^{11} см^{-2} , при цьому значною є також величина мікроспотворень, що виникають у результаті зсуву атомів з вузлів кристалічної ґратки [13].

Зазначені особливості структур УДЗ і НС матеріалів обумовлюють їхні механічні й акустичні властивості, які можуть суттєво відрізнятися від властивостей крупнокристалічних і монокристалічних матеріалів.

1.2 Методи одержання УДЗ і НС металів

До теперішнього часу розроблено безліч методів одержання сильно фрагментованих об'ємних матеріалів, які можна розділити на дві групи: 1) консолідація ультрадрібнодисперсних порошків [12]; 2) інтенсивна пластична деформація [27]. У результаті застосування даних методів у матеріалі формується наноструктурний стан, у якому розмір великих фрагментів структури порядку й менше 100 нм і більша об'ємна щільність субструктурних фрагментів з розмірами порядку й менше 10 нм.

При виготовленні наноматеріалів першим способом у якості вихідної сировини використовують дисперсні порошки (з розміром частинок не більш 100 нм) і більш крупні порошки, піддані інтенсивному здрібнюванню до кристалітів з розміром у такому ж діапазоні [12].

Одержання даних порошків можливо двома сукупностями методів [12,28,29]: хімічні (плазмохімічний [30], лазерний, електрохімічний і ін.) і фізичні (конденсаційний метод [28], електричні вибухи [31]). Надалі використовують метод випаровування й конденсації атомів для утворення нанокристалічних частинок, що осаджуються на холодну поверхню обертового циліндра. Після цього конденсат знімають із поверхні циліндра й збирають у колектор, де роблять пресування нанокристалічного порошку.

В подальшому роблять консолідацію порошків, використовуючи сукупність різних технологій: пресування, спікання, гаряче пресування й т.п. Дані операції дозволяють одержати зразки заданої форми й розмірів з відповідни-

ми структурами й властивостями. Консолідація у випадку наноструктурних матеріалів повинна забезпечити практично максимальне ущільнення зі збереженням наноструктури.

Методи ІПД дозволяють одержати практично безпористі об'ємні зразки, чого не забезпечують інші методи, зокрема, метод компактування високодисперсних порошоків. У той же час, виготовлені за допомогою ІПД зразки містять значну кількість деформаційних дефектів і, насамперед, мають високу щільність дислокацій. Дана обставина розглядається як одна з головних причин значної зміни фізико-механічних властивостей полікристалів при утворенні наноструктурного стану. Для досягнення високих значень пластичної деформації застосовуються рівноканальне кутове пресування, прокатка, волочіння, гідроекструзія, кування [2,32].

При використанні методів ІПД для одержання наноструктур в об'ємних зразках і заготовках слід урахувати наступні вимоги [27]:

1) можливість одержання ультрадрібнозернистих структур, що мають переважно великокутові границі зерен, оскільки саме в цьому випадку відбувається якісна зміна властивостей матеріалів;

2) формування наноструктур, однорідних по всьому об'єму зразка, що необхідно для забезпечення стабільності властивостей отриманих матеріалів;

3) зразки не повинні мати великомасштабні механічні ушкодження або руйнування (тріщини, пори, розшарування), незважаючи на їх інтенсивне деформування [1].

1.3. Особливості механічних властивостей УДЗ і НС металів при низьких температурах

Наноструктурні матеріали цікаві як з погляду фундаментальної фізики, так і в прикладному відношенні. Значне зменшення розмірів зерен приводить до помітних змін більшості фізичних властивостей полікристалів, зокрема, в області низьких температур. Перехід у наноструктурний стан змінює такі ва-

жливі фізичні характеристики матеріалів як модулі пружності, пластичність і міцність. Матеріали із сильно фрагментованою структурою мають кращі технологічні й експлуатаційні характеристики в порівнянні зі звичайними полікристалічними матеріалами й тому є перспективними для практичного використання їх як конструкційних матеріалів.

Основним структурним параметром, що визначає міцнісні й технологічні властивості полікристалічних матеріалів, є розмір зерна. Так, у низькотемпературній області умовна границя текучості $\sigma_{0.2}$ (або деформуюча напруга) змінюється залежно від розміру зерна d згідно добре відомому емпіричному співвідношенню Хола–Петча (ХП) [33,34], яке зв'язує $\sigma_{0.2}$ і твердість H з розміром зерна

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + K^{(\sigma)} d^{-1/2}; \quad H = H_0 + K^{(H)} d^{-1/2}, \quad (1.1)$$

тут $K^{(\sigma)}$ і $K^{(H)}$ – коефіцієнти ХП, а величини σ_0 і H_0 – константи матеріалу, які можуть асоціюватися із границею текучості й твердістю монокристалів [3]. Отже, шляхом здрібнювання зерна до субмікронних розмірів можна одержати матеріали, які мають суттєво більш високу міцність у порівнянні з їхніми крупнозернистими аналогами. НС матеріалам властиве багаторазове підвищення умовної границі текучості $\sigma_{0.2}$ і межі міцності σ_s , збільшення швидкісної чутливості напруги плинину $\beta = (\Delta\sigma/\ln \Delta\dot{\epsilon})_T$ при постійній температурі T і помітне зменшення швидкості деформаційного зміцнення $\theta = (\partial\sigma/\partial\dot{\epsilon})_{\dot{\epsilon}}$ при постійній швидкості деформації $\dot{\epsilon}$. Також підсилюється схильність до локалізації пластичної деформації й, відповідно, зменшення резерву пластичності. Фізичні механізми, відповідальні за відзначені особливості пластичної деформації, активно вивчаються, однак до теперішнього часу залишаються нез'ясованими й дискусійними [35].

Більшість сучасних робіт з вивчення механічних властивостей НС матеріалів як при температурах порядку й вище кімнатної, так і при низьких температурах, і спрямовані на з'ясування застосовності до них співвідношення ХП.

Відповідно до співвідношення ХП границя текучості матеріалу повинна збільшуватися в десятки раз при зменшенні середнього розміру зерен до значень порядку 10 нм. Однак, численні дослідження, виконані на об'ємних наноматеріалах (наприклад, УДЗ Ni, Au, Ag) [36,37], показали, що в нанометровому діапазоні розмірів зерен $d < 100$ нм практично у всіх випадках зареєстровані відхилення від стандартної залежності ХП. У роботі [36] передбачається розглядати залежність $\sigma_y(d)$ для трьох інтервалів розмірів: I – $d > 10^3$ нм; II – $d \sim 10$ нм – 10^3 нм; III – $d < 10$ нм. Класичний закон ХП дуже добре виконується для першого інтервалу й зберігається в другому інтервалі, але із суттєво зміненими коефіцієнтами $K^{(\sigma)}$ і $K^{(H)}$ при збереженні їх позитивного знака. Третій інтервал характеризується насиченням зміни границі текучості (твердості) і навіть зміною знака коефіцієнтів ХП, тобто спадом σ_y й H зі зменшенням розміру кристалітів; цей ефект одержав назву інверсійної (зворотної) залежності ХП або «анти-ХП» (рис. 1.2).

Найпоширеніше теоретичне трактування емпіричних співвідношень (1.1) ґрунтується на розгляді границь як бар'єрів, що сприяють утворенню дислокаційних скупчень і наступній естафетній передачі дислокаційного ковзання від зерна до зерна.

У нанорозмірних зернах не тільки відчувається брак кількості дислокацій, але й неможливість утворення їх скупчень для здійснення естафетного механізму. Так що засноване на дислокаційних уявленнях дане співвідношення гарне описується в субмікронному й мікронному інтервалах, тобто при $d > 100$ нм. У нанорозмірній області (розмір зерен ~ 10 нм) експериментальні дані виявилися неоднозначними: відзначається або більш слабка залежність від розміру зерен, або її відсутність, або навіть знеміцнення зі зменшенням розміру зерна [38,39]. Відхилення від зазначеного закону може бути пов'язане із практичною відсутністю дислокаційних джерел у тілі зерен НС матеріалів, а також переважною дією зернограничного механізму деформації.

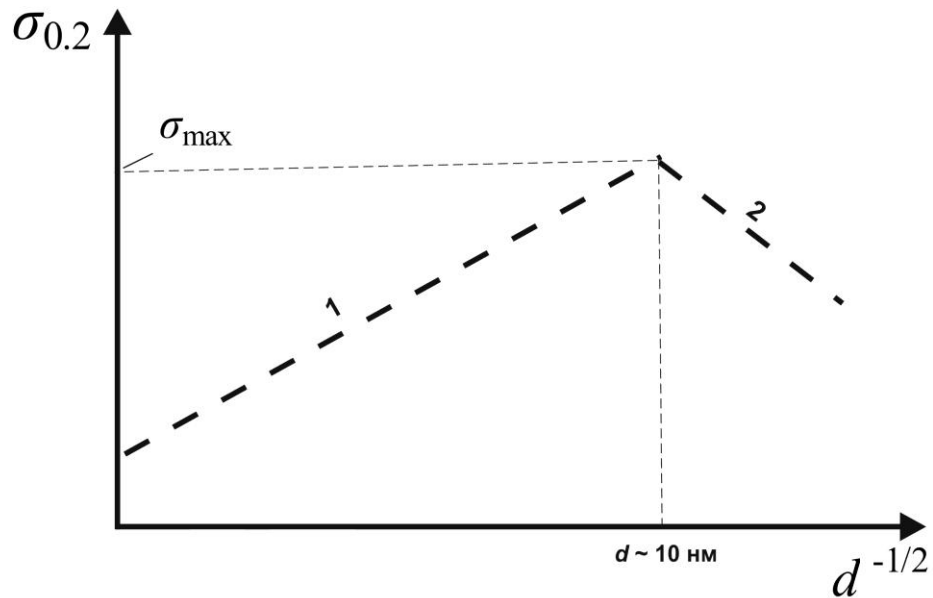


Рис. 1.2. Схематична залежність границі текучості від розміру зерна [38]: 1 – дислокаційне ковзання, 2 – зернограничне ковзання, σ_{max} – максимальна досяжна границя текучості шляхом зміцнення границі зерна. Зміцнення Хола-Петча обмежене розміром дислокації. Коли розмір зерна наближається до 10 нм, починається рух границь зерен.

Вивчення низькотемпературної міцності й пластичності УДЗ і НС зразків Cu, Ni, Nb, Ti, Zr, Al і ін., які отримані різними методами деформації (розмір зерен 50-500 нм), показало, що границя текучості УДЗ і НС зразків суттєво підвищує границю текучості КЗ полікристала. У ряді випадків границя текучості збільшується в 3 – 10 раз. Здрібнення зерна приводить також до істотного підвищення межі міцності. Підвищення міцнісних показників і УДЗ, і НС зразків помітно знижує їхній резерв пластичності в області кімнатних і помірковано низьких температур. При глибокому охолодженні УДЗ і НС зразків виявлене помітне збільшення пластичності [3,13,35,40-42].

1.4 Вивчення динамічної поведінки структурних дефектів і елементарних збуджень у металах методами акустичної спектроскопії

Як відомо, основним носієм пластичної деформації в кристалічних тілах є дислокації. Тому вивчення динамічних властивостей дислокацій дозволяє

пояснити (а в ряді випадків – і передбачити) зміну макроскопічних механічних властивостей матеріалу при зміні його структури й/або зовнішніх умов (наприклад, температури). Досвід по макроскопічній пластичності (активній деформації, повзучості) не дозволяє виявити тонкі особливості динаміки дислокацій: взаємодія дислокацій з електронною й фононою підсистемами кристала, рельєф Пайерлса, квазілокальні збудження і т.д. Такі відомості можуть бути отримані методами акустичної спектроскопії, які при відповідному виборі експериментальних умов поєднують у собі високу чутливість, вибірковість, гарну відтворюваність результатів, неруйнівний характер вимірювань. Ці методи можуть бути використані для досліджень у широкому інтервалі температур. Інтерпретація результатів акустичних експериментів може бути успішно зроблена завдяки наявності апробованих теоретичних досліджень у цій області.

Інтерес до вивчення динамічної поведінки дислокацій не обмежується рамками дослідження механічних властивостей кристалів. Наявність ефектної взаємодії дислокацій, що рухаються, з елементарними збудженнями у фононній, електронній і інших підсистемах кристала дозволяє використовувати експерименти по вивченню динамічних характеристик дислокацій як інструмента для дослідження різних фізичних властивостей цих підсистем. При цьому особливий інтерес представляє дослідження динамічної поведінки дислокацій в області низьких температур $T \ll T_D$ (T_D – температура Дебая), тому що динамічна поведінка дислокацій при цих температурах має важливі якісні особливості в порівнянні з іншими областями температур.

Застосування акустичної спектроскопії для вивчення елементарних збуджень і динамічної поведінки дислокацій у металах має давню історію. Уже в середині ХХ століття, коли тільки почали формуватися основні уявлення дислокаційної фізики, були проведені перші експерименти, що показали ефективність акустичних методів для вивчення дислокацій [43]. Протягом подальших 20-30 років була створена необхідна база для успішного проведення експериментальних і теоретичних досліджень у цій області [44].

При використанні методів акустичної спектроскопії величинами, що вимірюються, є дисипативні або тісно з ними пов'язані характеристики матеріалу (динамічні модулі пружності, фазові співвідношення між деформацією й напругою і т.д.). Донедавна більш розповсюдженим найменуванням усієї сукупності цих методів був термін «внутрішнє тертя».

Механічні коливання кристала, викликані дією зовнішніх знакозмінних пружних напружень, порушують термодинамічну рівновагу в підсистемах квазічастинок (фононів, електронів провідності і т.д.) і збуджують рух дефектів кристалічної ґратки (домішок, вакансій, дислокацій і т.д.). Частина енергії пружних коливань, що затрачується на збудження квазічастинок і дефектів, дисипує. Такі втрати приводять до загасання коливань і визначають внутрішнє тертя у твердих тілах і змінюють відповідні модулі пружності.

При зовнішніх динамічних впливах на тверді тіла, що виводять їх зі стану рівноваги, процес встановлення нового рівноважного стану, як правило, відстає за часом від зміни зовнішнього параметра, що характеризує ступінь впливу. Таке кінцеве в часі самопідлаштування до нового рівноважного стану у відповідь на зміну зовнішнього параметра називається релаксацією, а час, необхідний для встановлення нового рівноважного стану – часом релаксації τ . В окремих випадках, коли роль зовнішнього параметра відіграє механічна деформація, електричне або магнітне поле, ця властивість має назву механічної, діелектричної або магнітної релаксації.

Для одержання інформації про поведінку матеріалу за час, порівнянний з характерним часом релаксації, зручні динамічні експерименти, що використовують гармонійне зовнішнє збурення з малою амплітудою й частотою коливань $\omega \sim \tau^{-1}$. У цих експериментах на систему накладається періодично мінливий в часі зовнішній вплив $\alpha = \alpha_0 e^{i\omega t}$ (α_0 – амплітуда впливу) і визначається відгук системи $\beta = \beta_0 e^{i(\omega t - \varphi)}$ ($\beta_0 = \beta_0(\omega)$ – амплітуда відгуку, $\varphi = \varphi(\omega)$ – кут, на який відгук зрушується по фазі відносно зовнішнього впливу, так званий кут втрат). При цьому лінійність відгуку і його періодична зміна з тою ж частотою ω забезпечується досить малою амплітудою впливу. Відношен-

ня $\beta/\alpha = M^*(\omega)$ називається комплексною динамічною сприйнятливістю тіла, яка може бути записана в наступному вигляді: $M^*(\omega) = M_1(\omega) - i M_2(\omega)$. Для коливань конкретного фізичного типу величина $M_1(\omega)$ має значення динамічного модуля пружності, динамічної магнітної або діелектричної сприйнятливості. Відношення $M_2(\omega)/M_1(\omega) = \operatorname{tg} \varphi(\omega)$ визначає дисипацію енергії відповідного коливального процесу, обумовлену релаксацією (внутрішнє тертя).

У випадку так званого стандартного лінійного твердого тіла, яке вважається прийнятною моделлю для опису динамічного збудження більшості реальних матеріалів [45,46], величини $M_1(\omega)$ і $M_2(\omega)$ можна представити у вигляді:

$$M_1(\omega) = M_\infty \left[1 - \frac{\Delta_r}{1 + \omega^2 \tau^2} \right], \quad M_2(\omega) = M_\infty \Delta_r \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1.2)$$

де M_∞ – нерелаксована сприйнятливість, Δ_r – сила релаксації.

У багатьох випадках процес релаксації на мікроскопічному рівні носить термоактивований характер, і час релаксації описується співвідношенням Арреніуса з експонентною залежністю τ від температури:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (1.3)$$

тут U_0 – енергія активації й τ_0 – характерний період спроб, k – постійна Больцмана. Параметри U_0 і τ_0 є базовими мікроскопічними характеристиками відповідного релаксаційного процесу.

Для більшості релаксаційних процесів у твердих тілах $\Delta_r \ll 1$, тому зручними характеристиками динамічної релаксації є дефект сприйнятливості $\Delta M(\omega)/M_\infty$ (у випадку механічних коливань – дефект модуля Юнга $\Delta E(\omega)/E_\infty$ або модуля зсуву $\Delta G(\omega)/G_\infty$) і зворотна добротність $Q^{-1}(\omega)$ – внутрішнє тертя або декремент коливань $\delta(\omega) = \pi Q^{-1}(\omega)$. Крім того, макрохарактеристики релаксації, що реєструються в експериментах, є результатами сумарної дії системи елементарних релаксаторів, які характеризуються параметрами

U_0 і τ_0 , а сила релаксації Δ_r пропорційна питомому внеску окремих релаксаторів і їх концентрації в матеріалі. Макроскопічні характеристики динамічного відгуку матеріалу (1.2) розглядаються як функції двох незалежних змінних, що задаються умовами експерименту – температури T і частоти коливань ω . У більшості випадків динамічний відгук відповідає динамічній релаксації так званого «стандартного лінійного тіла» [47] і описується виразом:

$$Q^{-1}(T, \omega) = \frac{\delta(T, \omega)}{\pi} = \Delta_r \frac{\omega\tau(T)}{1 + \omega^2\tau^2(T)}, \quad (1.4)$$

$$\frac{M_\infty - M(T, \omega)}{M_\infty} = \frac{\Delta M(T, \omega)}{M_\infty} = \frac{\Delta_r}{1 + \omega^2\tau^2(T)}. \quad (1.5)$$

У літературі цей тип динамічної релаксації називають «дебаєвською релаксацією».

Взаємодія зовнішнього динамічного впливу з термічно активованими релаксаторами має резонансний характер. При виконанні умови

$$\omega\tau(T) = 1 \quad (1.6)$$

у випадку стандартного лінійного тіла на залежностях внутрішнього тертя (декременту) від температури або частоти повинні спостерігатися піки, відповідні до точок максимумів T_p (при $\omega = \text{const}$) або ω_p (при $T = \text{const}$).

Сукупності описаних особливостей, що реєструються при вивченні твердих тіл динамічними методами, у літературі часто називають спектрами динамічної релаксації матеріалів – температурними або частотними.

Приклад експериментального спостереження релаксаційного резонансу показаний на рис. 1.3 [48,49], де наведені температурні залежності декременту коливань $\delta(T)$, що вимірювались одночасно з температурними залежностями модуля Юнга $E(T)$ у недеформованому й пластично деформованому на 3 % монокристалі високочистого заліза. Пластична деформація приводить до появи піка на залежності $\delta(T)$ при температурі $T_p \approx 56$ К.

На температурних і частотних залежностях динамічної сприйнятливості релаксаційним пікам поглинання відповідають розмиті сходишки дефекту модуля $\Delta M(\omega, T)/M_\infty$ із центрами в T_p або в ω_p , відповідно. Величину M_∞ у

випадку механічних коливань називають нерелаксованим модулем пружності й позначають як E_U або G_U . Значення нерелаксованого модуля пружності може бути отримане в границі нескінченно великої частоти $\omega \rightarrow \infty$ або при $T \rightarrow 0$ К, коли жоден релаксатор даної природи не дає внесок у зменшення модуля пружності. В іншому граничному випадку низьких частот і/або високих температур усі наявні релаксатори вносять свій внесок у зміну величини динамічного модуля, який у цьому випадку називають релаксованим (E_R або G_R). Максимальна відносна зміна величини модуля пружності, що обумовлюється даною редаксацією, називають силою динамічної релаксації $\Delta_r = 1 - E_R / E_U$. У проміжку між E_U і E_R релаксаційна складова модуля пружності E_r залежить від температури (див. рис. 1.3).

Пластична деформація приводить до появи дефекту модуля $\Delta E / E$, що обумовлюється квазістатичними й динамічними ефектами. Квазістатичним ефектом можна вважати зниження величини нерелаксованого модуля пружності E_U у деформованих зразках на постійну величину $\Delta E_{U\text{деф.}} = E_{U\text{исх.}} - E_{U\text{деф.}}$ у порівнянні з початковими зразками. Спостережуване на рис. 1.3 квазістатичне зменшення модуля Юнга на величину $\sim 0.5\%$ у результаті пластичної деформації обумовлене зміною параметрів дислокаційної структури (збільшенням щільності дислокацій, зміною середньої довжини дислокаційних сегментів і т.д.). Динамічні ефекти в деформованих зразках проявляються у вигляді розмитих "сходинок" динамічного дефекту модуля $\Delta E / E (T)$, які, як відзначалося вище, завжди спостерігаються в області локалізації піків внутрішнього тертя.

Вимірювану в експерименті залежність $\delta (T)$ можна представити у вигляді суми релаксаційної $\delta_r (T)$ і фонові $\delta_{BG} (T)$ компонент декременту коливань. Тому коректний аналіз піків внутрішнього тертя повинен починатися із процедури віднімання фонових втрат [49,50,51] для того, щоб виділити в чистому вигляді релаксаційний внесок у декремент коливань даної системи релаксаторів

$$\delta(T) = \delta_{BG}(T) + \delta_r(T).$$

(1.7)

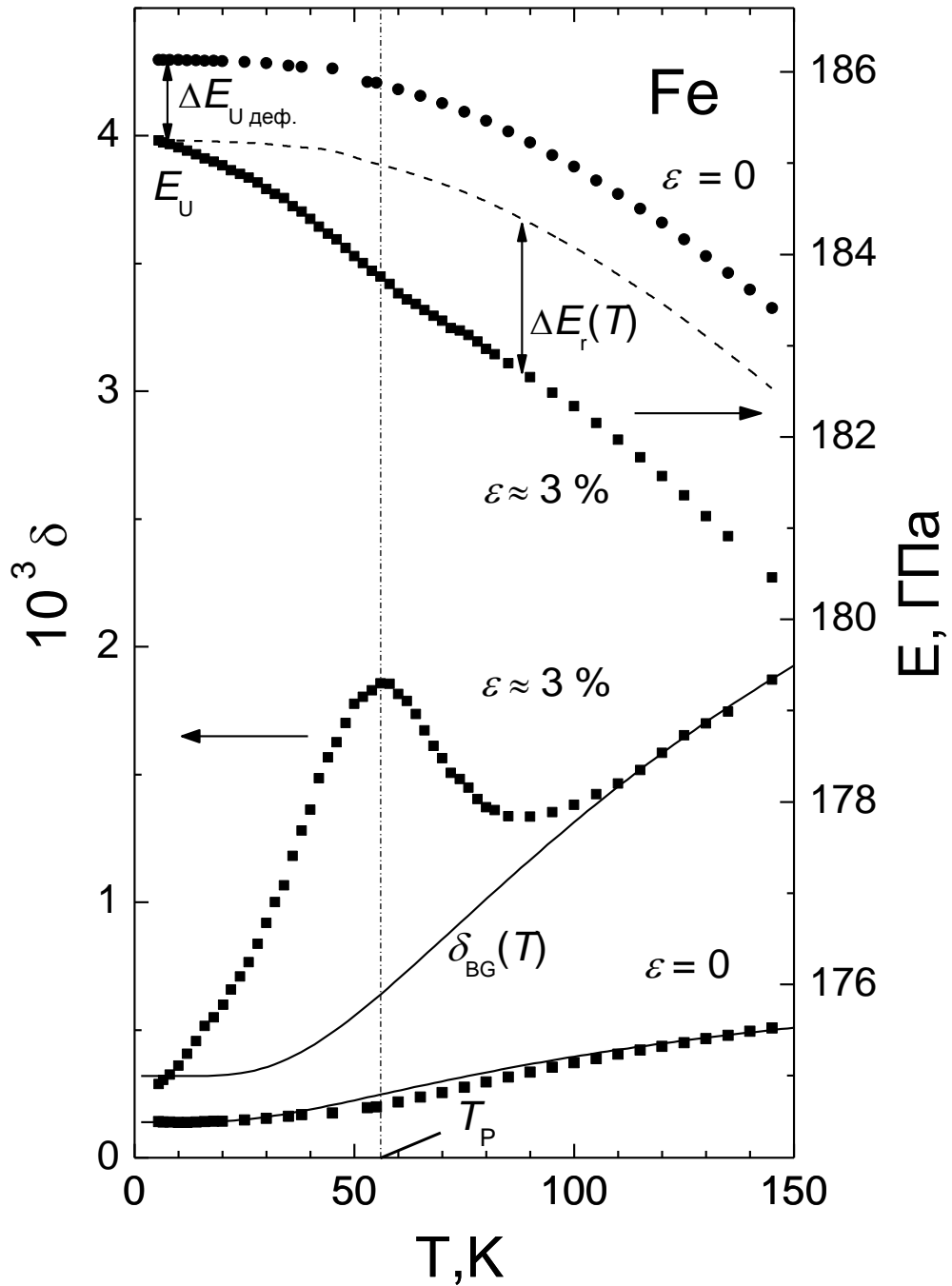


Рис. 1.3. Температурні залежності декременту коливань (ліва вісь) і динамічного модуля Юнга (права вісь) у недеформованому й пластично деформованому на $\epsilon_{pl} \approx 3\%$ монокристалі високочистого заліза [49]. Суцільними лініями показані фонові втрати.

Звичайно передбачається, що фонові втрати експоненційно залежать від температури [52]:

$$\delta_{BG}(T) = A \exp\left(\frac{-B}{kT}\right) + \delta(5K), \quad (1.8)$$

де A і B – підгінні параметри.

На рис. 1.4 наведена температурна залежність релаксаційної компоненти декременту коливань деформованого зразка заліза, побудована за даними рис. 1.3. Три основні параметри піка містять у собі інформацію про параметри релаксаторів даного релаксаційного процесу: температура піка T_p , його висота $\delta_{r \max}$ і ширина піка $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})$, узята на напіввисоті $\delta_{r \max}/2$. Зв'язок кожного із цих параметрів з параметрами дислокаційної підсистеми кристала буде уточнений нижче при описі моделей конкретних дислокаційних релаксаторів.

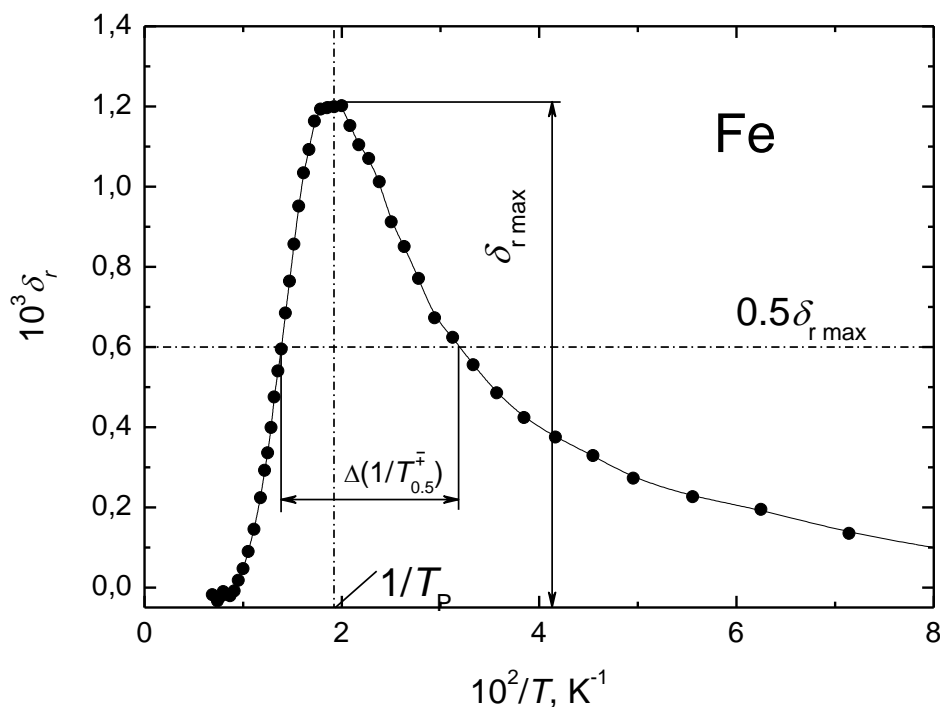


Рис. 1.4. Температурна залежність релаксаційної компоненти декременту коливань $\delta_r(1/T)$ монокристалічного зразка високочистого заліза, деформованого при кімнатній температурі до величини залишкової пластичної деформації $\varepsilon_{pl} \approx 3\%$ [49].

1.5 Теоретичні моделі дислокаційних релаксаторів

У наступних двох розділах буде розглянуто кілька типів елементарних дислокаційних процесів (дислокаційних релаксаторів), які здійснюють найбільш істотний вплив на низькотемпературні акустичні властивості вивчених у дисертації кристалічних металів і отриманих на їхній основі наноструктурних матеріалів. Теоретичний опис цих процесів базується на використанні моделі дислокаційної струни й послідовному врахуванні впливу на її рух поля пружних напружень, що супроводжує акустичні коливання матеріалу, дальнодіючих макроскопічних внутрішніх напружень, створених різними структурними дефектами, а також трьох типів бар'єрів мікроскопічної природи:

- локалізованих на атомних відстанях бар'єрів, які створені домішковими атомами, вакансіями, дислокаціями «лісу» і т.п.;
- ґраточних бар'єрів Пайерлса I роду;
- ґраточних бар'єрів Пайерлса II роду.

Роль елементарних дислокаційних релаксаторів відіграють короткі сегменти дислокаційних струн, які під дією поля напруг акустичної хвилі долають перераховані вище бар'єри. Кожному типу релаксаторів зіставляється релаксаційний резонанс і відповідний пік внутрішнього тертя: відрив дислокаційних сегментів від домішкових центрів закріплення, резонансне збудження парних кінків на дислокаційних лініях у рельєфі Пайерлса I роду, подолання одиночними кінками бар'єрів Пайерлса II роду, збудження власних коливань дислокаційних сегментів із закріпленими кінцями.

1.5.1 Струнна модель дислокації і її модифікації

Уперше експериментальне підтвердження взаємодії дислокаційної підсистеми зі звуковими хвилями було якісно отримане в роботі Ріда в 1940 р. [43]. Потім у роботах Ешелбі [53], Мотта [54] і Фріделя [55] були розпочаті спроби розрахувати поглинання й дефект модуля пружності, обумовлені наявністю дислокацій. В 1952 р. Келер [56] для опису руху дислокаційних сег-

ментів запропонував використовувати аналогію зі струною, що коливається. Згідно із цією моделлю, дислокаційні сегменти являють собою відрізки струн, що закріплені із двох сторін або домішками, або іншими стопорами (наприклад, вузлами дислокаційної сітки) (рис. 1.5).

Миттєва конфігурація струни $u(x,t)$ змінюється за законом $u(x,t) = u_0(x) \exp i[\omega t - \varphi(\omega)]$, де $\varphi(\omega)$ – кут втрат, а внесок сегмента у внутрішнє тертя уявної частини зсуву пропорційний $\text{Im } u = -u_0(x,\omega) \sin \varphi(\omega)$. Келер не розглядав конкретного механізму дисипації енергії дислокацією, що коливається, а обмежився врахуванням у рівнянні руху дислокаційної лінії сили гальмування, пропорційної його швидкості $\dot{u} = \frac{\partial}{\partial t} u(x,t)$.

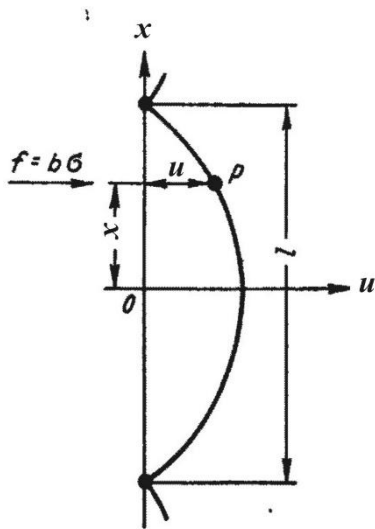


Рис. 1.5. Модель Келера [50]: закріплені на кінцях сегмент дислокаційної струни й дія на нього зовнішньої напруги зсуву $\sigma(t)$, що створює лінійну густину сили $f(t) = b \sigma(t)$, де b – величина вектора Бюргерса дислокації. Миттєва конфігурація сегмента $u(x,t)$ визначається рівнянням руху струни з урахуванням її маси, натягу й коефіцієнта тертя.

Подальший розвиток модель Келера одержала в 1956 р. у роботі Гранато й Люкке [50], які припустили, що до деформації чистий монокристал уже містить сітку досить довгих дислокаційних сегментів, а при введенні домішок відбувається додаткове закріплення дислокацій за допомогою механізму Коттрелла [57]. Таким чином, є дві характеристичні довжини: довжина L_N , обумовлена сіткою дислокацій, і довжина L_c , обумовлена відстанню між домішками (рис. 1.6). Якщо прикладена зовнішня періодична напруга $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$, тоді, наряду із пружною деформацією, є додаткова деформація за рахунок прогину дислокаційних сегментів і пов'язана з нею дисипація енергії пружних коливань, збуджених у кристалі (внутрішнє тертя або поглинання ультразвуку). Дислокаційна деформація ε_d пропорційна напрузі σ при $\sigma < \sigma_c$.

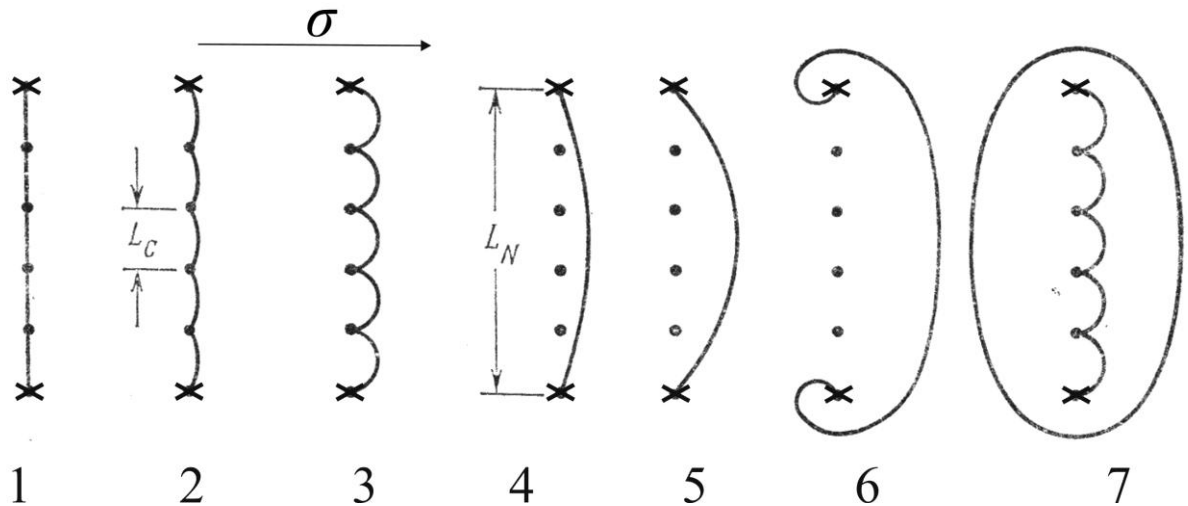


Рис. 1.6. Модель Гранато-Люкке [50]: послідовність конфігурацій дислокаційної струни при збільшенні сили $f = b \sigma$, що діє на дислокацію: 1 – вихідна конфігурація, 2,3 – коливання без відриву, 4,5 – відрив від слабких точок закріплення (X – сильні центри закріплення), 6,7 – спрацьовування джерела Франка-Ріда при більших значеннях σ .

(σ_c – граничне значення напруги відриву сегментів L_C від домішкових центрів): це процес лінійної (амплітудно незалежної) динамічної дислокаційної релаксації (конфігурації 2,3). Амплітудно незалежне дислокаційне внутрішнє тертя обумовлене квазів'язкою взаємодією дислокацій з фононною, електронною, магнетонною підсистемами кристалів (див. нижче).

При більш високих значеннях амплітуд напруги $\sigma_0 > \sigma_{0c}$ дислокаційна релаксація обумовлена відривами дислокаційних сегментів від домішкових точок закріплення й отримує нелінійну залежність від амплітуди напруги σ_0 (амплітудно залежне внутрішнє тертя).

Опис динамічних і релаксаційних властивостей перерахованих вище елементарних дислокаційних релаксаторів базується на уявленнях, згідно з якими механічні властивості протяжної дислокаційної лінії аналогічні властивостям пружної струни [58]. Переміщення дислокації являє собою колективну погоджену перебудову атомної структури кристала в області її ядра. При континуальному описі кристала таке колективне переміщення атомів зводиться до руху уявної лінії, розташованої в центрі ядра дислокації, а її ме-

ханічні властивості ототожнюються із властивостями натягнутої пружної струни, яка має лінійну густину власної енергії (лінійним натягом дислокації) $C \approx 0,5G b^2$ і ефективною масою $M \approx 0,5\rho b^2$ (b – величина вектора Бюргерса, ρ – густина кристала, G – модуль зсуву в площині ковзання дислокації).

Пов'язані з рухом дислокацій деформації атомної структури кристала супроводжуються також збудженням і релаксацією в підсистемах квазічастинок – фононів, електронів провідності, магنونів, а також квазілокальних коливань, що приводить до в'язкого гальмування елементів дислокаційної струни з деяким коефіцієнтом в'язкості B . Величина цього коефіцієнта визначається параметрами сумарної взаємодії квазічастинок і квазілокальних коливань зі створюваними дислокацією деформаціями кристала. Кожна складова цієї взаємодії має свою власну залежність від температури, так що сумарний коефіцієнт в'язкості рівний

$$B = B_{\text{ph}}(T) + B_e(T) + B_m(T) + B_{\text{ql}}(T). \quad (1.9)$$

Струнна модель виявляється досить ефективною при описі консервативного руху дислокації в площинах ковзання й щодо малих вигинів дислокаційної лінії. У цих випадках у якості динамічної змінної дислокаційної лінії зручно розглядати її відхилення $u(x, t)$ від деякої статичної конфігурації $u_0(x)$, що однозначно проектується на пряму лінію – вісь Ox (див. рис. 1.5), а динаміка дислокаційної струни описується рівнянням руху

$$M \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + B \frac{\partial u}{\partial t} - C \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = b\sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (1.10)$$

Декремент коливань, обумовлений коливаннями дислокаційної струни, у першому наближенні може бути записаний як

$$\delta = \Omega \Delta_0 \Lambda L^2 \frac{d}{\omega_0} \frac{\omega/\omega_0}{\left[1 - (\omega/\omega_0)^2\right]^2 + (d/\omega_0)^2 (\omega/\omega_0)^2} \quad (1.11)$$

Такий релаксатор характеризується двома параметрами з розмірністю частоти:

$$\omega_0 = \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{C}{M}}, \quad (1.12)$$

$$\omega_m = \frac{\pi^2 C}{L^2 B} \quad (1.13)$$

Тут ω_0 – резонансна частота вільних коливань сегмента струни довжиною L під час відсутності в'язкого гальмування ($B = 0$), а ω_m – характеристична величина зворотного часу загасання цих коливань у присутності гальмування з коефіцієнтом в'язкості B .

