

гое поведать про необычное неравновесное стационарное состояние, возникающее при такой интенсивной пластической деформации (ИПД). К числу этих фазовых превращений относятся распад и формирование пересыщенного твердого раствора при растворении частиц второй фазы [1, 16–18], переходы между аллотропными модификациями веществ [30–37], а также превращения кристаллических фаз в аморфные [38, 39] и обратно [38, 40, 41]. В случае фазовых превращений мы тоже наблюдаем эквивиальность. Например, эквивиален состав твердого раствора в двухфазных системах при КВД. Если исходный состав твердого раствора c_{init} был меньше стационарного c_{ss} , т.е. $c_{\text{init}} < c_{\text{ss}}$, то в объеме растворяются частицы второй фазы и концентрация возрастает до c_{ss} . Если же концентрация в твердом растворе до КВД c_{init} была выше c_{ss} ($c_{\text{init}} > c_{\text{ss}}$) то, наоборот, формируются новые частицы второй фазы, и концентрация в твердом растворе падает до c_{ss} [16–18].

Если говорить на языке термодинамики необратимых процессов [42–45], то стационарное состояние при КВД устойчиво, и представляет собой некоторый аттрактор [42–45]. Это значит, что если исходное состояние (структура и свойства) материала отличается от стационарного не слишком сильно, то система возвращается в стационарное состояние при КВД при небольших отклонениях и не зависит от исходного состояния. Понятно, что в таком стационарном состоянии при КВД концентрация дефектов в материале сильно повышена по сравнению с равновесием при температуре опыта $T_{\text{НРТ}}$. Это означает, что структура и свойства фаз, образующихся при КВД в стационарном состоянии, будут отличаться от структуры и свойства свойств фаз на равновесных фазовых диаграммах для условий, в которых происходит КВД. Обычно это атмосферное давление и комнатная температура. Это означает, что для описания стационарных состояний при КВД с высокой концентрацией дефектов должны существовать особые, неравновесные фазовые диаграммы [42–45]. К сожалению, такие диаграммы мало исследованы или совсем не исследованы. Поэтому для описания фазовых превращений при КВД мы вынуждены пользоваться равновесными фазовыми диаграммами. Этот подход был предложен еще Жоржем Мартеном, чтобы описать состояния систем при интенсивном облучении нейтронами [46].

Мартен показал еще в 1984 г., что фазы, возникшие в материале после интенсивного внешнего воздействия, можно найти на равновесных фазовых диаграммах [46]. Как правило, эти фазы на равновесных фазовых диаграммах находятся при температу-

ре выше комнатной. Это температуру было предложено назвать эффективной температурой $T_{\text{эф}}$. Опять же, еще Мартен отметил, что этот подход годится не только для кристаллических, но и для аморфных фаз. Если внешнее воздействие настолько велико, что концентрация дефектов превышает некоторый критический уровень, то материал аморфизуется. Такое исчезновение кристаллической структуры можно считать эквивалентом плавления на равновесной фазовой диаграмме. Интуитивно ясно, что величина эффективной температуры $T_{\text{эф}}$ связана с концентрацией избыточных дефектов в образце. Чем выше эта концентрация, тем выше будет находиться и эффективная температура на равновесной фазовой диаграмме.

Таким образом, ранее было показано, что стационарное состояние эквивиально и не зависит от исходного состояния образца [15–18]. Однако понятно, что стационарное состояние контролируется равновесием между процессом производства дефектов за счет внешней деформации и процессом их аннигиляции (релаксации). Такая релаксация (аннигиляция) обычно происходит путем барьерных (термически-активируемых) процессов массопереноса. Можно ожидать, что если мы увеличим температуру КВД $T_{\text{НРТ}}$ выше комнатной (нагревая рабочую часть установки с помощью печи), то скорость диффузионно-контролируемых процессов релаксации возрастет, и количество дефектов в стационарном состоянии понизится. Интуитивно ясно, что эффективная температура $T_{\text{эф}}$ при этом тоже понизится. Если же, наоборот, понизить температуру опыта $T_{\text{НРТ}}$, охлаждая рабочую часть установки КВД, то равновесная скорость релаксации уменьшится, а стационарная концентрация дефектов должна возрасти. В этом случае конфигурационная точка на равновесной фазовой диаграмме должна сдвинуться вверх, к более высокой температуре $T_{\text{эф}}$ и к более высокой равновесной концентрации дефектов.

Целью данной работы было найти прямое экспериментальное предположение нашей гипотезе о том, что при повышении температуры КВД эффективная температура будет понижаться. Для этих опытов мы выбрали сплавы на основе системы Nd–Fe–В. В настоящее время такие сплавы служат основой наилучших постоянных магнитов. Ранее мы наблюдали, что смесь кристаллических фаз в Nd–Fe–В образце до КВД превращаются после КВД в смесь аморфной и кристаллической фаз (или же в смесь двух аморфных фаз) [6, 7]. Это означает, что конфигурационная точка на равновесной фазовой диаграмме находится

в области, где в равновесии существует смесь двух жидких фаз или смесь расплава и кристаллических фаз [6, 7]. В данной работе мы провели КВД подобных сплавов при комнатной и при повышенной температуре.

Шестикомпонентный сплав Nd–Dy–Fe–Co–Cu–В на основе системы Nd–Fe–В был получен от фирмы VacuumSchmelze GmbH (Германия). Он был изготовлен с помощью жидкофазного спекания при температуре $\sim 1100^\circ\text{C}$, последующего отжига при $\sim 800^\circ\text{C}$ и второго, дополнительного, отжига при $\sim 550^\circ\text{C}$ и содержал 66.5 масс. % Fe, 22.1 масс. % Nd, 9.4 масс. % Dy, 1.0 масс. % Co, 0.8 масс. % В, 0.2 масс. % Cu. Методом электроискровой резки из этих образцов были вырезаны диски диаметром 10 мм и толщиной 0.7 мм. Образцы подвергали КВД в камере с наковальнями Бриджмена (фирма W. Klement GmbH, Ланг, Австрия) при давлении 7 ГПа, 5 оборотов наковален со скоростью 1 об/мин, при комнатной температуре, 300 и 400°C . Для опытов при повышенной температуре применялась специальная кольцевая печь сопротивления, помещенная вокруг наковален. Образцы для структурных исследований механически шлифовали и полировали на алмазной пасте зернистостью до 1 мкм. Образцы для растровой электронной микроскопии (РЭМ) готовили путем шлифования с последующей полировкой безводными алмазными эмульсиями для предотвращения чрезмерного окисления поверхности образца. Образцы после КВД вырезали на расстоянии 3 мм от центра деформированного диска. Полученные шлифы изучали с помощью РЭМ и рентгеновского микроанализа на приборе Versa HighVac (FEI), оборудованном энергодисперсионным спектрометром EDAX. Рентгеновские дифрактограммы были получены в геометрии Брэгга–Брентано на порошковом дифрактометре Bruker Discovery с использованием излучения Co-K α . Параметр решетки определяли с помощью программы “Fityk” [47]. Фазы в сплавах идентифицировали сравнением с данными банка фаз ICSD (FIZ Karlsruhe). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была выполнена на микроскопе TECNAI G2 FEG super TWIN (200 кВ), оборудованном энергодисперсионным спектрометром EDAX. Тонкопленочные образцы для ПЭМ готовились на устройстве PIPS (Gatan Inc.). Магнитные свойства были измерены на сверхпроводящем квантовом интерференционном устройстве SQUID (Quantum Design MPMS-7 и MPMS-XL).

На рисунке 1а приведена РЭМ-микрофотография изученного Nd–Dy–Fe–Co–Cu–В. На рисунке 1а

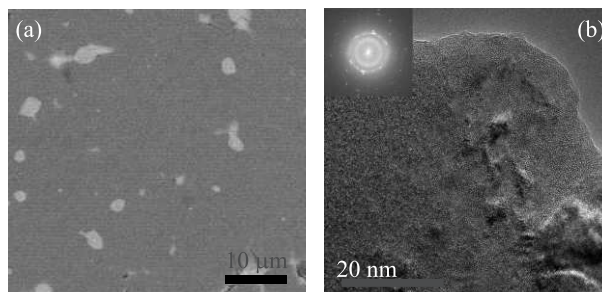


Рис. 1. (а) – РЭМ – микрофотография изученного сплава до КВД. (б) – Светлопольная ПЭМ – микрофотография высокого разрешения после КВД. В левом верхнем углу помещена соответствующая картина FFT

видно, что этот сплав состоит из крупных ~ 30 мкм зерен “основной” магнитной τ_1 -фазы $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co,Cu})_{14}\text{B}$ (на микрофотографии она – темно-серого цвета). В тройных стыках этих зерен видны участки оксидной фазы Nd_2O_3 , богатой неодимом, она выглядит более светлой. На рисунке 1б приведена светлопольная ПЭМ-микрофотография высокого разрешения того же сплава после КВД при 5 оборотах при комнатной температуре. Как видно из микрофотографии и соответствующей картины FFT (Fast Fourier Transformation), в основном сплав состоит из аморфной фазы с небольшими включениями кристаллических частиц $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co,Cu})_{14}\text{B}$.

На рисунке 2 приведены кривые намагничивания изученного сплава Nd–Dy–Fe–Co–Cu–В до и после КВД при комнатной температуре. В состоянии поставки изученный сплав обладает великолепными свойствами, требуемыми для постоянных магнитов (намагниченность насыщения $J_s = 125 \text{ A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, коэрцитивная сила $H_c = 3.5 \text{ T}$). КВД практически полностью переводит этот сплав в класс мягких магнетиков: коэрцитивная сила H_c падает до $H_c = 1.5 \text{ T}$, а намагниченность насыщения остается почти на том же уровне. Величина намагниченности насыщения говорит о том, что оставшаяся кристаллическая фаза – это, по всей видимости, все та же τ_1 -фаза $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co,Cu})_{14}\text{B}$.

На рисунке 3 приведены спектры рентгеновской дифракции изученного сплава Nd–Dy–Fe–Co–Cu–В. На рисунке 3а показан спектр рентгеновской дифракции этого сплава в состоянии после поставки (т.е. после жидкофазного спекания при $\sim 1100^\circ\text{C}$ и двух дополнительных отжигов при $\sim 800^\circ\text{C}$ и $\sim 550^\circ\text{C}$). Этот спектр содержит узкие линии кристаллической фазы τ_1 -фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и небольшие пики оксидной фазы. Пики τ_1 -фазы смещены к боль-