У випадку великої в'язкості ($B \gg \pi (MC)^{0.5} / L$) вираз (1.11) здобуває звичайну релаксаційну форму

$$\delta = \frac{\Omega \Delta_0 \Lambda L^2 \omega \tau_B}{1 + \omega^2 \tau_B^2}, \quad (1.14)$$

яка описує так званий динамічний дислокаційний резонанс. Він суттєво відрізняється від термічно активованих дислокаційних резонансів, тому що температурна залежність часу динамічної релаксації $\tau_B(T) = 1/\omega_B(T)$ у цьому випадку якісно відрізняється від експонентної залежності (1.3). У металевих кристалах коефіцієнт тертя дислокаційної струни $B(T)$ може мати дві або більш складових (див. вираз (1.9)). У більшості випадків залежність коефіцієнта гальмування від температури $B(T)$ описується степенною функцією й релаксаційний резонанс, обумовлений умовою $\omega \tau_B(T) = 1$, являє собою широкий пік, на відміну від суттєво більш гострого піка поглинання для термічно активованих релаксаційних процесів. У ряді металевих і лужногалоїдних кристалів з помірно-високими щільностями дислокацій $\Lambda \sim (10^7 \div 10^8) \text{ см}^{-2}$ при досяжних в експерименті значеннях частоти коливань $\omega \leq 10^8 \text{ с}^{-1}$ можливо виконання співвідношень $\omega \approx \omega_m \ll \omega_0$ і спостереження даного специфічного дислокаційного резонансу.

Вимірювання декременту поблизу максимуму дозволяють визначити комбінацію параметрів $\Lambda L^2/C$ і C^2/LB або Λ/B . Та ж інформація може бути отримана з декременту й дефекту модуля пружності, що вимірюються при частотах $\omega \ll \omega_m$:

$$\delta = 120 \Omega \Delta_0 \Lambda L^2 \frac{\omega B L^2}{\pi^2 C}, \quad (1.15)$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{6\Omega\Delta_0\Lambda L^2}{\pi}. \quad (1.16)$$

Наведений вище розгляд відноситься до випадку малих амплітуд деформації, коли дислокаційні сегменти лише прогинаються під дією прикладеної в площині ковзання напруги, не відриваючись від закріплюючих центрів (наприклад, домішкових атомів). Як ми вже відзначали, у цьому випадку декремент коливань, який визначається квазів'язким рухом дислокацій, не залежить від амплітуди деформації (амплітудно незалежне внутрішнє тертя). У теорії Гранато-Люкке було запропоновано також опис амплітудно залежного внутрішнього тертя, обумовленого безактиваційним ($T = 0$ К) відривом дислокацій від стопорів. Відрив дислокацій від точок закріплення відбувається в тому випадку, коли сила, прикладена до дислокаційного відрізка, перевищує силу, що діє з боку точок закріплення. Для двох сусідніх дислокаційних петель із довжинами L_1 і L_2 перша сила рівна $b\sigma_c(L_1+L_2)/2$, у той час як максимальний сила f_m , що діє з боку точки закріплення, має величину порядку E_c/b , де E_c – енергія зв'язку точки закріплення. Таким чином, умова відриву може бути записана у вигляді

$$\frac{b\sigma(L_1 + L_2)}{2} = f_m \approx \frac{E_c}{b}. \quad (1.17)$$

При досягненні напруги відриву σ_c має місце значне збільшення дислокаційної деформації ε_d при постійній нарузі (див. ділянка АВ на рис. 1.7а). Енергетичні втрати в цьому випадку обумовлені тим, що протягом розвантажувальної частини циклу напруги (ділянка В на рис. 1.7а) довгі дислокаційні петлі пружно стягуються, у результаті чого має місце гістерезис. При поверненні у вихідне положення дислокаційні сегменти знову закріплюються домішками, і в наступному напівциклі процес відриву повторюється. Енергетичні втрати прямо пропорційні площі, що охоплюється петлею гістерезису на залежності $\sigma(\varepsilon_d)$. Оскільки співвідношення між дислокаційною деформацією й напругою не залежить від частоти, даний тип втрат є частотно-незалежним.

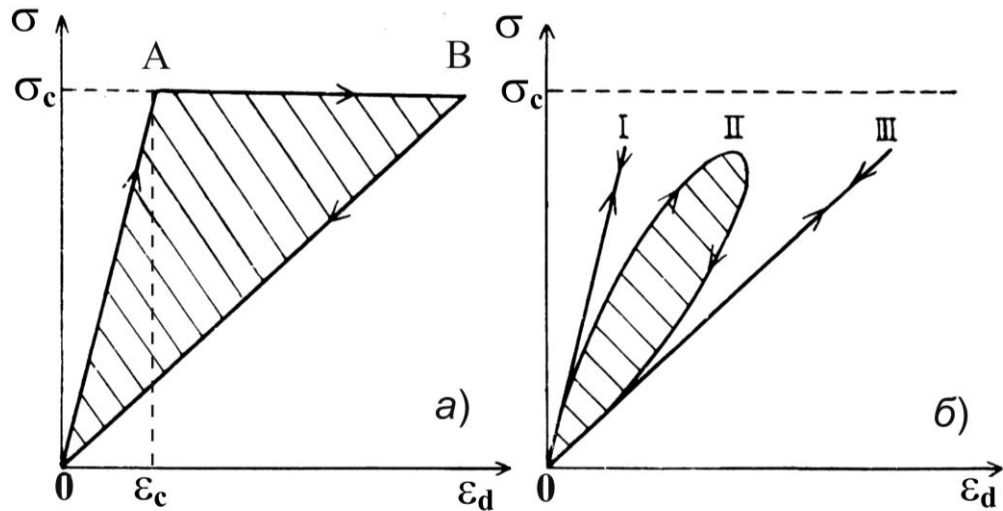


Рис. 1.7. Залежність напруги від деформації для моделі, що представлена на рис. 1.6 (конфігурація 4).

У реальному кристалі дислокаційні сегменти мають різну довжину, тобто ми маємо справу з розподілом дислокаційних сегментів по довжинах. Різні відрізки дислокаційної сітки мають різну напругу відриву. Щоб обчислити амплітудну залежність декременту необхідно знати функцію розподілу довжин сегментів. У моделі Гранато-Люкке передбачалося, що, по-перше, усі відрізки між нездоланими перешкодами (вузлами дислокаційної сітки) мають ту саму довжину L_N , по-друге, що $L_N \gg L_C$ і, нарешті, передбачалося, що при нульовій нарузі петлі розподілені по довжинах безладним чином, тобто згідно з експоненціальним розподілом Келера

$$N(l)dl = \frac{\Lambda}{L_C^2} \exp\left(-\frac{l}{L_C}\right) dl, \quad (1.18)$$

де $N(l)dl$ – кількість петель, що мають довжину в межах від l до $l+dl$, L_C – середня довжина петлі, Λ – загальна довжина дислокаційних ліній, що беруть участь у процесах відриву й утримуються в одиниці об'єму. При цьому вираз для амплітудно задежної частини декременту коливань δ_H має такий вигляд:

$$\delta_H = \frac{c_1}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{c_2}{\varepsilon_0}\right), \quad (1.19)$$

де

$$c_1 = \frac{\Omega \Delta_0 \Lambda L_N}{\pi L_C} c_2, \quad c_2 = \frac{K \eta b}{L_C}.$$

Тут ε_0 – амплітуда деформації, Ω – фактор орієнтації, $\Delta_0 = 8Gb^2 / \pi^3 C$, G – модуль зсуву, b – вектор Бюргерса, C – лінійний натяг дислокації, K – орієнтаційний фактор, η – параметр невідповідності Коттрелла.

При температурах відмінних від 0 К можливий також термічно активований процес відриву дислокаційних сегментів від стопорів при напругах $\sigma < \sigma_c$ (рис 1.7б) з характерним часом відриву $\tau(T) = \tau_0 \exp(U_c / kt)$, де U_c – енергія зв'язку дислокації із домішковим атомом. Дана модель дислокаційного релаксатора використана в роботі [59] для опису піків динамічної дислокаційної релаксації Коїви-Хасігуті (КХ релаксації). Проведений в [59] аналіз показав, що при періодичній малоамплитудній зміні напруги процеси термоактивованого відриву дислокацій від центрів закріплення повинні призводити до появи амплітудно-незалежних релаксаційних резонансів. Однак, поведінка кристала, що містить закріплені дислокації, відрізняється від поведінки стандартного лінійного тіла. Процес відриву дислокацій несиметричний стосовно навантаженню й розвантаженню кристала: відриви сегментів відбуваються під дією прикладеної напруги й термічних флуктуацій, а повернення у вихідне положення є безактиваційним і відбувається під дією сили лінійного натягу дислокації. У зв'язку із цим вираз для релаксаційної компоненти декременту поблизу піка Коїви-Хасігуті має більш складний вигляд, ніж для дебаєвської релаксації:

$$\delta_r^{\text{KH}} = \Delta_M^{\text{KH}} \frac{2}{(\omega\tau)^{-2} + 4} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi}{\omega\tau}\right) \right] \quad (1.20)$$

Відповідно, релаксаційний резонанс у цьому випадку повинен спостерігатися не при $\omega \cdot \tau(T) = 1$, а за умови $\omega \cdot \tau(T) = 1.3331$ [59].

1.5.2 Рух дислокацій у потенційному рельєфі Пайєрлса: кінки на дислокаціях як елементарні релаксатори

Досить істотну роль у розвитку теорії дислокаційних релаксаторів зіграли сформульовані Пайєрлсом уявлення про періодичну зміну власної енергії дислокації при зсувах дислокаційної лінії в площині ковзання, вони відбуваються з періодом, рівним параметру ґратки в напрямку руху: це так званий ґратковий рельєф Пайєрлса I роду для дислокаційної струни (рис. 1.8).

Динамічні й релаксаційні властивості дислокаційних релаксаторів можна описати на основі рівняння, узагальнюючого (1.10), розглядаючи окремі релаксатори як малі фрагменти дислокаційної струни зі специфічними для кожного типу релаксаторів граничними умовами.

$$M \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + B \frac{\partial u}{\partial t} - C \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial u} [U_{Pl}(u) + U_{is}(u)] = b\sigma(x, t). \quad (1.21)$$

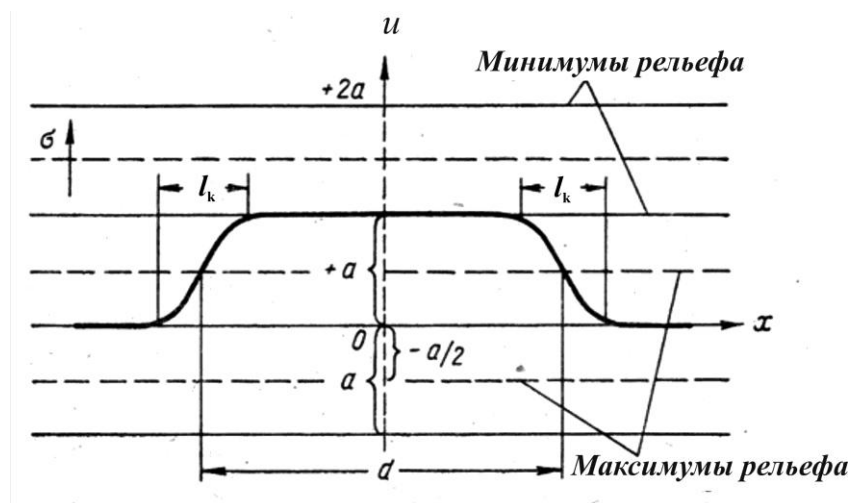


Рис. 1.8. Модель Шоклі-Зегера парних перегинів (кінків) на дислокаційному сегменті при його русі в потенційному рельєфі Пайєрлса [60]: a – період рельєфу, l_k – ширина одиночного кінка, d – ширина парного кінка.

Тут $U_{Pl}(u)$ і $U_{is}(u)$ – відповідно лінійна густина енергії періодичного потенціалу Пайєрлса I роду й лінійна густина енергії взаємодії дислокаційної лінії з полями внутрішніх напружень, що створюються як точковими, так і дальнодіючими дефектами структури.

А. Зегер показав [60], що рух дислокації в рельєфі Пайєрлса I роду можливий завдяки виникненню специфічних нелінійних збуджень, які одержали

назву парних кінків (рис. 1.8). Динаміка цих збуджень описується рівнянням і граничними умовами виду:

$$\begin{aligned} M \frac{\partial^2}{\partial t^2} u - C \frac{\partial^2}{\partial x^2} u + \frac{\partial}{\partial u} U_{\text{P1}}(u) &= b\sigma_0 \exp(i\omega t), \\ u\left(\frac{L}{2}, t\right) &= u\left(-\frac{L}{2}, t\right) = 0, \end{aligned} \quad (1.22)$$

де L – довжина сегмента струни з жорстко закріпленими кінцями; передбачається, що $L \gg l_k$. При збудженні й розширенні парного кінка до точок закріплення основна частина сегмента L переміщується між сусідніми долинами рельєфу на відстані $u = \pm a$, а потенційна енергія сегмента L періодично змінюється з амплітудою $U_0^{\text{P1}} \approx 2E_k$, де E_k – енергія одиночного кінка:

$$E_k = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{2ab\sigma_{\text{P1}}C}{\pi}}, \quad (1.23)$$

При $\sigma \ll \sigma_{\text{P1}}$ і відмінної від нуля температурі такі збудження виникають завдяки термічній активації, а сегмент L може відігравати роль елементарного релаксатора.

Основні геометричні й енергетичні характеристики кінків визначаються рішеннями $U = U_k(x)$ статичного рівняння рівноваги дислокаційної струни, як окремого випадку рівняння (1.22). Відповідне рівняння й граничні умови мають вигляд:

$$\begin{aligned} -C \frac{\partial^2}{\partial x^2} u + \frac{\partial}{\partial u} U_{\text{P1}}(u) &= 0, \\ u(-\infty) &= 0, \quad u(\infty) = a. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Аналітично рішення цієї задачі можна одержати для синусоїдального рельєфу Пайєрлса

$$U_{\text{P1}}(u) = \frac{ab\sigma_{\text{P1}}}{\pi} \sin^2 \frac{\pi u}{a}, \quad (1.25)$$

де σ_{P1} – критичне напруження для безактиваційного руху прямолінійної дислокаційної лінії в рельєфі (напряга Пайєрлса I роду).

У теорії динамічних і релаксаційних властивостей кінків, крім енергії кінка E_k , важливу роль відіграють також ширина кінка l_k [61]

$$l_k = \sqrt{\frac{2Ca}{\pi b \sigma_{Pl}}}, \quad (1.26)$$

і його ефективна маса m_k

$$m_k = \frac{4a^2 M}{\pi l_k}. \quad (1.27)$$

Ці параметри безпосередньо пов'язані з параметрами дислокаційної струни й рельєфу Пайєрлса.

При температурах вище 0 К дислокації можуть переміщатися в кристалі й при $\sigma < \sigma_p^0$. По Шоклі (1952 р.), перехід спочатку відбувається внаслідок теплових флуктуацій на невеликій частині довжини дислокації, на обох сторонах якої утворюються два S-подібних проміжних відрізка, так звані перегини (кінки). Ці два дислокаційні перегини мають протилежний знак і притягуються, тому дана конфігурація може перебувати в деякій рівновазі (нестійкій) тільки під дією зовнішньої напруги зсуву $\sigma = \sigma_c$. При рівновазі критична відстань $d_c(\sigma)$ між перегинами залежить від напруги зсуву σ :

$$d_c = \frac{\omega}{\pi} \ln \frac{16\sigma_p}{\pi\sigma}. \quad (1.28)$$

Якщо відстань виявляється більше критичної, то перегини розбігаються в обидва боки до кінців дислокаційної лінії; при цьому вся дислокація робить перехід у сусідню потенційну долину: цей процес супроводжується пластичною деформацією й дисипацією пружної енергії. Якщо $E_c(\sigma)$ – енергія критичної конфігурації, то середній час її термофлуктуаційного зародження $\tau(T) = \tau_0 \exp(E_c/kT)$, і при періодичній зміні напруги $\sigma(t) = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ виникає релаксаційний резонанс. У першому наближенні, можна вважати, що

$$E_c = U_0 = 2E_k = \frac{4a}{\pi} \sqrt{\frac{2ab\sigma_{Pl}C}{\pi}}, \quad (1.29)$$

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{2\pi M}{\sigma_{Pl}}}, \quad (1.30)$$

де U_0 – енергія активації даного релаксаційного процесу.

Дана модель дислокаційного релаксатора використана Зегером [60] для опису піків Бордоні в ГЦК металах і їх аналогів в ОЦК і ГЦП кристалах, які спостерігаються в області низьких температур. Отримане в експерименті значення енергії активації U_0 дозволяє оцінити основні параметри потенційного рельєфу: напруга Пайєрлса I рода σ_{P1}

$$\sigma_{P1} = \frac{\pi^3}{16} \frac{U_0^2}{a^3 b^3 G}, \quad (1.31)$$

енергію одиночного кінка E_k (1.23), ширину кінка l_k (1.26), критичну відстань d_c (1.28) між кінками протилежного знака.

Крім параметрів рельєфу Пайєрлса, з висоти й положення піка на температурній осі може бути також отримана інформація про інші параметри дислокаційної структури.

Застосовуючи теорію абсолютних швидкостей реакції, способом, аналогічним тому, який дан Мезоном [62], можна показати, що δ_{\max} при температурі T_{\max} релаксаційного піка дорівнює

$$\delta_{\max} = \frac{\pi p}{2(1+p)^{1/2}}, \quad (1.32)$$

де

$$p = \frac{2N_0 ab^2 S G l_k}{k T_{\max}} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{d_c}{l_k} + 0.3 \right), \quad (1.33)$$

Тут N_0 – число дислокаційних сегментів на одиниці об'єму (середня довжина сегмента рівна L), що вносять внесок у релаксаційний процес; S – площа, що пересікається однією дислокацією в ході процесу. Нижня межа висоти піка визначається підстановкою $S = La$.

Верхня межа для δ_{\max} одержується із припущення, що кожна дислокаційна петля описує найбільшу можливу площу, обумовлену прикладеною напругою, енергією E_0 і довжиною L . Ця верхня межа дорівнює

$$\delta_{\max} \approx \frac{\pi L^3 N_0}{24}. \quad (1.34)$$

Окремий перегин (геометричний кінк) на дислокації, що з'єднує прямолінійні сегменти в сусідніх долинах рельєфу Пайєрлса (рис. 1.9), також може відігравати роль елементарного дислокаційного релаксатора, якщо враховувати так званий потенційний рельєф Пайєрлса II роду – періодичну зміну енергії кінка при переміщенні його центру x_k уздовж напрямку долини рельєфу Пайєрлса I роду (рис. 1.9). Термічно активоване переміщення кінка через бар'єри U_{P2} є релаксаційним процесом із середнім часом релаксації $\tau(T) = \tau_{02} \exp(U_{P2}/kT)$ і при періодичній зміні напруги σ можливий релаксаційний резонанс. Дана модель використана в роботі [63] для інтерпретації піка Крамера й Бауера.

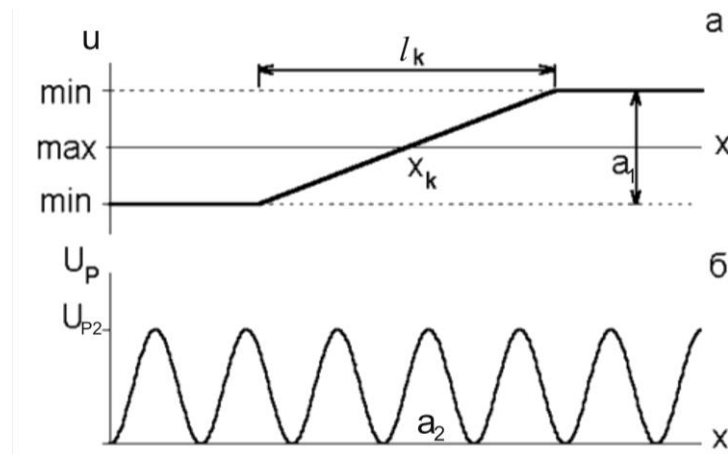


Рис. 1.9. *а* – перегини (кінки) на дислокаційній лінії в моделі [64]: x_k – координата одиничного кінка, l_k – його ширина; *б* – потенційний рельєф Пайєрлса II роду $U_P(x)$ з періодом a_2 і висотою бар'єрів U_{P2} .

Механічні властивості окремого кінка аналогічні властивостям матеріальної частинки, тому ці збудження розглядаються як псевдочастинки. Роль динамічних змінних такої псевдочастинки відіграє координата центру кінка $x_k(t)$ і його швидкість $\dot{x}_k = dx_k / dt$, а при наявності напруги зсуву в площині ковзання на неї діє сила $f_k = a b \sigma(x, t)$.

Переміщення кінка уздовж дислокаційної лінії супроводжуються подоланням періодичного потенційного рельєфу Пайєрлса II роду з періодом a_2 і висотою бар'єра U_{P2} (рис. 1.9б). Для цього рельєфу також існує критичне напруження σ_{P2} безактиваційного переміщення кінків на більшій відстані. При σ

$< \sigma_{P2}$ перехід кінка через бар'єр U_{P2} між сусідніми мінімумами рельєфу відбувається завдяки термічній активації із часом релаксації $\tau = \tau_{P2}(T)$, при цьому роль енергії активації відіграє висота бар'єра U_{P2} , а періоду спроб τ_0^{P2} – період вільних коливань кінка поблизу точки мінімуму потенціалу $U_{P2}(x)$. В акустичних експериментах цей релаксаційний процес приводить до появи термічно активованого резонансу за умови $\omega \tau_{P2}(T) = 1$. При термоактиваційному аналізі цього резонансу висота бар'єрів U_{P2} і період коливань τ_0^{P2} звичайно розглядаються як феноменологічні параметри теорії, а одержання емпіричних оцінок для цих величин є однією з кінцевих цілей акустичної спектроскопії дислокаційних процесів. В експерименті релаксаційний резонанс даного типу спостерігається у вигляді піків Ніблетта-Уїлкса, які проявляються як низькотемпературні сателіти піків Бордоні [65].

У металі з досить великою концентрацією легуючих домішок при холодній пластичній деформації можлива поява дислокаційних ліній з конфігураціями, показаними на рис. 1.10: утворення великої кількості ланцюжків дислокаційних кінків довжини L , обмежених домішковими точками закріплення.

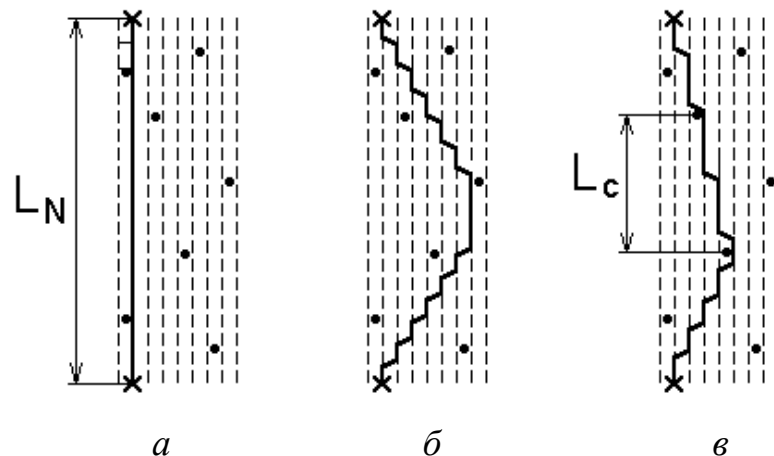


Рис. 1.10. Дислокаційна модель ланцюжків кінків на дислокації, що обмежена домішками (•) і вузлами (X) дислокаційної сітки (а). Прямолінійний відрізок дислокації, що лежить у долині рельєфу Пайєрлса I роду $U_{P1}(u)$, набуває в результаті пластичної деформації конфігурації (б) (під навантаженням) і (в) (при знятті навантаження) [64].

Теоретичний аналіз властивостей таких ланцюжків показав [64], що вони еквівалентні сегментам дислокаційних струн у моделі Гранато-Люкке (рис. 1.6) з ефективними значеннями коефіцієнта натягу C^* і лінійної густини маси M^* .

Якщо припустити, що рух окремих кінків у таких ланцюжках через бар'єри U_{P2} відбувається завдяки термічній активації, то можна також ввести ефективний коефіцієнт в'язкості для цих ланцюжків $B^* = B_0^* \exp\left(\frac{U_{P2}}{kT}\right)$. В ос-

таточному підсумку, окремий ланцюжок кінків набуває властивості елементарного дислокаційного релаксатора з енергією активації $U = U_{P2}$ і часом релаксації, який експоненціально залежить від температури:

$\tau^*(T) = \tau_0^* \exp\left(\frac{U_{P2}}{kT}\right)$. Взаємодія ланцюжків кінків з коливаннями зразка при-

водить до появи релаксаційного резонансу дебаєвського типу [66]. Ця модель дислокаційного релаксатора дозволила інтерпретувати всі основні особливості низькотемпературних піків Крамера-Бауера в монокристалах ніобію [67].

1.5.3 Статистичний аналіз параметрів піків акустичної релаксації

При вивченні акустичних властивостей кристалічних матеріалів було встановлено, що різні впливи, що змінюють внутрішню структуру матеріалу, можуть тією чи іншою мірою змінювати його акустичний спектр. Зокрема, пластична деформація різної величини, як правило, досить суттєво змінює дислокаційну складову внутрішнього тертя $\delta(T, \omega)$: підвищує фон поглинання, приводить до значного збільшення висоти й ширини окремих піків, а також зсуву їх положення на осі температур і частот, у ряді випадків з'являються нові піки внутрішнього тертя.

На якісному рівні розуміння, відзначені вище зміни акустичних спектрів кристалічних матеріалів можна пояснити розмноженням дислокацій у проце-

сі деформації й збільшенням числа тих дислокаційних релаксаторів, які вже були присутні в структурі вихідного матеріалу, збільшенням статистичного розкиду їх параметрів. У ряді випадків можлива поява нових типів релаксаторів різної природи. Як ми вже відзначали в пункті 1.1, перехід матеріалів із крупнозернистого в наноструктурний стан у процесі ПД збільшує на кілька порядків інтегральну густину дислокацій від $\Lambda \sim 10^6 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$ (КЗ) до $\Lambda \sim 10^{11} \div 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (НС) і досить суттєво хаотизує дислокаційну структуру. Важливим наслідком ПД є створення в металі полів внутрішніх напружень, які можуть як сприяти, так і перешкоджати дії релаксаторів, змінюючи, таким чином, ефективні значення активаційних параметрів U_0 і/або τ_0 і, отже, часу релаксації τ . Ці зміни можуть бути різними для релаксаторів, що діють у різних областях зразка, що повинно приводити до утворення спектрів (дискретних або безперервних) значень активаційних параметрів. Експериментальним свідченням наявності таких спектрів є значна ширина спостережуваних релаксаційних піків, часом в 2-3 рази переважаюча ширину піків, що описуються виразами (1.4) і (1.20) для дебаєвської і КХ-релаксації, відповідно (див. приклад на рис. 1.11).

У літературі було запропоновано кілька шляхів урахування розподілу часів релаксації τ при описі розширених релаксаційних піків. Часто використовується нормальний розподіл Гаусса, але не для самого часу релаксації τ , а для величини $\ln \tau$ (логнормальний розподіл) [45,46]. В [46] було показано, що наявність розподілу часів релаксації, що характеризується параметром розподілу β , визначає основні параметри дебаєвських піків – їх ширину й висоту, а також дозволяє коректно оцінити силу релаксації по висоті піка. Для КХ-піків, на момент початку роботи над дисертацією, подібний аналіз у літературі був відсутній.

Час релаксації термоактивованого релаксаційного процесу τ визначається двома величинами: періодом спроб τ_0 і енергією активації U_0 . Статистичний розкид часу релаксації може бути наслідком розкиду як однієї величини, так і іншої, або обох величин одночасно. Ніблетт [68] запропону-

вав метод експериментального визначення, яка з величин $-\tau_0$ або U_0 – дає визначальний внесок у статистичний розкид часу релаксації τ .

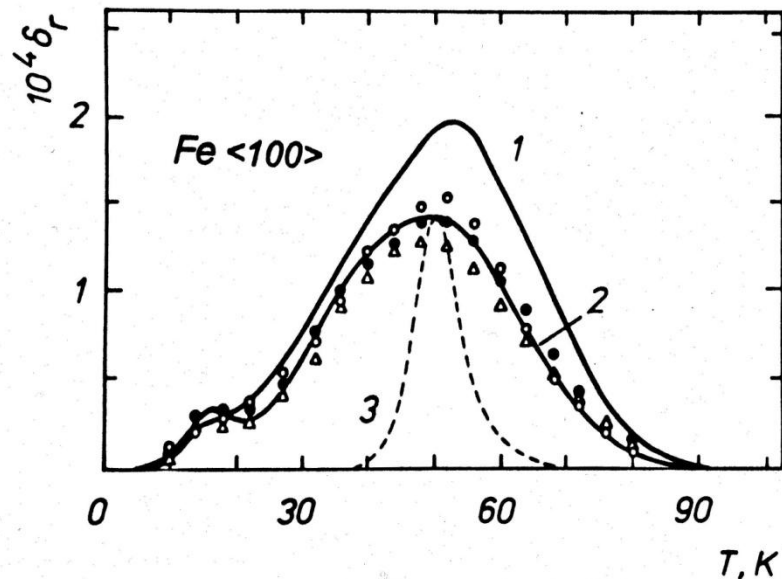


Рис. 1.11. Температурні залежності релаксаційної компоненти декременту у високочистому α -залізі орієнтації $\langle 100 \rangle$ [48]:

1 – безпосередньо після деформації $\varepsilon_{pl} = 0.82\%$ при кімнатній температурі; 2 – після старіння при кімнатній температурі протягом 72 годин; 3 – дебаєвський релаксаційний пік.

Трохи інший підхід був розвинутий у роботі [69]. Оскільки час релаксації експоненціально залежить від енергії активації, автори визнали, що в області низьких температур внеском розкиду величини τ_0 можна знехтувати, і провели статистичний аналіз розкиду тільки величини U_0 . Під час обговорення релаксаційних піків різної природи в даній роботі для статистичного аналізу експериментальних результатів використовуються обидві густини розподілу.

1.6 Низькотемпературні особливості динамічних модулів пружності металів, обумовлені електронами провідності й фононами в кристалічних металах

При дослідженні акустичних властивостей металів при температурах $T \leq 10$ К, поряд з дослідженням піків акустичної релаксації, досить ефективним є реєстрація й фізична інтерпретація аномалій на температурних залежностях динамічних модулів пружності досліджуваних матеріалів (або швидкостей звуку) у них.

При температурах, що прагнуть до 0 К, модулі пружності кристалічних металів і сплавів, як правило, досягають своїх найбільших значень. При більш високих температурах $T > 0$ К величина пружних модулів зменшується через теплове збудження електронів провідності й фононів [70]. Термодинамічно рівноважні (квазістатичні) складові модулів пружності й динамічні добавки до них мають різні температурні залежності [71-73]. Ці добавки є наслідком релаксаційних процесів в електронній і фононній підсистемах металу, їх величина залежить як від температури, так і від швидкості деформування (в акустичних експериментах – від частоти коливань).

При використанні частот коливань $\omega \leq 10^8$ с⁻¹ фонони й електрони провідності здійснюють найбільш істотний вплив на поширення поздовжнього звуку в об'ємі матеріалу або на динаміку поздовжніх коливань тонких стрижнів, зокрема, на температурно-частотні залежності модуля Юнга $E(T, \omega)$.

Характерний час теплової релаксації $\tau_\chi = \chi(T) / c_1^2$ (χ – коефіцієнт температуропровідності, c_1 – швидкість поздовжнього звуку) для ряду металів з помірковано низькою концентрацією домішок при $T > 1$ К має значення $\tau_\chi(T) < 10^{-7}$ с [72-74]. Тому при вимірюваннях динамічного модуля Юнга методом складеного вібратора із круговою частотою коливань $\omega \approx 5 \cdot 10^5$ с⁻¹ з великим запасом виконується умова $\omega \tau_\chi \ll 1$. Якщо зразок, що вивчається, теплоізований, то з цією точністю його акустичні деформації є адіабатичними, і в експериментах реєструється адіабатичний модуль Юнга.

У структурно досконалих нормальних металах із простим електронним і фононним спектром температурна залежність адіабатичного модуля Юнга $E(T)$ в області низьких температур описується виразом, у якому електронний і фононний внески пропорційні T^2 і T^4 відповідно [70]:

$$E(T) = E_0 - \beta_e T^2 - \beta_{ph} T^4. \quad (1.35)$$

Тут E_0 – величина модуля пружності при $T \rightarrow 0$ К, а коефіцієнти β_e й β_{ph} залежать від параметрів електронного й фононного спектрів конкретного металу.

На рис. 1.12 показані температурні залежності модуля Юнга, зареєстровані при вивченні методами АС зразків монокристала високочистого заліза. В області температур $T \leq 100$ К для кожного матеріалу можна вказати досить широкі температурні інтервали, у яких результати вимірів добре апроксимуються формулою (1.35).

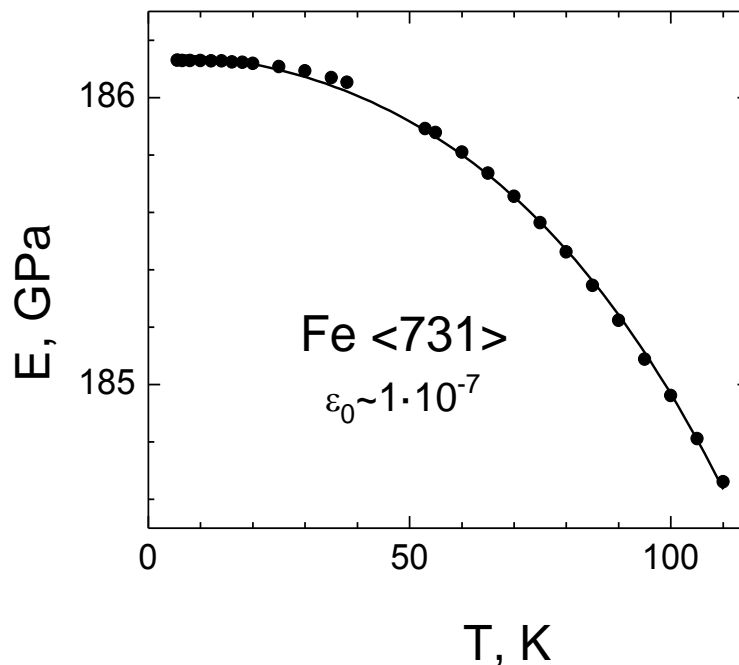


Рис. 1.12. Температурна залежність модуля Юнга монокристала високочистого заліза [48]: крапки – експериментальні дані, суцільна лінія – графік апроксимації експериментальної залежності виразом (1.35).

За відсутності дефектів кристалічної структури в металі або при малих щільностях дефектів істотна зміна величини E_0 й відхилення залежності $E(T)$ від простої функції (1.35) може бути обумовлено декількома причинами. Відхилення залежності електронного внеску від квадратичного можливе, якщо енергетичний спектр електронів провідності має сильну аномалію в око-

лиці рівня Фермі (така аномалія виникає, наприклад, при надпровідному переході [72,75]). Апроксимація фононного внеску останнім доданком в (1.35) неможлива, якщо в гратці є фононні коливальні моди з аномально низькими частотами (наприклад, гратки шаруватого типу й властиві їм згинні коливання), а також у випадку сильного ангармонізма гратки (наприклад, її нестійкість поблизу граткового фазового переходу).

Уведення в метал досить великої кількості структурних дефектів, якщо вони мають високу динамічну або термічно активовану рухливість в умовах низьких температур, також може привести до значних змін як температурної залежності $E(T)$, так і граничного значення E_0 [45,71].

Відзначимо, що внутрішнє тертя в структурно досконалих металевих кристалах в області температур $T \leq 10$ К й при актуальних для нас значеннях частоти коливань $\omega \leq 10^7$ с⁻¹ в основному визначається дисипативними властивостями електронів провідності. Але його величина вкрай мала, а температурна залежність не містить істотних особливостей, тому вимірювання δ у цих умовах не становлять особливого інтересу.

1.7 Низькотемпературні акустичні властивості сильно розупорядкованих металів

Стекла – тверді тіла із гранично розупорядкованою атомною структурою. В області низьких температур стекла мають характерні й досить універсальні особливості фізико-механічних властивостей, які при порівнянні із властивостями кристалів сприймаються як аномалії.

У цей час вважається загальноприйнятим, що такі скляні аномалії й універсальність (подібність) властивостей стекол знаходять природне пояснення в рамках моделі м'яких атомних потенціалів [76]. Згідно із цією моделлю в атомній динаміці структур із сильним геометричним безладдям поряд зі звичайними делокалізованими й здатними поширюватися коливальними модами (фононними збудженнями) є також кілька типів квазілокальних коливальних

мод: дворівневі системи, релаксаційні системи, низькочастотні гармонійні осцилятори.

Ще один важливий наслідок сильного структурного безладдя – поява в низькоенергетичній частині коливального спектра цих систем широких інтервалів з майже постійною густиною станів, що є наслідком рівномірного статистичного розкиду параметрів МАП і відповідних частот квазілокальних мод. Внесок збуджень із таким спектром у низькотемпературну термодинаміку й кінетику стекел суттєво відрізняється від внеску фононів у властивості кристалів: наприклад, з'являються аномалії теплоємності, теплопровідності, статистичних і динамічних модулів пружності.

У якості мікроскопічного обґрунтування моделі МАП можна розглядати результати комп'ютерного моделювання атомної структури й динаміки стекел [77-81]. У цих роботах виявлено існування квазілокальних мод, сформованих розімкнутими або замкненими ланцюжками приблизно із двох десятків атомів, їх колективні коливання подібні руху «квазімолекули», що відносно слабо зв'язана зі своїм оточенням.

Модель МАП [76] базується на припущенні, що у твердих тілах із сильним атомним безладдям при аналізі малих коливань локальних атомних груп нанометрових розмірів можна виділити деякий колективний ступінь свободи $z(t)$ (z – динамічна змінна з розмірністю довжини) і зіставити їй узагальнену швидкість $\dot{z}(t) = \frac{dz}{dt}$ і ефективну масу μ . Динаміка цього ступеня свободи еквівалентна коливанням частинки з гамільтоніаном «м'якого» нелінійного осцилятора виду:

$$H(z, \dot{z}) = \frac{1}{2} \mu (\dot{z})^2 + V(z) + V_\sigma(z), \quad (1.36)$$

$$V(z) = \mathcal{E}_0 \left[\left(\frac{z}{a} \right)^4 + \xi \left(\frac{z}{a} \right)^3 + \eta \left(\frac{z}{a} \right)^2 \right], \quad V_\sigma(z) = h\sigma \frac{z}{a}.$$

Передбачається також, що енергетичний параметр моделі \mathcal{E}_0 має величину порядку енергії міжатомної взаємодії ($\mathcal{E}_0 \approx 10$ еВ), просторовий пара-

метр a – величину порядку міжатомної відстані ($a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см), а варіації безрозмірних параметрів ζ і η дозволяють змінювати властивості осцилятора в широких межах, якщо навіть обмежуватись досить малими значеннями $|\zeta|, |\eta| \ll 1$, які дозволяють вважати потенціал $V(z)$ в (1.36) м'яким. Доданок V_σ з параметром h в гамільтоніані (1.36) описує дію на осцилятор малих пружних деформацій, що створюють механічне напруження σ .

Квантовомеханічний аналіз динаміки осцилятора за відсутності зовнішнього збудження ($\sigma = 0$) дозволяє одержати оцінки для енергії ε_0 і амплітуди $z_0 = a\sqrt{\eta_0}$ нульових коливань при ζ і $\eta \rightarrow 0$:

$$\varepsilon_0 = \mathcal{E}_0 \eta_0^2, \quad \eta_0 = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu a^2 \mathcal{E}_0} \right)^{1/3}. \quad (1.37)$$

При описі низькоенергетичних збуджень осцилятора ці величини зручно розглядати як характерні масштаби для його енергії й параметра η . Модель МАП дає досить гарний опис низькотемпературних фізико-механічних властивостей більшості вивчених стекел, якщо прийняти $\eta_0 \approx 10^{-2}$ і $\varepsilon_0 \approx k_B \cdot 10$ К (k_B – постійна Больцмана), а статистичний розкид значень ζ і η в об'ємі стекел описувати функцією розподілу виду $P(\zeta, \eta) = \text{const} \cdot |\eta|$.