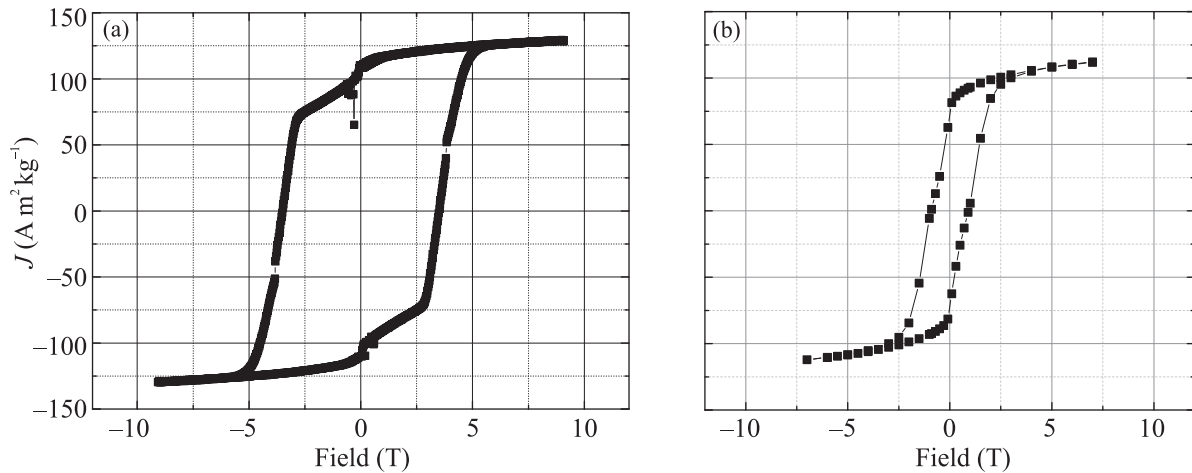


Рис. 2. Кривые намагниченности до (а) и после (б) КВД

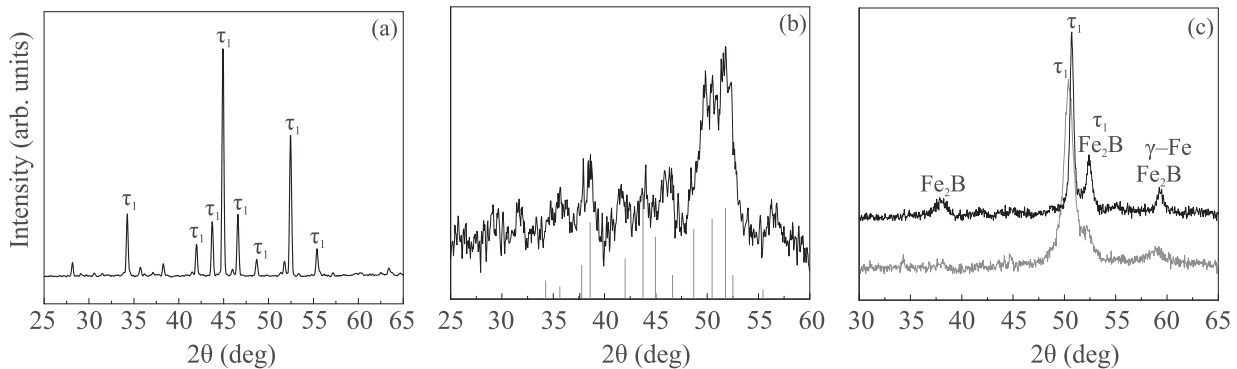


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры рентгеновской дифракции. (а) – До КВД. Обозначены пики фазы τ_1 . Мелкие пики отвечают оксидной фазе Nd_2O_3 . (б) – После КВД при комнатной температуре. Тонкие вертикальные линии отмечают положение пиков фазы τ_1 . (с) – После КВД при 300 °С (нижняя кривая) и 400 °С (верхняя кривая). Обозначены пики фаз τ_1 , Fe_2B и $\gamma\text{-Fe}$

шим углам дифракции по сравнению с чистой фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и соответствуют периодам решетки $a = 0.87895$ нм и $c = 1.21460$ нм. Дело в том, что наш образец содержит 22.1 масс. % Nd и 9.4 масс. % Dy. Это означает, что только две трети узлов решетки τ_1 -фазы заняты атомами неодима, а оставшаяся треть – атомами диспрозия. Периоды решетки у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ равны $a = 0.882$ нм, $c = 1.224$ нм, а у $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ они составляют $a = 0.875$ нм, $c = 1.200$ нм [48]. Это означает, что замена части атомов неодима на диспрозий уменьшает период решетки τ_1 -фазы, что мы и наблюдаем на спектре рис. 3а.

Спектр на рисунке 3б соответствует образцу после КВД при комнатной температуре. Широкий пик около 52° содержит также аморфное гало, что соответствует результату ПЭМ исследований. Присутствующие в спектре пики хорошо объясняются набором перекрывающихся пиков от τ_1 -фазы (их положение отмечено тонкими вертикальными линиями

на рис. 3б). Большая ширина пиков связана с тем, что оставшиеся в образце после КВД частицы τ_1 -фазы очень мелкие (см. ПЭМ микрофотографию на рис. 1б).

Дополнительным подтверждением аморфизации образца и уменьшения количества кристаллической τ_1 -фазы является изменение магнитных свойств (рис. 2), а именно, падение коэрцитивной силы и изменение намагниченности насыщения. Нижняя кривая на рис. 3с показывает спектр рентгеновской дифракции после КВД при температуре 300 °С. Аморфное гало практически исчезло, и на спектре появляются достаточно узкие пики фазы τ_1 . Кроме них, в спектре можно найти пики фаз Fe_2B и $\gamma\text{-Fe}$. И наконец, верхний спектр на рис. 3с соответствует образцу, подвергнутому КВД при температуре 400 °С. Гало аморфной фазы здесь полностью отсутствует, а пики кристаллической τ_1 -фазы, а также фаз Fe_2B и $\gamma\text{-Fe}$ становятся узкими и острыми. Интенсивность

этих пиков заметно выше по сравнению со спектрами на образцах, подвергнутых КВД при комнатной температуре и 300 °С.

С чем связано такое влияние температуры КВД обработки на фазовый состав образца? Почему мы видим, что КВД исходного образца, содержащего только кристаллические фазы (в основном фазу τ_1) приводит к почти полной аморфизации материала, как мы и наблюдали ранее [6, 7]? Повышение температуры КВД-обработки приводит к тому, что доля аморфной фазы после КВД при 300 °С уменьшается, а после КВД при 400 °С аморфная фаза полностью исчезает. Обратимся теперь к схеме на рис. 4. Она

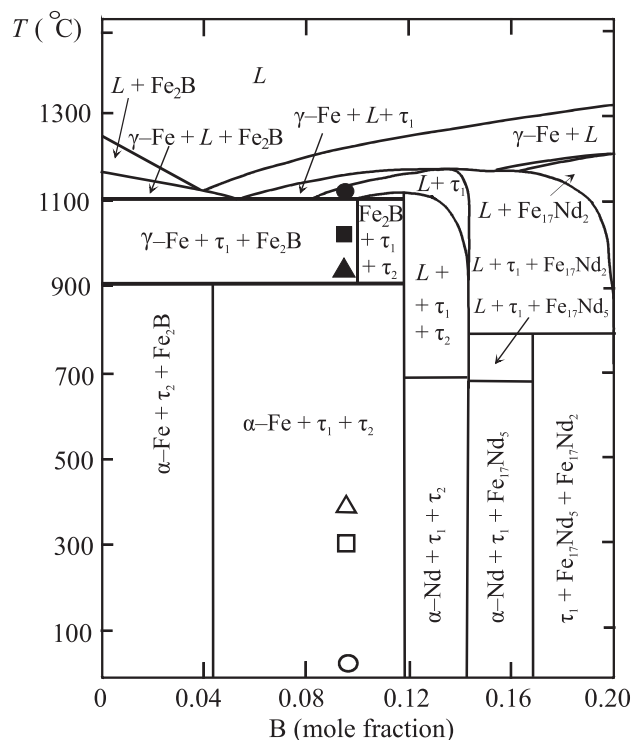


Рис. 4. Квазибинарное сечение тройной фазовой диаграммы Nd-Fe-B, полученное методом Calphad, при постоянной концентрации 80 ат. % железа [49]. Светлые символы обозначают температуру КВД обработки T_{HRT} , темные символы обозначают соответствующую им эффективную температуру T_{eff}

показывает сечение бинарное тройной фазовой диаграммы для системы Nd-Fe-B при постоянной концентрации железа [49]. Следует отметить, что изученный сплав на самом деле шестикомпонентный, однако многокомпонентные фазовые диаграммы изучены в этой системе плохо. Поэтому фазовая диаграмма для трех основных компонентов служит для наших целей неплохим приближением, но следует помнить, что примерно треть атомов неодима в ре-

шетке τ_1 -фазы заменена атомами диспрозия, а часть атомов железа – атомами кобальта и меди. И так, как мы уже отмечали ранее [6, 7], КВД при комнатной температуре приводит к почти полной аморфизации образца. Следуя идее Мартена [46], мы можем найти на равновесной фазовой диаграмме точку, которая примерно соответствует этому состоянию, т.е. смеси расплава L с некоторым количеством твердой фазы τ_1 . Эта точка обозначена черным кружком при температуре $T_{eff} \cong 1100$ °С. Температура КВД $T_{HRT} = 30$ °С для этого образца показана в нижней части диаграммы белым кружком.

При повышении температуры КВД до $T_{HRT} = 300$ °С аморфная фаза практически исчезает, а в образце остаются кристаллические фазы τ_1 (в основном), FeB_2 и $\gamma-Fe$. Точку, эквивалентную этому состоянию, можно найти на фазовой диаграмме при температуре $T_{eff} \cong 1000$ °С, где жидкая фаза отсутствует. Это состояние показано на фазовой диаграмме рис. 4 черным квадратом в верхней части области $\tau_1 + FeB_2 + \gamma-Fe$, вблизи температуры образования расплава. Температура КВД $T_{HRT} \cong 300$ °С показана светлым квадратом в нижней части рис. 4. И, наконец, при КВД при температуре $T_{HRT} = 400$ °С (эти условия КВД-обработки показаны открытым треугольником) образец тоже содержит только кристаллические фазы $\tau_1 + FeB_2 + \gamma-Fe$. Это состояние схематически отмечено на диаграмме черным треугольником при $T_{eff} \cong 950$ °С в нижней части того же поля $\tau_1 + FeB_2 + \gamma-Fe$. В принципе, набор пиков на кривых рис. 3с можно интерпретировать и как смесь фаз $\tau_1 + FeB_2 + \tau_2$. Фаза τ_2 – это $Nd_{4.5}Fe_{82.5}B_{12.5}$. В этом случае черные квадрат и треугольник на фазовой диаграмме рис. 4 сместятся чуть вправо, из области $\tau_1 + FeB_2 + \gamma-Fe$ в область $\tau_1 + FeB_2 + \tau_2$. Однако, набор пиков фазы $\gamma-Fe$ подходит для интерпретации спектров лучше, чем фазы τ_2 , поэтому мы остановились на первом варианте. В любом случае, T_{eff} для $T_{HRT} = 300$ и 400 °С находится выше температуры 950 °С, ниже которой $\gamma-Fe$ превращается в $\alpha-Fe$. Таким образом, как следует из схемы на рис. 4, повышение температуры КВД приводит, как мы и ожидали, к понижению эффективной температуры T_{eff} .