Малим значенням енергії ε_0 відповідає мала величина основної частоти осцилятора $\omega_0 = \frac{\varepsilon_0}{\hbar} \ll \omega_D$, яка попадає в низькочастотну область фононного спектра ($\omega_D \approx 10^{13}$ с⁻¹ – гранична частота Дебая для фононів). Згідно з існуючою класифікацією коливальних збуджень у твердотільних атомних системах такі коливання прийнято називати квазілокальними.

Температурно-частотні залежності акустичних властивостей стекел визначаються взаємодією пружних коливань зразка з осциляторами трьох типів, їх можна одержати варіаціями параметрів ζ і η у гамільтоніані (1.36). На рис. 1.13 наведені енергетичні діаграми цих осциляторів: схематично показані профілі потенціалу $V(z)$ і нижні рівні енергетичного спектра. Передбачається, що великий статистичний розкид параметрів ζ і η , а також пов'язаних з ними параметрів Δ і V_0 забезпечує існування в будь-якому макроскопічному

об'ємі скла досить представницької статистичної вибірки для кожного типу осциляторів.

У низькотемпературні характеристики стекел основний внесок дають два типи так званих двоямних нелінійних осцилятора (рис. 1.13а, б), вони реалізуються при негативних значеннях параметра $\eta < 0$. Для цих осциляторів потенціал $V(z)$ має вигляд «ями» із двома асиметричними мінімумами, які розділені бар'єром

$$V_0 = \varepsilon_0 \left(\frac{\eta}{2\eta_0} \right)^2 \quad (1.38)$$

При досить малих значеннях асиметрії Δ і висоти бар'єра V_0 між ямами ($\Delta < \varepsilon_0$ і $V_0 \approx \varepsilon_0$) завдяки ефекту тунелювання відбувається розщеплення нижнього рівня спектра ε_0 на два рівні ε_0' і ε_0'' ($\varepsilon_0'' - \varepsilon_0' \ll \varepsilon_0$) (рис. 1.13а). Такі осцилятори мають яскраво виражені квантові властивості, вони називаються дворівневими системами. В області гранично низьких температур $T < T_c = \varepsilon_0 / k_B$ багато з фізико-механічних властивостей скла визначаються, з експоненційною точністю, переважно тепловим збудженням рівнів ε_0'' і релаксацією цих збуджень за участю тунелювання й теплових фононів.

В іншого різновиду двоямних осциляторів з асиметрією $\Delta > \varepsilon_0$ і висотою бар'єра $V_0 \gg \varepsilon_0$ розщеплення нижніх рівнів енергетичного спектра відсутнє (рис. 1.13б). Для них інтервали між нижніми рівнями порядку ε_0 і теплове збудження таких осциляторів впливає на властивості скла тільки в області температур $T > T_c = \varepsilon_0 / k_B$. При цьому релаксація збуджень визначається як переходами між нижніми рівнями за участю теплових фононів, так і термічно активованими переходами між ямами через бар'єр V_0 . У теорії стекел ці осцилятори названі релаксаційними системами.

Істотний вплив на властивості стекел в області високих температур $T \gg T_c$ виявляють також одноямні слабо ангармонічні осцилятори з позитивними значеннями параметра $\eta > 9\zeta^{2/32}$ у потенціалі $V(z)$ (рис. 1.13в). Ці системи названі м'якими гармонійними осциляторами, тому що їхній енергетичний

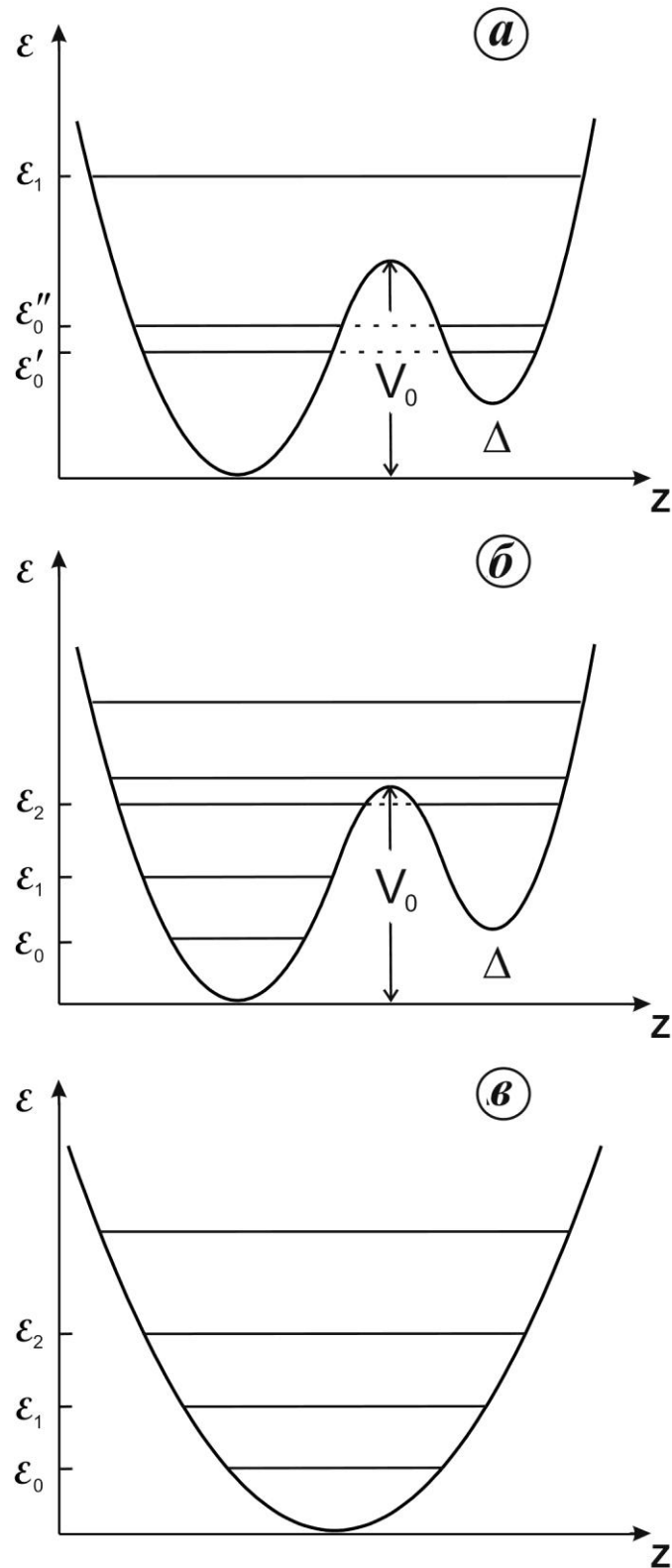


Рис. 1.13. Схематичні зображення енергетичних діаграм м'яких осциляторів трьох типів: а – ДРС, б – РС, в – ГО; V_0 і Δ – відповідно величина бар'єра і його асиметрії у двоянному потенціалі, ϵ_n ($n=0,1,2,\dots$) – нижні рівні енергетичного спектра.

спектр якісно подібний спектру гармонійного осцилятора з інтервалом між рівнями

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \approx 2\varepsilon_0 \sqrt{\frac{\eta}{\eta_0}}. \quad (1.39)$$

В акустичних експериментах внесок ГО спостерігається у вигляді піків внутрішнього тертя в області помірковано низьких температур (рис. 1.3).

Взаємодія ДРС, РС і ГО з акустичними коливаннями скла описується доданком $V\sigma(z)$ у гамільтоніані (1.36), у якому $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ (σ_0 – амплітуда механічної напруги в пружній хвилі), а величина параметра h має, загалом кажучи, різні значення для поздовжніх, поперечних, згинних і т.д. коливань. У реальних акустичних експериментах енергія $\hbar\omega$ завжди на кілька порядків нижче інтервалів між рівнями енергетичних спектрів на рис. 1.13 ($\omega \ll \omega_0$). Тому звукові коливання не приводять до прямих переходів між рівнями, тобто резонансне збудження осциляторів відсутнє, а основну роль відіграє так званий релаксаційний механізм взаємодії: у класичній області частот $\hbar\omega \ll k_B T$ він зводиться до модуляції енергетичного спектра осциляторів напругами σ , що приводить до відхилень чисел заповнення рівнів від рівноважних значень і наступної релаксації такого збудження за участю теплових фононів, а також тунельного або термічно активованого переходів між ямами. Цей релаксаційний процес супроводжується дисипацією пружньої енергії звукової хвилі й появою динамічних добавок у швидкості хвилі або відповідних компонентів тензора модулів пружності матеріалу.

Внесок осциляторів конкретного типу (ДРС, РС або ГО) у коефіцієнт поглинання й динамічний дефект модулів пружності має специфічні температурно-частотні залежності, що дозволяє виявляти й розділяти ці внески при аналізі результатів експериментального вивчення стекел методами акустичної спектроскопії, а також одержувати емпіричні оцінки для параметрів моделі МАП.

Експериментальне вивчення акустичних коливань зразків скла у вигляді тонких стрижнів дозволяє реєструвати температурно-частотну залежність

модуля Юнга $E^{GL}(T, \omega)$. В області досить низьких температур ця залежність повинна визначатися внеском ДРС і РС, ці внески описуються універсальними асимптотичними формулами вигляду:

$$\frac{E^{GL}(T) - E^{GL}(T_0)}{E^{GL}(T_0)} = -C_{\text{ДРС}} \ln \frac{T}{T_0}, \quad T \ll T_c. \quad (1.40)$$

$$\frac{E^{GL}(T) - E^{GL}(0)}{E^{GL}(0)} = -C_{\text{РС}} \left(\ln \frac{\omega_0}{2\pi\omega} \right)^{3/4} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/4}, \quad T \gg T_c. \quad (1.41)$$

Тут T_0 – деяка реперна температура, а $C_{\text{ДРС}}$ і $C_{\text{РС}}$ – константи, величина яких пропорційна об'ємній концентрації ДРС і РС відповідно й залежать від їхніх параметрів. Для більшості вивчених стекел отримані емпіричні оцінки $T_c \approx 10$ К и $\omega_0 \approx 10^{12}$ с⁻¹.

Можливість апроксимації результатів експериментальних вимірювань цими залежностями можна вважати досить вагомим доказом на користь застосовності моделі МАП до опису динамічних і кінетичних властивостей стекел. Реєстрація температури кроссовера T_c області, що розділяє, застосовності формул (1.40) і (1.41), дозволяє одержати емпіричну оцінку для одного з важливих параметрів моделі – характерної частоти квазілокальних мод $\omega_0 \approx k_B T / \hbar$.

Інші мікроскопічні параметри моделі, а також об'ємна щільність м'яких осциляторів, фігурують у цих формулах у вигляді складних комбінацій, що визначають значення коефіцієнтів $C_{\text{ДРС}}$ і $C_{\text{РС}}$. Тому експериментальне вивчення тільки акустичних властивостей стекел не дає повної інформації, необхідної для одержання емпіричних оцінок для всіх параметрів моделі МАП. Слід зазначити, що м'які квазілокальні коливальні моди дають істотний внесок не тільки в акустичні властивості скла, вони визначають також специфічні особливості ряду інших фізичних властивостей стекел – теплових, електрофізичних і т.д. Отже, надійна й однозначна ідентифікація типів і оцінка параметрів квазілокальних мод можлива тільки шляхом комплексного вивчення фізико-механічних властивостей стекел різними експериментальними методами.

1.8 Завдання дисертаційного дослідження

На момент початку виконання даної дисертаційної роботи питання про вплив фрагментації зеренної структури методами ПД на акустичні властивості залишався найменш вивченим серед інших питань, пов'язаних із проблемою механічних властивостей УДЗ і НС металів при низьких температурах, і наукові публікації по цій тематиці практично були відсутні.

У зв'язку з тим, що атомна структура УДЗ і НС металів у відносно великій частині їх об'єму відрізняється значними порушеннями трансляційного порядку, НС стан, що отримується в результаті дії ПД, можна розглядати як проміжний між атомним кристалічним порядком і гранично хаотичним розташуванням базисних атомних груп у склоподібних матеріалах. При цьому вирішальну роль у формуванні макроскопічних властивостей УДЗ і НС металів відіграють властивості й характеристики дислокаційних ансамблів, що створюються у процесі ПД.

Як показано в попередніх розділах даної глави, ультраакустичні дослідження матеріалів в області низьких температур можуть дати різнобічну інформацію про параметри дислокаційної структури зразків, що досліджуються, і про мікроскопічні процеси дислокацій, що визначають рух. Зокрема, така інформація може бути отримана при експериментальному дослідженні динамічних дислокаційних релаксацій Бордоні й Хасігуті [82], обумовлених різними мікроскопічними механізмами динамічної поведінки дислокацій. Однак до моменту початку виконання роботи дані про низькотемпературні акустичні властивості УДЗ і НС металів повністю були відсутні. Тому в дисертаційній роботі були поставлені наступні завдання.

1. Експериментальне виявлення й вивчення поведінки низькотемпературних піків динамічної релаксації в тих УДЗ і НС металах, у яких у КЗ стані (або монокристалах) спостерігалися піки Бордоні або Коїви-Хасігуті.

2. Провести аналіз експериментальних даних виявлених піків, одержати відповідні різним структурним станам металів емпіричні оцінки актива-

ційних параметрів релаксаційних резонансів і на цій основі визначити тип і фізичну природу елементарних релаксаторів.

3. У випадку спостереження піка Бордоні визначити характеристики динаміки дислокацій в первинному і вторинному рельєфі Пайерлса в УДЗ і НС металі (міді, волокнистому нанокompозиті Cu-Nb).

4. При виявленні піка Коїви-Хасігуті дослідити зміну параметрів взаємодії дислокацій із центрами закріплення в УДЗ і НС металі (цирконії) при переході від КЗ до НС стану.

5. Застосувати методику теоретичного аналізу статистичного розкиду параметрів елементарних релаксаторів на властивості низькотемпературного термічно активованого релаксаційного резонансу (насамперед, на форму й параметри піків поглинання).

6. Експериментально дослідити стабільність отриманих УДЗ і НС металів шляхом вивчення впливу старіння й високотемпературного відпалу на параметри виявлених низькотемпературних акустичних аномалій.

РОЗДІЛ 2

Методика експерименту

Застосування макроскопічних методів дослідження динамічних властивостей дислокацій (досліджень по вимірюванню рухливості індивідуальних дислокацій, активному навантаженню кристалів, повзучості, релаксації напруг) не забезпечує достатньої точності, вибіркості й необхідної відтворюваності для виявлення тонких деталей взаємодії дислокацій із центрами закріплення та руху дислокацій в рельєфі Пайєрлса, а також коректного зіставлення існуючих теорій з експериментом. Ці методи є непрямими, і їх застосування неминуче пов'язане з необоротними й часто неконтрольованими змінами в дислокаційній структурі зразків. Акустичні методи дослідження динамічної поведінки дислокацій також є непрямими, однак мають ряд істотних переваг у порівнянні з іншими методами:

- висока чутливість і вибіркості до зміни параметрів дислокаційної структури зразків;
- неруйнівний характер вимірів: акустичні виміри, як правило, не приводять до необоротних змін структури зразків, що забезпечує високу відтворюваність результатів, дає можливість досліджувати вплив зовнішніх діянь (температури, опромінення, деформації, магнітного поля й т.п.) на динамічну поведінку дислокацій на одному і тому ж зразку;
- існують добре розроблені теоретичні моделі дислокаційної дисипації енергії механічних коливань, що дозволяють одержувати кількісну інформацію про динаміку дислокацій і їх взаємодії з дефектами й елементарними збудженнями в кристалах за даними акустичних вимірювань.

У даній роботі динамічні властивості дислокацій вивчалися в інтервалі температур 2 – 340 К одним з найбільш підходящих для завдань даного дослідження методів акустичної спектроскопії – методом подвійного складеного

вібратора [83]. Досліджувалися метали з різною кристалічною структурою (ГЦК, ГЦП), чистотою й ступенем структурної досконалості.

2.1 Методи отримання й визначення основних характеристик зразків

2.1.1 НС зразки технічно чистої міді

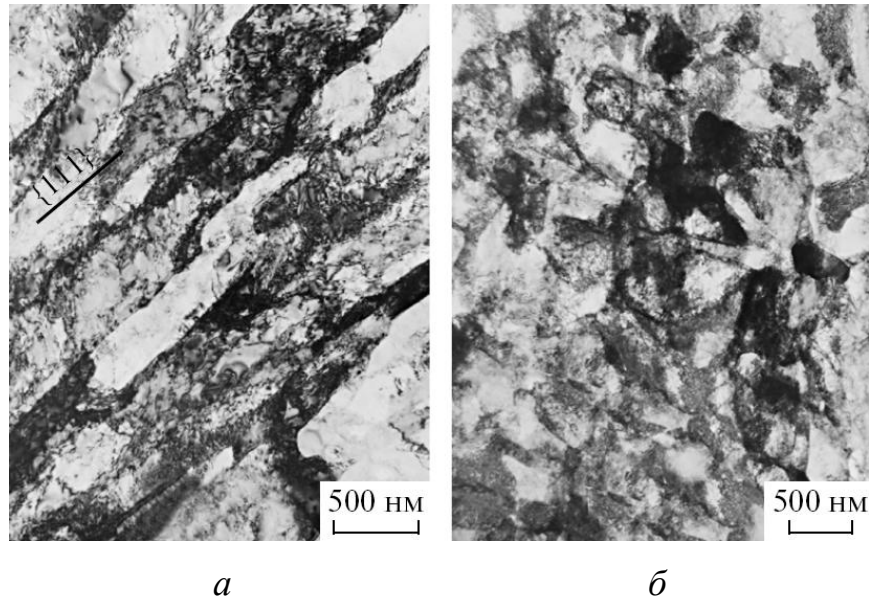


Рис. 2.1. Світлопольне зображення еволюції мікроструктури міді після (а) одного й (б) чотирьох проходів РККП. Зразки і дані просвітлючої електронної мікроскопії надані проф. Ю. З. Естріним (Німеччина) [40, 84].

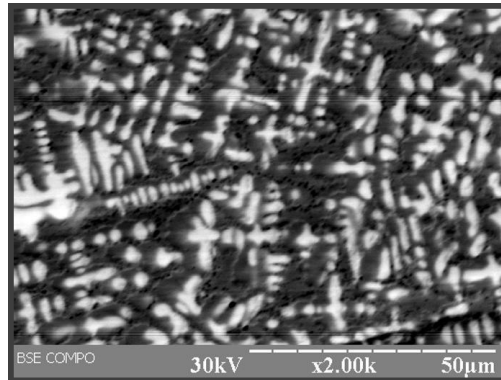
Заготовки міді із чистотою 99.95 % й розмірами $10 \times 10 \times 70 \text{ мм}^3$ зазнали рівноканальне кутове пресування при кімнатній температурі зі швидкістю пресування $4\text{--}8 \text{ хв}^{-1}$, використовуючи вигнуту під 90° фільтеру [85]. Було здійснено чотири проходи з поворотом на 90° відносно горизонтальної вісі між проходами (шлях В_с). Після РККП зразки витримувалися при кімнатній температурі.

Після одного проходження РККП середній розмір витягнутих уздовж напрямку деформації субзерен становив $\bar{d} \approx 300\text{--}400 \text{ нм}$. Після чотирьох проходів середній розмір зерен зменшувався до $\bar{d} \approx 200 \text{ нм}$, а частка рівноосних зерен

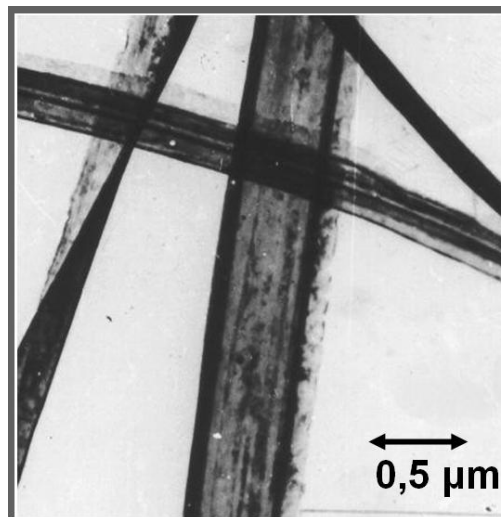
з великокутовими границями зростала. Структура міді після 1 і 4 проходів показана на рис. 2.1.

Більш докладно структурні дослідження зразків, підданих РККП і досліджених у даній роботі, описані в [85].

2.1.2 НС композити сплаву $\text{Cu-32 об.}\% \text{Nb}$



a



б

Рис. 2.2. Структура композита Cu-Nb : (а) початковий злиток до ІПД, (б) Nb волокна в мідній матриці досліджених зразків. Зразки і дані про світлючої електронної мікроскопії надані М. А. Тихоновським (ХФТІ) [86].

Приготування нанокompозитних зразків Cu-Nb здійснювали за наступною схемою. Сплав виплавлявся за допомогою дугової гарнісажної плавки в злитки діаметром 120 мм, у яких ніобієві дендрити [87] розміром ~ 20 мкм були рівномірно розподілені в мідній матриці (рис. 2.2 а). Початковий злиток при високій температурі видавлювали в пруток і волочили в шестигранник зі

стороною близько 2 мм. Із цих шестигранників у мідному стакані діаметром близько 30 мм набирали заготовку, яку відпалювали у вакуумі при 1273 К протягом 1 години, після чого стакан заварювали по обидва боки у вакуумі. Із заготовки шляхом гідроекструзії й холодного волочіння були отримані прутки діаметром 3.2 мм.

У процесі деформації ніобієві дендрити витягалися в ніобієві волокна товщиною 0.2-0.5 мкм (рис. 2.2 б). Такого ж порядку була товщина мідних прошарків.

2.1.3 КЗ і НС зразки цирконію

У якості матеріалу для приготування зразків використовувався полікристалічний йодідний цирконій, який зазнав подвійне електронно-променеве переплавлення. Розмір зерен у вихідних злитках становив ~ 1 мм, а інтегральна чистота матеріалу характеризувалася величиною відносного залишкового електроопору $\rho_{293}/\rho_{4.2} \approx 40$.

Надалі злитки зазнали інтенсивної пластичної деформації відповідно до різних технологічних схем, що показані в табл. 2.1.

Зразки Zr-0. Злиток початкового матеріалу видавлювали в пруток діаметром 10 мм при температурі 795 ± 25 К. При цьому досягалася величина дійсної "теплої" пластичної деформації $e \approx 4.1$, а середній розмір зерен у прутку становив 380 нм. Після екструзії пруток відпалювали при температурі 853 К протягом 3 годин, що приводило до рекристалізації й утворення зерен розміром $\sim 5-15$ мкм. З рекристалізованого прутка вирізалися зразки, на яких проводився повний цикл вимірювань. Отримані при цьому дані використовувалися в якості фонових при аналізі поведінки акустичних властивостей в інтенсивно деформованому цирконії. Надалі ПІД проводилася шляхом волочіння рекристалізованого прутка при кімнатній температурі до досягнення діаметра 3 мм (дійсна холодна деформація волочінням $e \approx 2.4$).

Отримані зразки характеризувалися неоднорідною субзеренною мікроструктурою. Субзерна були нерівноосними, їхній середній розмір становив близько $d \approx 390$ нм, однак, у зразку зустрічалися субзерна розміром у декілька мікрон. У поздовжньому перетині зразки мали виражену смугасту структуру, тобто зерна були витягнуті в напрямку волочіння (уздовж осі прутка).

Рекристалізовані зразки. Зразки Zr-HEA. Зразок діаметром 3.7 мм – зразок серії Zr-0, який отриманий волочінням з 10 мм до 3.7 мм і на цьому діаметрі відпалений при 580 °C протягом 1 год. Такий відпал приводить до повної рекристалізації з утворенням зерен розміром 15-20 мкм. У зразку при цьому виникає текстура відпалу.

Зразки Zr-HEAD. Потім такий зразок волочили до діаметра 2.82 мм. Ступінь деформації (так звана ступінь дійсної, еквівалентної або логарифмічної деформації) розраховується звичайно по формулі $e = \ln (S_0/S)$, де S_0 і S – початкова й кінцева площі поперечного перерізу зразка.

Зразки Zr-01. Ця схема була аналогічна Zr-0, однак між екструзією і волочінням матеріал не зазнав рекристалізаційного відпалу. Сумарна дійсна пластична деформація склала $e \approx 6.5$. У цих зразках субзерна мали значно менший розмір (близько $d \approx 120$ нм), більш однорідний розподіл і більшу разорієнтацію границь.

Зразки Zr-02RT. Після "теплої" екструзії до $e \approx 1.1$ зразок зазнав асиметричної циклічної деформації осіданням-видавлюванням ($e \approx 4$) при кімнатній температурі. Отриманий у результаті прутки діаметром 10 мм деформувався при кімнатній температурі волочінням до діаметра 3 мм ($e \approx 2.4$). Сумарна дійсна пластична деформація склала $e \approx 7.5$. У цих зразках досягалася ще більша однорідність, причому структура в поздовжньому й поперечному перерізах була схожою, тобто практично повністю зникла смугаста структура. Разорієнтація границь була настільки високою, що вже можна було говорити про перехід субзеренної структури в зеренну. Було встановлено, що тіло зерен мало порівняно низьку густину дислокацій.

Зразки Zr-02CE. Сумарна пластична деформація зразків Zr-02RT і Zr-02CE була однаковою, і до процесу волочіння схеми їх одержання були аналогічними. Однак волочіння зразків Zr-02CE при кімнатній температурі проводилося до діаметра 5 мм ($e \approx 1.4$), а потім при температурі $T \approx 77$ К зразок зазнав квазігідроекструзії до діаметра 3 мм ($e \approx 1$). У зразках, отриманих за цією схемою, досягався найменший розмір зерна $d \approx 100$ нм при найбільшій однорідності розподілу розміру зерен (див. рис. 2.3 і табл. 2.1). Зразки і дані про світлючої електронної мікроскопії надані М. А. Тихоновським (ХФТІ) [88].

Таблиця 2.1. Схеми приготування й основні характеристики зразків.

Зразок	\bar{d} , мкм	k_v	Схема приготування	Пост-ІПД відпал
Zr-K3[52]	152	0.3	A(1073 К, 4 год.)	–
Zr-HEA	12	0.85	HE(4.1) + A(853 К, 1 год.)	–
Zr-HEAD	2	0.71	HE(4.1) + A(853 К, 3 год.) + D(0.56)	–
Zr-0	0.392	0.66	HE(4.1) + A(853 К, 3 год.) + D(2.4)	A(425 К, 1 год.)
Zr-01	0.117	0.35	HE(4.1)+ D(2.4)	A(425 К, 1 год.)
Zr-02RT	0.113	0.32	HE(1.1) + CD(4) + D(2.4)	A(425 К, 1 год.)
Zr-02CE	0.100	0.28	HE(1.1) + CD(4) + D(1.4) + CE(1.0)	A(425 К, 1 год.)

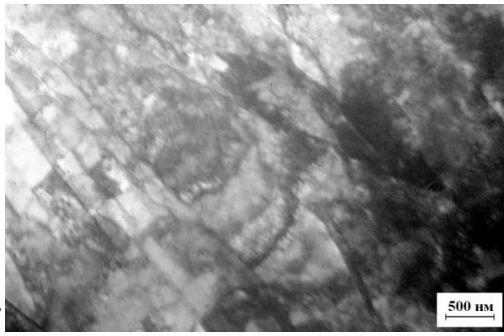
A – відпал (у дужках – температура й тривалість), HE – "тепла" екструзія при температурі ~ 795 К (у дужках – величина «дійсної» пластичної деформації), D – волочіння при кімнатній температурі, CD – циклічна деформація при кімнатній температурі, CE – криоекструзія при 77 К, k_v – коефіцієнт варіації, що характеризує однорідність розподілу розмірів зерен. У дужках зазначена величина "дійсної" пластичної деформації $e = \ln(S_0/S)$, де S_0 і S – початкова й кінцева площі поперечного перерізу зразка.

Величина ІПД при екструзії, волочінні, осадці й обтисненні характеризується значенням "дійсної" пластичної деформації $e = \ln(S_0/S)$, де S_0 і S – початкова й кінцева площі поперечного переріза зразків. Застосування описаних технологічних прийомів мало на меті зменшення середнього розміру зерен \bar{d} , а також досягнення більш однорідного розподілу зерен по розмірам і більш високого ступеня рівноосності. Однорідність розподілу характеризується коефіцієнтом варіації $k_v = \sigma/\bar{d}$, де σ – середньоквадратичне відхилення від \bar{d} . Середній розмір зерен і інші характеристики структури визначалися за допомогою гістограм, побудованих на підставі аналізу відповідних електронномікроскопічних картин (див. рис. 2.3).

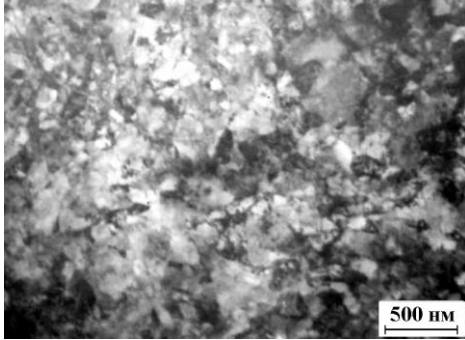
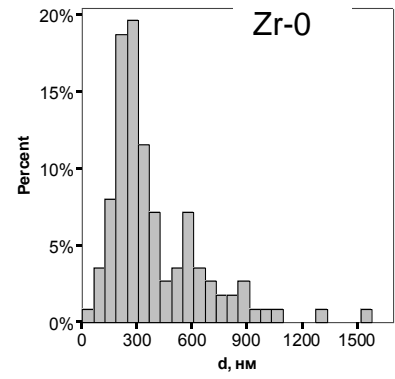
2.1.4 КЗ і НС зразки чистого титану

Вивчали чистий титан у двох структурних станах – з нанометровим і мікронним розмірами зерен [89]. Наноструктурний титан (далі Ti-НС1) був отриманий прокаткою до деформації $\varepsilon \approx 1$ при температурі, близькій до температури рідкого азоту. Згідно даним трансмісійної електронної мікроскопії, середній розмір зерна після кріопрокатки склав $\bar{d} \approx 35$ нм. Наступний наноструктурний титан (далі Ti-НС2) одержували шляхом відпалу Ti-НС1 при $T = 250$ °С протягом 30 хв у високому вакуумі. Середній розмір зерна Ti-НС2 склав $\bar{d} \approx 40$ нм. Крупнозернистий титан (Ti-КЗ) із середнім розміром зерна $\bar{d} \approx 50$ мкм одержували шляхом високотемпературного відпалу Ti-НС1 при $T = 650$ °С протягом 2 годин у вакуумі $6.7 \cdot 10^{-3}$ Па.

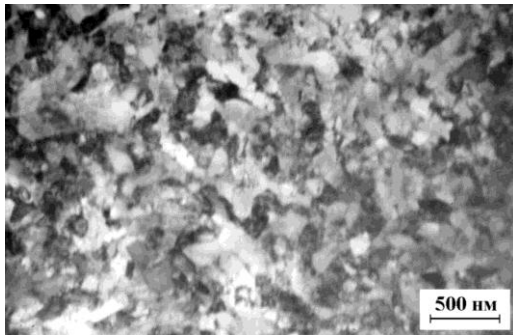
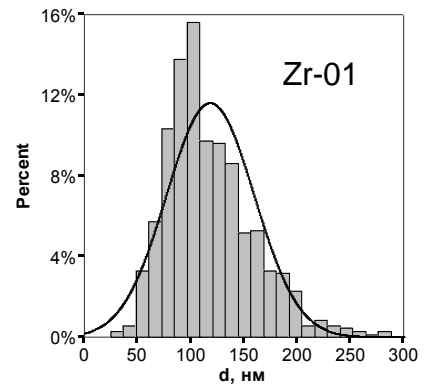
Хімічний склад чистого титану, що досліджувався в роботі, наведений у табл. 2.2, де для порівняння зазначені також сполуки йодідного титану й титану технічної чистоти VT1-0. Видно, що досліджений у роботі титан по чистоті займає проміжне положення між цими двома матеріалами [89,90].



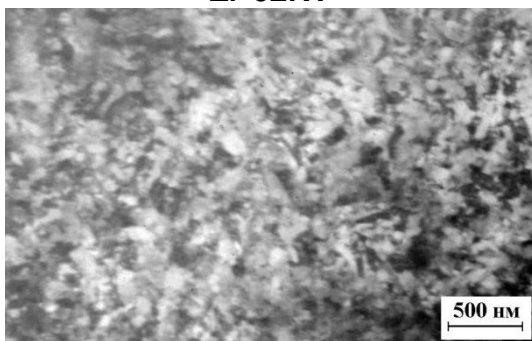
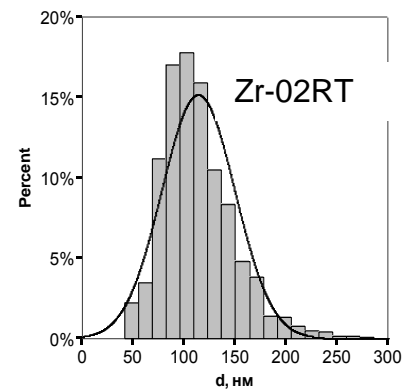
Zr-0



Zr-01



Zr-02RT



Zr-02CE

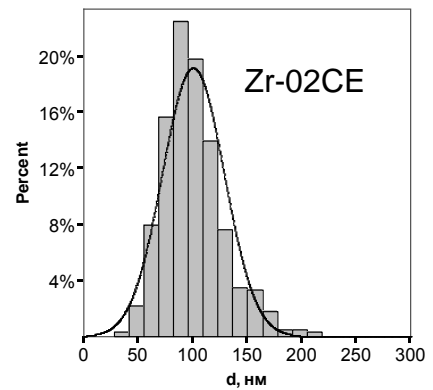


Рис. 2.3. Структури інтенсивно деформованих зразків і відповідні їм гістограми розподілу розмірів зерен [88].

Таблиця 2.2. Хімічний склад титану, вага. %

Марка титану	Fe	C	N ₂	O ₂	H ₂
Йодідний титан	0,04	0,01	0,02	0,02	0,003
Чистий титан*	0,04	0,02	0,04	0,03	0,005
Технічний ВТ1–0	0,2	0,1	0,08	0,04	0,008

Примітки: * – досліджений у роботі [89].

2.2 Методика низькотемпературного акустичного експерименту

2.2.1 Метод подвійного складеного вібратора

Вимірювання в області частот $\sim 70\div 360$ кГц проводилися методом подвійного складеного вібратора [83-91]. Метод подвійного складеного вібратора був уперше запропонований Куїмбі в 1925 р. [92] і потім був значно вдосконалений іншими авторами [43,83,93], у цей час ця методика є одним зі стандартних методів проведення акустичних вимірювань в ультразвуковому діапазоні. Сутність цього методу полягає в тому, що п'єзоелектричний перетворювач приклеюють до зразка у вигляді циліндричного або прямокутного стрижня й отриману систему налаштовують у резонанс. Вимірюючи частоту й добротність складеного вібратора й враховуючи вплив п'єзоелектричного перетворювача, можна визначити механічні властивості зразка (декремент коливань і модуль пружності).

В експериментах, що описуються у даній роботі, у зразках кварцовими п'єзоелектричними перетворювачами збуджувалися поздовжні стоячі хвилі. Акустичний контакт між п'єзоелектричним перетворювачем і зразком створювався за допомогою фенольно-бутварної клейової композиції БФ-2 [94], яка надійно працювала у всьому дослідженому інтервалі температур і витримувала багаторазове термоцилювання в інтервалі температур 2 - 340 К при швидкостях циклювання від 0.01 до 100 К/хв. Перевагою використання

БФ-2 у порівнянні з епоксидними композиціями [95] була можливість простого демонтажу вібратора шляхом розм'якшення склейки в хімічно чистому ацетоні, що оберігало зразки й кварци від механічних ушкоджень і дозволяло робити повторні вимірювання на тих самих зразках. Відтворюваність результатів при багаторазовому переклеюванні зразків була близька до 100 %. У зв'язку із припиненням випуску клею БФ-2 на певному етапі досліджень довелося замінити його на клей «Супер-Момент».

Мірою внутрішнього тертя в описуваних експериментах служив логарифмічний декремент коливань δ . Обчислення внутрішнього тертя $Q^{-1}(T, \omega)$ і дефекту модуля пружності $\frac{\Delta M(T, \omega)}{M_\infty}$ проводилося на резонансних частотах складеного вібратора в режимі змушених коливань на основній гармоніці й на непарних гармоніках більш високого порядку.

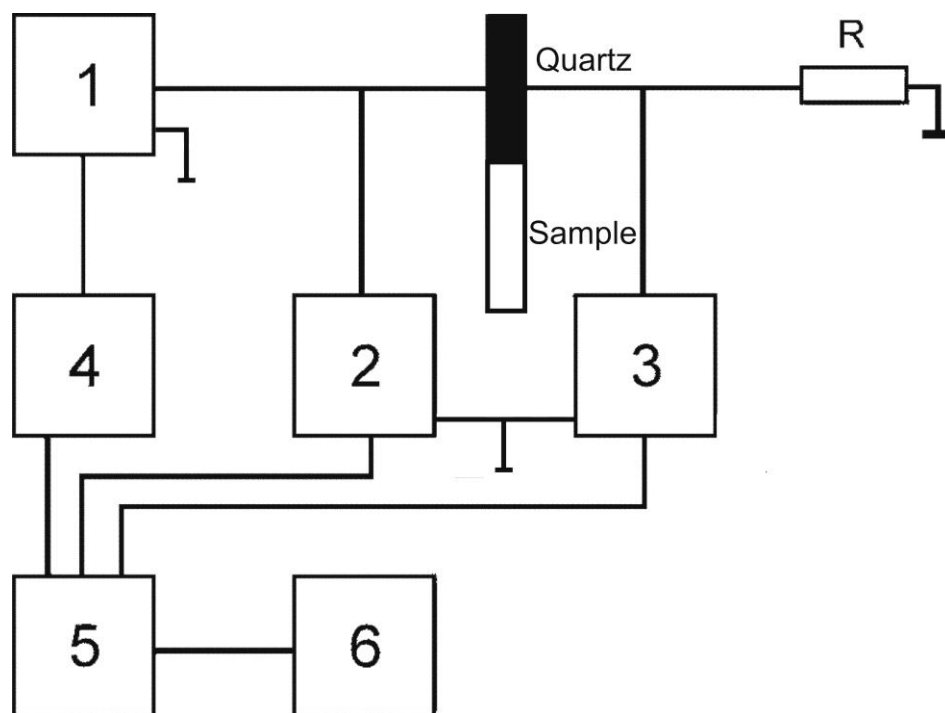


Рис. 2.4. Блок-схема експериментальної установки для вимірювання внутрішнього тертя методом подвійного складеного вібратора в ультразвуковій області частот [91].

На рис. 2.4 наведена блок-схема установки для вимірювання внутрішнього тертя даним методом, де 1 – генератор стандартних сигналів

ГЗ-110; 2, 3 – цифрові вольтметри В7-27(А); 4 – цифровий частотомір ЧЗ-64,1; 5 – блок керування й інтерфейси; 6 – персональний комп'ютер; Quartz – кварцовий п'єзоелектричний перетворювач; Sample – досліджуваний зразок.

Із прецизійного генератора 1, що працює в безперервному режимі, високочастотний сигнал з регульованими частотою f і ефективною напругою U подається на кварцовий п'єзоелектричний перетворювач і за максимальним значенням спадання напруги U_{10} на резисторі R знаходиться послідовний резонанс змушених коливань вібратора на частоті f_0 . При збігу частоти змушених коливань f із власною частотою складеного вібратора f_0 кварцовий п'єзоелектричний перетворювач має чисто активний опір R_0 , величина якого визначається енергетичними втратами у вібраторі й тому може служити мірою внутрішнього тертя. Поблизу f_0 при не занадто більших величинах звукових втрат декремент коливань пропорційний величині активного опору R_0 даного ланцюга в резонансі [43,93,96]:

$$\delta = A_1 R_0, \quad (2.1)$$

$$A_1 = \left(\frac{2d_{311}}{s_{1111}} \right)^2 \frac{a_x a_y}{f_0 m h}, \quad (2.2)$$

де $d_{311} = - 2.283 \cdot 10^{-12}$ К/Н – п'єзоелектричний модуль кварцу [97]; $s_{1111} = 1.445 \cdot 10^{-11}$ м²/Н – компонента пружної піддатливості кварцу (в обох випадках наведені значення при кімнатній температурі) [97]; a_x, a_y – поперечні розміри кварцу; f_0, m – резонансна частота й маса вібратора; h – номер гармоніки, на якій збуджений п'єзоелектричний перетворювач. При $R_0 \ll \frac{1}{2\pi f_0 C_0}$ (C_0 – власна ємність кварцу) активний опір кварцу в резонансі

можна визначити, вимірюючи R, U і U_{10} :

$$R_0 = \frac{R(U - U_{10})}{U_{10}}. \quad (2.3)$$

Вираз (2.1) дає значення декременту для всього складеного вібратора. Декремент у зразку може бути отриманий зі співвідношення

$$\delta_s = m_s^{-1}(m\delta - m_Q\delta_Q), \quad (2.4)$$

де m_s, m_Q – маси зразка й кварцового перетворювача, відповідно.