Ранее мы уже находили в опубликованных результатах некоторые косвенные подтверждения нашей идее о снижении T_{eff} при росте T_{HRT} [50]. Так например, в работе [51] было изучено КВД сплавов с памятью формы на основе никелида титана. Авторы деформировали три сплава титана с 48.5, 50 и 50.7 ат. % Ni при комнатной температуре и при $T_{HRT} = 200, 250, 270$ и 350 °С. После деформации

при $T_{НРТ} = 30^\circ\text{C}$ оба сплава были полностью аморфными. На нашем языке это означает, что эффективная температура $T_{\text{эф}}$ находилась выше 1350°C , где в этой системе существует только жидкая фаза [52]. При повышении температуры КВД до 200°C в образцах Ti – 50.7 ат. % Ni и 270°C в образцах Ti – 48.5 ат. % Ni наблюдалась смесь аморфной фазы и интерметаллида NiTi. Это означает, что конфигурационная точка для $T_{\text{эф}}$ на фазовой диаграмме опустилась вниз по температуре и оказалась в области, где сосуществуют расплав и фаза NiTi. Для сплава Ti – 48.5 ат. % Ni это соответствует интервалу температур $T_{\text{эф}} = 964\text{--}1310^\circ\text{C}$, а для сплава Ti – 50.7 ат. % Ni интервалу $T_{\text{эф}} = 1250\text{--}1310^\circ\text{C}$ [52]. При дальнейшем повышении температуры $T_{НРТ}$ КВД до 370°C аморфная фаза в образцах не появлялась [51]. Они полностью состояли из нанокристаллической фазы смеси фаз NiTi + Ti₂Ni для сплава Ti – 48.5 ат. % Ni и NiTi + TiNi₂ для сплава Ti – 50.7 ат. % Ni. Это означает, что эффективная температура $T_{\text{эф}}$ опустилась еще ниже в область сосуществования фаз NiTi + Ti₂Ni или NiTi + TiNi₂ на фазовой диаграмме, т.е. ниже 984°C и 1118°C соответственно [52].

Мы пользуемся понятием эффективной температуры $T_{\text{эф}}$ еще и для того, чтобы подчеркнуть, что в нашей работе речь идет о фазовых превращениях в условиях, далеких от равновесия. А именно: фазовые превращения при кручении под высоким давлением происходят в условиях, когда внешняя деформация производит огромное количество дефектов, а они – в свою очередь – непрерывно релаксируют (аннигилируют), и в результате возникает состояние динамического равновесия.

Есть определенное сходство между нашими опытами и экспериментами по твердофазной аморфизации в опытах с высокими давлениями в условиях, близких к равновесию (т.е. просто при приложении внешнего давления, без одновременной интенсивной деформации) [53–58]. Действительно, в нашем случае при повышении температуры КВД-опыта аморфная фаза исчезает. Это происходит потому, что в стационарном состоянии ускоряется диффузионная релаксация дефектов, вызванных внешней деформацией. Вблизи равновесия твердофазная аморфизация наблюдается как при приложении давления, так и при его снятии. Так, например, лед аморфизуется при сжатии при температуре ниже 130 К, а при более высоких температурах наблюдается его кристаллизация в фазы высокого давления [53–55]. И, наоборот, фаза высокого давления возникает при сжатии, а при снятии давления она не может превратиться в фазы низкого давления из-за необходимости массо-

переноса [56–58]. Однако, при повышении температуры опыта такая фаза высокого давления не аморфизуется, и успевает превратиться в фазы низкого давления [56–58].

Однако, это сходство обманчиво. В опытах [53–58] повышение температуры действительно ускоряет диффузионный массоперенос и приводит к превращению аморфной фазы в кристаллическую. Для описания этих опытов вполне подходят обычные равновесные фазовые диаграммы. В нашем случае система далека от равновесия, а стационарная концентрация дефектов при КВД постоянно повышена (по сравнению с равновесием при $T_{НРТ}$). Для описания этого состояния нужны, вообще говоря, неравновесные фазовые диаграммы. Однако они отсутствуют, и, используя равновесные диаграммы, мы договариваемся, что речь идет не о “настоящей”, а об эффективной температуре.

Разумеется, определение $T_{\text{эф}}$ в условиях, когда в одном случае у нас есть аморфная фаза, а в другом ее нет на фазовой диаграмме, не слишком впечатляет. К счастью, есть случаи, когда эффективную температуру можно определить с высокой точностью $\pm 10\text{--}20^\circ\text{C}$, если состав фаз непрерывно меняется в широком интервале концентрации и температуры, как, например, в случае конкуренции между образованием и распадом твердого раствора в бинарных системах [15]. В этом случае такое фазовое превращение описывается на фазовой диаграмме непрерывной кривой сольвуса (т.е. зависимостью растворимости второго компонента в твердом растворе от температуры). Эта растворимость может изменяться в широких пределах концентрации и температуры. В этом случае, определяя стационарную концентрацию второго компонента в твердом растворе после КВД, мы можем оценивать величину $T_{\text{эф}}$ с высокой точностью.