При вимірюваннях у широкому інтервалі температур, амплітуд, магнітних полів, при переході через критичні точки фазових переходів і інших значних змінах експериментальних умов резонансна частота зразка завжди не збігається з резонансною частотою вібратора f_0 . При відносно невисоких значеннях δ значення резонансної частоти зразка f_{0s} є коренем трансцендентного рівняння

$$m_s f_{0s} \operatorname{tg}\left(\pi h \frac{f_{0s}}{f_0}\right) + m_Q f_{0Q} \operatorname{tg}\left(\pi h \frac{f_{0Q}}{f_0}\right) = 0, \quad (2.5)$$

де f_{0Q} – резонансна частота кварцу при даних експериментальних умовах.

Якщо довжина хвилі в зразку набагато більше його поперечних розмірів, величини швидкості звуку v_s і пружного модуля M_s можуть бути визначені по резонансній частоті зразка (одномірне наближення довгого стрижня, лінійний закон дисперсії):

$$v_s = 2l_s f_{0s}, \quad (2.6)$$

$$M_s = 4\rho l_s^2 f_{0s}^2, \quad (2.7)$$

де ρ – густина; M_s – відповідний модуль пружності зразка (Юнга – E_s або зсуву – G_s).

Слід зазначити, що використання виразу (2.1) засноване на ряді припущень, які не завжди виправдовуються й/або в достатній мірі враховуються в експерименті. Усі матеріальні константи кварцу мають власні залежності від температури, які часто не беруться до уваги. В експериментах, що описуються у даній роботі, усі кварци зазнали попереднього тестування, при якому в інтервалі 5.5 - 320 К на основній гармоніці визначалися температурні залежності частот резонансу f_{0Q} і антирезонансу f_{0Q} (паралельного резонансу в ланцюзі на рис. 2.5), декремента δ_Q і активного опору кварцу R_0 у резонансі. Останні дві величини дозволяли

одержати значення $A_1(T)$ у зазначеному діапазоні температур. Декремент визначався незалежним чином методом послідовного фільтра (див., наприклад, [50,98]):

$$A_1 = \frac{\delta_Q}{R_0}, \quad (2.8)$$

$$\delta_Q = 2\pi \frac{f_{aQ} - f_{0Q}}{f'} \left(\frac{U_{1a}}{U_{10}} \right)^{1/2}, \quad (2.9)$$

$$f' = f_{0Q} + (f_{aQ} - f_{0Q}) \frac{U_{1a}}{U_{10} - U_{1a}}, \quad (2.10)$$

де U_{1a} – спадання напруги на R в антирезонансі.

При значному поглинанні звуку виникають проблеми як з коректним визначенням R_0 , так і з урахуванням впливу поглинання на величину модуля пружності. При збільшенні поглинання (або зростанні частоти коливань) величина R_0 наближається до величини реактивного опору ємності кварцу C_0 $\left(R_0 \rightarrow \frac{1}{2\pi f_0 C_0} \right)$. При цьому формула (2.3) дає занижені значення R_0 і повинна бути переписана:

$$R_0 = \left[\left(\frac{U_{10}}{R(U - U_{10})} \right)^2 - (2\pi f_0 C_0)^2 \right]^{-1/2}. \quad (2.11)$$

Ємність C_0 можна визначити шляхом вимірювання реактивного опору кварцу на низькій частоті $f_L \ll f_0$ (~ 10 кГц) подалі від його резонансної частоти. Вплив поглинання на величину модуля пружності проаналізований в [83].

При довжинах хвиль, порівнянних з поперечними розмірами зразків, використання одномірного наближення довгого стрижня для поздовжніх хвиль стає невиправданим. Частково ця проблема може бути вирішена введенням в (2.8) так званої поправки Релея [98]

$$E_s = 4\rho l_s^2 f_{0s}^2 \left(1 + k_s \frac{\pi^2 v^2 S}{6l_s^2} \right), \quad (2.12)$$

де k_s – коефіцієнт, близький до одиниці, точна величина якого залежить від форми поперечного переріза зразка із площею S (для круглого перетину $k_s = \pi/3$, для квадратного перетину $k_s = 1$); ν_s – коефіцієнт Пуассона.

У роботі [83] був використаний більш загальний підхід і проаналізовані змушені поздовжні коливання подвійного складеного вібратора з п'єзоелектричним перетворювачем. Отриманий вираз для електричного імпедансу вібратора, при виведенні якого використані загальні співвідношення теорії лінійного спадкоємного пружного середовища (див., наприклад, [99]) без накладення істотних обмежень на геометричні розміри й вид частотної дисперсії комплексних модулів пружності, діелектричної проникності й п'єзоелектричних коефіцієнтів. Запропонована в [83] методика обробки експериментальних даних може бути корисною при дослідженні зразків з більшим поглинанням, малою швидкістю звуку (тобто з малою довжиною звукової хвилі), а також при збудженні в зразках вищих гармонік. Слід зазначити, що використання розвиненого в [83] підходу для визначення модуля Юнга при не занадто більших значеннях $\delta_s < 10^{-3}$ дає значення E_s , близькі до величин, уточнених за допомогою поправки Релея [91].

Амплітуда деформації в зразку ε_0 у резонансі пропорційна току I_{Q0} у ланцюзі перетворювача [93,100]:

$$\varepsilon_{0s} = A_2 \frac{I_{Q0}}{I_s}, \quad (2.13)$$

$$A_2 = \left(\frac{h}{2A_1 m_s f_0^3} \right)^{1/2}, \quad (2.14)$$

$$I_{Q0} = \left[\left(\frac{U_{10}}{R} \right)^2 - (2\pi f_0 C_0)^2 (U - U_{10})^2 \right]^{1/2}. \quad (2.15)$$

Вимірювання напруг U і U_{10} в описуваній експериментальній установці проводилося за допомогою цифрових вольтметрів 2 і 3 (див. рис. 2.4) типу В7-27 з точністю ± 1 %. Частота коливань вимірялася цифровим частотоміром 4 (рис. 2.4). Погрішність вимірювання частоти суттєво

залежала від ширини резонансної кривої навантаженого кварцового перетворювача й для $\delta \approx 10^{-4}$ становила ± 1 Гц.

Виміряні й оброблені блоком керування 5 значення U , U_{10} , f_0 і температури зразка T передавалися через послідовні порти RS-232 і USB в пам'ять персонального комп'ютера й за допомогою спеціально розроблених у середовищі Delphi комп'ютерних програм оброблялися для одержання величин декремента коливань δ і модуля Юнга E . Сумарна абсолютна погрішність при визначенні δ не перевищувала ± 5 %, а модуля Юнга – ± 0.1 %. Відносна погрішність могла бути набагато менше: ~ 1 % і ~ 0.0001 %, відповідно. Величина відносної погрішності модуля Юнга залежала від точності знаходження величини f_0 .

2.2.2 Проведення вимірювань в інтервалі температур 1.4 – 300 К

Зразкотримач зі зразком і кварцовим перетворювачем розташовувався усередині камери, що відкачується й розміщується в гелієвому металевому кріостаті (див. рис. 2.5). В інтервалі 1.4-55 К у якості холодоагенту служив рідкий He^4 , а при інших температурах – рідкий азот, що перебував під тиском, близьким до атмосферного.

Для проведення досліджень у широкому інтервалі температур в описаній експериментальній установці використовувалася полуавтоматична система регулювання й стабілізації температури (рис. 2.5).

Плавна зміна температури усередині робочих інтервалів здійснювалося за допомогою електронагрівача 2 (рис. 2.5).

На нагрівач подавалася регульована стабілізована напруга від універсального джерела живлення 3 (рис. 2.5). Із зовнішньої сторони нагрівач був теплоізолюваний багат шаровою мейларовою стрічкою. Максимальна потужність нагрівача становила 25 Вт.

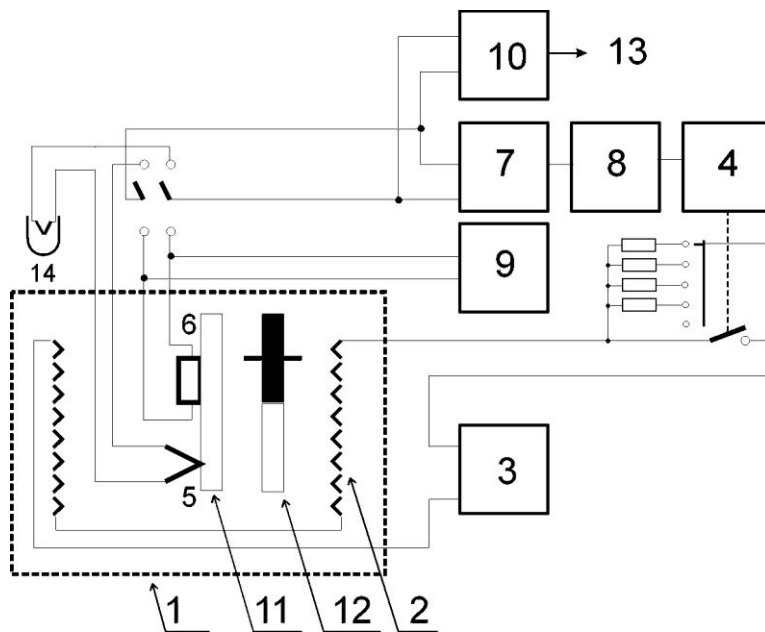


Рис. 2.5. Блок-схема системи регулювання й стабілізації температури [91,101].

- 1 – вимірювальне гніздо;
- 2 – електронагрівач;
- 3 – джерело живлення УІІ-2;
- 4 – вихідне реле регулятора температури Ш4528;
- 5 – мідь-константанова термопара;
- 6 – термометр опору ТСАД-2;
- 7 – потенціометр Р363-2;
- 8 – підсилювач і вихідний каскад регулятора температури Щ4528;
- 9 – стабілізатор струму для ТСАД-2;
- 10 – мікрвольт-мікроамперметр Ф116/2;
- 11 – тепловий еквівалент;
- 12 – подвійний складений вібратор;
- 13 – вихід на блок керування й інтерфейси.
- 14 – реперний кінець диференціальної термопари.

Ланцюг живлення нагрівача за допомогою реле 4 комутувався схемою виміру й корекції температури (див. рис. 2.5). В області температур 4.2-80 К датчиком температури служив арсенід-галієвий термометр опору 6 типу ТСАД-2, при температурах перевищуючих 80 К датчиком служила мідь-

константанова термопара 5 (рис. 2.5). Стабілізатор струму 9 забезпечував необхідну величину вимірювального струму через ТСАД-2.

Сигнал з датчиків температури подавався на задатчик 7, у якості якого був використаний високоточний потенціометр Р363-2 класу точності 0.002. Сигнал помилки того або іншого знака пускав у хід виконавче обладнання 8 і реле 4. У якості виконавчого обладнання використовувався підсилювач стандартного регулятора температури Щ 4528.

Слід зазначити, що при вимірюваннях методом складеного вібратора термометри не можуть перебувати в безпосередньому тепловому контакті зі зразками. Тому термометри кріпилися на тепловому еквіваленті, тепла маса якого була приблизно рівній тепловій масі зразка. Тепловий еквівалент розташовувався в безпосередній близькості до подвійного складеного вібратора 12 (рис. 2.5). В області низьких температур виконання умови рівності теплових мас може виявитися недостатнім для коректного визначення температури зразка [101]. Теплопідвід по проводах, різна відбивна здатність зразка й теплового еквівалента, неідентичність їх положення у вимірювальній камері можуть істотно позначитися на точності вимірювання температури. З метою забезпечення надійного теплового контакту між тепловим еквівалентом і зразком у вимірювальну камеру газу вводився газоподібний He^4 при тиску $P=0,1 P_{\text{атм}}$, який контролювався мановакууметром.

Абсолютна погрішність установки температури визначалася точністю градуювання датчиків температури й у різних інтервалах температури була різною. Стабілізація температури здійснювалася з відносною точністю не менше, чим $1 \cdot 10^{-4}$ у всьому дослідженому інтервалі температур. Більш докладно система регулювання температури, а також питання, пов'язані із забезпеченням теплового контакту датчиків температури зі зразками, описані в [101].

РОЗДІЛ 3

ТЕРМОАКТИВОВАНЕ ЗАРОДЖЕННЯ ПАР КІНКІВ НА ДИСЛОКАЦІЯХ В НАНОСТРУКТУРНІЙ МІДІ Й ВОЛОКНИСТОМУ НАНОКОМПОЗИТІ Cu-Nb

В області температур нижче кімнатної в крупнозернистих слабкодеформованих ГЦК металах на температурних залежностях поглинання ультразвуку спостерігаються релаксаційні піки Бордоні [82]. У даному розділі такі піки спостерігаються при дослідженні зразків сильнодеформованої міді та мідь-ніобієвого композита. Досліджується стабільність отриманих у результаті ПД структур зразків від зовнішніх параметрів – старіння при кімнатній температурі й відпалу.

3.1 Низькотемпературна акустична релаксація

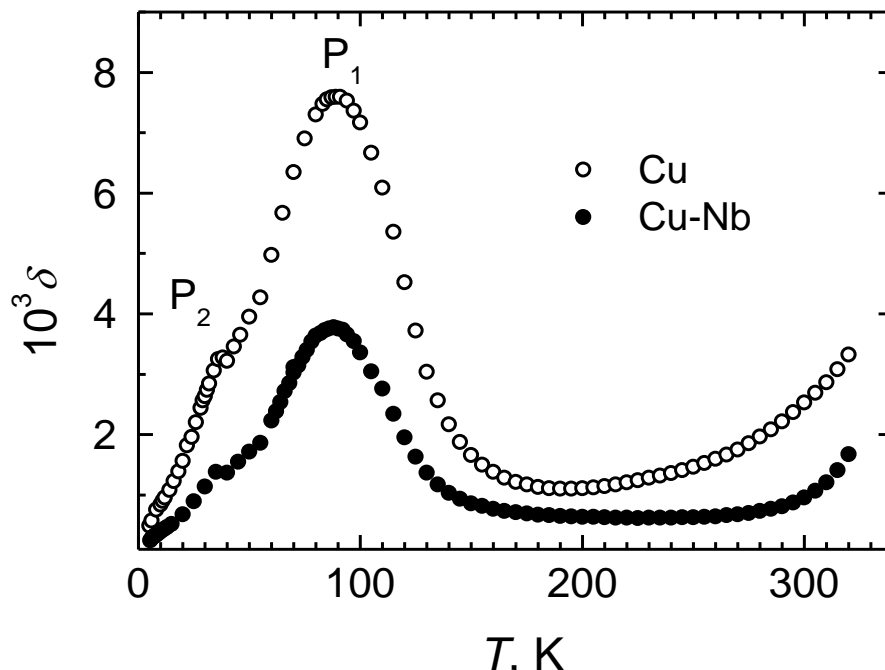


Рис. 3.1. Температурні залежності декременту коливань в наноструктурній міді [103] і наноструктурному композиті Cu-Nb [86].

При вивченні низькотемпературних акустичних властивостей наноструктурної міді й нанокompозита Cu-32об.%Nb на температурних залежностях декременту коливань був виявлений пік внутрішнього тертя P_1 в області тем-

ператур порядку 90 К (рис. 3.1) [102-105]. Крім того, на висхідній (низькотемпературній) гілці піка був виявлений невеликий сателіт основного піка P_2 при $T_{P_2} \approx 35$ К.

Збільшення частоти коливань приводило до зростання температур T_{P_1} і T_{P_2} (рис. 3.2, табл. 3.1), при котрих спостерігаються максимальні значення δ (в подальшому для кратності ці температури будемо називати температурами піків).

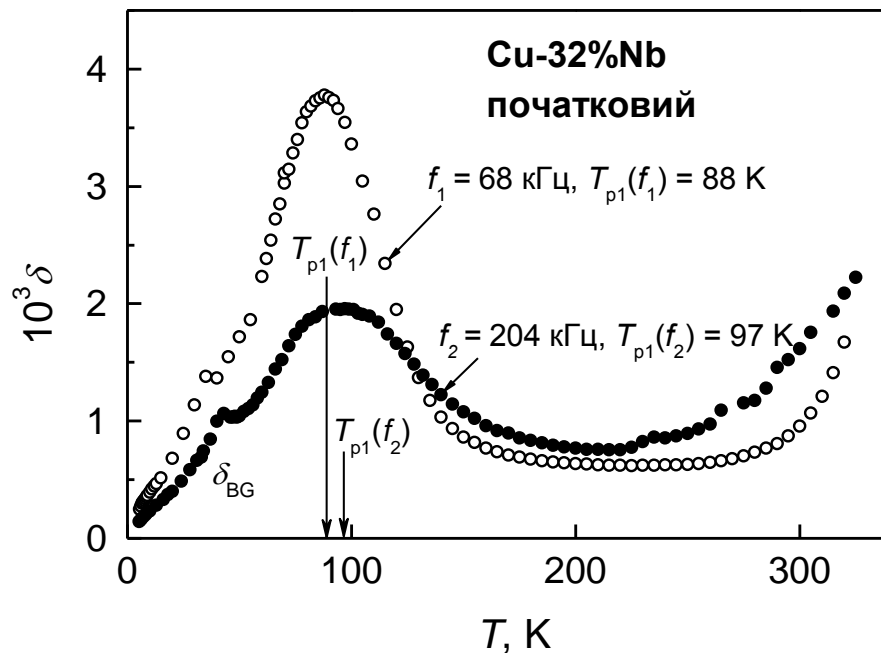


Рис. 3.2. Зміщення піка P_1 у наноккомпозиті $Cu-Nb$ у результаті зміни частоти коливань [102].

Таблиця 3.1. Температури максимумів піків поглинання P_1 і P_2 у зразках Cu і $Cu-Nb$ при різних частотах вимірювання.

Зразок	f , кГц	T_{P_1} , К	T_{P_2} , К
Cu	65.9	91	38
	197	100	40
	328	105	45
Cu-Nb	68.3	88	35
	204	97	43
	340	102	62

Це дозволило припустити, що виявлені піки поглинання ультразвуку обумовлені термічно активованими релаксаційними процесами.

3.2 Оцінка активаційних параметрів низькотемпературної динамічної релаксації

Залежності $\delta(T)$ (рис. 3.1), що спостерігаються в експерименті, являють собою суму релаксаційної компоненти $\delta_f(T)$ і фонового поглинання $\delta_{BG}(T)$:

$$\delta(T) = \delta_f(T) + \delta_{BG}(T).$$

Коректний аналіз піків внутрішнього тертя повинен починатися із процедури вирахування фонового поглинання [15,52,69] і одержання релаксаційних компонент декремента δ_f (рис. 3.2). Залежність $\delta_{BG}(T)$ в околиці релаксаційного піка допускає досить просту аналітичну апроксимацію [52]:

$$\delta_{BG}(T) = A_1 + A_2 \exp\left(-\frac{T_{BG}}{T}\right). \quad (3.1)$$

Значення параметрів апроксимації A_1 , A_2 і T_{BG} (табл. 3.2) можуть бути отримані методом найменших квадратів.

Таблиця 3.2. Значення параметрів апроксимації A_1 , A_2 і T_{BG} для вивчених зразків.

Зразок	Cu	Cu-32%Nb
$10^4 A_1$	5.3	2.6
$10^3 A_2$	182	10.1
T_{BG}, K	1349	837

На рис. 3.3 як приклад показана схема виділення релаксаційної компоненти декремента $\delta_f(T)$ у зразках нанокompозита Cu-Nb.

У моделі стандартного лінійного тіла, релаксаційна компонента декремента коливань δ_f для простого релаксаційного процесу з єдиним часом рела-

ксації $\tau(T)$ може бути описана виразом для динамічної релаксації дебаєвско-го типу:

$$\delta_r = 2\delta_{r \max} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (3.2)$$

де $\omega = 2\pi f$ – кругова частота коливань. Величина δ_r досягає свого

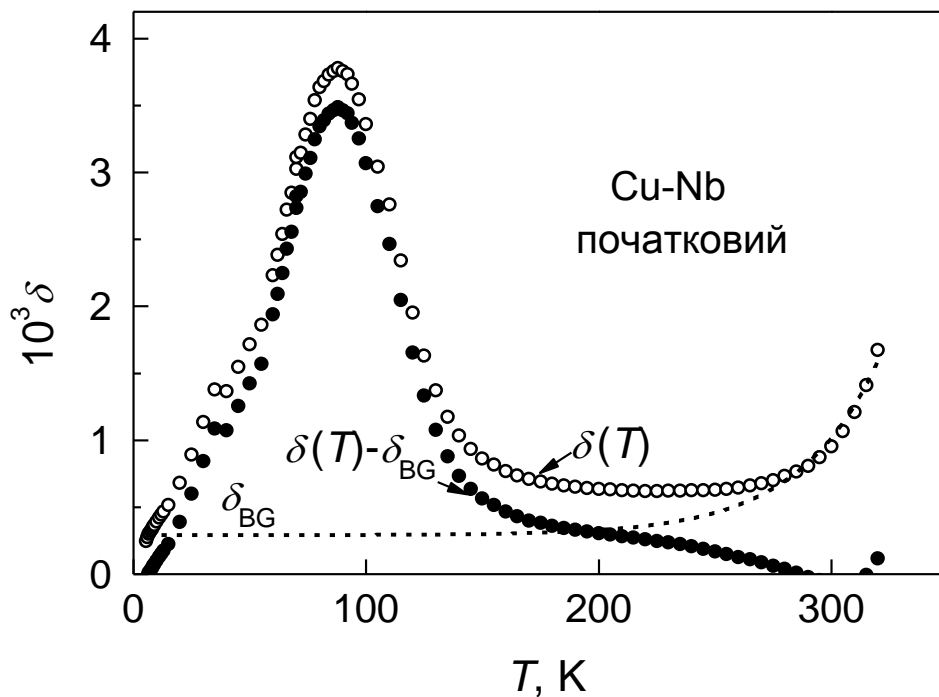


Рис. 3.3. Схема виділення релаксаційної компоненти декременту $\delta_r(T)$ у зразках нанокмозита Cu-Nb [102]. Пунктирною лінією показаний фон внутрішнього тертя $\delta_{BG}(T)$.

максимального значення $\delta_{r \max}$ при $\omega\tau(T_p) = 1$. Температурна залежність $\tau(T)$ (1.3) при термоактивованій релаксації з енергією активації U_0 і періодом спроб τ_0 визначається відомою формулою Арреніуса

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(U_0/kt).$$

Енергію активації U_0 і період спроб τ_0 можна визначити, проводячи вимірювання на декількох частотах і відкладаючи отримані дані для $\ln(\omega)$ залежно від T_p^{-1} на графіку Арреніуса

$$\ln \omega = \ln(\tau_0^{-1}) - \frac{U_0}{k} T_p^{-1}(\omega). \quad (3.3)$$

Величину U_0 одержуємо з нахилів прямих на графіку, а значення τ_0 – по відрізкам, що відтинаються, на осі ординат. Крім того, значення U_0 і τ_0 можна визначити, використовуючи співвідношення:

$$U_0 = \frac{kT_p(\omega_1)T_p(\omega_2)}{T_p(\omega_2) - T_p(\omega_1)} \cdot \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}, \quad \tau_0^{-1} = \omega_1 \exp \frac{T_p(\omega_2) \ln(\omega_2/\omega_1)}{T_p(\omega_2) - T_p(\omega_1)}. \quad (3.4)$$

На рис. 3.4 наведений графік Арреніуса для піків P_1 і P_2 , а відповідні активаційні параметри й інші характеристики піків наведені в табл. 3.3.

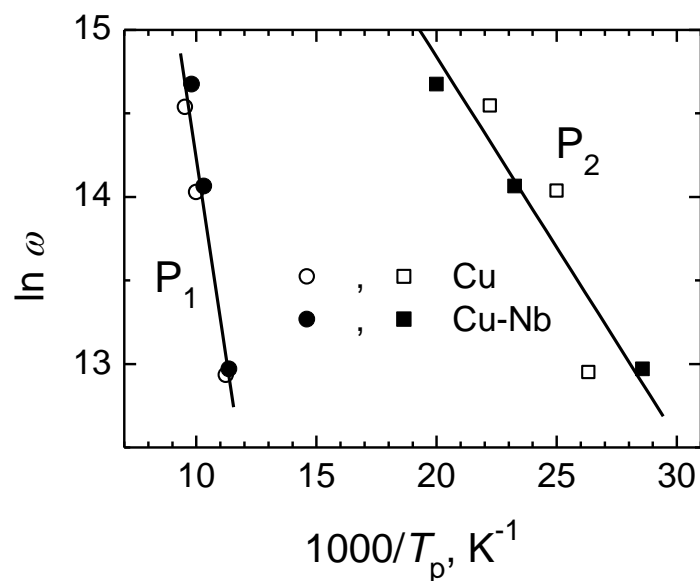


Рис. 3.4. Графік Арреніуса для піка P_1 і його низькотемпературного сателіта P_2 у зразках НС Cu і волокнистого композита Cu-Nb [86].

Таблиця 3.3. Основні характеристики низькотемпературних піків внутрішнього тертя в Cu і Cu-Nb .

Параметр	Пік P_1		Пік P_2	
	Cu	Cu-Nb	Cu	Cu-Nb
T_p, K	91	88	38	35
$10^3 \delta_{f \max}$	7.05	4.03	–	–
U_0, eV	0.095	0.093	0.017	0.017
$10^{11} \tau_0, \text{c}$	1.4	1.0	1.0	8.0

Поведінка й основні параметри показаних на рис. 3.1 і 3.2 піків внутрішнього тертя P_1 і P_2 у зразках НС міді й НС композита на її основі аналогічні піку, зареєстрованому Бордоні [82,106] при вивченні крупнозернистих полікристалів хімічно чистої міді після їхньої пластичної деформації:

- при значеннях частоти коливань ~ 73 кГц ці піки локалізовані поблизу температури 90 К, а їх висота досягає значень $\delta_{\max} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ і помітно зменшується внаслідок відпалу;
- характерна риса піка Бордоні – наявність на його низькотемпературному схилі слабо вираженого сателіта; ця особливість спостерігається й при вивченні наноструктурних Cu і Cu-Nb;
- при збільшенні частоти коливань пік Бордоні завжди зміщується в область більш високих температур.

Це дозволяє зробити висновок про те, що виявлені піки внутрішнього тертя визначаються низькотемпературною динамікою руху дислокаційних сегментів у первинному й вторинному рельєфах Пайєрлса в міді й мідній матриці НС композита. Зегер припустив [60,107,108], що пік Бордоні обумовлений термічно активованим релаксаційним процесом – зародженням пар перегинів на прямолінійних відрізках дислокаційних ліній, орієнтованих уздовж напрямків щільного пакування атомів у кристалічній структурі (див. схему на рис. 1.9). Потенційна енергія дислокації є періодичною функцією зсуву в напрямку, перпендикулярному лінії дислокації (потенційний рельєф Пайєрлса). Роль елементарного релаксатора в цьому випадку відіграє сегмент дислокаційної лінії довжиною L , який може переміщатися через бар'єр між сусідніми долинами рельєфу Пайєрлса завдяки термічно активованому зародженню й розширенню парних кінків. Якщо C і M – відповідно лінійна густина власної енергії й ефективної маси дислокації, то для синусоїдального рельєфу Пайєрлса маємо [108,109],

$$U_0 = 2E_k = \frac{4a}{\pi} \sqrt{\frac{2ab\sigma_p C}{\pi}},$$

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{2\pi M}{\sigma_P}},$$

де σ_P – напруга Пайерлса, b – величина вектора Бюргерса, a – період потенційного рельєфу. Під час відсутності статистичного розкиду параметрів цих релаксаторів їх внесок у поглинання звуку описується формулою (3.2), а для висоти піка $\delta_{r \max}$ може бути отримана оцінка зверху з (1.34)

$$\delta_{r \max} \approx \frac{\pi L^3 N_0}{24}. \quad (3.5)$$

Одним із критеріїв застосовності теорії Зегера для опису піка Бордоні є кількісна відповідність величини добутку $U_0 \cdot \tau_0$, обумовленого формулами (1.29) і (1.30), емпіричній оцінці цього добутку, яку можна одержати з табл. 3.4. Згідно з формулами (1.29) і (1.30) маємо:

$$U_0 \cdot \tau_0 = \frac{8}{\pi} (ba^3 CM)^{1/2}. \quad (3.6)$$

Скористаємося стандартними оцінками $C \approx 0.5Gb^2$ і $M = 0.5\rho b^2$, де G – модуль зсуву, ρ – густина кристала. Для дислокацій у площині легкого ковзання в ГЦК кристалі міді $b = a = 2.56 \cdot 10^{-10}$ м, а густина і модуль зсуву для міді мають значення $\rho = 8.9 \cdot 10^3$ кг/м³ і $G = 75$ ГПа. В результаті з формули (3.6) і табл. 3.3 і 3.4 отримуємо оцінки:

$$(U_0 \cdot \tau_0)_{\text{теор.}} \cong 1.4 \cdot 10^{-31} \text{ Дж} \cdot \text{с}, \quad (U_0 \cdot \tau_0)_{\text{експ.}} \cong (1.4 \div 2.1) \cdot 10^{-31} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Тут розглянутий спрощений варіант теорії піка Бордоні, тому отриману кількісну відповідність теоретичних і емпіричних оцінок для добутку $U_0 \cdot \tau_0$ можна вважати навіть занадто гарною.

Зі співвідношень (1.29) і (1.30) легко одержати емпіричну оцінку для напруги Пайерлса σ_P (див. вираз (1.31)), якщо скористатися наведеним у табл. 3.4 значеннями U_0 або τ_0 :

$$\sigma_{P1} = \frac{\pi^3}{16} \frac{U_0^2}{a^3 b^3 G} \approx 2 \cdot 10^7 \text{ Па} \approx 3 \cdot 10^{-4} G.$$

Відзначимо, що раніше в роботі Зегера [61] для міді була отримана оцінка $\sigma_P \approx 4 \cdot 10^{-4} G$.

Важливу інформацію про дислокаційну структуру досліджуваних наноструктурних матеріалів можна одержати, якщо порівняти теоретичний вираз (1.34) для висоти піка Бордоні з оцінками величини $C_T \Delta_0$, які отримані на основі аналізу експериментальних даних (табл. 3.4). При цьому природно припускати, що у випадку ультрадрібнозернистого полікристала дислокаційний сегмент, який ми розглядаємо як релаксатор, обмежений розмірами зерна (рис. 3.5). Нехай характерну довжину прямолінійної ділянки L цього сегмента, на якому зароджуються парні кінки, можна порівняти з діаметром зерна d , наприклад, $L \approx 0.5d$. Тоді для наноструктурних міді й композита Cu-Nb наведеним у табл. 3.4 значенням $C_T \Delta_0$ відповідає (з точністю до коефіцієнта порядку одиниці) об'ємна щільність релаксаторів N_L , що збігається із середнім числом зерен в одиниці об'єму:

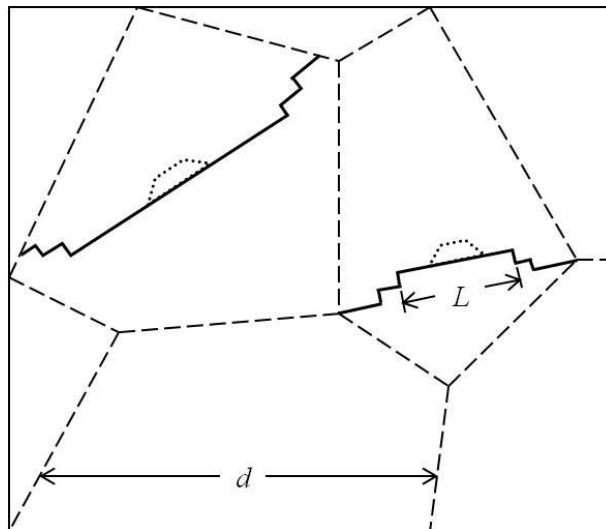


Рис. 3.5. Схематичне зображення дислокаційної структури ультрадрібнозернистого полікристала: пунктирні лінії – границі зерен, d – діаметр зерна; суцільні лінії – дислокаційні сегменти усередині зерен, L – довжина прямолінійних відрізків дислокаційних ліній, орієнтованих уздовж напрямків щільного впакування; пунктиром намічені парні кінки. Конфігурації дислокаційних сегментів визначаються рельєфом Пайєрлса й випадковими полями внутрішніх напружень [104].

$$N_L \sim \frac{\alpha}{d^3}, \quad (3.7)$$

де α – відносна частина об'єму зразка, заповнена міддю ($\alpha = 1$ для наноструктурної міді, $\alpha = 0.68$ для композита Cu-Nb).

Дислокаційній структурі ультрадрібнозернистого полікристала (рис. 3.5) відповідає більша інтегральна щільність повних (ковзаючих) дислокацій $\Lambda \sim d^{-2}$ (Λ – сумарна довжина дислокаційних ліній в одиниці об'єму). При характерному для наноструктурної міді розмірі зерна $d \sim (2\div 3) \cdot 10^{-7}$ м одержуємо оцінку $\Lambda \sim 10^{13} \text{ м}^{-2}$. Крім дислокацій в об'ємі зерна в наноструктурному матеріалі є система зернограничних дислокацій. Їхня рухливість визначається подоланням потенційних бар'єрів іншої природи, що мають більш високі енергетичні характеристики. Тому їх релаксаційні властивості й внесок у внутрішнє тертя вивчаються у високотемпературних експериментах [84].

3.3 Статистичний аналіз параметрів піка Бордоні

При фізичній інтерпретації характеристик динамічної релаксації важливим представляється також аналіз ширини піка внутрішнього тертя і її зміни в результаті різних впливів на матеріал, наприклад, у результаті термообробки. Релаксаційні піки, обумовлені рухливістю елементарних дефектів кристалічної структури, у реальних експериментах часто виявляються набагато ширше, чим пророкують прості вирази (1.3) і (1.4) для дебаєвської релаксації з єдиним часом релаксації [45,82].

На рис. 3.6 пунктиром показаний дебаєвський пік внутрішнього тертя, який має активаційні параметри, наведені в табл. 3.3 для піка P_1 . Видно, що ширина піка Бордоні, що спостерігається в експерименті, майже в 3 рази перевищує ширину дебаєвського піка. Розширення піків пов'язане з тим, що в реальному кристалі динамічна релаксація характеризується не одним значенням τ , а деяким спектром часів релаксації. У якості можливих причин існування розподілу часів релаксації можуть служити наявність у кристалі внутрішніх напружень і/або статистичних варіацій локальної сполуки багатоконпонентних систем. Структурні неоднорідності такого типу повинні приводити до майже безперервного розподілу значень τ .

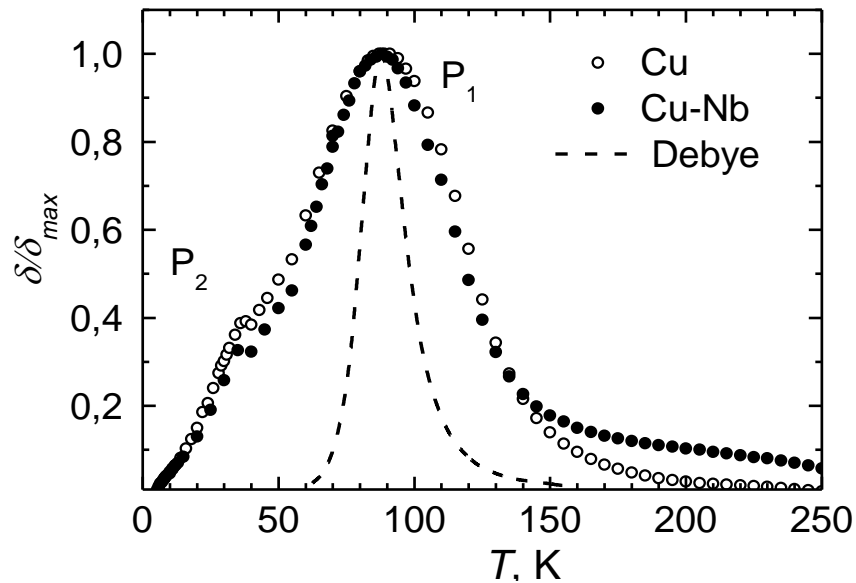


Рис. 3.6. Нормовані температурні залежності декременту наноструктурної міді [103] і наноструктурного композита Cu-Nb [86]. Пунктирною лінією показаний релаксацийний пік відповідної дебаєвської динамічної релаксації.

У літературі було запропоновано багато різних функцій розподілу для часів релаксації τ . Часто використовується логнормальний розподіл. Слід мати на увазі, що, згідно (1.3), час релаксації визначається двома величинами – енергією активації U_0 і періодом спроб τ_0 , кожна з яких, у свою чергу, може мати статистичний розподіл. У свій час був запропонований спосіб експериментального поділу внесків цих величин у розподіл часу релаксації [46,82], але на практиці він виявився важкоздійсненним, тому що припускав одержання температурних залежностей параметрів статистичного розподілу.

Беручи до уваги ту обставину, що в області низьких температур величина часу релаксації більш чутлива до можливого розкиду величини енергії активації U_0 , ніж величини періоду спроб τ_0 , у роботах [49,69,104,110] був запропонований спрощений аналіз експериментальних результатів з урахуванням можливого статистичного розкиду величини енергії активації U_0 навколо деякого середнього значення $\overline{U_0}$.

Проведений аналіз був побудований на двох істотних припущеннях. По-перше, аналіз був обмежений розглядом області досить низьких температур $kT \ll U_0$. По-друге, передбачалося, що дисперсія D^2 енергії активації досить мала ($D \ll U_0$), тобто аналіз був обмежений розглядом щодо слабких впливів на структуру кристала, що приводять до випадкових змін вихідного значення енергії активації. Зроблені припущення дозволяють у першому наближенні враховувати статистичний характер тільки енергії активації й з експонентною точністю зневажати дисперсією величини періоду спроб τ_0 .

Розглянемо в якості функції розподілу енергії активації функцію $P(U)$ (густина ймовірності значень U)

$$P(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D} \left(\frac{U}{U_0} \right) \exp \left[-\frac{(U-U_0)^2}{2D^2} \right], \quad D \ll U_0, \quad (3.8)$$

задану на інтервалі $(0, \infty)$ і задовольняючу умові нормування

$$\int_0^{\infty} P(U) dU = 1. \quad (3.9)$$

При наявності статистичного розподілу значень енергії активації дебаєвський пік (3.2) переходить у більш складну функцію $\bar{\delta}(T, \omega)$, обумовлену виразом

$$\bar{\delta}_r(T, \omega) = 2\Delta_0 C_r \int_0^{\infty} dU P(U) \frac{\omega \tau_0 \exp(U/kT)}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp(2U/kT)}. \quad (3.10)$$

Уведемо для зручності аналізу ряд безрозмірних величин d, Ω, θ, x :

$$\ln x = \frac{U}{kT}, \quad \theta = \frac{T}{T_p^{(0)}}, \quad d = \frac{\sqrt{2}D}{kT_p^{(0)}} = \frac{\sqrt{2}D}{U_0} \ln \Omega, \quad T_p^{(0)} = \frac{U_0}{k \ln \Omega}, \quad \Omega = \frac{1}{\omega \tau_0}.$$

Тут θ – безрозмірна температура, Ω – зворотна безрозмірна частота, d – безрозмірна характеристика дисперсії, C_r – концентрація релаксаторів, Δ_0 – внесок окремого релаксатора. Перепишемо (3.10) у нових позначеннях

$$\bar{\delta}_r(T, \omega) = C_r \Delta_0 F(\theta, \Omega, d),$$

де

$$F(\theta, \Omega, d) = \frac{2\Omega\theta^2}{\sqrt{\pi}d \ln \Omega} \int_1^{\infty} dx \frac{\ln x}{x^2 + \Omega^2} \exp \left[- \left(\frac{\theta \ln x - \ln \Omega}{d} \right)^2 \right]. \quad (3.11)$$

При досить малих значеннях d температурна залежність функції $F(\theta, \Omega, d)$ має добре виражений максимум, а при $d \rightarrow 0$ переходить у вираз (3.2) для дебаєвського піка.

Інтеграл, що входить у вираз (3.11), не може бути обчислений аналітично, тому подальший аналіз був виконаний чисельними методами за допомогою ПК.

Будемо розглядати величини $T_p^{(0)}$, d , τ_0 і $C_T \Delta_0$ у формулі (3.11) як підгінні параметри. Їхні оптимальні значення, які дозволяють сполучити графіки функції $\bar{\delta}_r(T, \omega)$ з експериментальними точками $\delta_r(T)$ у верхній частині піків на рис. 3.7, наведені в табл. 3.4. У цій таблиці наведені також оцінки для параметрів U_0 і D , отримані за допомогою формул:

$$U_0 = -kT_p^{(0)} \cdot \ln(\omega\tau_0), \quad D = \frac{d}{\sqrt{2}} kT_p^{(0)}. \quad (3.12)$$

При аналізі піків внутрішнього тертя, показаних на рис. 3.6, ми припустили, що вони є наслідком резонансної взаємодії акустичних коливань із системою однотипних термічно активованих релаксаторів з випадковим розподілом енергії активації. Отримані результати дозволяють відзначити кілька важливих аспектів впливу статистичного розкиду енергії активації релаксаторів на обумовлені ними піки внутрішнього тертя. Зростання дисперсії значення енергії активації приводить до наступних ефектів:

- піки зміщуються у бік високих температур;
- ширина піків суттєво зростає;
- при збереженні об'ємної концентрації релаксаторів висота піків суттєво зменшується.

Для вивчених нами наноструктурних матеріалів $D \sim (0.3 \div 0.6)U_0$: така досить велика дисперсія енергії активації приводить до зсуву температури

піка $\Delta T_p \sim (10 \div 20)$ К, а також до зменшення його висоти й збільшенню ширини приблизно у два-три рази.

Таблиця 3.4. Залежність параметрів піка Бордоні в Cu від структурного стану зразків.

Зразок	$10^3 \delta_{\max}$	U_0^* , eВ	$10^{11} \tau_0^*$, с	$10^3 C_r \Delta_0$	$T_p^{(0)}$, К	d	U_0 , eВ	D , eВ	$10^{11} \tau_0$, с
Cu	7.05	0.095	1.4	22.68	71	6.6	0.074	0.029	1.3
Cu-Nb	3.52	0.093	1.0	9.60	75	5.0	0.076	0.023	1.8

Припущення про статистичний розкид енергії активації релаксаторів дозволяє пояснити розширення зареєстрованих в експериментах піків і описати їхню форму тільки поблизу T_p . Тонкі особливості форми піків поблизу їх основи, мабуть, обумовлені спрацьовуванням релаксаторів інших типів, що характеризуються кожний своїм набором параметрів U_0 , τ_0 , d і $C_r \Delta_0$. Внесок таких релаксаторів у внутрішнє тертя вимагає додаткового аналізу; це зауваження відноситься, у першу чергу, до сателіта піка Бордоні, завжди присутнього на його низькотемпературному схилі (піку Ніблетта-Уїлкса). Проведення такого аналізу виходить за рамки даної роботи, однак, ми вважаємо за доцільне привести тут температурну залежність тієї частини декременту коливань

$$\sum_{i=2}^n \delta_r(T) = \delta(T) - \delta_{BG}(T, \omega) - \bar{\delta}_r(T),$$

яку можна інтерпретувати як внесок інших систем релаксаторів (рис. 3.8).

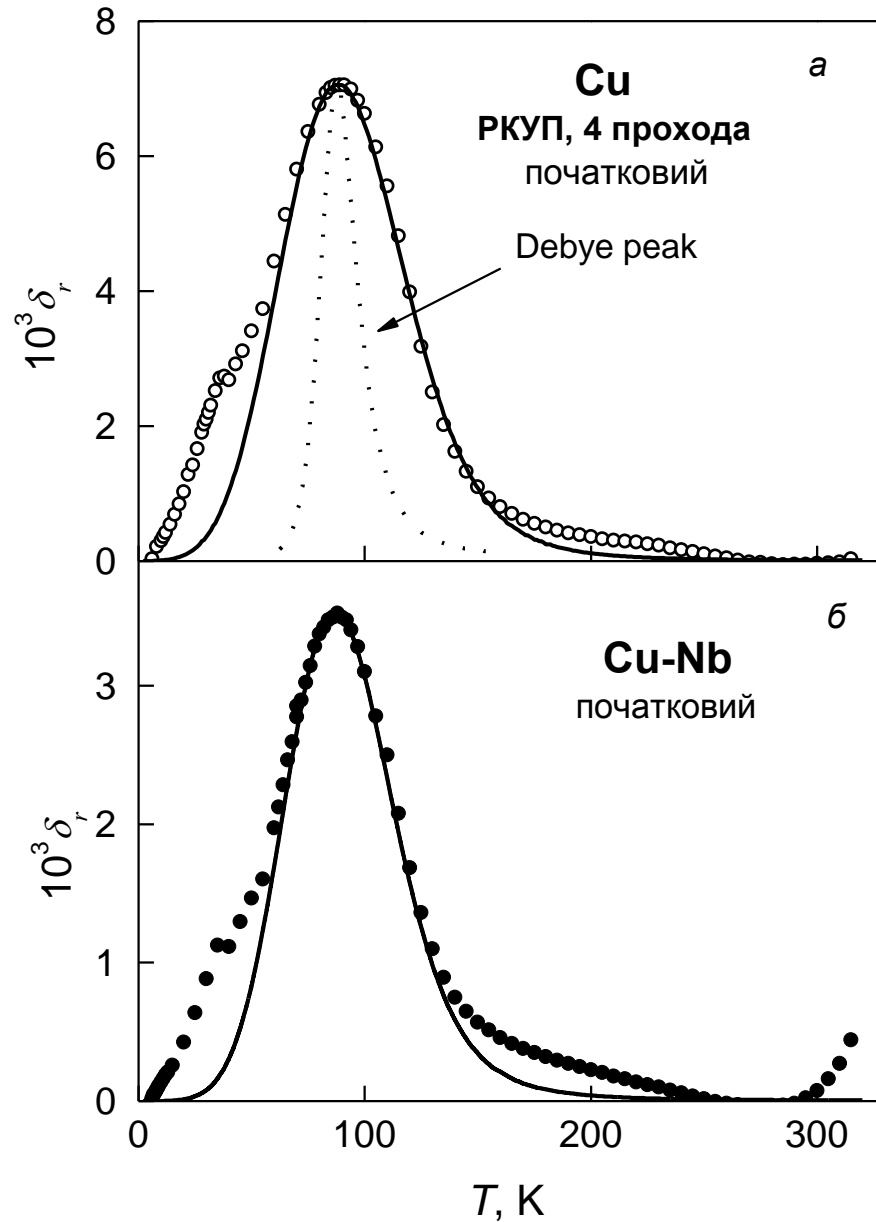


Рис. 3.7. Температурні залежності внутрішнього тертя НС Cu (а) і Cu-Nb (б) без фону внутрішнього тертя: суцільні лінії – теоретичні залежності $\bar{\delta}(T, \omega)$, що відповідають значенням параметрів з табл. 3.4; пунктирною лінією нанесений релаксаційний пік Дебая [104].

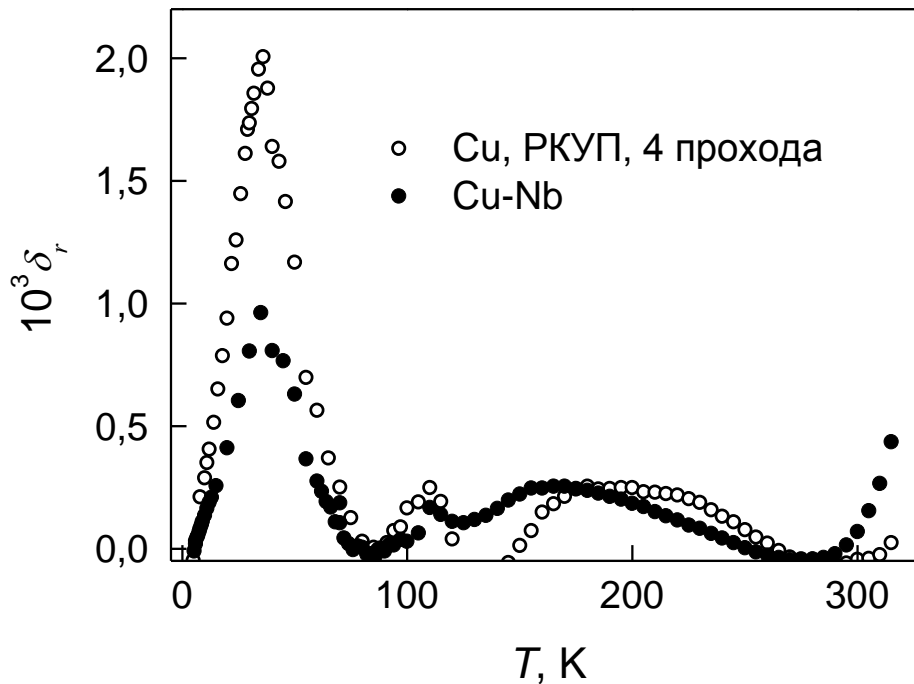


Рис. 3.8. Сателіти піка Бордоні – температурні залежності декременту коливань після відрахування фону $\delta_{BG}(T)$ й основного піка $\bar{\delta}(T)$ [104].

3.4 Вплив відпалу на параметри динамічної релаксації Бордоні в НС міді й нанокompозиті Cu-Nb

Для оцінки стабільності створеної в результаті ПІД структури й виявлення можливого повернення акустичних властивостей зразки наноструктурної міді витримувалися при кімнатній температурі протягом 8 і 16 місяців, а потім відпалювались протягом 30 хв при температурах відпалу $T_{\text{від}}$ 100°C, 130°C, 150°C і 300°C (рис. 3.9). Температури відпалу $T_{\text{від}}$ були обрані між нижньою й верхньою границями первинної рекристалізації міді. Зразки нанокompозита Cu-Nb відпалювались у вакуумі при $T_{\text{від}} = 750$ К протягом 1 години (рис. 3.10).

Рис. 3.9 і 3.10 показують, що в результаті старіння при кімнатній температурі температура й ширина піка змінювались незначно, у той час як висота піка помітно зменшувалася (див. табл 3.5). Наступний відпал приводив до подальшої зміни параметрів піка Бордоні.

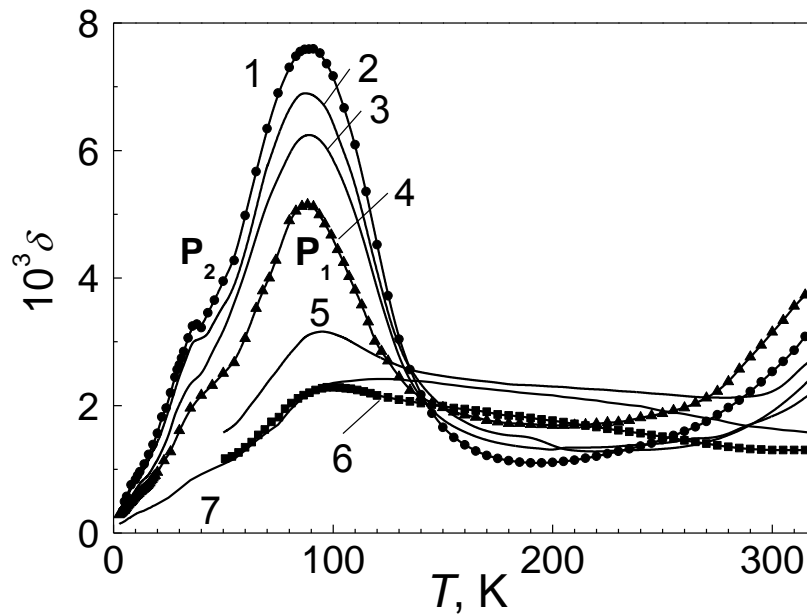


Рис. 3.9. Температурні залежності декременту $\delta(T)$ для НС міді, підданої РККП: свіжовиготовлені зразки (1), після витримки при кімнатній температурі протягом 8 (2) і 16 (3) місяців, після відпалу протягом 30 хв при температурах 100°C (4), 130°C (5), 150°C (6) і 300°C (7) [105].

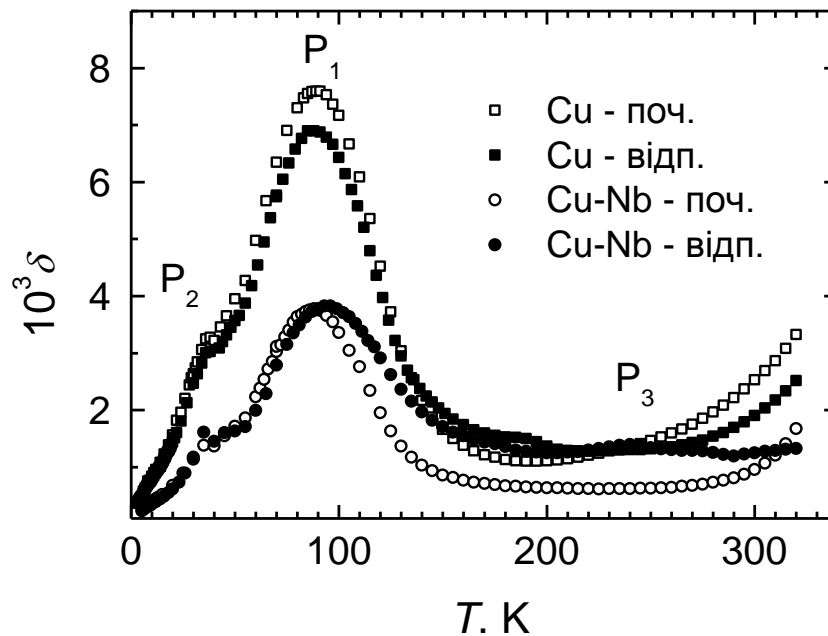


Рис. 3.10. Температурні залежності декременту коливань початкової й зістареної при кімнатній температурі НС міді [103], початкового й відпаленого наноструктурного композита Cu-Nb [86].

Таблиця 3.5. Параметри піків поглинання P_1 і P_2 у зразках *Cu* і *Cu-Nb* до й після відпалу.

Зразок	f , кГц	T_{P1} , К	T_{P2} , К
Cu (початковий)	65.9	91	38
	197	100	40
	328	105	45
Cu (після відпочинку при 293 К)	66.1	88	38
Cu (після відпалу при 423 К)	70	95	-
Cu-Nb (початковий)	68.3	88	35
	204	97	43
	340	102	62
Cu-Nb (після відпалу при 750 К)	74.1	93	35
	221	100	45
	363	107	60

На рис. 3.11 показана зміна основних параметрів піка Бордоні в результаті старіння й відпалу: температури піка T_{P1} , висоти піка $\delta_{T \max}$ і ширини піка в одиницях зворотних температур на половинній висоті піка $\Delta(1/T)^{\pm 0.5}$ [82].

У процесі старіння й відпалу в структурі зразків можуть відбуватися істотні зміни: починають змінюватися параметри дислокаційної структури, зокрема, зменшується щільність дислокацій Λ і змінюється середня довжина дислокаційних сегментів L_c . Зменшення висоти піка при старінні й відпалі зразків може бути наслідком істотного зменшення числа місць успішного зародження пар кінків (активних релаксаторів) через значне зменшення сумарної довжини дислокаційних сегментів (щільності дислокацій). Збільшення температури T_{P1} і ширини $\Delta(1/T)^{\pm 0.5}$ піка в результаті відпалу є наслідком зсуву розподілу енергії активації у бік більш високих середніх значень U .

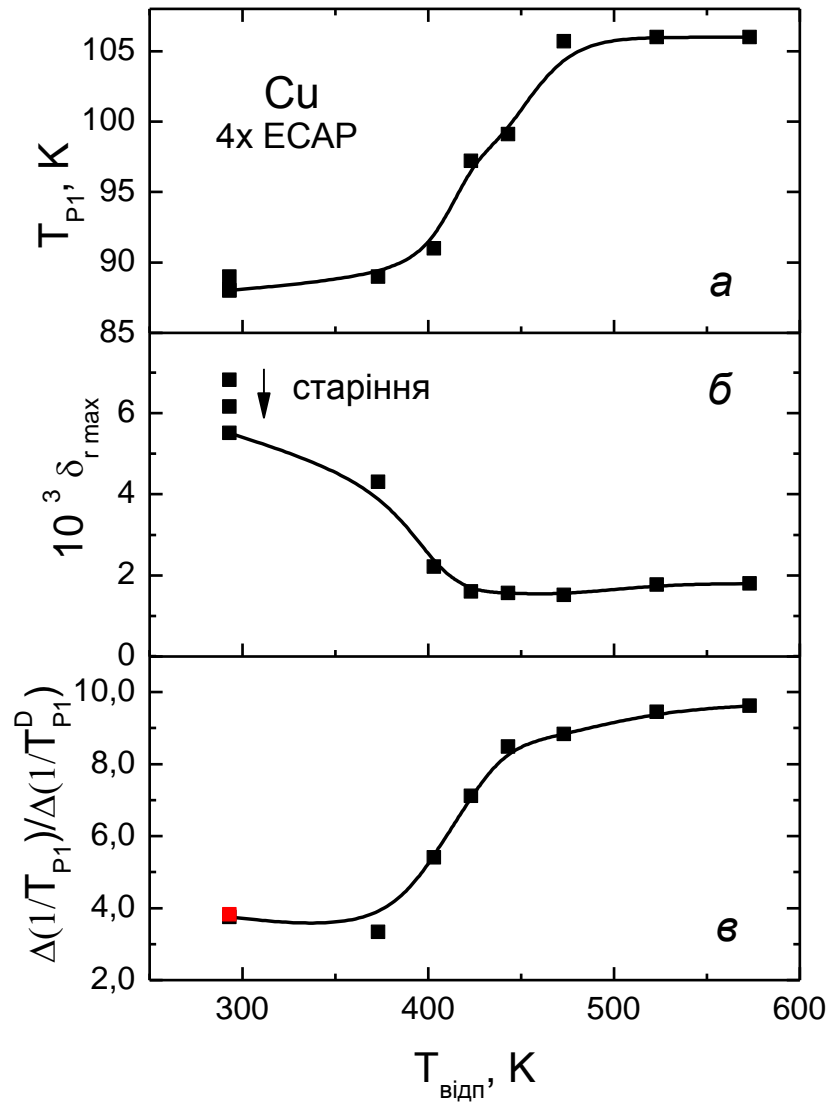


Рис. 3.11. Зміна основних параметрів піка Бордоні в міді, отриманої РККП, у результаті старіння при кімнатній температурі й наступного відпалу [105].

Високотемпературний відпал сильно фрагментованих зразків композита Cu-Nb не приводив до істотного зменшення висоти піка (див. рис. 3.10). Це може бути обумовлено наявністю мікропластичної деформації більш пластичної міді, що виникає завдяки дії термопружних напруг поблизу поверхонь розділу мідь-ніобій при термоциклюванні в інтервалі температур 320 – 5 – 320 К. Мідь і ніобій мають суттєво різні коефіцієнти лінійного розширення (див. рис. 3.12). Оцінки показують, що при охолодженні (нагріванні) взаємна

деформація $\varepsilon = \int_{T_1}^{T_2} \beta(T) dT$ досягає величини $\varepsilon \sim 10^{-3}$, що відповідає області мікропластичності.

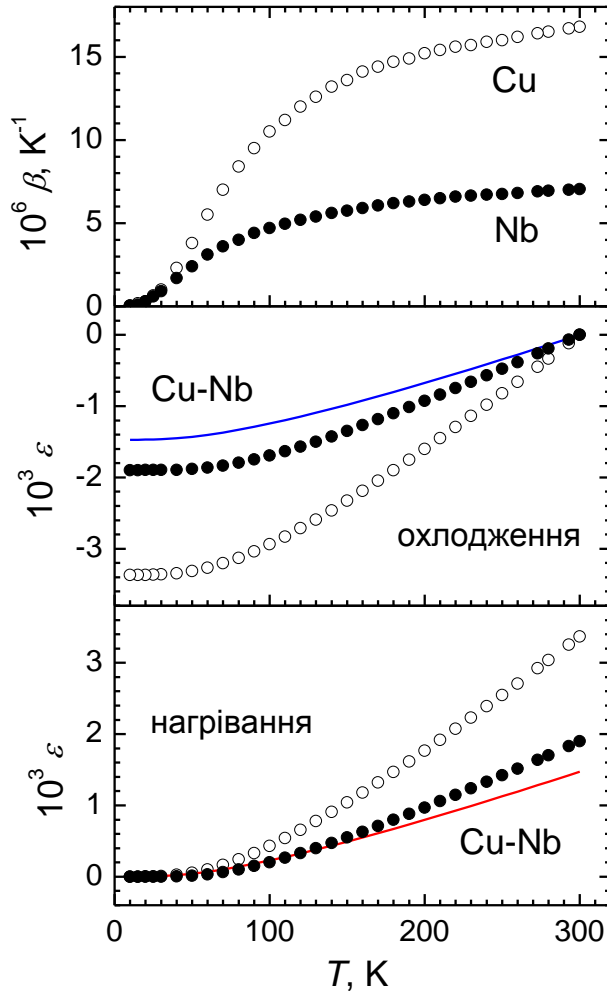


Рис. 3.12. Температурні залежності коефіцієнтів лінійного розширення Cu і Nb (крапки). Суцільними лініями показані розрахункові залежності відносної деформації ε на границі компонентів нанокompозита Cu-Nb від температури [103].

Як і в зразках НС міді, у нанокompозиті Cu-Nb при відпалі спостерігалося збільшення ширини й температури піка P_1 за рахунок зсуву його високо-температурної гілки після відпалу (див. рис. 3.10). Така зміна зазначених параметрів піка Бордоні в НС композиті свідчить про зсув енергетичного спектра релаксаторів в область більш високих значень енергії активації.

Слід зазначити, що відпал приводить і до інших змін у структурі зразків, які не вивчалися в даній роботі. При досягненні температури первинної рекристалізації T_{crist} відбувається збільшення середнього розміру зерен, яке може супроводжуватися утворенням тих або інших текстур відпалу (тобто спостерігається переважний ріст зерен певних орієнтацій). Крім того, при підвищенні

них температурах істотні зміни можуть зазнавати поля внутрішніх напружень за рахунок появи додаткових каналів релаксації й збільшення швидкості дифузійних процесів. Усі ці зміни можуть знаходити своє відображення в зміні акустичних властивостей вивчених зразків, зокрема, у вигляді істотної зміни модулів пружності досліджуваного матеріалу [111-112].

3.5 Висновки

1. При дослідженні акустичних властивостей НС міді й нанокompозита Cu-Nb поблизу $T \approx 90$ К при частоті коливань ~ 70 кГц була виявлена низькотемпературна динамічна релаксація, активаційні параметри якої близькі до параметрів низькотемпературної динамічної релаксації Бордоні в крупнозернистій (монокристалічній) міді. Установлено також, що акустичні властивості композита Cu-Nb визначаються, в основному, властивостями мідної матриці.

2. Показано, що пік внутрішнього тертя, що спостерігається на залежності $\delta(T)$, обумовлений резонансною взаємодією пружних коливань із системою термічно активованих релаксаторів, але його ширина суттєво більше ширини стандартного дебаєвського піка з такими ж активаційними параметрами і єдиним часом релаксації.

3. Розширення піка пов'язано з наявністю розподілу часу релаксації внаслідок сильного викривлення кристалічної структури міді в наноструктурному стані. У припущенні вирішального впливу випадкового розкиду енергії активації релаксаторів на розподіл часу релаксації в низькотемпературній області проведений статистичний аналіз зміни форми релаксаційного піка при збільшенні дисперсії енергії активації даної релаксації.

4. Знайдені активаційні параметри релаксаторів і властивості піка перебувають у гарній якісній і кількісній відповідності з теорією Зегера, згідно з якою динамічна релаксація Бордоні обумовлена термічно активованим зародженням пар кінків на прямолінійних відрізках дислокаційних ліній, що ле-

жать у долинах потенційного рельєфу Пайєрлса I роду. Критичне напруження σ_p для цього рельєфу має величину $\sigma_p \approx 3 \cdot 10^{-4} G$, де G – модуль зсуву для системи легкого ковзання в міді. У припущенні наявності в середньому одного дислокаційного сегмента усередині кристаліта міді розміром 200 нм отримана нижня оцінка інтегральної щільності внутрізеренних дислокацій у наноструктурній міді, яка становить величину $\Lambda \sim 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

5. З метою одержання відомостей про стабільність отриманих у результаті ПД структур зразків досліджена залежність параметрів виявленої динамічної релаксації від зовнішніх параметрів – старіння при кімнатній температурі й відпалу. Показано, що виявлені при цьому зміни висоти, ширини й температури піка Бордоні можуть бути обумовлені змінами параметрів дислокаційної структури зразків, а також еволюцією сформованої під час ПД деформаційної текстури.

РОЗДІЛ 4

ТЕРМОАКТИВОВАНЕ ВІДКРІПЛЕННЯ ДИСЛОКАЦІЙ ВІД ДОМІШОК У НАНОСТРУКТУРНОМУ Й КРУПНОЗЕРНИСТОМУ ЦИРКОНІЇ

У крупнозернистих металах і металевих монокристалах в області температур нижче кімнатної на температурних залежностях поглинання ультразвуку крім піків Бордоні часто спостерігаються релаксаційні піки іншої природи – так звані піки Коїви-Хасігуті, які мають відмінні від піків Бордоні активаційні параметри, зокрема, більш високу енергію активації [82]. У даному розділі такі піки спостерігалися при дослідженні зразків технічно чистого цирконію з різним середнім розміром зерна.

4.1 Пік Коїви-Хасігуті в КЗ і НС цирконії

На рис. 4.1 *a* показана температурна залежність декремента коливань $\delta(T)$ для відпаленого (рекристалізованного) цирконію. Для порівняння на цьому ж рисунку наведені дані робіт [52,113] для добре відпаленого й потім слабо деформованого ($\varepsilon = 0.54\%$) полікристалічного цирконію на частоті коливань ~ 91 кГц. Рисунок показує, що навіть у добре відпалених зразках на залежностях $\delta(T)$ поблизу 255 К спостерігається добре виражений пік внутрішнього тертя P_1 , висота якого зростала майже вдвічі після невеликої пластичної деформації. В області низьких температур піки внутрішнього тертя у відпалених зразках були відсутні.

На відміну від цього, у сильнодеформованих зразках спостерігалися два піки внутрішнього тертя: пік P_1 , температура якого систематично знижувалася зі збільшенням деформації, і з'являвся додатковий пік P_2 поблизу 80 К (рис. 4.1 *б,в*). Висота піка P_1 у сильнодеформованому (наноструктурному) Zr зростала в 10 – 20 раз, у порівнянні з рекристалізованим крупнозернистим цирконієм, а температура піка знижувалася до 225 К.

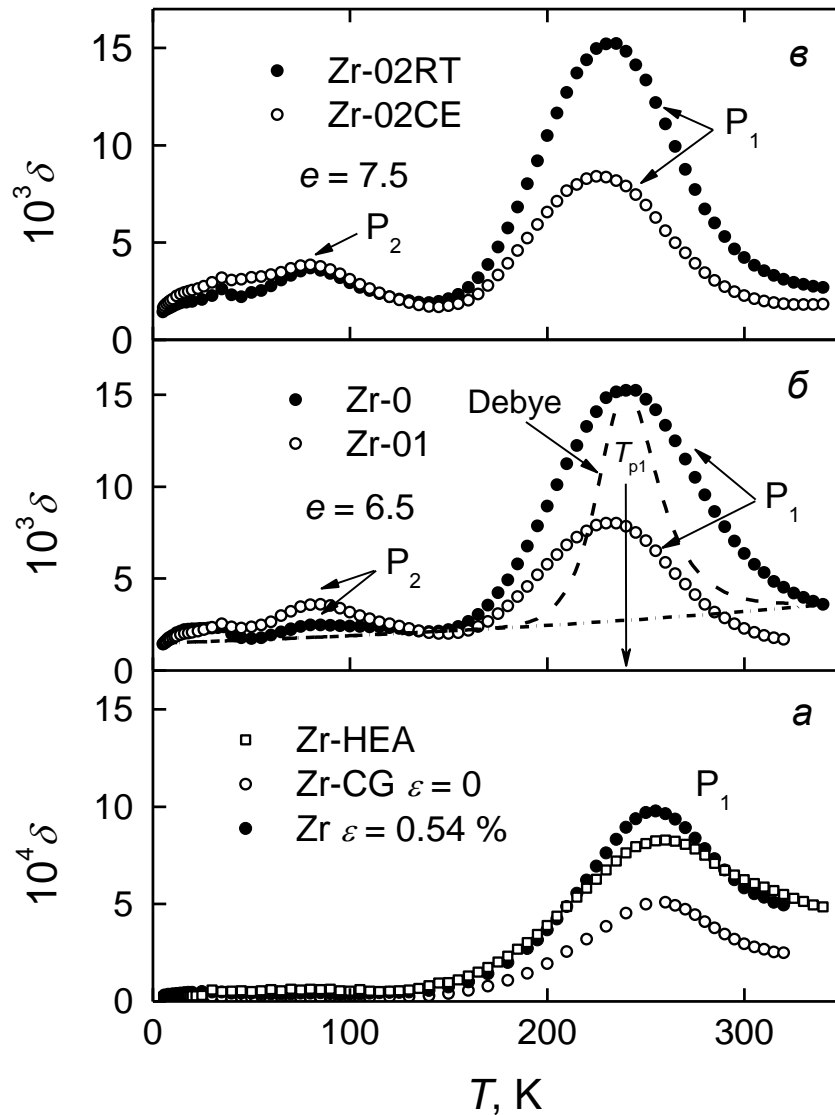


Рис. 4.1. Температурні залежності логарифмічного декременту коливань $\delta(T)$ для крупнозернистих (а) і наноструктурних (б,в) зразків Zr с різним середнім розміром зерна: Zr-0 – $d = 392$ нм, Zr-01 – $d = 117$ нм, Zr-02RT – $d = 113$ нм, Zr-0CE – $d = 100$ нм.

При збільшенні частоти коливань піки P_1 і P_2 зміщалися в область більш високих температур (рис. 4.2). Це означає, що вони обумовлені термічно активованими динамічними релаксаційними процесами, що ініціюються акустичними коливаннями в зразках.

Для дебаєвської релаксації частотно-температурна залежність релаксаційної компоненти декременту коливань має вигляд:

$$\delta_r^D(\omega, T) = \pi \Delta_M^D \frac{\omega \tau(T)}{1 + \omega^2 \tau^2(T)}, \quad (4.1)$$

де $\omega = 2\pi f$ – кругова частота коливань, $\Delta_M^D = (M_U - M_R)/M_U$ – максимальний дефект модуля (сила релаксації), пов'язаний з релаксацією Дебая, M_U і M_R – нерелаксований і релаксований модулі пружності, відповідно. Згідно (4.1), пік на залежності $\delta(T)$ повинен спостерігатися при виконанні умови $\omega\tau (T_P) = 1$ (див. вираз (1.6)). По зсуву піка зі зміною частоти коливань ω можуть бути визначені активаційні параметри даної динамічної релаксації – енергія активації U_0 і період спроб τ_0 :

$$U_0 = \frac{k}{1/T_P^D(\omega_2) - 1/T_P^D(\omega_1)} \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}, \quad (4.2)$$

$$\tau_0 = \frac{1}{\omega_{1,2}} \exp\left(-\frac{U_0}{kT_P^D(\omega_{1,2})}\right), \quad (4.3)$$

де $T_P^D(\omega_1)$ й $T_P^D(\omega_2)$ – температури локалізації піків на температурних залежностях, що вимірюються на частотах ω_1 і ω_2 , відповідно.

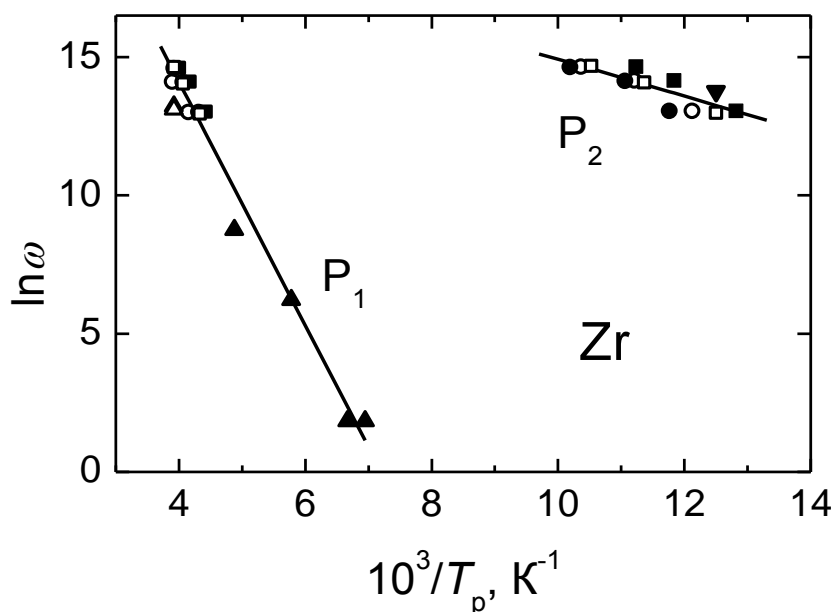


Рис. 4.2. Графік Арреніуса для піків акустичної релаксації P_1 і P_2 у крупнозернистому (Δ) і інтенсивно деформованому (\circ – Zr-0, \bullet – Zr-01, \square – Zr-02RT, \blacksquare – Zr-02CE) цирконії. Графік доповнений даними робіт [113] і [114], що отримані на відпалених зразках Zr в області більш низьких частот (\blacktriangle , \blacktriangledown , відповідно).

Наближені оцінки енергії активації U_0 і періоду спроб τ_0 можна одержати також графічно, проводячи вимірювання на декількох частотах і відкладаючи отримані дані на графіку Арреніуса (рис. 4.3). Нахил прямих у координатах $\ln \omega - 1/T_p$ дає величину енергії активації, а відрізок, що відтинається на осі ординат, дає величину частоти спроб $\ln \nu_0 = \ln(\tau_0^{-1})$. Отримані значення активаційних параметрів і інші характеристики піків наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1. *Параметри піків внутрішнього тертя в крупнозернистих і наноструктурних зразках Zr.*

Зразки	Пік P ₁			Пік P ₂		
	U_0 , eB	τ_0 , с	δ_{\max} , 10^{-3}	U_0 , eB	τ_0 , с	δ_{\max} , 10^{-3}
Zr-HEA	0.37	$3 \cdot 10^{-14}$	0.84	–	–	–
Zr-0	0.37	$4 \cdot 10^{-14}$	13.3	0.078	$3 \cdot 10^{-11}$	1.54
Zr-01	0.35	$5 \cdot 10^{-14}$	6.64	0.085	$2 \cdot 10^{-11}$	2.66
Zr-02RT	0.36	$4 \cdot 10^{-14}$	14.2	0.075	$4 \cdot 10^{-11}$	2.52
Zr-02CE	0.32	$1 \cdot 10^{-13}$	6.87	0.087	$5 \cdot 10^{-12}$	2.69

Експериментально знайдені значення активаційних параметрів піків P₁ і P₂ показують, що вони обумовлені різними динамічними релаксаційними процесами. Суттєво більш низькі значення енергії активації $U_0 \sim 0.1$ eB і більш високі значення періоду спроб $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с, отримані для піка P₂, характерні для процесу руху дислокації через бар'єри Пайерлса по механізму термоактивованого зародження парних кінків. По цих ознаках пік P₂ аналогічний так званім пікам Бордоні в ГЦК кристалах [109]. Слід зазначити, що раніше на частоті 150 кГц в області $T \sim 80$ К в зразках цирконію, що склалися на 70 об.% з ω -фази, спостерігався релаксаційний пік, поведінка якого при відпалі й збільшенні ступеня попередньої пластичної деформації була подібною дислокаційним релаксаційним пікам Бордоні [114].

Визначена по частотному зсуву енергія активації піка P_1 виявилася рівною $U_0 \approx 0.32 - 0.37$ еВ, а період спроб – $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с, що дозволяє віднести його до сімейства так званих піків Коїви-Хасігуті (КХ-піків) [59], обумовлених процесами термічно активованих відривів дислокаційних сегментів від локальних дефектів кристалічної структури (домішкових і/або міжвузольних атомів і вакансій). Раніше таке припущення було висловлено в роботі [52]. У цьому випадку параметр U_0 має значення енергії зв'язку дислокації з локальним дефектом, а параметр τ_0 – періоду коливань елемента дислокаційної лінії, що безпосередньо взаємодіє з дефектом.

Наведені в [88] значення параметрів U_0 і τ_0 слід розглядати лише в якості попередніх оцінок, тому що вони були отримані в наближенні простого дебаєвського піка. Згідно [59], частотно-температурна залежність релаксаційної компоненти декремента коливань δ_r^{KH} поблизу КХ-піків описується більш складним виразом, ніж дебаєвський пік:

$$\delta_r^{\text{KH}} = \Delta_M^{\text{KH}} \frac{2}{(\omega\tau)^{-2} + 4} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi}{\omega\tau}\right) \right], \quad (4.4)$$

де Δ_M^{KH} – максимальне значення дефекту модуля, пов'язаного з даною динамічною релаксацією:

$$\Delta_M^{\text{KH}} \approx 2.52 \delta_{r \max}^{\text{KH}}, \quad (4.5)$$

$\delta_{r \max}^{\text{KH}}$ – висота КХ-піка. Слід зазначити значну величину дефекту модуля Δ_M^{KH} в порівнянні з висотою піка для даної релаксації: якщо максимальний дефект модуля для релаксації Дебая становить $2/\pi$ від висоти релаксаційного піка

$$\Delta_M^{\text{D}} = \frac{2}{\pi} \delta_{r \max}^{\text{D}},$$

то у випадку динамічної релаксації Коїви-Хасігуті (КХ-релаксації) він в 2.52 рази її перевершує. В [59] відзначається, що відмінність двох релаксацій, що обговорюються, полягає в тому, що у випадку КХ-релаксації поведінка релаксаторів (тобто процес відкріплення-закріплення дислокаційних сегментів) не є симетричним стосовно додавання й зняття зовнішнього навантаження, і

динамічний відгук твердого тіла, що містить дислокації, що відкріплюються, помітно відрізняється від динамічного відгуку стандартного лінійного тіла.

Умовою спостереження піка для КХ-релаксації на температурній залежності декременту коливань (4.4) є

$$\omega\tau(T_p^{KH}) \approx 1.3331, \quad (4.6)$$

на відміну від $\omega\tau(T_p^D) = 1$ для релаксації Дебая. У випадку якщо КХ-релаксація характеризується єдиним часом релаксації, визначення величини енергії активації U_0 по частотному зсуву температури піка як і раніше проводиться відповідно до виразу (4.2), але для оцінки періоду спроб τ_0 вираз (4.3) повинен бути модифікованим:

$$\tau_0 = \frac{1.3331}{\omega_{1,2}} \exp\left(-\frac{U_0}{kT_p^{KH}(\omega_{1,2})}\right), \quad (4.7)$$

Таким чином, використання умови (4.6) замість $\omega\tau(T_p^D) = 1$ при визначенні активаційних параметрів КХ-піка по його частотному зсуву не впливає на оцінку величини енергії активації U_0 і лише незначно збільшує оцінку величини періоду спроб τ_0 . Це дозволяє нам як і раніше вважати термоактивоване відкріплення дислокаційних сегментів від локальних центрів закріплення основним мікроскопічним механізмом даної низькотемпературної релаксації.