Ранее мы наблюдали, что КВД вызывает ускоренный перенос массы [15, 16, 18, 59, 60]. При этом мы оценивали эквивалентный коэффициент диффузии, например, при вызванной КВД конкуренции между распадом твердого раствора и растворением частиц в сплавах меди [15, 18, 59, 60]. Выполним подобную оценку и для перемешивания в сплаве на основе системы Nd–Fe–В. Для такой оценки необходимо, чтобы фазы до и после КВД отличались по составу. В нашем случае до КВД образец содержал одну только фазу τ_1 (рис. 3а), а после КВД при $T_{НРТ} = 300^\circ\text{C}$ в образце, кроме фазы τ_1 , появляется $\gamma\text{-Fe}$ (рис. 3с). Характерный размер кристаллических частиц после КВД составляет около 20 нм (рис. 1б). Время, необходимое для достижения этого стационарного состо-

нения, составляет примерно $t = 350$ с. Пользуясь простой формулой $L = (Dt)^{0.5}$ для массопереноса с помощью объемной диффузии, получаем оценку $D = 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для коэффициента объемной диффузии, необходимого для формирования частиц γ -Fe. Экстраполяция данных по объемной самодиффузии в γ -Fe к температуре КВД $T_{\text{НРТ}} = 300$ °C дает величину $D = 10^{-28} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [61–64], а для самодиффузии в α -Fe величину $D = 10^{-30} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [63–68]. Таким образом, под воздействием КВД в изученном сплаве Nd-Dy-Fe-Co-Cu-B происходит ускоренный массоперенос со скоростью на 10–12 порядков выше скорости обычной термической диффузии при $T_{\text{НРТ}} = 300$ °C, и это несмотря на то, что высокое давление само по себе заметно понижает кинетические коэффициенты массопереноса [69, 70]. Объемная диффузия с коэффициентом $D = 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ происходит в γ -железе при ~ 900 °C [61–64]. Эти величины вполне сопоставимы со значениями $T_{\text{эфф}} \cong 950\text{--}1000$ °C, определенными выше по наличию фаз на фазовой диаграмме (рис. 4). Ускоренный массоперенос, по всей видимости, объясняется повышенной концентрацией дефектов (в частности, вакансий) при КВД, а оно, в свою очередь, эквивалентно повышению температуры с $T_{\text{НРТ}}$ до $T_{\text{эфф}}$. Понятно, что на самом деле при КВД не происходит реальное повышение температуры или ускорение диффузии [26, 28, 29, 33, 59, 71]. Просто при КВД мы имеем дело с переносом массы на расстояния, много большие межатомных. При этом возникает (и исчезает) множество дефектов различных типов. В результате, конечная картина процессов при КВД оказывается похожей на ту, что наблюдается при повышении температуры [72–75].

Таким образом, наши опыты являются непосредственным подтверждением гипотезы о снижении $T_{\text{эфф}}$ при росте $T_{\text{НРТ}}$, высказанной в начале данной статьи. Иными словами, если условия деформирования остаются неизменными (а в нашем случае это форма наковален, приложенное давление, скорость деформации и количество оборотов), то фазовый состав образца контролируется температурой опыта $T_{\text{НРТ}}$. Наличие тех или иных фаз в образце при КВД определяется равновесием между скоростью возникновения дефектов под действием внешних сил и скоростью их аннигиляции (релаксации) путем диффузионно-контролируемого массопереноса. При повышении температуры опыта $T_{\text{НРТ}}$ скорость возникновения дефектов остается постоянной, а скорость их релаксации возрастает. Это означает, что стационарная концентрация дефектов должна уменьшиться. Используя как инструмент равновесную фазовую диаграмму, мы видим, что фазовый

состав образца после КВД при этом можно найти на диаграмме при все более низких температурах $T_{\text{эфф}}$. Как нам представляется, такой сдвиг как раз и означает, что стационарная концентрация дефектов в образце при повышении температуры опыта $T_{\text{НРТ}}$ падает. Таким образом, в данной работе мы впервые получили прямое экспериментальное подтверждение гипотезы о стационарной концентрации дефектов при КВД и ее зависимости от температуры опыта.

Работа выполнена частично в рамках государственного задания ИФТТ и ИЦЧ РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФТТ РАН, а также при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 18-33-00473, 19-33-90125 и 19-58-06002) и фонда Industrielle Gemeinschaftsforschung (Германия, грант 19838N).

Авторы благодарят фирму Vacuumschmelze GmbH (Др. М. Катгер) за предоставленные для исследований сплавы.