4.2 Вплив ІПД на основні параметри КХ-піка

У результаті інтенсивної пластичної деформації зразків їх температурні залежності декременту коливань $\delta(T)$ зазнавали ряд істотних змін (див. рис. 4.3):

- 1) значно зростали фонові значення декременту коливань $\delta_{BG}(T)$;
- 2) суттєво збільшувалася висота релаксаційної складової піка

$$\delta_{r \max}^{KH} = (\delta - \delta_{BG})(T_p^{KH});$$

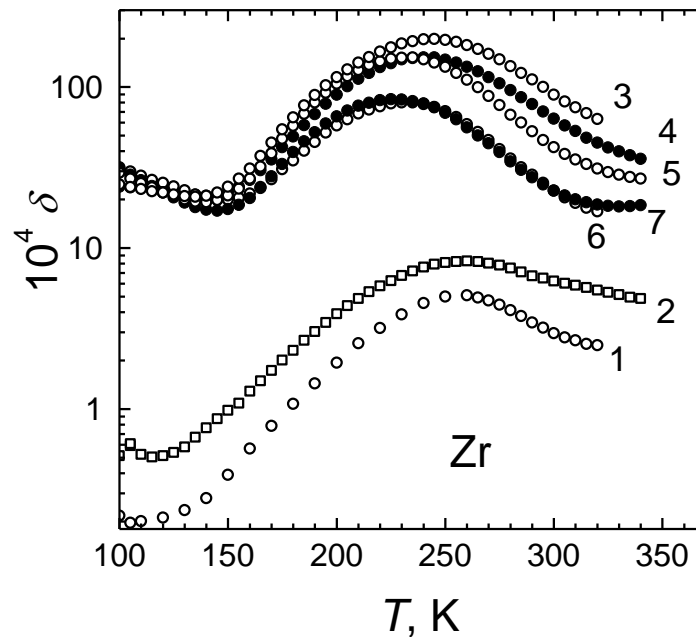


Рис. 4.3. Температурні залежності логарифмічного декременту коливань у зразках цирконію з різним середнім розміром зерна \bar{d} : 1 – зразок Zr-K3, $\bar{d} = 150$ мкм; 2 – Zr-HEA, $\bar{d} = 12$ мкм; 3 – Zr-HEAD, $\bar{d} = 2$ мкм; 4 – Zr-0, $\bar{d} = 392$ нм; 5 – Zr-01, $\bar{d} = 117$ нм; 6 – Zr-02RT, $\bar{d} = 113$ нм; 7 – Zr-02CE, $\bar{d} = 100$ нм.

- 3) систематично знижувалася температура локалізації піка T_p^{KH} ;
- 4) трохи зменшувалася ширина піка $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}} = 1/T_{0.5}^- - 1/T_{0.5}^+$, обумовлена як різниця зворотних температур відповідно до напіввисоти піка $0.5\delta_{\Gamma \text{max}}$ ліворуч і праворуч від $1/T_p^{\text{KH}}$.

Зміна зазначених параметрів релаксаційного піка відбита на рис. 4.3 і в табл. 4.2, дані для яких отримані після вирахування фонових втрат $\delta_{\text{BG}}(T)$. Передбачалося, що фонові втрати експоненційно залежать від температури [59]:

$$\delta_{\text{BG}}(T) = A \exp(-B/kT) + \delta_{\text{BG}}(5 \text{ K}), \quad (4.8)$$

де $\delta_{\text{BG}}(5 \text{ K})$ – значення фонових втрат при 5 К, A і B – підгінні параметри.

Таблиця 4.2. Основні параметри КХ-піків у початкових зразках

Зразок	\bar{d} , мкм	T_p , К	$\delta_{r \max}$, $\times 10^{-3}$	U_0 , эВ	$\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{KH}$, $10^{-3} K^{-1}$	β	ΔT_p , К
Zr-K3	150	257	0.421	0.34	1.321	2.52	- 4.0
Zr-HEA	12	254	0.666	0.37	1.662	3.82	- 4.5
Zr-HEAD	2	245	17.7	0.36	1.617	3.57	- 4.2
Zr-0	0.392	240	13.3	0.37	1.545	3.43	- 3.9
Zr-01	0.117	232	6.58	0.35	1.521	2.97	- 3.7
Zr-02RT	0.113	231	13.4	0.36	1.523	3.12	- 3.6
Zr-02CE	0.100	226	6.76	0.32	1.534	2.88	- 3.6

\bar{d} – середній розмір зерна в зразку; T_p – температура піка; δ – вимірне значення декременту; $\delta_{r \max} = (\delta - \delta_{BG})_{\max}$; δ_{BG} – фонові втрати; U_0 – енергія активації; $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{KH}$ – ширина піка (різниця зворотних значень температур нижче й вище T_p , при яких досягається половинне значення висоти піка $\delta_{r \max}/2$); β – параметр розподілу часів релаксації (див ф-лу (4.16)); ΔT_p – зсув температури КХ-піка при $\beta \neq 0$.

4.3 Аналіз форми піка Коїви-Хасігуті

4.3.1. Висота релаксаційних піків

Рис. 4.1, рис. 4.3 і рис. 4.4а показують, що вже на перших стадіях застоювання ІПД висота піків зростала більш ніж на порядок у порівнянні з недеформованими й відпаленими зразками. Ускладнення схем ІПД і збільшення сумарної пластичної деформації e (і/або зменшення середнього розміру зерна \bar{d}) не приводили до подальшого збільшення висоти релаксаційного піка.

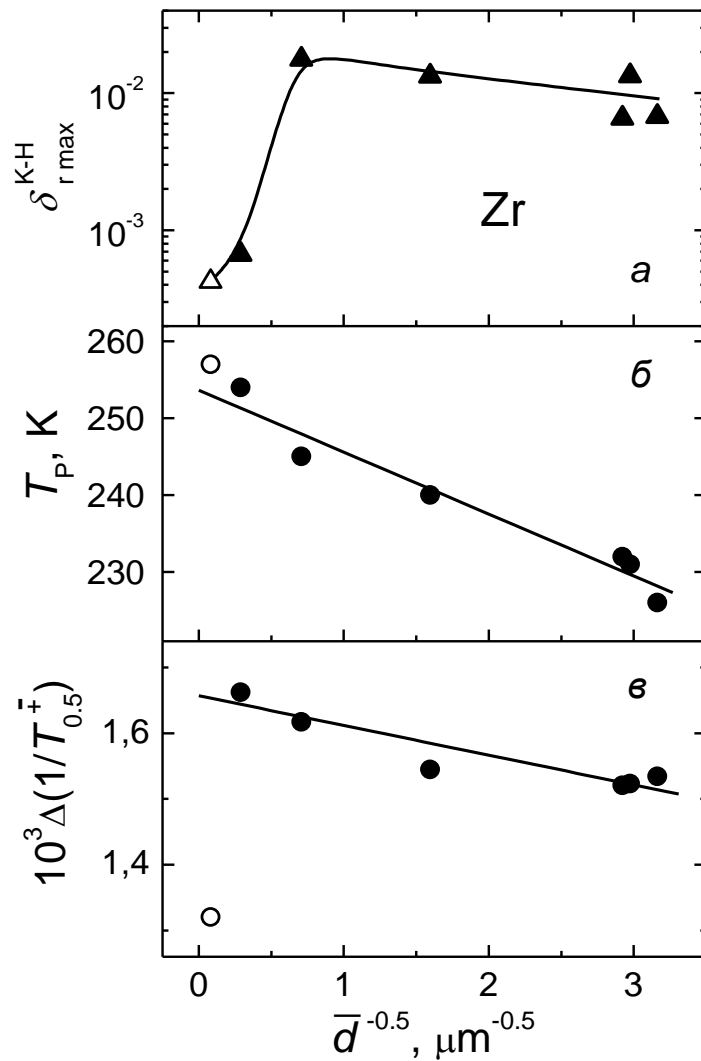


Рис. 4.4. Залежність а – висоти $\delta_{r \max}^{\text{KH}}$ б – температури T_p і в – ширини $\Delta(1/T_{0.5}^+)^{\text{KH}}$ КХ-піка в полікристалічному цирконії від розміру зерна $\bar{d}^{-0.5}$. Темні символи – дані цієї роботи, світлі – за даними роботи [52].

Більше того, спостерігалася тенденція до деякого її зменшення для найбільш фрагментованих зразків.

Висота релаксаційного піка $\delta_{r \max}^{\text{KH}}$ визначається числом збуджених у матеріалі елементарних релаксаторів і внеском кожного з них у непружну деформацію кристала. Значне збільшення висоти релаксаційного піка в деформованих зразках свідчить про істотне збільшення числа релаксаторів і/або

про збільшення їх індивідуального внеску. Елементарним актом динамічної КХ-релаксації при прикладенні зовнішньої знакозмінної напруги є термоактивоване відкріплення дислокаційних сегментів від слабких центрів закріплення. Істотне збільшення густини дислокацій Λ (сумарної довжини дислокаційних ліній в одиниці об'єму) у результаті ПД може привести до збільшення числа успішних актів відриву дислокаційних сегментів від локальних центрів закріплення при спільній дії прикладеного зовнішнього періодичного навантаження й термічної активації.

Внесок окремого акту відриву дислокації в поглинання ультразвуку визначається величиною дислокаційної деформації, що виникає після такого відриву. Аналіз величини цього внеску являє собою непросте завдання навіть для крупнозернистих металів і монокристалів [115] і ще більш ускладнюється у випадку НС металів, отриманих методами ПД.

Величина пластичної деформації досягає декількох сотень відсотків, у металах діють усі можливі моди пластичної деформації: дислокаційне ковзання, двійникування, підключаються процеси на границях зерен, спостерігається динамічне повернення. При цьому в зразках утворюється складна дефектна підсистема з високим рівнем внутрішніх напружень. Щільність дислокацій досягає значень $\Lambda \sim 10^{14} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Поряд із внутрішньозеренною, суттєво зростає щільність зернограничних дислокацій. Ситуація ускладнюється також наявністю в ГЦП кристалах суттєво різних систем ковзання: базисної, призматичної й двох пірамідальних [116]. У цих умовах важко оцінити ступінь впливу ПД на внесок окремих релаксаторів у поглинання ультразвуку. Можна лише констатувати значне збільшення сумарної сили динамічної КХ-релаксації в результаті застосування вибраних схем ПД. Варто також підкреслити, що навіть у самих дрібнозернистих зразках із середнім розміром зерна близько 100 нм у цирконії є досить велика кількість дислокаційних сегментів, здатних термоактивовано відкріплюватися від локальних центрів закріплення (домішкових центрів) і давати внесок у динамічну КХ-релаксацію.

4.3.2. Температура локалізації піків

Найцікавішими ефектами, які були зареєстровані в даній роботі, є систематичне зниження температури піка T_p^{KH} й зменшення його ширини $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{KH}$ при зменшенні середнього розміру зерна в зразках (див. рис. 4.4 б, в й табл. 4.2).

Положення КХ-піка уздовж температурної осі можна визначити, комбінуючи (1.3) і (4.6):

$$T_p^{KH} = U_0 / [k \ln(1.3331/\omega\tau_0)]. \quad (4.9)$$

Вираз (4.9) показує, що при майже незмінній частоті коливань ω (що має місце в нашому експерименті) зсув T_p^{KH} в область низьких температур у результаті ПД може бути обумовлений зменшенням як величини енергії активації U_0 , так і величини періоду спроб τ_0 . Слід зазначити, що залежність T_p^{KH} від τ_0 є логарифмічною й виражена набагато слабкіше. Щоб забезпечити в експерименті максимальний зсув піка, що спостерігається, енергія активації U_0 при незмінному періоді спроб $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с повинна зменшитися приблизно на 10 %, а період спроб при незмінній енергії активації $U_0 = 0.33$ еВ – в 7 раз. Для того щоб зробити остаточний вибір між цими двома можливими факторами, що визначають температуру локалізації піка, потрібні додаткові експериментальні свідчення й аргументи (див. нижче).

4.3.3. Ширина піків

Як ми вже відзначали в розділі 4.2, ширина КХ-піка $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{KH}$, що експериментально спостерігається, систематично зменшується зі зменшенням середнього розміру зерна в зразках. Величину $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{KH}$ можна одержати, прирівнявши праву частину вираза (4.6) до величини $0.5\delta_{r\max}^{KH} = \Delta_M^{KH}/5.04$ й знайшовши корені y_1 і y_2 рівняння

$$\frac{10.08}{y^{-2} + 4} [1 - \exp(-\pi/y)] - 1 = 0, \quad (4.10)$$

де $y_{1,2} \equiv (\omega\tau)_{1,2}$ – величини $\omega\tau$, при яких досягаються половинні значення висоти піка $0.5\delta_{r \max}^{\text{KH}}$ (див. вираз (4.5)). Чисельне рішення (4.10) показує, що половинна висота КХ-піка досягається при $y_1 = 6.178$ і $y_2 = 0.405$. Починаючи, що на інтервалі від y_1 до y_2 величини ω , U_0 і τ_0 залишаються незмінними, шляхом нескладних перетворень одержуємо

$$\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}} = 2.725k/U_0. \quad (4.11)$$

Помітимо, що аналогічний вираз для дебаєвського піка, який в тих же припущеннях може бути отриманий аналітично, відрізняється від (4.11) тільки чисельним коефіцієнтом [82]:

$$\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{D}} = 2.634k/U_0. \quad (4.12)$$

З виразів (4.11) і (4.12) випливає, що ширина релаксаційних піків обох типів обернено пропорційна енергії активації U_0 , у той час як температура локалізації піків прямо пропорційна цій величині (див. (4.9)). Оскільки в наших експериментах ширина й температура піка зменшуються зі зменшенням середнього розміру зерна, ясно, що ці ефекти неможливо пояснити зміною U_0 .

4.3.4. Розподіл часів релаксації

Зареєстровані зміни параметрів КХ-піка в результаті інтенсивної пластичної деформації обумовлені, мабуть, зміною умов дії елементарних релаксаторів, і, відповідно, зміною ефективних значень активаційних параметрів даного релаксаційного процесу. Важливим наслідком ІПД є створення в металі полів значних внутрішніх напружень, які в нашому випадку можуть, як сприяти, так і перешкоджати відриву дислокаційних сегментів від центрів закріплення, змінюючи, таким чином, ефективні значення активаційних параметрів U_0 і/або τ_0 , отже, часу релаксації τ . Ці зміни можуть бути різними для релаксаторів, що діють у різних областях зразка, що повинно приводити до утворення спектрів (дискретних або безперервних) значень активаційних

параметрів. Експериментальним свідченням наявності таких спектрів є значна ширина релаксаційних піків, що спостерігаються, в 2-3 рази переважаючи ширину піка, що описується виразом (4.5) для КХ-релаксації. На рис. 4.5 у координатах $\delta_r^{\text{KH}}(1/T)$ наведені нормовані на максимальні значення декременту $\delta_{r \text{ max}}^{\text{KH}}$ температурні залежності декременту коливань для трьох зразків. Пунктиром показана нормована на максимальне значення декременту темпе-

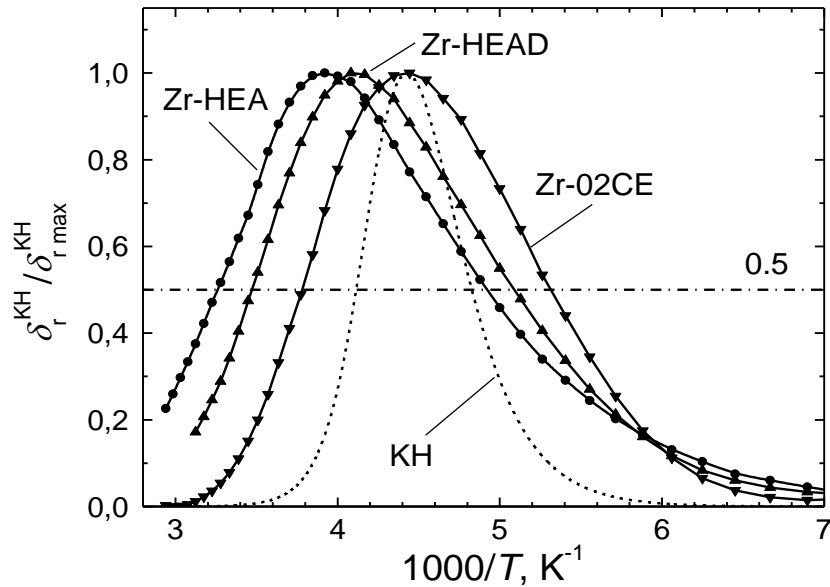


Рис. 4.5. Нормовані на значення $\delta_{r \text{ max}}^{\text{KH}}$ залежності релаксаційних компонент декременту коливань від зворотної температури $\delta_r^{\text{KH}}(1/T) = (\delta - \delta_{\text{BG}})(1/T)$ (для більшої ясності наведені дані для трьох зразків). Пунктиром показана нормована залежність релаксаційної компоненти декременту коливань, отримана в наближенні єдиного часу релаксації (див. вираз (1.3) та (4.4)).

ратурна залежність релаксаційної компоненти декременту коливань, що дається виразом (4.4). Добре видно, що експериментально виміряні піки поглинання набагато ширше, чим пророкують (1.3) та (4.4).

Вираз (4.4) справедливий для КХ-релаксації в припущенні, що всі елементарні релаксатори однакові й діють в ідентичних умовах, тобто кожній температурі відповідає єдиний час релаксації τ . У реальному кристалі, тим більше, підданому впливу інтенсивної пластичної деформації, слід очікувати,

що є обумовлений наявністю випадкових локальних викривлень статистичний розподіл часу релаксації поблизу найбільш імовірного значення τ_m .

У літературі було запропоновано кілька способів урахування розподілу часу релаксації τ при описі розширених релаксаційних піків. Часто використовується нормальний розподіл, але не для самого часу релаксації τ , а для величини $\ln \tau$ [45,46]. В [46] такий розгляд був використаний при аналізі впливу розподілу часів релаксації на ширину й висоту дебаєвських піків. У даній роботі розвитий в [46] підхід, що використовується для аналізу КХ-піків.

Уявна частина функції динамічного відгуку (релаксаційна складова декременту коливань) для КХ-релаксації з урахуванням розподілу по $\ln \tau$ може бути виражена як (див. вираз (4.5))

$$\delta_r^{\text{KH}} = \Delta_M^{\text{KH}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\ln \tau) \frac{2}{(\omega\tau)^{-2} + 4} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi}{\omega\tau}\right) \right] d(\ln \tau), \quad (4.13)$$

де $\Psi(\ln \tau) d(\ln \tau)$ – відносне число процесів, що дають внесок в $\delta_r^{\text{K-H}}$, для яких логарифм часу релаксації попадає в інтервал між $\ln \tau$ і $\ln \tau + d(\ln \tau)$. Функція $\Psi(\ln \tau)$ є нормованою функцією розподілу й визначена таким чином, що

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1. \quad (4.14)$$

Для зручності обчислень і наочності вистави результатів перейдемо від абсолютних значень τ до нормованих і введемо змінну

$$z = \ln(\tau/\tau_m) \quad (4.15)$$

де τ_m – середнє значення часу релаксації, навколо якого внаслідок розподілу характеристик усього ансамблю атомних конфігурацій є деякий розкид значень τ . Тоді функція розподілу для z може бути записана як

$$\Psi(z) = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{z}{\beta}\right)^2\right]. \quad (4.16)$$

Тут β – параметр розподілу Гаусса, який визначає півширину розподілу на рівні $\Psi(z)/\Psi(z_m) = 1/e$, $\Psi(z_m)$ – максимальне значення Ψ , $zm = z(\tau_m) = 0$ – математичне очікування величини z . Звичайно в якості параметра розподілу Гаус-

са вибирається величина середньоквадратичного відхилення $\sigma = \frac{\beta}{\sqrt{2}}$ (півширина розподілу на рівні $\Psi(z)/\Psi(0) = 1/\sqrt{e}$), однак тут збережена форма запису виразу (4.16), використана в [46] для того, щоб спростити надалі порівняння з результатами, отриманими для дебаєвського піка.

Уведемо додаткові змінні

$$x = \ln \frac{\omega \tau_m}{1.3331} ; \quad (4.17)$$

$$u = z/\beta. \quad (4.18)$$

Підставляючи (4.16) в (4.13) і вводячи змінні (4.17) і (4.18), одержуємо вираз для релаксаційної складової декременту коливань із урахуванням наявності гауссовського розподілу величини $\ln(\tau/\tau_m)$:

$$\delta_r^{\text{KH}} = \Delta_M^{\text{KH}} f_2^{\text{KH}}(x, \beta), \quad (4.19)$$

де

$$f_2^{\text{KH}}(x, \beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\pi}{1.3331 \cdot \exp(x + \beta u)} \right] \right\} \frac{du}{4 + (1.3331)^{-2} \cdot \exp[-2(x + \beta u)]} . \quad (4.20)$$

Величина β у виразі (4.20) виступає в якості параметра, який визначає зміну основних характеристик КХ-піка при наявності розподілу часів релаксації. При $\beta=0$ функція Гаусса переходить в δ -функцію Дірака й вираз (4.20) переходить у вираз (4.5) для випадку єдиного часу релаксації. На рис. 4.6 як приклад наведені нормовані на значення $f_2^{\text{KH}}(0,0)$ криві $f_2^{\text{KH}}(x, \beta)$ для чотирьох значень $\beta = 0, 2, 5$ і 10 . Чисельне інтегрування в (4.20) проводилося методом Сімпсона [117] за допомогою ПЕВМ.

Аналіз виразу (4.20) дозволяє зробити деякі висновки про зміну основних параметрів КХ-піка при наявності розподілу часів релаксації, іншими словами – про їхню залежність від параметра розподілу β .

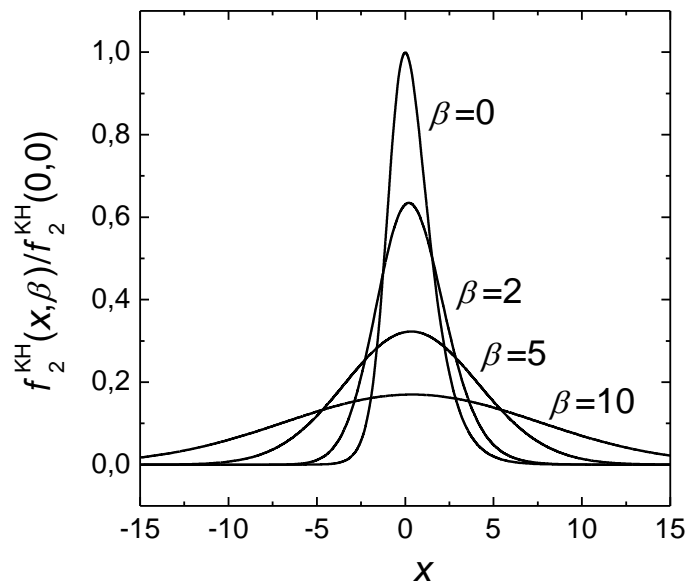


Рис. 4.6. Вплив величини параметра β розподілу Гаусса (4.16) на висоту й ширину КХ-піка (див. вираз (4.20)).

Насамперед, звертає на себе увагу значне збільшення ширини релаксаційного піка з ростом β . У роботі продемонстровано, що зручною характеристикою ширини піка є відношення r_2 ширини на рівні $0.5 \delta_{\Gamma \max}^{\text{KH}}$ реального піка з $\beta > 0$ до ширини піка з $\beta = 0$:

$$r_2^{\text{KH}} = \frac{\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}(\beta)}{\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}(0)} \quad (4.21)$$

де $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}(\beta)$ й $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}(0)$ – ширини піків з $\beta > 0$ і $\beta = 0$, відповідно. Величину $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}(0)$ можна одержати, використовуючи вираз (4.11). Чисельний розрахунок дає можливість встановити емпіричний зв'язок між величинами r_2 і β , що дозволяє одержати параметр розподілу β з експериментальних даних. На рис. 4.7 наведена залежність $\beta^{\text{KH}}(r_2)$ для КХ-піка й для порівняння показана аналогічна залежність $\beta^{\text{D}}(r_2)$ для дебаєвського піка (використані дані роботи [46]). Суцільними лініями на рис. 4.7 показані відповідні апроксимації для β^{D} і β^{KH} , знайдені методом найменших квадратів (в [46] зв'язок між β^{D} і r_2 заданий таблично й апроксимація відсутня):

$$\beta^D = (r_{2-1})^{0.366} + 1.493(r_{2-1}); \quad 1 \leq r_2 \leq 4.6 \quad (4.22)$$

$$\beta^{KH} = (r_{2-1})^{0.276} + 1.618(r_{2-1}). \quad 1 \leq r_2 \leq 6.2 \quad (4.23)$$

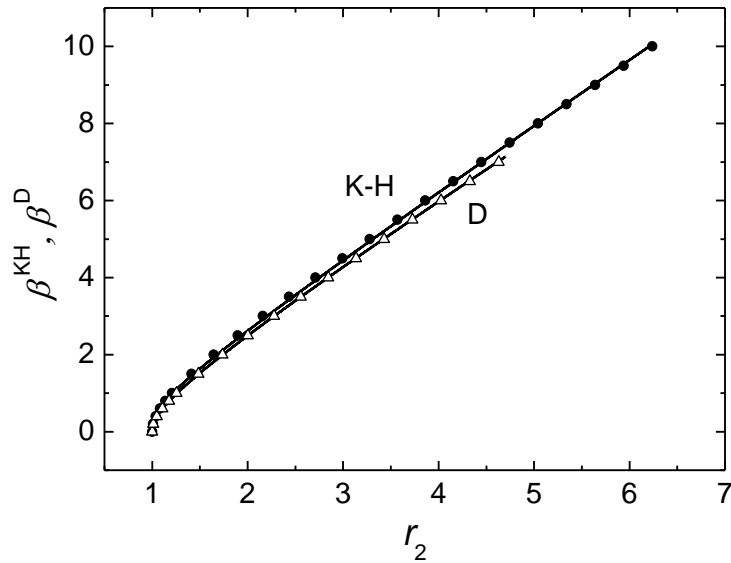


Рис. 4.7. Зв'язок між параметрами розподілу для КХ-піків β^{KH} (дана робота) і дебаєвських піків β^D (оброблені дані роботи [82]) і величиною r_2 . Крапки відповідають чисельним розрахункам, суцільними лініями показані апроксимації для β^D і β^{KH} (вирази (4.22) і (4.23), відповідно).

Ці апроксимації можна використовувати для знаходження величини β по обчисленим відповідно до виразів (4.11), (4.12) і (4.21) значенням r_2 . На рис. 4.8а наведені залежності ширини КХ-піка від середнього розміру зерна \bar{d} (необхідні для обчислень значення U_0 наведені в табл. 4.2), що експериментально вимірюється й обчислюється відповідно до (4.11) ($\beta = 0$), а на рис. 4.8б показана зміна величини параметра розподілу β зі зменшенням середнього розміру зерна в зразках.

Аналіз вираза (4.20) показує, що поряд з розширенням КХ-піка, з ростом β відбувається істотне зменшення висоти його релаксаційних компонент $f_2^{KH}(0, \beta)$ (див. рис. 4.9а). Залежність $f_2^{KH}(0, \beta)$ може бути апроксимована виразом:

$$f_2^{KH}(0, \beta) = 0.03 + \frac{0.37}{1 + 0.21\beta^{1.65}}. \quad (4.24)$$

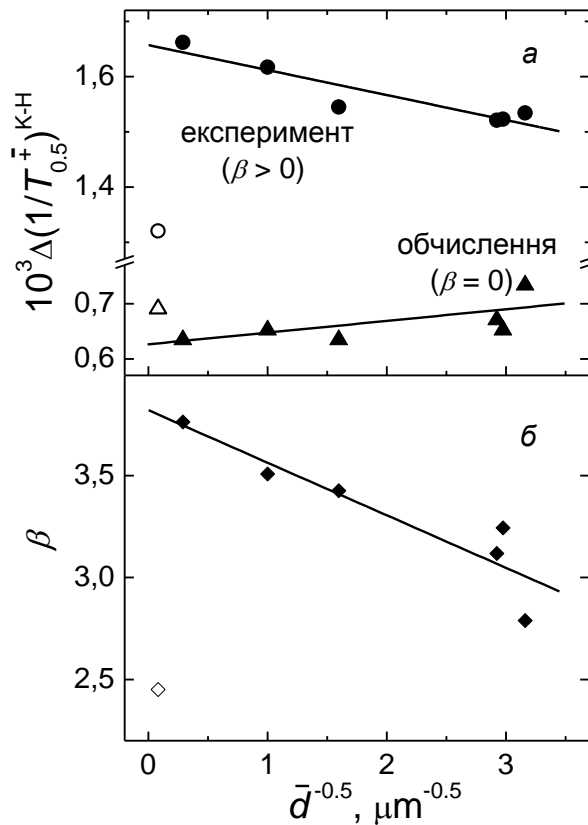


Рис. 4.8. Залежності а – експериментально вимірюваної ширини КХ-піка $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}$ й розрахованої згідно (4.11) для випадку $\beta = 0$ і б – параметра розподілу β від середнього розміру зерна \bar{d} . Темні символи – дані даної роботи, світлі – обробка даних роботи [52].

Апроксимація (4.24) показана ні рис. 4.9а суцільною лінією. Сила релаксації $\Delta_{\text{M}}^{\text{KH}}$ може бути отримана з висоти релаксаційного піка $\delta_{\text{r max}}^{\text{KH}}$:

$$\Delta_{\text{M}}^{\text{KH}} = \frac{\delta_{\text{r max}}^{\text{KH}}}{f_2^{\text{KH}}(0, \beta)}. \quad (4.25)$$

Величину $\Delta_{\text{M}}^{\text{KH}}$ можна також одержати незалежним чином з вимірювань модулів пружності, які звичайно проводяться разом з вимірюваннями декременту коливаний:

$$\Delta_M^{KH} = \frac{E_U^{KH} - E_R^{KH}}{E_U^{KH}}, \quad (4.26)$$

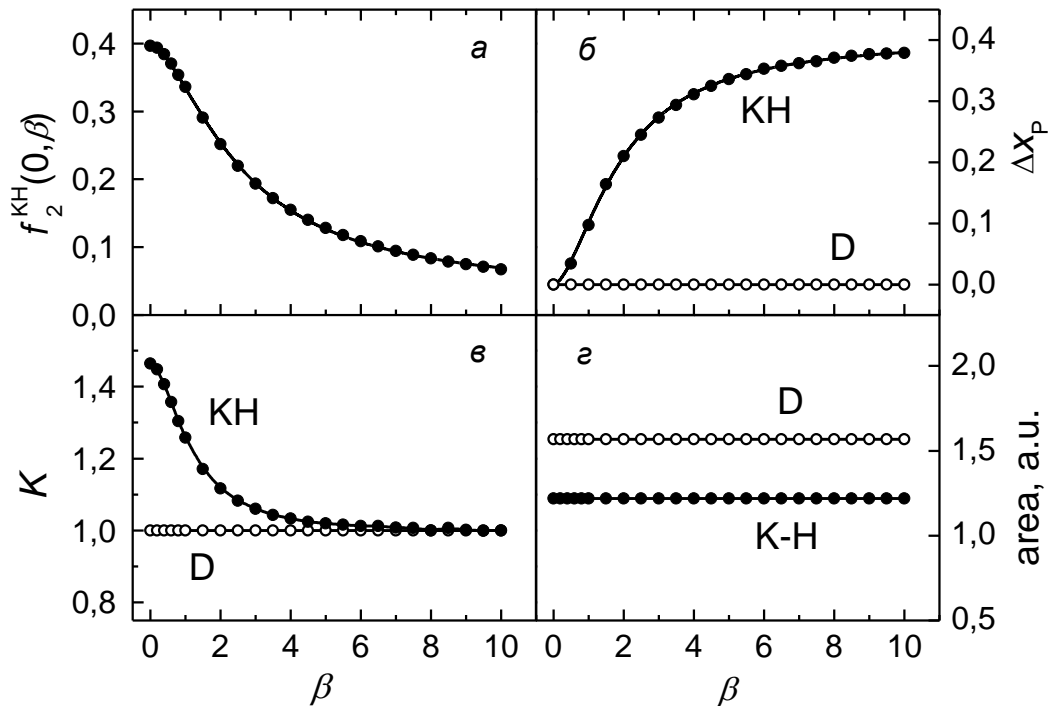


Рис. 4.9. Залежність від параметра β : а – висоти релаксаційної компоненти КХ-піка $f_2^{KH}(0, \beta)$ (суцільна лінія – апроксимація виразом (4.24)), б – зміна положення піка уздовж осі x , в – відношення K значень похідних у точках перегину ліворуч і праворуч від піка (див. [69] і вираз (4.27)) і г – площі під піком $\int_{-\infty}^{\infty} f_2(x, \beta) dx$. Темні символи ставляться до КХ-піку, світлі – до дебаєвського піку.

де E_U^{KH} й E_R^{KH} – величини нерелаксованого й релаксованого модуля пружності, відповідно. Застосовність даного методу обмежується декількома обставинами, насамперед, утрудненнями, пов'язаними з коректним визначенням величин E_U^{KH} і E_R^{KH} .

Величина E_R^{KH} повинна бути взята в температурній області, де всі релаксатори даного типу вже дають внесок у дефект модуля, а інші релаксатори ще не діють. У ряді випадків, виконати цю умову в чистому виді виявляється складно (або навіть неможливо) через накладення двох або декількох релак-

саційних процесів із близькими активаційними параметрами. У якості величини E_R^{KH} звичайно приймають значення модуля пружності в області температур $T \gg T_P$ (якщо дозволяє вивчений температурний інтервал). Не менш складним виявляється й вибір величини E_U^{KH} , оскільки припускається наявність точно такого ж матеріалу, у якому релаксатори даного типу повністю знерухожені або відсутні й не дають внесок у дефект модуля.

При вивченні релаксаційних процесів, ініційованих пластичною деформацією, у якості E_U^{KH} часто приймають значення модуля пружності в добре відпаленому зразку, узяті при тій же температурі. При такому виборі значень E_U^{KH} і E_R^{KH} ризик недо- або переоцінки величини Δ_M^{KH} залишається досить високим.

На рис. 4.10 показані залежності Δ_M^{KH} від середнього розміру зерна \bar{d} , отримані обома методами. При застосуванні «прямого» методу визначення Δ_M^{KH} з вимірів динамічного модуля в якості «фонові» була використана температурна залежність $E(T)$ у добре відпаленому зразку Zr-K3 [52]. Тому на рис. 4.10 наведені свідомо більш низькі значення Δ_M^{KH} , тому що не був врахований дефект модуля в «фоновому» зразку Zr-K3. Додатковими джерелами погрішності можуть бути низькотемпературні релаксаційні процеси, обумовлені динамікою дислокацій в потенційному рельєфі Пайєрлса (пік P_2 і його низькотемпературний сателіт) [88], а також взаємодією дислокаційних квазі-локальних збуджень (дворівневих тунельних систем, релаксаційних систем і гармонійних осциляторів) з акустичними коливаннями [118].

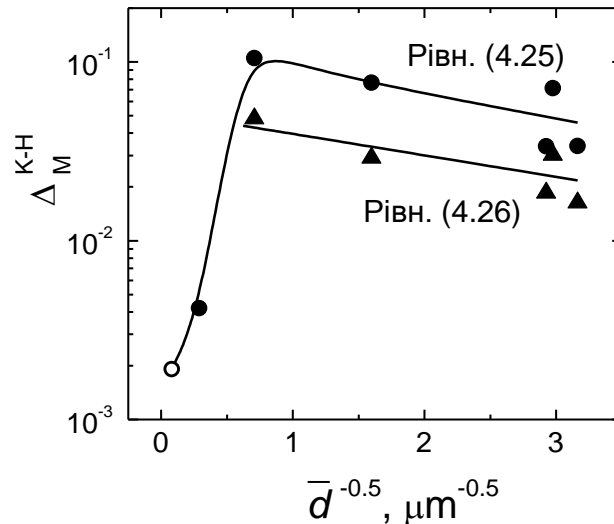


Рис. 4.10. Залежності сили релаксації Δ_M^{K-H} від розміру $\bar{d}^{-0.5}$ зерна, отримані з висоти релаксаційної компоненти КХ-піка (див. вираз (4.25)) і з вимірювань температурних залежностей динамічного модуля Юнга (див. вираз (4.26)). При визначенні Δ_M^{KH} з вимірювань динамічного модуля, у якості «фонові» використана температурна залежність $E(T)$ у добре відпаленому зразку Zr-K3 [52].

Якісно залежності, отримані двома незалежними методами, корелюють між собою, хоча значення Δ_M^{KH} , отримані з вимірювань динамічного модуля Юнга, виявилися меншими, ніж отримані з висоти релаксаційної компоненти піка. Варто відзначити, що, незважаючи на недооцінку, отримана з вимірювань модуля пружності величина Δ_M^{KH} більш, ніж удвічі (від 2,2 до 2,8 раз) перевершує висоту релаксаційної компоненти піка. У той же час, для дебаєвського піка при максимальних отриманих у даній роботі значеннях β відношення $\Delta_M^D / \delta_{r \max}^D$ повинне було б бути не більш 1.6. Значна, у порівнянні з висотою піка, величина дефекту модуля Δ_M^{KH} є додатковим свідченням на користь того, що даний пік є піком Коїви-Хасігуті [59].

Рис. 4.10 ще більш наочно, ніж рис. 4.4а, виявляє тенденцію до зменшення сили КХ-релаксації зі збільшенням ступеня фрагментації зразків. Це

означає, що в найбільш фрагментованих зразках загальне число успішних актів термоактивованого відриву дислокацій від центрів закріплення знижується. Причиною цього може служити зменшення середньої довжини дислокаційних сегментів L_c зі зменшенням середнього розміру зерна в УДЗ зразках.

4.3.5. Положення піка

Більш детальний аналіз поведінки КХ-піка при наявності розподілу часів релаксації показує, що збільшення β помітно змінює положення й може суттєво змінити форму КХ-піка.

Спочатку змінна x в (4.20) була обрана таким чином, щоб при $\beta = 0$ максимальне значення $f_2^{\text{KH}}(x, \beta)$ досягалося при $x = 0$ (див. вираз (4.17)). Аналіз показує, що при збільшенні β «центрування» піка порушується, і максимум на кривій $f_2^{\text{KH}}(x, \beta)$ зміщується у бік позитивних значень x (див. рис. 4.9б), тобто у бік більш низьких температур (докладніше див. нижче, розд. 4.4.4). У табл. 4.2 наведені значення Δx_p , перераховані на зсув уздовж температурної осі ΔT_p для вивчених станів зразків. Так, для зразків з найменшим розміром зерна Zr-02CE цей зсув становив $\Delta T_p \approx -3.6$ К, а для зразків з найбільшим розміром зерна Zr-HEA було рівним $\Delta T_p \approx -4.5$ К. Така поведінка відрізняє пік КХ від дебаєвського піка, який залишається локалізованим при $x = 0$ для будь-яких значень β .

4.3.6. Форма піка

Іншою відмінною рисою даного піка є той факт, що його форма залежить від величини β . На відміну від дебаєвського піка, пік КХ при $\beta = 0$ є асиметричним: крутість його високотемпературного схилу помітно більше, ніж низькотемпературного. Мірою асиметрії піка може служити модуль K відношення значень похідних у крапках перегину ліворуч і праворуч від піка.

В [69] ця величина була використана як міра асиметрії піка, щоправда, побудованого не залежно від зворотної температури, а в «прямих» координатах $\delta_r(T)$. Ми продиференціювали залежності $f_2(x, \beta)$ для дебаєвського піка й КХ-піка:

$$K = \left| \frac{\left. \frac{d}{dx} f_2(x, \beta) \right|_{\max}}{\left. \frac{d}{dx} f_2(x, \beta) \right|_{\min}} \right| \quad (4.27)$$

Дебаєвський пік в обраних координатах є симетричним відносно $x = 0$, і тому $K=1$ незалежно від величини β . На відміну від цього, пік КХ при $\beta = 0$ має помітну асиметрію: $K_{\text{KH}}=1.464$. З ростом β величина K_{KH} досить швидко зменшується й у межі більших β прагне до одиниці, тобто пік стає майже симетричним (див. рис. 4.9в). Цей результат не узгоджується з висновками роботи [69], у якій стверджується, що форма КХ-піка при збільшенні дисперсії енергії активації залишається незмінною (тобто $K = \text{const}$), і пік зберігає свою асиметрію.

Незважаючи на зміну висоти, ширини, положення й форми КХ-піка, площа під піком $\int_{-\infty}^{\infty} f_2^{\text{KH}}(x, \beta) dx$ не залежить від величини параметра розподілу й залишається незмінною величиною при будь-якому β (див. рис. 4.9г). Цей результат збігається з аналогічним результатом, отриманим у роботі [82] для дебаєвського піка.

4.4 Вплив відпалу на параметри релаксації Коїви-Хасігуті

Для оцінки стабільності створених у результаті ПД структур і виявлення можливого повернення акустичних властивостей, частина зразків була піддана відпалу у вакуумі при температурі $T_{\text{ann}} = 425$ К протягом 1 години. Обрана температура відпалу T_{ann} перебувала поблизу нижньої границі температури первинної рекристалізації чистого сильнодеформованого цирконію $T_{\text{crist}} \approx 0.2 T_m$ ($T_m = 2098$ К – температура плавлення Zr). Відомо, що в процесі

відпалу в структурі зразків можуть відбуватися істотні зміни. Ще до досягнення температури первинної рекристалізації починають змінюватися параметри дислокаційної структури, зокрема, зменшується щільність дислокацій Λ і змінюється середня довжина дислокаційних сегментів L_c . При досягненні T_{cryst} відбувається збільшення середнього розміру зерна, яке може супроводжуватися утворенням тих або інших текстур відпалу (спостерігається переважний ріст зерен певних орієнтацій). Крім того, при підвищених температурах істотних змін можуть зазнавати поля внутрішніх напружень за рахунок появи додаткових каналів їх релаксації й збільшення швидкості дифузійних процесів. Усі ці зміни знаходять своє відбиття в зміні акустичних властивостей вивчених зразків, у тому числі, параметрів релаксаційних піків внутрішнього тертя. Нижче наведені дані про вплив відпалу зразків цирконію з різним середнім розміром зерна на основні параметри КХ-піка.

4.4.1 Температура локалізації піка

У результаті відпалу температура локалізації піка T_p^{KH} зростала, тобто спостерігалось часткове повернення цього параметра КХ-піка (див. табл. 4.3). Збільшення температури піка було тим більшим, чим більш фрагментованими були зразки. Очевидно, що структури НС зразків, створені шляхом застосування складних схем ІПД, виявилися найменш стійкими до дії підвищеної температури. Т.я., згідно (4.9), величина T_p^{KH} визначається комбінацією значень U_0^{KH} і τ_0^{KH} , повернення T_p^{KH} , що спостерігається в результаті рекристалізаційного відпалу, може служити свідченням впливу середнього розміру зерна (прямого або опосередкованого) на величину активаційних параметрів КХ-релаксації. Однак питання про природу такого впливу в цей час залишається відкритим і вимагає подальшого вивчення.

Таблиця 4.3. Зміна параметрів КХ-піків у результаті відпалу протягом 1 години при 425 К.

Зразок	Zr-0		Zr-01		Zr-02RT		Zr-02CE	
	до	після	до	після	до	після	до	після
T_p , К	240	242 (+ 2)	232	236 (+ 4)	231	239 (+ 8)	226	236 (+10)
β	3.43	3.42 (-0.01)	2.97	2.65 (-0.32)	3.12	2.6 (-0.52)	2.88	2.3 (-0.58)
$10^2 \Delta_M^{KH}$, ф-ла (4.25)	7.64	5.33 (-30.2%)	3.37	2.49 (-26.1%)	7.13	6.35 (-10.9%)	3.38	2.69 (-20.4%)
$10^2 \Delta_M^{KH}$, ф-ла (4.26)	2.91	2.54 (-12.7%)	1.85	1.60 (-13.5%)	3.02	2.56 (-16.2%)	1.63	1.08 (-33.7%)

У дужках зазначена процентна зміна відповідних величин у результаті відпалу.

4.4.2 Ширина піка

На відміну від температури піка, його ширина, мірою якої є параметр гауссового розподілу β , при відпалі не зазнавала повернення. Більше того, у результаті відпалу вона продовжувала зменшуватися (див. табл. 4.3). Це свідчить про те, що, принаймі, на початковій стадії рекристалізації зразків НС цирконію розкид значень активаційних параметрів динамічної КХ-релаксації не збільшувався, а навіть трохи зменшувався, причому тим більше, чим більш фрагментованими були зразки. Очевидно, що причина цього зменшення інша, причому та, що приводить до зменшення β у процесі фрагментації зразків. Якщо зменшення β при зменшенні середнього розміру зерна \bar{d} може бути пов'язане зі звуженням розподілу довжин дислокаційних сегментів за рахунок відсікання частини найбільш довгих сегментів $L > \bar{d}$, то зменшення

β при відпалі може свідчити про подальшу гомогенізацію цього розподілу за рахунок зменшення щільності дислокацій і зниження рівня внутрішніх напружень.

4.4.3 Сила релаксації

Величина сили релаксації Δ_M^{KH} , отримана як з висоти піка, так і з вимірювань динамічного модуля Юнга, після відпалу зменшувалася у всіх зразках (див. вирази (4.25) і (4.26) і табл. 4.3), тобто даний параметр КХ-релаксації, як і температура піка, мав тенденцію до повернення. Зменшення сили релаксації, очевидно, є наслідком зниження щільності дислокацій і, відповідно, зменшення числа діючих релаксаторів.

4.4.4 Порівняння експериментальних і теоретичних залежностей

Завершуючи обговорення результатів по вивченню динамічної КХ-релаксації в НС цирконії, приведемо кілька прикладів підгонки нормованої

теоретичної залежності $\frac{f_2^{\text{KH}}(x, \beta)}{f_2^{\text{KH}}(0, \beta)}$ до експериментальних залежностей

$\frac{\delta_r^{\text{KH}}(x, \beta)}{\delta_{r \max}^{\text{KH}}(0, \beta)}$, отриманих на різних зразках, як у вихідному, так і у відпаленому

стані (див. рис. 4.11).

Для побудови експериментальних і теоретичних кривих як осі абсцис була обрана змінна [46]

$$x = \frac{U_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \quad (4.28)$$

замість змінної x , що дається виразом (4.17). Вираз (4.17) застосовується при аналізі експериментальних даних, отриманих при постійній температурі

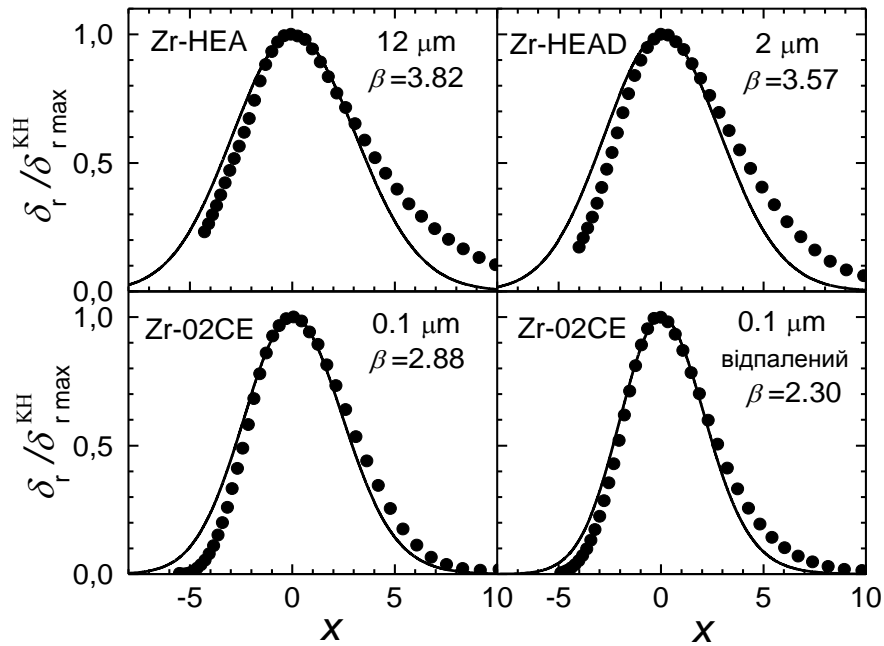


Рис. 4.11. Експериментальні (крапки) і теоретичні (суцільні лінії) залежності нормованих на максимальне значення релаксаційних компонент декремента коливань у зразках, показаних на рис. 4.3. Для експериментальних кривих як осі абсцис обрана змінна $x = (U_0/k)(1/T - 1/T_p)$ (див. вирази (4.28)), значення U_0 і T_p узяті з табл. 4.2.

зразка (тобто при $\tau_m = \text{const}$) і зміні частоти коливань ω . У нашому експерименті був реалізований інший граничний випадок: при практично незмінній частоті коливань ($\omega \approx \text{const}$) у досить широких межах змінювалася температура T зразка (тобто варіювалася величина часу релаксації τ_m , експоненційно залежна від T). Значення U_0 і T_p були взяті з табл. 4.2. Значення β_{KH} були отримані відповідно до виразів (4.11), (4.21) і (4.23) (див. табл. 4.2).

В [46] було показано, що вираз (4.28) справедливий в припущенні, що активаційні параметри даного релаксаційного процесу не залежать істотно від температури. Крім того, передбачалося, що β_{KH} і частота коливань ω , принаймі, на інтервалі порівняння, не залежать від температури (докладніше див. в [45,46]). Положення теоретичних кривих було скоректовано так, щоб мак-

симум припадав на $x = 0$ (див. рис. 4.9б). Рис. 4.11 показує задовільну згоду теоретичних і експериментальних залежностей, зокрема, відносно ширини піка. У той же час, слід зазначити, значну асиметрію експериментально спостережуваних піків, суттєво більшу, чим пророкує вираз (4.27) навіть у випадку $\beta_{\text{KH}} = K_{\text{KH}}(0) = 1.464$ (див. рис. 4.9в), що може бути обумовлене цілим рядом причин. Основна з них є наявність інших релаксаційних процесів в області температур $T < T_{\text{p}}^{\text{KH}}$ (див. докладніше в [88]), які деформують низькотемпературну гілку КХ-піка. Крім викривлення форми піка, низькотемпературні релаксаційні процеси, що мають іншу природу, можуть приводити до завищення оцінок при визначенні величин $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}$, r_2^{KH} , β_{KH} і, нарешті, $\Delta_{\text{M}}^{\text{KH}}$, що визначається по висоті піка. Нами встановлено, що відпал приводить до істотного зменшення внеску низькотемпературних релаксаційних процесів. Очевидно, цим можна пояснити той факт, що саме у відпалених зразках спостерігається найкраща згода теоретичних і експериментальних залежностей (див. рис. 4.11г).

4.5 Висновки

1. В усіх зразках, отриманих методами ПД, поглинання звуку значно зростає, при цьому суттєво збільшуються як фонові значення декременту коливань $\delta_{\text{BG}}(T)$, так і висота релаксаційної компоненти КХ-піка $\delta_{\text{r max}}^{\text{KH}}(T_{\text{p}}^{\text{KH}})$. Цей ефект є наслідком значного збільшення щільності дислокацій у процесі ПД. Найбільше зростання декременту спостерігається на перших стадіях ПД. При подальшому нагромадженні сумарної пластичної деформації спостерігається тенденція до деякого зниження висоти релаксаційного піка, що може бути обумовлене зменшенням імовірності відкріплення дислокаційних сегментів внаслідок сильної фрагментації зеренної структури.

2. Експериментально виміряна ширина піка $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}$ виявилася набагато більшою, ніж передвіщується теоретичним розглядом даної релаксації

в припущенні єдиного часу релаксації τ для всіх релаксаторів. Розширення піка обумовлено розкидом τ навколо деякого середнього значення τ_m . На основі логнормального розподілу проведений статистичний аналіз можливого впливу розкиду часу релаксації τ на основні параметри КХ-піка. Показано, що параметр розподілу β визначає ширину, висоту й асиметрію піка, а також дозволяє оцінити силу релаксації по висоті піка. У роботі наведений алгоритм визначення β з експериментальних даних.

3. У міру зменшення середнього розміру зерна \bar{d} , температура локалізації T_p^{KH} й ширина $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})^{\text{KH}}$ релаксаційного піка у фрагментованих зразках систематично зменшувалися. Перший ефект обумовлений зменшенням при кожній даній температурі часу релаксації τ , що може бути пов'язано зі зменшенням енергії активації U_0 і/або періоду спроб τ_0 . Другий ефект обернено пропорційний величині енергії активації U_0 і не залежить явно від τ_0 . Отже, причиною зниження T_p^{KH} може бути зменшення τ_0 зі зменшенням середнього розміру зерна \bar{d} .

4. У результаті відпалу температура піка T_p^{KH} зростала, тобто спостерігалось часткове повернення цього параметра КХ-піка, величина якого збільшувалась зі збільшенням фрагментації зразків. Це свідчить про те, що структури НС зразків, створені шляхом застосування складних схем ПД, є менш стійкими до дії підвищеної температури.

5. Сила релаксації Δ_M^{KH} після відпалу зменшувалася в усіх зразках, тобто так само, як і температура піка, мала тенденцію до повернення. Зменшення сили релаксації, очевидно, є наслідком зниження щільності дислокацій і, відповідно, зменшення числа діючих релаксаторів.

6. На відміну від температури піка, його ширина не зазнавала повернення й не збільшувалася при відпалі. Більше того, у результаті відпалу вона продовжувала зменшуватися, тобто на початковій стадії рекристалізації зразків розкид значень часів релаксації не збільшувався, а навіть трохи зменшувався, причому тим більше, чим більш фрагментованими були зразки. Якщо

зменшення β при зменшенні середнього розміру зерна \bar{d} в результаті ІПД могло бути пов'язане зі звуженням розподілу довжин дислокаційних сегментів за рахунок відсікання частини найбільш довгих сегментів $L > \bar{d}$, то зменшення β при відпалі свідчить про подальшу гомогенізацію дислокаційної структури зразків, у тому числі, внаслідок зменшення щільності дислокацій і зниження рівня внутрішніх напружень.

РОЗДІЛ 5

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ АНОМАЛІЇ СКЛОПОДІБНОГО ТИПУ ПРИ ВИВЧЕННІ АКУСТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ УДЗ І НС МЕТАЛІВ

По своїх фізичних властивостях наноструктурні матеріали займають проміжне положення між кристалами й стеклами, і їх можна розглядати як своєрідну суміш кристалічної й розупорядкованої (склоподібної) підсистем або «фаз». Відомо, що в області низьких і наднизьких температур у стеклах спостерігається цілий ряд специфічних "склоподібних" ефектів, обумовлених впливом квазілокальних збуджень зі стохастичним спектром частот. У сильно розупорядкованих областях НС матеріалів також можуть реалізовуватися умови для появи квазілокальних збуджень, а їх фізико-механічні властивості можуть мати характерні аномалії склоподібного типу.

У даному розділі досліджений вплив квазілокальних збуджень у НС металах на температурні залежності їх пружних властивостей при низьких температурах. Структурні викривлення в НС стані, які приводять до «склоподібної» поведінки температурних залежностей модуля Юнга, інтерпретовані як наслідок нагромадження в металах під дією ПД великих щільностей дислокацій з випадковими конфігураціями дислокаційних ліній.

5.1 Зміна поведінки динамічного модуля Юнга в області температур 2-20 К при переході Zr і Ti із КЗ у НС стан

Температурні залежності модуля Юнга $E^{K3}(T)$ крупнозернистих полікристалів Zr-HEA й Ti-K3, виміряні в інтервалі 2-20 К, показані на рис. 5.1 [118]. В обох випадках спостерігається монотонне зменшення модуля з ростом температури й негативна кривизна графіка $E^{K3}(T)$ ($d^2 E^{K3}(T)/dT^2 < 0$).

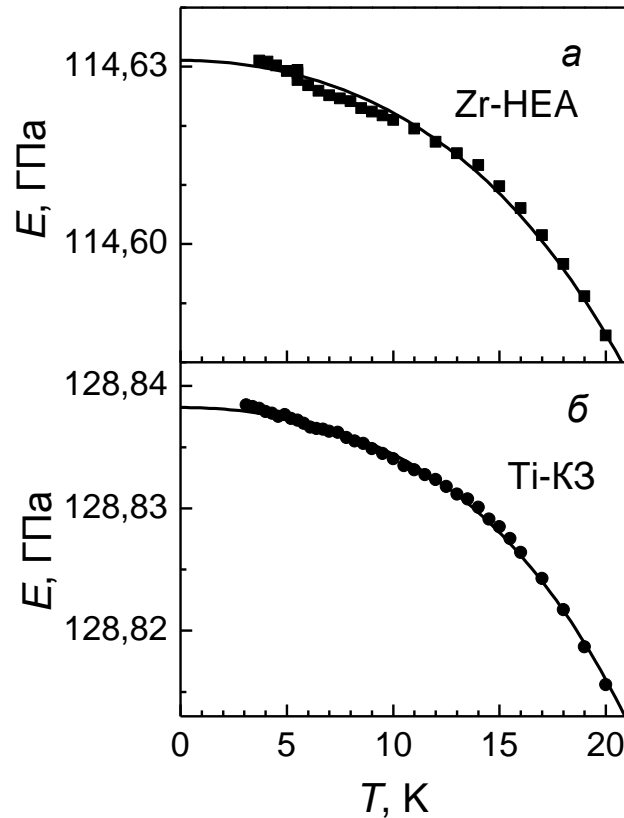


Рис. 5.1. Температурні залежності динамічного модуля Юнга $E^{K3}(T)$ для крупнозернистих полікристалів Zr-HEA (а) і Ti-K3 (б) в області низьких температур і їх апроксимації (суцільні лінії) виразом (5.1).

Аналогічні вимірювання на зразках обох металів у НС стані виявили якісно інший характер залежності $E^{HC}(T)$: для Zr-02CE й Zr-HEAD ця залежність показана на рис. 5.2а, а для Ti-НС1 і Ti-НС2 – на рис. 5.2б. У наноструктурному стані зберігається монотонний характер убутання модуля Юнга при підвищенні температури, але кривизна графіків функцій $E^{HC}(T)$ здобуває позитивний знак ($d^2E^{HC}(T)/dT^2 > 0$).

Порівнюючи результати вимірювань на рис. 5.1 і рис. 5.2, доходимо висновку, що зміна стану металів із крупнозернистого в наноструктурний приводить до помітного зменшення модуля Юнга («зм'якшення» модуля) у всьому вивченому інтервалі температур. Відносне зм'якшення $(E^{K3} - E^{HC})/E^{K3} > 0$ для Zr-02CE має величину порядку $5 \cdot 10^{-2}$, а для Ti-НС1 – порядку $2 \cdot 10^{-2}$.

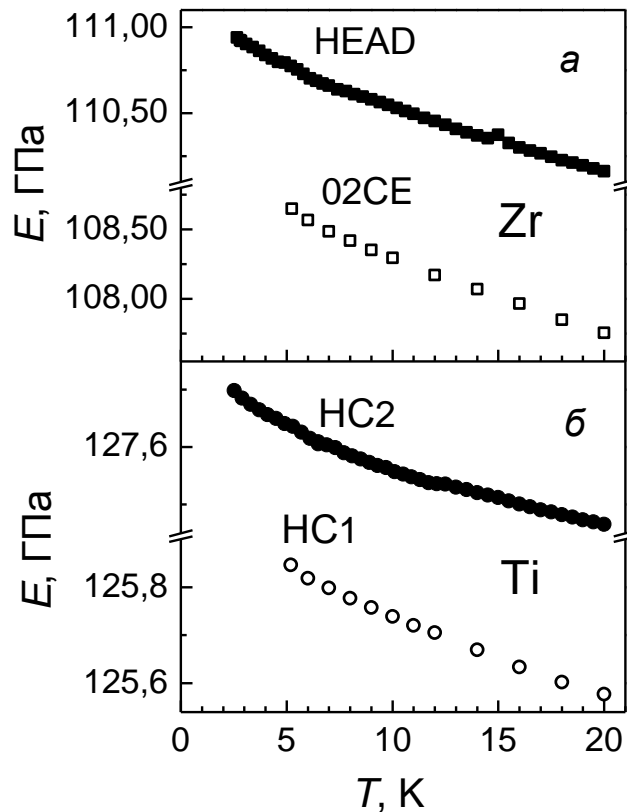


Рис. 5.2. Температурні залежності динамічного модуля Юнга $E^{HC}(T)$ для наноструктурних зразків: (а) Zr-02CE й Zr-HEAD, (б) Ti- HC1 і Ti- HC2.

Для подальшого обговорення й порівняльного аналізу температурних залежностей модуля Юнга в крупнозернистому $E^{K3}(T)$ і наноструктурному $E^{HC}(T)$ станах зручно виконати нормування виміряних в експерименті значень модуля на його величину при 20 К и представити результати у вигляді температурних залежностей відносної величини $(E(T) - E(20K))/E(20K)$. Для всіх вивчених нами структурних станів Zr і Ti такі залежності показані на рис. 5.3. На цьому малюнку добре видно, що перехід металу із кристалічного в наноструктурний стан значно збільшує чутливість модуля Юнга до зміни температури: $|\frac{d}{dT} E^{HC}(T)| \gg |\frac{d}{dT} E^{K3}(T)|$, значення похідних відрізняється більше ніж в 10 раз.

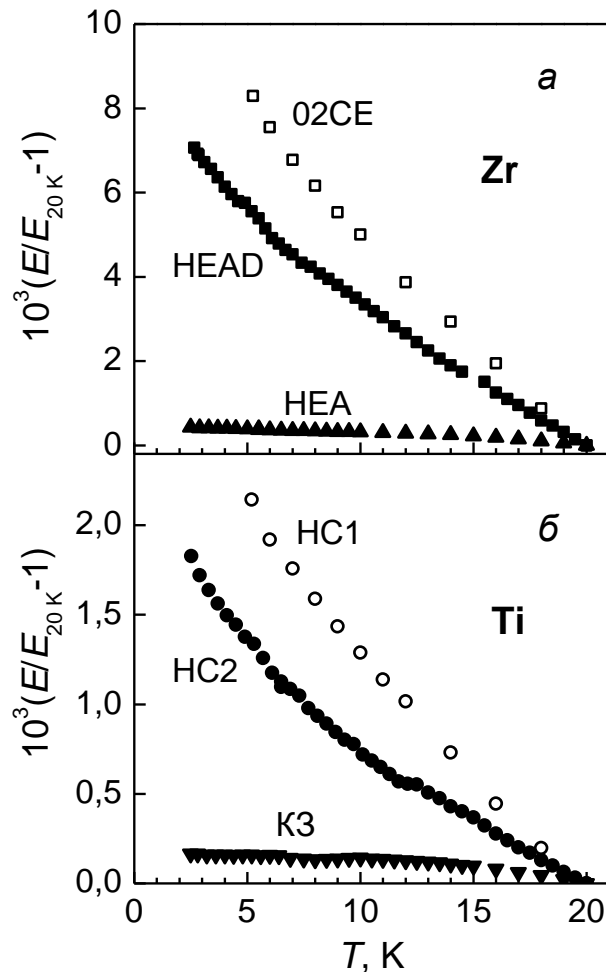


Рис. 5.3. Температурні залежності динамічного модуля Юнга $E(T)$ для всіх вивчених кристалічних і наноструктурних зразків (рис. 5.1 і рис. 5.2), наведені до значення $E(20\text{ K})$: а – цирконій, б – титан.

5.2 Зіставлення динамічних властивостей кристалічних дислокацій із квазілокальними коливаннями в стеклах

Трансформація залежностей $E^{K3}(T)$ на рис. 5.1 у залежності $E^{HC}(T)$ на рис. 5.2 відбулася внаслідок ПД кристалів, яка супроводжується сильними викривленнями кристалічної структури й зростаючим безладдям атомних конфігурацій. Такі викривлення можна інтерпретувати як появу в кристалі склоподібної підсистеми або «фази» [42]. Тому доцільно порівняти зареєстровану в наших експериментах залежність $E^{HC}(T)$ з відповідними залежностями для стекол $E^{MC}(T)$, які досить добре описуються в рамках моделі МАП [76,119].

Слід зазначити, що для стекл, як і для кристалів, має місце також зм'якшення динамічних модулів виду (1.35), обумовлене взаємодією звуку з тепловими фононами й електронами провідності (у металевих стеклах). Звертає на себе увага якісна відмінність залежності (1.35) (її графік має негативну кривизну) від залежностей (1.40) і (1.41) (їх графіки мають позитивну кривизну).

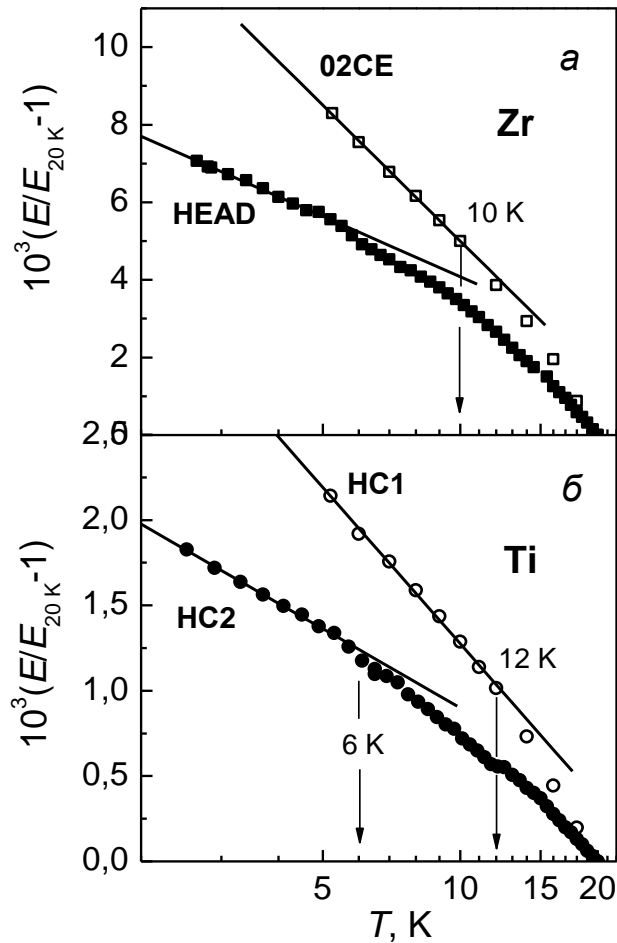


Рис. 5.4. Температурні залежності динамічного модуля Юнга $E(T)$ (рис. 5.3), перебудовані щодо логарифмічної шкали температур $\ln T$.

Однак внесок електронних і фононних збуджень на один-два порядки менше внеску квазілокальних збуджень (емпіричні оцінки дають значення коефіцієнтів $C_{\text{ДРС}}, C_{\text{РС}} \sim 10^{-4} \div 10^{-3}$), тому при аналізі результатів експериментів виділити слабку залежність (1.35) на фоні залежностей (1.40) і (1.41) практично неможливо.

Порівняння зареєстрованих у наших експериментах температурних залежностей динамічних модулів Юнга наноструктурних металів з формулами (1.40) і (1.41) показано на рис. 5.4 і рис. 5.5.

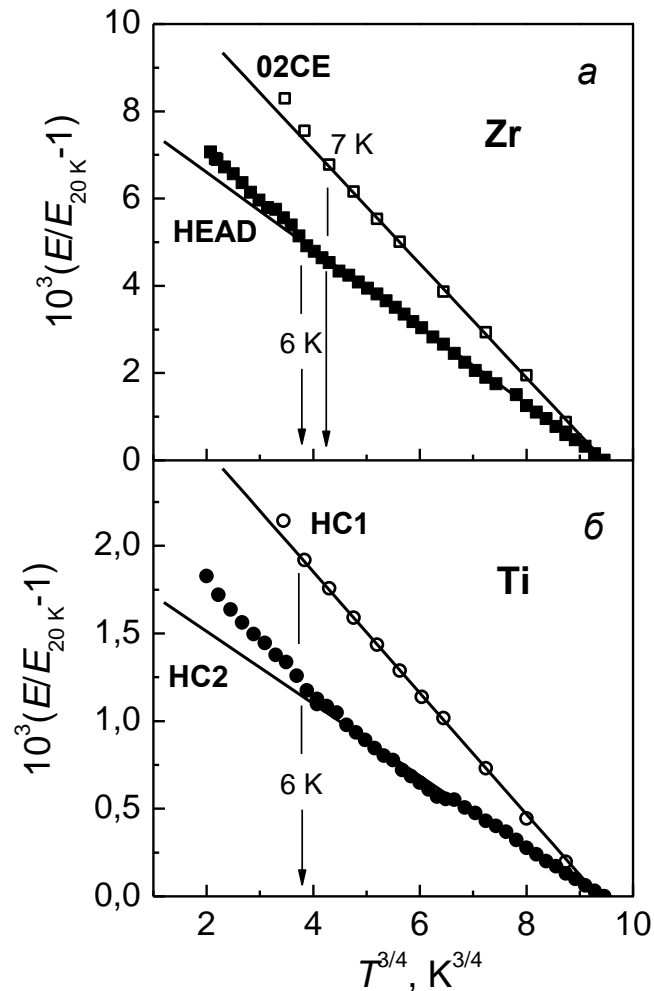


Рис. 5.5. Температурні залежності динамічного модуля Юнга $E(T)$ (рис. 5.3), перебудовані щодо степеневій шкали температур $T^{3/4}$.

Добре видно, що для наноструктурних зразків обох металів на залежностях $E^{HC}(T)$ спостерігається кроссовер від залежності (1.40) до залежності (1.41) з температурою кроссовера $T_c \approx 7$ К. Цьому значенню T_c відповідає характерна частота осциляторів $\omega_0 = k_B T_c / \hbar \approx 10^{12} \text{ c}^{-1}$. Уточнені значення цих параметрів і коефіцієнтів $C_{ДРС}$ і $C_{РС}$ [76,119] для всіх вивчених наноструктурних матеріалів наведені в табл. 5.1. Таким чином, отримані в наших експериментах результати і їх аналіз підтверджують справедливість вихідного припущення про появу в КЗ металах після ПД значного числа структурних ви-

кривлень і обумовлених ними квазілокальних коливань із широким статистичним розкидом параметрів. Це дає підстави інтерпретувати створені дією ПД НС стану як своєрідну суміш кристалічної й склоподібної підсистем або «фаз».

Таблиця 5.1 *Емпіричні оцінки значень параметрів, що визначають низькотемпературні акустичні властивості досліджених кристалічних і наноструктурних матеріалів.*

Матеріал	$10^{-5} \omega$, с-1	$\epsilon_0^{кз}$, Гпа	β_e , кПа/ К ²	β_{ph} , Па/ К ⁴	T_c , К	$10^{-12} \omega_{P2}$, с-1	$10^3 C_{ДРС}$	$10^4 C_{PC}$
Zr-HEA	5.1	114.6	79.8	90.1	-	-	-	-
Zr-02CE	4.7	-	-	-	8	2.1	11.6	2.0
Zr- HEAD	4.6	-	-	-	6	1.5	5.2	1.3
Ti-КЗ	4.7	128.8	32.4	58.1	-	-	-	-
Ti- НС1	5.2	-	-	-	8	2.1	3.0	0.5
Ti- НС2	5.2	-	-	-	6	1.5	1.5	0.3

Разом з тим, немає підстав говорити про повну ідентичність атомних конфігурацій у наноструктурних матеріалах і стеклах або буквальної ідентичності мікроскопічних моделей квазілокальних коливань у них. Основними дефектами кристалічної структури, які виникають, розмножуються й можуть накопичуватися в великій кількості в процесі пластичної деформації кристалів, є дислокації різних типів. Дислокації також визначають фрагментацію й дроблення великих кристалів у полікристалі. У сучасній фізиці кристалів дислокаційні уявлення залучаються для опису як структури некогерентних межзеренних і двійникових границь, так і структурних викривлень в об'ємі кристалітів. Тому склоподібні аномалії фізичних властивостей наноструктурних матеріалів повинні, в остаточному підсумку, бути наслідком динамічних і кінетичних властивостей дислокацій.

У Додатку роботи [118] показано, що малі фрагменти дислокаційних ліній у кристалах (рис. 5.6) у багатьох відношеннях ідентичні нелінійним осциляторам у феноменологічній моделі МАП, запропонованій для опису стеккол.

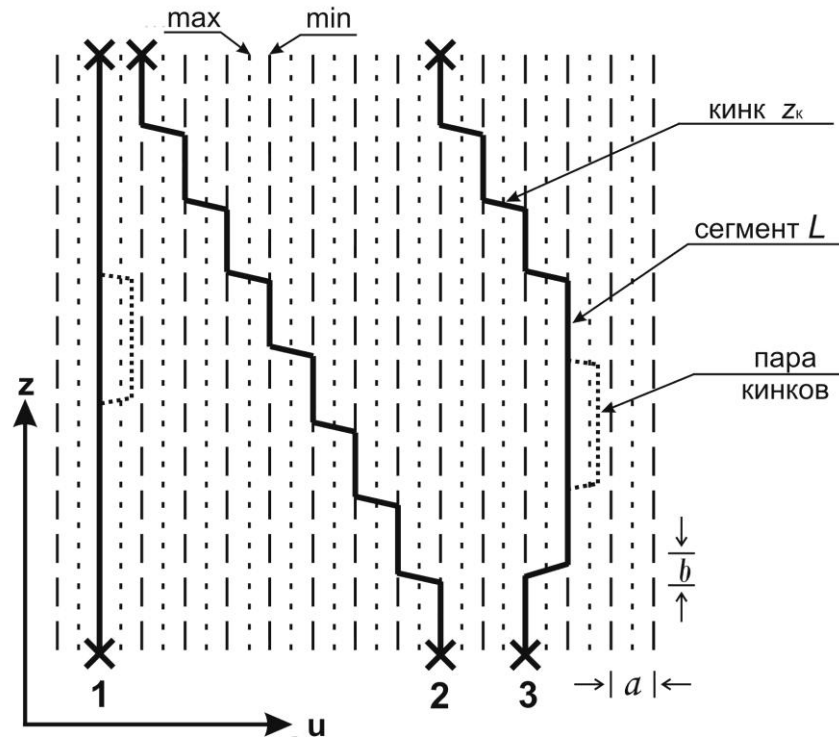


Рис. 5.6. Схематичне зображення типових конфігурацій дислокаційних ліній (—) між точками закріплення (x) у кристалі з помірковано високими бар'єрами Пайєрлса, (.....) – максимуми й (-----) – мінімуми рельєфу Пайєрлса I роду; точками закріплення (x) можуть служити місця виходу дислокаційних ліній на границі зерен, вузли дислокаційної сітки, точкові дефекти. Інші позначення: 1 – пряmlinійний сегмент дислокації, 2 – ланцюжок дислокаційних кінків, 3 – змішана конфігурація із пряmlinійного сегмента L і сукупності кінків z_k , b і a – відповідно параметри ґратки уздовж і поперек рельєфу, z і u – координатні осі в цих напрямках.

Зокрема, виявилось, що рух дислокаційних кінків у потенційному рельєфі Пайєрлса II роду при слабких теплових і механічних порушеннях аналогічний квантово-тунельній динаміці ДРС, а при більш сильних збудженнях він відбувається як термічно активований процес у РС (рис. 5.7).

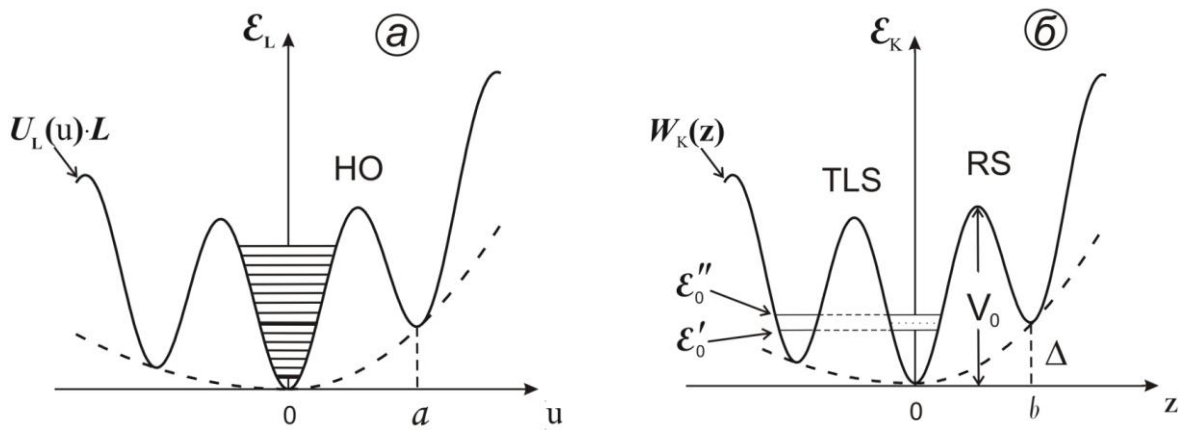


Рис. 5.7. Схематичні зображення енергетичних діаграм м'яких дислокаційних осциляторів двох типів: а – потенційний профіль і енергетичний спектр сегмента L як сукупності гармонійних осциляторів (НО); б – потенційний профіль і енергетичний спектр дислокаційного кінка як ДРС (TLS) або РС (RS); ε'_0 і ε''_0 - результат тунельного розщеплення нижнього енергетичного рівня; на обох малюнках (- - -) зображує профіль потенціалу внутрішніх напружень.

У сильно спотвореному кристалі після ПД параметри таких фрагментів також мають статистичний розкид у широких межах, тому їх внесок у фізико-механічні характеристики матеріалу визначає поява аномалій скло подібного типу – у цьому випадку, переходу на залежності $E^{HC}(T)$ при підвищенні температури від логарифмічного закону (1.40) до степеневого закону (1.41).

Для кінків, як м'яких нелінійних осциляторів, роль характерної енергії ε_0 відіграє величина $\varepsilon_0 = \hbar\omega_0 = 0,5\hbar\omega_{P2}$, а температура кроссовера T_c визначається співвідношенням $k_B T_c = 0,5\hbar\omega_{P2}$; тут $2\omega_0 = \omega_{P2}$ – власна частота гармонійних коливань кінка поблизу мінімуму рельєфу Пайєрлса II роду. Бар'єри рельєфу набагато менше енергії міжатомної взаємодії, тому $\omega_{P2} \ll \omega_D$; емпіричні оцінки значень частоти ω_{P2} наведені в табл. 5.1.

Значний вплив на динамічні модулі пружності наноструктурних металів чинить також рух сегментів L у потенційному рельєфі Пайєрлса I роду. Ці

сегменти аналогічні м'яким локалізованим на довжині L гармонійним осциляторам з характерною частотою $\omega_{p1} \ll \omega_D$.

Взаємодія малоамплітудної і низькочастотної звукової хвилі ($\sigma_0 \ll \sigma_{p1}$, $\omega \ll \omega_{p1}$) з такими сегментами приводить до зм'якшення динамічних модулів пружності металу, яке при низьких температурах має атермічний характер. Внесок системи однакових сегментів у дефект модуля Юнга визначається формулою (5.6). З точністю до малого параметра $(\omega\tau)^2$ дефект модуля реального зразка складається із суми таких внесків по всіх сегментах внутрішньозерених систем легкого ковзання, а також по сегментах зернограничних або двійникуючих дислокацій:

$$\frac{E^{HC} - E^{K3}}{E^{K3}} = -\sum_L \frac{E^{K3} \cdot (\theta\Lambda b^2)_L}{U_L''(0)} \approx -C_{ГО} \langle \Lambda \rangle \left\langle \frac{Gb^2}{\sigma_{p1}} \right\rangle. \quad (5.1)$$

Тут $\langle \dots \rangle$ – символ усереднення по сегментах (дислокаційним ГО) усіх видів, а $C_{ГО}$ – безрозмірна константа порядку $0,1 \div 1$.

Відзначимо, що завдяки м'яким осциляторам модулі пружності багатьох стекел мають величину на $10 \div 30$ % менше, чим їх кристалічні аналоги [76,119].