1. C. Borchers, C. Garve, M. Tiegel, M. Deutges, A. Herz, K. Edalati, R. Pippan, Z. Horita, and R. Kirchheim, *Acta Mater.* **97**, 207 (2015).
2. S. Lee and Z. Horita, *Mater. Trans.* **53**, 38 (2012).
3. K. Edalati, S. Toh, M. Watanabe, and Z. Horita, *Scr. Mater.* **66**, 386 (2012).
4. J. M. Cubero-Sesin and Z. Horita, *Mater. Trans.* **53**, 46 (2012).
5. K. Bryla, J. Morgiel, M. Faryna, K. Edalati, and Z. Horita, *Mater. Lett.* **212**, 323 (2018).
6. B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, K. I. Kolesnikova, P. B. Straumal, and B. Baretzky, *Mater. Lett.* **145**, 63 (2015).
7. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, D. V. Gunderov, G. A. López, and B. Baretzky, *Mater. Lett.* **161**, 735 (2015).
8. Б. Б. Страумал, А. Р. Кильмаметов, А. А. Мазилкин, А. С. Горнакова, О. В. Фабричная, М. Й. Кригель, Д. Рафайя, М. Ф. Булатов, А. Н. Некрасов, Б. Барецки, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 674 (2020) [B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, A. A. Mazilkin, A. S. Gornakova, O. V. Fabrichnaya, M. J. Kriegel, D. Rafaja, M. F. Bulatov, A. N. Nekrasov, and B. Baretzky, *JETP Lett.* **111**, 624 (2020)].
9. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, B. Baretzky, E. Rabkin, and R. Z. Valiev, *Mater. Trans.* **53**, 63 (2012).
10. B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A. A. Mazilkin, O. A. Kogtenkova, L. Kurmanaeva, A. Korneva, P. Zieba, and B. Baretzky, *Int. J. Mater. Res.* **106**, 657 (2015).
11. K. Edalati, D. J. Lee, T. Nagaoka, M. Arita, H. S. Kim, Z. Horita, and R. Pippan, *Mater. Trans.* **57**, 533 (2016).

12. K. Edalati, Z. Horita, T. Furuta, and S. Kuramoto, *Mater. Sci. Eng. A* **559**, 506 (2013).
13. K. Edalati and Z. Horita, *Acta Mater.* **59**, 6831 (2011).
14. L. von Bertalanffy, *Science* **111**, 23 (1950).
15. B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, A. Korneva, A. A. Mazilkin, P. B. Straumal, P. Zieba, and B. Baretzky, *J. Alloys Compd.* **707**, 20 (2017).
16. B. B. Straumal, B. Baretzky, A. A. Mazilkin, F. Phillipp, O. A. Kogtenkova, M. N. Volkov, and R. Z. Valiev, *Acta Mater.* **52**, 4469 (2004).
17. B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin, E. Rabkin, D. Goll, G. Schütz, B. Baretzky, and R. Valiev, *J. Mater. Sci.* **47**, 360 (2012).
18. B. Straumal, A. R. Kilmametov, Yu. O. Kucheev, L. Kurmanaeva, Yu. Ivanisenko, B. Baretzky, A. Korneva, P. Zieba, and D. A. Molodov, *Mater. Lett.* **118**, 111 (2014).
19. X. Z. Liao, A. R. Kilmametov, R. Z. Valiev, H. Gao, X. Li, A. K. Mukherjee, J. F. Bingert, and Y. T. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 021909 (2006).
20. H. Wen, R. K. Islamgaliev, K. M. Nesterov, R. Z. Valiev, and E. J. Lavernia, *Phil. Mag. Lett.* **93**, 481 (2013).
21. K. Edalati, Y. Hashiguchi, P. H. R. Pereira, Z. Horita, and T. G. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* **714**, 167 (2018).
22. M. Y. Alawadhi, S. Sabbaghianrad, Y. Huang, and T. G. Langdon, *J. Mater. Res. Technol.* **6**, 369 (2017).
23. A. A. Mazilkin, B. B. Straumal, M. V. Borodachenkova, R. Z. Valiev, O. A. Kogtenkova, and B. Baretzky, *Mater. Lett.* **84**, 63 (2012).
24. S. K. Pabi, J. Joardar, and B. S. Murty, *Proceedings of Indian National Science Academy A* **67**, 1 (2001).
25. X. Sauvage, A. Chbihi, and X. Queleunenec, *J. Phys. Conf. Ser.* **240**, 012003 (2010).
26. V. I. Levitas and O. M. Zarechnyy, *Phys. Rev. B* **82**, 174123 (2010).
27. B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A. A. Mazilkin, O. A. Kogtenkova, L. Kurmanaeva, A. Korneva, P. Zieba, and B. Baretzky, *Int. J. Mater. Res.* **106**, 657 (2015).
28. M. Javanbakht and V. I. Levitas, *Phys. Rev. B* **94**, 214104 (2016).
29. V. I. Levitas, *Mater. Trans.* **60**, 1294 (2019).
30. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, B. Baretzky, E. Rabkin, and R. Z. Valiev, *Mater. Trans.* **53**, 63 (2012).
31. Y. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R. Z. Valiev, and H.-J. Fecht, *Acta Mater.* **54**, 1659 (2006).
32. M. T. Perez-Prado and A. P. Zhilyaev, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 175504 (2009).
33. B. Feng and V. I. Levitas, *Mater. Sci. Eng. A* **680**, 130 (2017).
34. K. Edalati, E. Matsubara, and Z. Horita, *Metall. Mater. Trans. A* **40**, 2079 (2009).
35. B. Feng, V. I. Levitas, and M. Kamrani, *Mater. Sci. Eng. A* **731**, 623 (2018).
36. Y. Ivanisenko, A. Kilmametov, H. Roesner, and R. Valiev, *Int. J. Mater. Res.* **99**, 36 (2008).
37. B. Feng, V. I. Levitas, and W. Li, *Int. J. Plastic.* **113**, 236 (2019).
38. V. I. Levitas, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 075701 (2005).
39. V. I. Levitas, Y. Ma, E. Selvi, J. Wu, and J. A. Patten, *Phys. Rev. B* **85**, 054114 (2012).
40. A. M. Glezer, M. R. Plotnikova, A. V. Shalimova, and S. V. Dobatkin, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **73**, 1233 (2009).
41. S. Hóbor, Á. Révész, A. P. Zhilyaev, and Zs. Kovacs, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 590 (2008).
42. I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, J. Wiley & Sons, N.Y., London (1955).
43. G. Nikolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Non-equilibrium Systems*, J. Wiley & Sons Inc., N.Y., London (1977).
44. D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics. From Heat Engine to Dissipative Structures*, 2-nd ed., J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK (2015).
45. I. Prigogine and I. Stengers, *Order out of Chaos. Man's New Dialog with Nature*, Verso, London, N.Y. (2017).
46. G. Martin, *Phys. Rev. B* **30**, 1424 (1984).
47. M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.* **43**, 1126 (2010).
48. M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, and K. Hiraga, *IEEE Trans. Magn.* **20**, 1584 (1984).
49. T. L. Chen, J. Wang, C. P. Guo, R. Li, Z. M. Du, G. H. Rao, and H. Y. Zhou, *Calphad* **66**, 101627 (2019).
50. B. Straumal, A. Korneva, and P. Zieba, *Arch. Civil Mech. Eng.* **14**, 242 (2014).
51. S. D. Prokoshkin, I. Yu. Khmelevskaya, S. V. Dobatkin, I. B. Trubitsyna, E. V. Tatyana, V. V. Stolyarov, and E. A. Prokofiev, *Acta Mater.* **53**, 2703 (2005).
52. *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. by T. B. Massalski, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH (1990), 760 p.
53. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, А. Г. Ляпин, В. В. Бражкин, О. Б. Тарутин, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 960 (2003) [Е. L. Gromnitskaya, O. V. Stal'gorova, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, and O. B. Tarutin, *JETP Lett.* **78**, 488 (2003)].
54. Е. Л. Громницкая, А. Г. Ляпин, О. В. Стальгорова, И. В. Данилов, В. В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 879 (2012) [Е. L. Gromnitskaya, A. G. Lyapin, O. V. Stal'gorova, I. V. Danilov, and V. V. Brazhkin, *JETP Lett.* **96**, 789 (2012)].
55. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, В. В. Бражкин, *ЖЭТФ* **112**, 200 (1997) [Е. L. Gromnitskaya, O. V. Stal'gorova, and V. V. Brazhkin, *JETP* **112**, 109 (1997)].

56. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. В. Попова, Р. Н. Волошин, Письма в ЖЭТФ **56**, 156 (1992) [V. V. Brazhkin, A. G. Lyarin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, JETP Lett. **56**, 152 (1992)].
57. О. И. Баркалов, И. Т. Белаш, and E. G. Ponyatovsky, High Pressure Res. **4**, 390 (1990).
58. V. E. Antonov, A. E. Arakelyan, O. I. Barkalov, A. F. Gurov, E. G. Ponyatovsky, V. I. Rashupkin, and V. M. Teplinsky, J. Alloys Compd. **194**, 279 (1993).
59. B. B. Straumal, V. Pontikis, A. R. Kilmametov, A. A. Mazilkin, S. V. Dobatkin, and B. Baretzky, Acta Mater. **122**, 60 (2017).
60. Б. Б. Страумал, А. Р. Кильмаметов, И. А. Мазилкин, А. Корнева, П. Земба, Б. Барецки, Письма в ЖЭТФ **110**, 622 (2019) [B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, I. A. Mazilkin, A. Korneva, P. Zieba, and B. Baretzky, JETP Lett. **110**, 624 (2019)].
61. И. Г. Иванцов, А. М. Блинкин, ФММ **22**, 876 (1966) [I. G. Ivantsov and A. M. Blinkin, Fiz. Met. Metalloved. **22**, 876 (1966)].
62. Th. Neumann and R. Imm, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1613 (1968).
63. C. M. Walter and N. L. Peterson, Phys. Rev. **178**, 922 (1968).
64. D. Graham, J. Appl. Phys. **40**, 2386 (1969).
65. R. J. Borg and C. E. Birchenall, Transactions of Metallurgical Society of AIME **218**, 980 (1960).
66. G. Hettich, H. Mehrer, and K. Maier, Scripta Metallurgica **11**, 795 (1977).
67. J. Geise and C. Herzig, Z. Metallkd. **78**, 291 (1987).
68. H. Mehrer and M. Ltibbehusen, Defect and Diffusion Forum **66–69**, 591 (1989).
69. B. B. Straumal, L. M. Klinger, and L. S. Shvindlerman, Scripta Metallurgica **17**, 275 (1983).
70. D. A. Molodov, B. B. Straumal, and L. S. Shvindlerman, Scripta Metallurgica **18**, 207 (1984).
71. B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, G. A. López, I. López-Ferreño, M. L. Nó, J. San Juan, H. Hahn, and B. Baretzky, Acta Mater. **125**, 274 (2017).
72. T. Kim, G. Ouyang, J. D. Poplawsky, M. J. Kramer, V. I. Levitas, J. Cui, and L. Zhou, J. Alloys Compd. **808**, 151743 (2019).
73. M. Kamrani, V. I. Levitas, and B. Feng, Materi. Sci. Eng. A **705**, 219 (2017).
74. V. I. Levitas and A. M. Roy, Phys. Rev. B **91**, 174109 (2015).
75. V. I. Levitas, Int. J. Plastic. **106**, 164 (2018).