У наших експериментах зареєстроване атермічене зм'якшення модуля Юнга порядку $5 \cdot 10^{-2}$. Якщо прийняти для міжатомних відстаней характерні значення $a \approx b \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, а для напруги Пайєрлса скористатися отриманою для Ті емпіричною оцінкою $\sigma_{p1} \approx 1,5 \cdot 10^{-3} G$ [120], то таке зм'якшення може бути забезпечене ефективною щільністю дислокацій $\langle \Lambda \rangle \approx (10^{11} \div 10^{12}) \text{ см}^{-2}$. Разом з тим, під час обговорення цього питання необхідна певна обережність: так як монокристали ГЦП металів мають досить високу анізотропію модулів пружності, то можливе утворення текстур у процесі ПД може також приводити до значних змін модулів – як до їхнього зменшення, так і збільшення [88].

5.3 Висновки

1. У даному дослідженні в інтервалі 2-20 К виконані вимірювання й проведений порівняльний аналіз низькотемпературних значень динамічного модуля Юнга КЗ і НС металів із ГЦП ґраткою – Zr і Ti. Показано, що перехід цих металів від КЗ до НС стану в результаті ПД приводить до зменшення його величини на кілька відсотків і якісній зміні виду температурної залежності модуля Юнга $E(T)$.

2. На температурній залежності модуля Юнга наноструктурних зразків $E^{НС}(T)$ зареєстрована особливість, характерна для низькотемпературних модулів пружності стекел – перехід при підвищенні температури від логарифмічної до степеневі залежності з температурою кроссовера $T_c \approx 6-8$ К. Це дозволяє зробити висновок, що ПД створює в металах значне структурне безладдя – склоподібну підсистему або «фазу».

3. Відомо, що ПД кристалічних металів супроводжується нагромадженням у них великих щільностей дислокацій з випадковими конфігураціями дислокаційних ліній. Тому природно припустити, що основною причиною появи склоподібних властивостей у НС металів є структурні спотворення, що створюються дислокаціями.

4. У сучасній теорії стекел показано, що головні особливості фізико-механічних властивостей цих матеріалів при низьких температурах обумовлені наявністю в їхньому енергетичному спектрі квазілокальних збуджень трьох типів – ДРС, РС і ГО. Проведене зіставлення цих збуджень із лінійними й нелінійними коливаннями дислокацій у кристалічних матеріалах. Установлено, що типові фрагменти дислокаційних ліній мають динамічні й кінетичні властивості, аналогічні властивостям ДРС, РС і ГО в стеклах, і отримані емпіричні оцінки для геометричних і енергетичних параметрів цих фрагментів.

5. Зареєстровані в експериментах особливості склоподібного типу на залежностях $E^{НС}(T)$ для Zr і Ti можна розглядати як наслідок взаємодії акустичних коливань із дислокаційними ДРС, РС і ГО, тобто інтерпретувати їх у

термінах утворення склоподібної підсистеми (або «фази») у наноструктурних металах, що отримуються методами ПД.

ВИСНОВОК

У дисертаційній роботі детально вивчені низькотемпературні релаксаційні резонанси Бордоні в НС міді, мідь-ніобієвому композиті та у НС цирконії, а також релаксаційний резонанс Хасігуті у НС цирконії. При переході від КЗ до НС стану спостерігаються зміни температури, ширини й форми піків, поява нових піків, а також зміна абсолютних значень модуля Юнга і якісної поведінки температурних кривих пружності. Запропонована послідовна й несуперечлива інтерпретація виявлених ефектів, яка ґрунтується на припущеннях про термоактивованій характері релаксаційних процесів, що відповідають за появу даних піків, і про наявність статистичного розкиду значень активаційних параметрів цих процесів. У рамках цих припущень показано, що значна структурна чутливість параметрів низькотемпературних піків (висоти, ширини й температури локалізації піків) може бути інтерпретована як залежність дисперсії, що характеризує ступінь статистичного розкиду значень активаційних параметрів, від дефектної структури зразків (пластичної деформації, впливу термопружних напруг, опромінення і т.д.).

Кінцевим результатом роботи є розширення й поглиблення уявлень динамічної теорії внутрішнього тертя в наноструктурних кристалах. Зокрема, слід зазначити наступні положення:

1. Уперше встановлено, що виявлені в наноструктурній міді й сильно фрагментованому наноструктурному волокнистому композиті Cu-32 об.% Nb піки внутрішнього тертя визначаються низькотемпературною динамікою руху дислокаційних сегментів у первинному й вторинному рельєфах Пайерлса міді й мідної матриці. Це підтверджується отриманими значеннями активаційних параметрів, які близькі до параметрів низькотемпературного піка Бордоні і його сателіта (піка Ніблетта-Уїлкса) у КЗ міді.

2. Уперше встановлено, що виявлений раніше в крупнозернистому відпаленому Zr релаксаційний пік внутрішнього тертя поблизу 250 К зберігається після ІПД, але його висота збільшується приблизно в 10 раз, а температура

локалізації зсувається в область низьких температур. Крім того, після ІПД уперше зареєстрований новий пік внутрішнього тертя в області помірковано низьких температур поблизу 80 К. Отримані оцінки активаційних параметрів піків, що спостерігаються, і показано, що вони обумовлені різними термоактивованими дислокаційними процесами: взаємодією дислокацій з домішками й утворенням пари кінків на дислокаціях.

3. Уперше виконаний статистичний аналіз параметрів піка Бордоні на основі припущення, що причиною зміни параметрів піка є випадковий розкид активаційних параметрів релаксаторів внаслідок сильного спотворення кристалічної структури міді. Встановлено, що експериментальні результати можуть бути добре аргументовані в рамках теорії Зегера, яка розглядає в якості релаксаторів для піка Бордоні термічно активоване зародження парних кінків на дислокаційних сегментах, що лежать у долинах потенційного рельєфу Пайерлса. Отримані емпіричні оцінки для критичного напруження Пайерлса $\sigma_p \approx 20$ МПа й інтегральної щільності внутрішньозерених дислокацій $\rho_d \approx 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

4. Досліджена стабільність отриманих різними методами ІПД УДЗ і НС структур при низькотемпературному вилежуванні (старінні) і високотемпературному відпалі зразків. Показано, що параметри виявлених акустичних аномалій (висота, ширина й температура локалізації піків) суттєво змінюються в результаті зменшення щільності дислокацій, зниження рівня внутрішніх напружень, зміни середнього розміру зерна. Це свідчить про недостатню стабільність структур УДЗ і НС зразків, що створюються шляхом застосування різних схем ІПД.

5. На температурній залежності $E^{HC}(T)$ модуля Юнга наноструктурних зразків Zr та Ti зареєстрована особливість, характерна для низькотемпературних модулів пружності стекол – перехід при підвищенні температури від логарифмічної до степеневій залежності, розділених температурою кроссовера $T_c \approx 6-8$ К. Дану особливість склоподібного типу на залежності $E^{HC}(T)$ для НС металів можна інтерпретувати, як наслідок взаємодії акустичних коли-

вань із дислокаційними ДРС, РС і ГО. Цей висновок підтверджує гіпотезу про дислокаційну природу склоподібної підсистеми (або «фази») у НС металах, отриманих методами ШД.

У дисертації намічені деякі напрямки досліджень і обкреслені недостатньо вивчені питання динамічної поведінки дефектів у реальних кристалах в області низьких температур. У якості таких напрямків можуть бути відновлення реального спектра значень енергій активації релаксаційних резонансів за даними акустичної спектроскопії, подальше теоретичне й експериментальне вивчення впливу структурної недосконалості реальних кристалів на динаміку дислокаційних процесів. Рішення цих завдань вимагає істотного відновлення й удосконалення експериментальних методів акустичної спектроскопії, розробки нових приладів і подальшого розвитку методів обробки результатів експерименту.

На завершення автор вважає своїм приємним обов'язком висловити щиру подяку науковому керівникові докторові фізико-математичних наук П. П. Паль-Валю, а також професорові В. Д. Нацику за постійну увагу, підтримку й допомогу протягом виконання даної роботи.

Автор вдячна кандидатові фізико-математичних наук Л. М. Паль-Валь за цінні дискусії, допомогу й співробітництво.

Автор дякує також усім співробітникам відділу фізики реальних кристалів ФГІНТ імені Б. І. Веркіна НАН України за творчу атмосферу, доброзичливе ставлення, допомогу й підтримку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
2. Meyers M. A., Mishra A., Benson D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // *Progr. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 51. – P. 427-556.
3. Malygin G. A. Plasticity and strength of micro- and nanocrystalline materials // *Phys. Solid. State.* – 2007. – V.49. – P. 1013-1033.
4. Valiev R. Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T. G., Zehetbauer M. J., Zhu Y. T. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation // *J. Mater.* – 2006. – V. 58. – С. 33.
5. Conrad H., Jung K. Effect of grain size from millimeters to nanometers on the flow stress and deformation kinetics of Ag // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – V. 391. – P. 272.
6. Yu C. Y., Kao P. W., Chang C. P. Transition of tensile deformation behaviors in ultrafine-grained aluminum // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 4019.
7. Смирнов Б. И., Шпейзман В. В., Николаев В. И. Высокая прочность и сверхпластичность нанокристаллических материалов // *ФТТ.* – 2005. – Т. 47. – С. 816.
8. Miyamoto H., Ota K., Mimaki T. Viscous nature of deformation of ultra-fine grain aluminum processed by equal-channel angular pressing // *Scripta Materialia.* – 2006. – V. 54. – P. 1721.
9. Hollang L., Scharnweber J., Reuther K., Skrotzki W. Deformation mechanisms in ARB processed aluminium alloy AA6016 at low temperatures // *J. of Physics: Conference Series.* – 2010. – V. 240. – 012148.
10. Эстрин Ю. З., Исаев Н. В., Григорова Т. В., Пустовалов В. В., Фоменко В. С., Шумилин С. Э., Брауде И. С., Малыхин С. В., Решетняк М. В., Янечек М. Низкотемпературная пластическая деформация ультрамелкозернистого алюминия // *ФНТ.* – 2008. – Т. 34. – С. 842.

11. Исаев Н. В., Григорова Т. В., Забродин П. А. Скоростная чувствительность напряжения течения ультрамелкозернистого алюминия в интервале температур 4,2-295 К // ФНТ. – 2009. – Т. 35. – С. 1151.
12. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. – М.: Academia, 2005. – 192 с.
13. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Прочность наноструктур // УФН.– 2009. – Т. 179, № 4. – С. 337-358.
14. Valiev R. Z. Approach to nanostructured solids through the studies of submicron grained polycrystals // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – P. 73-82.
15. Huang J. Y., Zhu Y. T., Jiang H. and Lowe T. C. Microstructures and dislocation configurations in nanostructured Cu processed by repetitive corrugation and straightening // Acta Materialia.– 2001. – V. 49. – P. 1497-1505.
16. Schafler E., Steiner G., Korznikova E., Kerber M. and Zehetbauer M.J. Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry // Mater. Sci. Eng. A. – 2005. – V. 410-411.– P. 169-173.
17. Zhou Y., Erb U., Aust K. T., Palumbo G. The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni–P // Scr. Mater. – 2003. – V. 48. – P. 825-830.
18. Носкова Н. И., Мулюков Р. Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, Ин-т физики металлов, 2003. – 280 с.
19. Чувильдеев В. Н. и др. Стабильность структуры нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. – Н. Новгород: изд-во ННГУ, 2006. – 189 с.
20. Gryaznov V. G., Polonsky I. A., Romanov A. E., Trusov L. I. Size effects of dislocation stability in nanocrystals // Phys. Rev B. – 1991. –V. 44. – P. 42-46.

21. Schiütz J., Di Tolla F. D., Jacobson K. W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes // *Nature*. – 1998. – V. 391. – P. 561-563.
22. Pozdnyakov V. A., Glezer A. M. Structural mechanisms of plastic deformation in nanocrystalline materials // *Phys. Solid State*. – 2002 – V. 44. – P. 732-737.
23. Wolf D., Yamakov V., Phillpot S. R., Mukherjee A., Gleiter H. Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: relationship to experiments? // *Acta Mater*. – 2005. – V. 53. – P. 1-40.
24. Van Swygenhoven H., Weertman J. R. Deformation in nanocrystalline metals // *Mater. Today*. – 2006. – V. 9, № 5. –24-31.
25. Gutkin M. Yu., Ovid'ko I. A. Special mechanism for dislocation nucleation in nanomaterials // *Appl. Phys. Lett*. – 2006. – V. 88. – P. 211901.
26. Dao M., Lu L., Asaro R. J., De Hosson J. T. M. and Ma E. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals // *Acta Mater*. – 2007 – V. 55. – P. 4041-4065.
27. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000, – 272 с.
28. Gleiter H. Nanocrystalline materials // *Progress Mater. Sci*. – 1989. – V. 33, No. 4. – P. 223-315.
29. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
30. Морохов И. Д., Трусов Л. Д., Лаповок В. И. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Наука, 1984. – 472 с.
31. Котов Ю. А. Нанопорошки, получаемые с использованием импульсных методов нагрева мишени // *Перспективные материалы*. – 2003. – №4. – С. 79-82.
32. Valiev R. Z, Islamgaliev R. K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progr. Mater. Sci*. – 2000. – Vol. 45. – P. 103-189.

33. Hall E. O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results // Proc. Phys. Soc. – 1951. – В 64. – P. 747-752.
34. Petch N. J. The cleavage strength of polycrystals // Iron Steel Inst. – 1953. – V. 174. – 25-28.
35. Москаленко В. А., Смирнов А. Р., Смолянец Р. В. Низкотемпературная пластическая деформация и деформационное упрочнение нанокристаллического титана // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 9. – С. 1071–1082.
36. Conrad H. Plastic deformation kinetics in nanocrystalline FCC metals based on the pile-up of dislocations // Nanotechnology. – 2007. – V.18. – P. 325701(1-6).
37. Phaniraj M. P., Prasad M. J. N. V., Chokshi A. H. Grain-size distribution effects in plastic flow and failure // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – V.463. – P. 231-237.
38. Firstov S. A, Rogul O. A. Shut O. A. Transition from microstructures to nanostructures and ultimate hardening // Functional Materials. – 2009. – 16 №4. – p. 364-373.
39. Столяров В. В. Механические свойства и деформационное поведение ультрамелкозернистых и наноструктурных сплавов // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Том 20, №2. – С. 105-114.
40. Estrin Y., Isaev N. V., Lubenets S. V., Malykhin S. V., Pugachov A. T., Pustovalov V. V., Reshetnyak E. N., Fomenko V. S., Fomenko L. S., Shumilin S. E., Janecek M., Hellmig R. J. Effect of microstructure on plastic deformation of Cu at low homologous temperatures // Acta Materialia. – 2006. – V. 54. – P. 5581–5590.
41. Табачникова Е. Д., Подольский А. В., Бенгус В. З., Смирнов С. Н., Нацик В. Д. и др. Механические свойства ультрамелкозернистого циркония в интервале температур 4.2 – 300 К // ФНТ. – 2008. – Т. 34, № 11. – С. 1225–1233

42. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – P. 782-817.
43. Read T. A. The internal friction of single metal crystals // *Phys. Rev.* –1940. – V.58, №8. – P.371-375.
44. Зинер К. Упругость и неупругость металлов // *Упругость и неупругость металлов: Сб.* — М.: ИЛ, 1954 — С. 9..
45. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
46. Nowick A. S. and Berry B. S. Lognormal distribution function for describing anelastic and other relaxation processes // *IBM J. Res. Dev.* – 1961. – № 5. – P.297-312.
47. Zener C. *Elasticity and anelasticity of metals.* – Chicago, Illinois: University of Chicago Press, 1948. – 170 p.
48. Паль-Валь П. П. Низкотемпературные дислокационные и магнитомеханические акустические эффекты в монокристаллах высокочистого железа // *ФНТ*. – 1999. – Т. 25, № 1. – С. 83 – 93.
49. Нацик В. Д., Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Семеренко Ю. А. Статистический анализ низкотемпературного α -пика внутреннего трения в монокристаллах железа // *ФНТ* – 2000. – №26. – С. 711-720.
50. Постников В. С. *Внутреннее трение в металлах.* – М.: Metallurgy, 1974. – 351 с.
51. Schoek G., Bisogni E. and Shyne J. The activation energy of high temperature internal friction // *Acta Metall.* – 1964. – № 12.– P. 1466-1468.
52. Pal-Val P. P., Hamersky M., Trojanova Z. and Lukač P. Internal Friction in α -Zirconium Polycrystals // *Phys. Status Solidi*. – 1991. – A125. – K13-K16.
53. Eshelby J. D. Dislocations as a cause of mechanical damping in metals // *Proc. Roy. Soc.* – 1949. – A197. – P. 396-416.
54. Mott N. F. A theory of work-hardening of metal crystals // *Phil. Mag.* [7] – 1952. – Vol. 43. – P. 1151-1178.

55. Friedel J. Anomaly in the rigidity modulus of copper alloys for small concentrations // *Phil. Mag.* [7] – 1953. – Vol. 44. – P. 444-448.
56. Koehler J. S. Imperfections in Nearly Perfect Crystals (eds. W. Shockly, J. H. Hollomon, R. Maurer, F. Seitz). – New York, 1952. – P. 197.
57. Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. – М.: Металлургиздат, 1958. – 267 с.
58. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – Москва: Атомиздат, 1972. – 600 с.
59. Koiwa M. and Hasiguti R. R. A theory of internal friction peak due to thermal unpinning of dislocations and its application to P_1 peak in copper // *Acta Metall.* – 1965. – Vol. 13, № 12. – P. 1219-1230.
60. Seeger A. On the theory of the low-temperature internal friction peak observed in metals // *Phil. Mag.* – 1956. – V.1, №7651-662.
61. Seeger A., Donth H., Pfaff F. The mechanism of low temperature mechanical relaxation in deformed crystals // *Disc. Faraday Soc.* – 1957. – № 23.– 19-30.
62. Mason W. P., Bömmel H. E. and Warner A. W. Jr. Dislocation Relaxations and Anelasticity of Crystal Quartz at Low Temperatures // *J. Acoust. Soc. Am.* – 1955. – V.27. – P. 1010.
63. Нацик В. Д., Паль-Валь П. П. Проверка теории броуновского движения частицы через потенциальный барьер в вязкой среде при экспериментальном изучении дислокационной акустической релаксации в нормальном и сверхпроводящем ниобии // *ФНТ.* – 1997. – Т. 23. – С. 1229-1242.
64. Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н. Дислокационный механизм низкотемпературной акустической релаксации в ниобии // *ФНТ.* – 1995. – Т. 21. – С. 647-662.
65. Ниблетт Д., Уилкс Дж. Внутреннее трение, связанное с дислокациями // *Успехи физических наук.* –1963. – Т. LXXX, вып. 1. – С. 125-189.
66. Alefeld G. Entropy contributions to the restoring force of a dislocation kink chain // *J. Appl. Phys.* – 1965. – V. 36, № 9. – P. 2633-2641.

67. Kramer E. J., Bauer C. L. Internal-Friction and Young's-Modulus Variations in the Superconducting, Mixed, and Normal States of Niobium // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 163, № 2. – P. 407-419.
68. Niblett D. H. Low-frequency measurements on the Bordoni internal friction peak in copper // *J. Appl. Physics.* – 1961. – V. 32, № 5. – P.895-899.
69. Нацик В. Д., Семеренко Ю. А. Дислокационные механизмы низкотемпературного внутреннего трения в наноструктурных материалах // *ФНТ.* – 2016. – Т. 42. – С. 185-197.
70. Алерс Дж. Измерения очень малых изменений скорости звука и их применение для изучения твердых тел // в кн. *Физическая акустика*, т. IV, ч. А. – Москва: Мир, 1969. – 333 с.
71. Труэлл Р., Элбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – Москва: Мир, 1972. – 307 с.
72. Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н. Динамические модули упругости ниобия при низких температурах: температурные зависимости в нормальном состоянии, влияние сверхпроводящего перехода, дислокационные эффекты // *ФНТ.* – 2006. – Т. 32. – С. 227-247.
73. Natsik V. and Pal-Val P. Influence of the thermoelastic effect on the acoustic properties of pure metals at low temperatures // *Z. Metall.* – 2006. – Т. 97. – С. 217-224.
74. Новицкий Л. А., Кожевников И. Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах // *Справочник.* – М.: Машиностроение, 1975. – 216 с.
75. Абрикосов А. А. Основы теории металлов. – Москва: Наука, 1987. – 520 с.
76. Паршин Д. А. Модель мягких потенциалов и универсальные свойства стекол // *ФТТ.* – 1994. – Т. 36. – С. 1809-1880.
77. Schober H. R. and Laird B. B. Localized low-frequency vibrational modes in glasses // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44. – P. 6746-6754;
Laird B. B. and Schober H. R. Localized low-frequency vibrational modes in

- a simple model glass // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 66. – P. 636-639;
- Schober H. R., Oligschleger C. and Laird B. B. Low-frequency vibrations and relaxations in glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1993. – V. 156-158. – P. 965-968.
78. Hunklinger S. and Raychaudhuri A. K. // *Progress in Low Temp. Physics*, Vol. IX, Ch. 3, Ed. D.F. Brewer, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1986), 265.
79. Anderson P. W. // *J. Phys. (Paris)*. –1976. – Colloq. **37**, C4-339.
80. Bellessa G. // *Phys. Rev. Lett.* – 1978. – V. 40. – P. 1456.
81. Heuer A. and Silbey R.J. Microscopic description of tunneling systems in a structural model glass // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70. – P. 3911-3914.
82. De Batist R. *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids.* – New York: Elsevier, 1972. – 748 p.
83. Нацик В. Д., Паль-Валь П. П., Смирнов С. Н. К теории составного пьезоэлектрического вибратора // *Акустический журнал* – 1998. – V.49, №5. – С. 640-647.
84. Головин И. С. Зернограничная релаксация в меди до и после равноканального углового прессования и рекристаллизации // *ФММ.* – 2010. – 110, № 2. – С. 405–413.
85. Hadzima B, Janecek M, Hellmig R. J., Kutnyakova Y., Estrin Y. *Microstructure and Corrosion Behaviour of Ultrafine-Grained Copper* // *Mater. Sci. Forum.* – 2006. – V.503–504. – P.883-888.
86. Ватажук Е. Н., Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Нацик В. Д., Тихоновский М. А., Куприянов А. А. Низкотемпературные релаксационные процессы в наноструктурном волокнистом композите Cu-Nb // *ФНТ.* – 2009. – Т. 35. – С. 528-536.
87. Lobb C. J., Tinkham M. and Skocpol W. J. Percolation in inhomogeneous superconducting composite wires // *Solid State Comm.* – № 27. – 1978. – P. 1273-1275.

88. Ватажук Е. Н., Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., Тихоновский М. А., Великодный А. Н., Хаймович П. А. Низкотемпературные акустические свойства наноструктурного циркония, полученного методом интенсивной пластической деформации // ФНТ. – 2011. – Т. 37. – С. 210-220.
89. Москаленко В. А., Смирнов А. Р., Moskalenko A. V. Нанокристаллический титан, полученный криомеханическим методом: микроструктура и механические свойства // ФНТ. – 2009. – Т. 35. – С. 1160-1164.
90. Фоменко Л. С., Русакова А. В., Лубенец С. В., Москаленко В. А. Микромеханические свойства нанокристаллического титана, полученного криопрокаткой // ФНТ. – 2010. – Т. 36. – С. 809-818.
91. Паль-Валь П. П. Низкотемпературные механизмы дислокационной акустической релаксации в кристаллах: Дисс. доктора физ.-мат. наук: 01.04.07. – Харьков, 1999. – 355 с.
92. Quimby S. L. The internal friction measurements // Phys. Rev. – 1925. – V.28, №5. – P.558-568.
93. Marx J. Use of the piezoelectric gauge for internal friction measurements // Rev. Sci. Instr. – 1951. – V.22, №7. – P.503-509.
94. Самойлов Б. Н. Применение клеев БФ-2 и БФ-4 в опытах при низких температурах // ЖЭТФ. – 1952. – Т. 22, № 5. – С. 888-889.
95. Зильберман О. Г., Платков В. Я., Шаповаленко В. В. Измерение внутреннего трения методом составного осциллятора в интервале температур 4.2-300 К // Металлофизика. – 1979. – № 75. – С. 108-113.
96. Паль-Валь П. П., Кауфманн Х.-Й. Влияние микропластической деформации на электронное поглощение ультразвука в монокристаллах молибдена высокой чистоты // ФНТ. – 1983. – Т. 9, № 3. – С. 325-333.
97. Акустические кристаллы: Справочник/ Сост. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. и др. Под ред. Шаскольской М. П. – М.: Наука, 1982. – 632 с.

98. Никаноров С. П., Кардашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985. – 253 с.
99. Работнов Ю. Н. Механика деформируемого твердого тела. – М.: Наука, 1979. – 744 с.
100. Schwarz R. B. Simple system using one-crystal composite oscillator for internal friction and modulus measurements // *Rev. Scient. Instr.* – 1977. – V. 48, № 2. – P. 111-115.
101. Паль-Валь П. П. Динамическое поведение дислокаций в монокристаллах сурьмы, висмута и молибдена в интервале температур 4.2 - 300 К: Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Харьков, 1982. – 255 с.
102. Pal-Val P. P., Tikhonovsky M. A., Natsik V. D., Pal-Val L. N., Vatazhuk E. N., Kupriyanov A. A. Low-temperature internal friction peak in Cu-Nb nanostructured fiber composite// 15th Int. Conf. on Int. Friction and Mech. Spectr. Perugia, Italy. Abstr. – 2008. –P. 99.
103. Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Vatazhuk E. N., Natsik V. D., Tikhonovsky M. A., Estrin Yu. Z. The Bordoni relaxation in heavily deformed copper and Cu–32 vol.% Nb fiber composite // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць. – Вінниця: ТОВ «Планер», 2009. – С. 3-5.
104. Ватажук Е. Н., Нацик В. Д. Статистический анализ низкотемпературного дислокационного пика внутреннего трения (пик Бордони) в наноструктурной меди // ФНТ. – 2011. – Т. 37. – С. 792-799.
105. Golovin I. S., Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Vatazhuk E. N., Estrin Y. The effect of annealing on the internal friction in ECAP-modified ultrafine grained copper // *Solid State Phenomena.* – 2012. – Vol. 184. – P. 289-294.
106. Bordoni P. G. Elastic and Anelastic Behavior of Some Metals at Very Low Temperatures // *Journ. Acoust. Soc. Amer.* – 1954. – V.26. – P. 49-54.
107. Seeger A. and Wüthrich C. Dislocation relaxation processes in body-centred cubic metals // *Nuovo Cimento* – 1976. – B33.– P. 38-75.
108. Ниблетт Д. Пик Бордони в гранцентрированных кубических металлах // Физическая акустика. – М.: Мир, 1969. – Т. III, Ч. А. – С.99-148.

109. Зегер А., Шиллер П. Перегибы на дислокациях и их влияние на внутреннее трение // в кн.: Физическая акустика, У. Мэзон (ред.), т. III, ч. А. – Москва: Мир, 1969. – с. 428.
110. Нацик В. Д., Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Семеренко Ю. А. Влияние пластической деформации на форму и параметры низкотемпературного пика внутреннего трения в ниобии // ФНТ – 1999. – Т. 25, № 7. – С. 748-757.
111. Pal-Val P. P., Loginov Yu. N., Demakov S. L., Illarionov A. G., Natsik V. D., Pal-Val L. N., Davydenko A. A., Rybalko A. P. Unusual Young's modulus behavior in ultrafine-grained and microcrystalline copper wires caused by texture changes during processing and annealing // Mater. Sci. Eng. A. – 2014. – V. 618. – P. 9-15
112. Kobelev N., Kolyvanov E. and Estrin Y. Temperature dependence of sound attenuation and shear modulus of ultra fine grained copper produced by equal channel angular pressing // Acta Materialia – 2008. – № 56. – P. 1473-1481.
113. Trojanova Z., Lukač P. and Pal-Val P. P. // Materials Science Forum. – 1996. – 210-213. – P. 495.
114. Doherty J. E., Gibbons D. F. Deformation Peaks in α Zirconium // Journ. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – P. 4502-4503.
115. Teutonico L. J., Granato A. V., Lücke K. Theory of the thermal breakaway of a pinned dislocation line with application to damping phenomena // Journal of Applied Physics. – 1964. – v. 35, № 1. – p. 220-233.
116. Савин М. М., Чернов В. М. Взаимодействие с точечными дефектами в кристаллах с гексагональной плотноупакованной структурой // Физика твердого тела. – 1975. – Т.17, № 2. – С. 409-412.
117. Зельдович Я. Б., Мышкис А. Д. Элементы прикладной математики. М.: «Наука», 1967, С. 14.
118. Нацик В. Д., Ватажук Е. Н., Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А. Наблюдение низкотемпературных аномалий стекольного типа

при изучении акустических свойств наноструктурных металлов // ФНТ. – 2013. – Т. 39, № 12. – С. 1381-1396.

119. Parshin D. A. Interactions of soft atomic potentials and universality of low-temperature properties of glasses // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49. – P. 9400-9418.
120. Москаленко В. А., Нацик В. Д., Ковалева В. Н. Роль рельефа Пайерлса в низкотемпературной пластичности чистого α -Ti // ФНТ. – 2005. – Т. 31. – С. 1190-1200.

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные релаксационные процессы в наноструктурном волокнистом композите Cu-Nb / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Нацик В. Д., Тихоновский М. А., Куприянов А. А. // ФНТ. – 2009. – Т. 35, № 5. – С. 528-536.
2. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные акустические свойства наноструктурного циркония, полученного методом интенсивной пластической деформации / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., Тихоновский М. А., Великодний А. Н., Хаймович П. А. // ФНТ. – 2011. – Т. 37, № 2. – С. 210-220.
3. **Ватажук Е. Н.**, Нацик В. Д. Статистический анализ низкотемпературного дислокационного пика внутреннего трения (пик Бордони) в наноструктурной меди // ФНТ. – 2011. – Т. 37, № 7. – С. 792-799.
4. Golovin I. S. The effect of annealing on the internal friction in ECAP-modified ultrafine grained copper / Golovin I. S., Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.**, Estrin Y. // Solid State Phenomena. – 2012. – Vol. 184. – P. 289-294.
5. Нацик В. Д. Наблюдение низкотемпературных аномалий стекольного типа при изучении акустических свойств наноструктурных металлов / Нацик В. Д., **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А. // ФНТ. – 2013. – Т. 39, № 12. – С. 1381-1396.
6. Pal-Val P. P. Change of Parameters of the Koiwa-Hasiguti Dynamic Dislocation Relaxation in Nanostructured and Polycrystalline Zirconium after Severe Plastic Deformation and Annealing / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Rybalko A. P. and **Vatazhuk E. N.** // Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 2018. – P. 4170187-1-4170187-12.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные акустические свойства волокнистого нанокompозита Cu-Nb / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Тихоновский М. А., Нацик В.Д., Паль-Валь Л. Н., Куприянов А. А. // Програма і тези доповідей конференції молодих вчених «Фізика низьких температур». Харків, Україна, 20 - 23 травня, 2008 р. – С. 63.
8. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные акустические свойства циркония после интенсивной пластической деформации / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Тихоновский М. А., Великодний А. Н., Хаймович П. А. // Програма і тези доповідей конференції молодих вчених «Фізика низьких температур». Харків, Україна, 20 - 23 травня, 2008 р. – с. 64.
9. Pal-Val P. P. Low-temperature internal friction peak in Cu-Nb nanostructured fiber composite / Pal-Val P. P., Tikhonovsky M. A., Natsic V. D., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.**, Kupriyanov A. A. // Proc. 15th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy. Perugia, Italy, July 20-25, 2008. – P. 99.
10. Паль-Валь П. П. Влияние отжига на низкотемпературные акустические свойства сверхпроводящего волокнистого нанокompозита Cu-Nb / Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., **Ватажук Е. Н.**, Тихоновский М. А., Куприянов А. А. // Материалы XVIII Петербургских чтений по проблемам прочности и роста кристаллов, посвященные 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР профессора А. В. Степанова. Санкт-Петербург, Россия, 21 - 24 октября, 2008 г. – С.209-211 (1 часть).
11. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные акустические и электрофизические свойства сверхпроводящего волокнистого нанокompозита Cu-Nb / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., Тихоновский М. А., Куприянов А. А. // «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (СММТ-2008): Тези I Всеукраїнської конференції молодих вчених (Київ, 12-14 листопада 2008 р.) – С. 163.

12. Pal-Val P. P. The Bordoni relaxation in heavily deformed copper and Cu–32 vol.% Nb fiber composite / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.**, Natsik V. D., Tikhonovsky M. A., Estrin Yu. Z. // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (Відп. ред. Мозговий О. В.). – Вінниця: ТОВ «Планер». – 2009. – С. 3-5.
13. Pal-Val L. N. Influence of intensive plastic deformation on temperature dependences of the Young's modulus of metals below 20 K / Pal-Val L. N., Pal-Val P. P., **Vatazhuk E. N.**, Natsik V. D., Tikhonovsky M. A., Estrin Yu. Z. // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (Відп. ред. Мозговий О. В.). – Вінниця: ТОВ «Планер». – 2009. – С. 8-10.
14. **Vatazhuk E. N.** Dislocation relaxation effects in as-received and intensively deformed Zr polycrystals / **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val L. N., Pal-Val P. P., Tikhonovsky M. A., Velikodny A. N., Khaimovich P. A. // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (Відп. ред. Мозговий О. В.). – Вінниця: ТОВ «Планер». – 2009. – С. 15-17.
15. **Ватажук Е. Н.** Аномальное поведение модуля Юнга в области низких температур в металлах, подвергнутых интенсивной пластической деформации // Програма і тези доповідей конференції молодих вчених «Фізика низьких температур». Харків, Україна, 1 - 5 червня, 2009 р. – С. 166.
16. **Ватажук Е. Н.** Влияние направления прокатки и отжига на поведение модуля Юнга в наноструктурном Ti при низких температурах / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А., Смирнов А. Р. // Матеріали 9-ої Міжнародної конференції “Фізичні явища в твердих тілах” (1-4 грудня 2009 р.) / Під ред. В. С. Криловського, В. П. Пойди. – Харків: ХНУ. – 2009. – 146 с. – С. 46.
17. **Ватажук Е. Н.** Изменение низкотемпературных акустических свойств Ti в результате криопробки // International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2010, June 7-11, 2010, Kharkiv). Conference programme and Abstract book. – P. 123.

18. **Vatazhuk E. N.** Influence of intensive plastic deformation on temperature dependences of the logarithmic decrement and the Young's modulus in Zr polycrystals in the range 2.5-340 K / **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val P. P., Natsik V. D., Pal-Val L. N., Tikhonovsky M. A., Velikodny A. N., Khaimovich P. A. // Тезисы докладов XXII Международной конференции, 14-17 сентября, 2010. – Воронеж: Кватра, 2010. – С. 15-16.
19. Pal-Val L.N. Temperature dependences of the Young's modulus in nanostructured and recrystallized metals below 20 K / Pal-Val L. N., Pal-Val P. P., Natsik V. D., **Vatazhuk E. N.**, Moskalenko V. A., Tikhonovsky M. A. // Тезисы докладов XXII Международной конференции, 14-17 сентября, 2010. – Воронеж: Кватра, 2010. – С. 200.
20. Pal-Val P. P. Low-temperature dynamic relaxations in nanostructured Cu and Cu-Nb fiber composite / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.**, Natsik V. D., Tikhonovsky M. A., Estrin Yu. Z. // Тезисы докладов XXII Международной конференции, 14-17 сентября, 2010. – Воронеж: Кватра, 2010. – С. 201-202.
21. **Ватажук Е. Н.**, Нацик В. Д. Диагностика дислокационной структуры ультрамелкозернистых Cu и композита Cu-Nb акустическими методами // Материалы 51-й Международной конференции “Актуальные проблемы прочности”. 16-20 мая, 2011 г. г. Харьков, Украина: ННЦ ХФТИ, 2011. – С. 196.
22. **Ватажук Е. Н.** Низкотемпературные релаксационные процессы в наноструктурном цирконии / **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Нацик В. Д., Паль-Валь Л. Н., Тихоновский М. А., Великодний А. Н., Хаймович П. А. // Материалы 51-й Международной конференции “Актуальные проблемы прочности”. 16-20 мая 2011 г. г. Харьков, Украина: ННЦ ХФТИ, 2011. – С. 197.
23. **Vatazhuk E. N.** Change of low-temperature relaxation parameters of Bordoni's peak in nanostructured Cu and Cu-Nb // II International Conference for Young

- Scientist “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2011, June 6-10, 2011, Kharkiv). Conference programme and Abstract book. – P. 121.
24. Golovin I. S. The effect of annealing on the internal friction of the ECAP-modified ultrafine grained copper / Golovin I. S., Pal-Val P. P., **Vatazhuk E. N.**, Estrin Y. // Proc. 16th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy. Lausanne, Switzerland, 3-8 July, 2011. – P. 37
25. Pal-Val P. P. Young's modulus temperature dependences in metals below 20 K after severe plastic deformation and subsequent annealing / Pal-Val P. P., Natsik V. D., Pal-Val L. N., **Vatazhuk E. N.** // Proc. 16th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy. Lausanne, Switzerland, 3-8 July, 2011. – P. 81
26. Pal-Val P. P. Data on stability of the ECAP-prepared nanostructured copper from the low-temperature acoustic measurements / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Natsik V. D., **Vatazhuk E. N.** and Estrin Yu. Z. // Proc. 12th International Symposium on Physics of Materials. Prague, Czech Republic, September 4 - 8, 2011. – P. 63.
27. Pal-Val P. P. Low-temperature dislocation mobility in nanostructured HCP metals studied by the acoustic spectroscopy method / Pal-Val P. P., **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val L. N., Moskalenko V. A., Tikhonovsky M. A., Khaimovich P. A. // Материалы 4-ой Международной конференции “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”. Москва, 2011г. – С. 841-843.
28. **Ватажук Е. Н.** Изменение поведения дислокационной структуры наноструктурного циркония до и после отжига // ІЕФ-2013. Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів. Ужгород, 20-23 травня, 2013 р. Програма і тези доповідей. – С. 143.
29. **Vatazhuk E. N.** Low-temperature acoustic properties in nanostructured and annealed Zr samples // IV International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2013, June 3-7, 2013, Kharkiv). Abstracts book. – P. 97.

- 30.Нацик В. Д. Подобие низкотемпературных акустических свойств наноструктурных металлов и стекол / Нацик В. Д., **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А. // Фізичні явища в твердих тілах. Матеріали XI Міжнародної конференції 3-6 грудня 2013 р./ Під ред. В. С. Криловського, В. П. Пойди. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – С. 90.
- 31.**Vatazhuk E. N.** Glass-like low-temperature anomalies in the nanostructured Zr and Ti // V International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2014, June 2-6, 2014, Kharkiv). Abstracts book. – P. 127.
- 32.Нацик В. Д. Стекольная «фаза» в наноструктурных металлах / Нацик В. Д., **Ватажук Е. Н.**, Паль-Валь П. П., Паль-Валь Л. Н., Москаленко В. А. // Материалы 55-й Международной конференции “Актуальные проблемы прочности” (9-13 июня 2014 г., Харьков, Украина). Харьков: ННЦ ХФТИ, 2014. – С. 79.
- 33.Natsik V. D. Glass-like Young's modulus behavior in nanostructured metals at liquid helium temperatures / Natsik V. D, **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Moskalenko V. A. // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (Відп. ред. Мозговий О. В.). Вінниця: ТОВ «Костюк Н. П.», 2015. – с. 63-64.
- 34.**Vatazhuk E. N.** The relaxation effects on the low-temperature internal friction in ultrafine grained copper // VI International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS–LTP–2015, June 2-5, 2015, Kharkiv). Abstracts book. – P. 97.
- 35.Pal-Val P. P. Change of parameters of the Koiwa-Hasiguti dynamic relaxation in nanostructured and polycrystalline zirconium after severe plastic deformation and annealing / Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Rybalko A. P., **Vatazhuk E. N.** // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 5-8 грудня 2017 р.). – P. 151.

36. **Vatazhuk E. N.** The Koiwa-Hasiguti dynamic relaxation in nanostructured and polycrystalline zirconium / **Vatazhuk E. N.**, Pal-Val P. P., Pal-Val L. N., Rybalko A. P. // IX International Conference for Professionals & Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS–LTP–2018, June 4-8, 2018, Kharkiv). Abstracts book. – P. 173.