

Глава 3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Cu-Nb: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

^{1,2}Глезер А.М., ¹Пермякова И.Е.

¹ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, Россия, E-mail: inga_perm@mail.ru

²ФГАОУ ВПО НИТУ «МИСЦ», г. Москва, Россия, E-mail: a.glezer@mail.ru

В обзоре представлена информация о новых перспективных материалах на основе системы «медь – ниобий». Рассмотрены различные технологии создания высокопрочных композиционных Cu-Nb проводов. Описана модель строения микроструктуры композиционного материала, позволяющая рассчитать оптимальный состав сплава для получения «in situ» композитов Cu-Nb, а также сформулировать критерии выбора конструкций композитов Cu-Nb с непрерывными волокнами. Перечислены области применения проводников «медь-ниобий». Кроме того, в работе приведены современные литературные данные об особенностях создания металлических многослойных композитов с наноразмерной толщиной слоев – наноламинатов Cu-Nb. Подробно изложены вопросы, касающиеся их механических свойств и структуры. Освещены теоретические представления о механизме формирования структуры наноламината Cu-Nb при отжиге и результаты моделирования структуры межфазной границы Cu-Nb для изучения процесса их эволюции.

1. Проводники системы «Медь-Ниобий»

В настоящее время традиционные методы повышения механических свойств сплавов (легирование, термомеханическая обработка) в полной мере не способны удовлетворить необходимые требования современной промышленности. Зачастую, кроме повышенных механических характеристик материал должен обладать высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью, высоким уровнем магнитных свойств. Ярким примером является изготовление технических сверхпроводников, выдерживающих без деградации критического тока вдвое более высокие деформации, если их упрочнить нанокомпозитом Cu-Nb [1].

Существующая технология получения композиционного высокопрочного провода заключается в том, что в высокочастотной печи методом бестигельной плавки получают слиток сплава с 10-20 объемными долями ниобия, а затем его деформируют в холодную до формирования провода диаметром 0,5 мм. Из-за особенностей строения фазовой диаграммы состояний системы медь – ниобий, которая заключается в отсутствии промежуточных интерметаллических соединений и в низкой взаимной растворимости меди и ниобия в твердом состоянии, провод представляет собой медную матрицу с равномерно распределенными в ней дискретными ниобиевыми волокнами. Экспериментально установлено, что для достижения высоких значений прочности, существенно превышающих значения прочности, рассчитанные по правилу смеси, необходимо, чтобы размер волокон составлял в поперечном сечении 50-20 нм. В частности при выполнении данного условия предел прочности такого наноструктурного проводника достигает величин 2200 МПа для системы Cu-Nb [2,3]. При этом электропроводность данного типа проводников имеет значения от 30 до 60 % от электропроводности чистой меди. Указанный рекордно высокий уровень прочностных характеристик был достигнут только для малых диаметров проводника 0,05-0,2 мм, что сужает область их применения. Данные проводники имеют низкую технологичность, так как отсутствие внешней оболочки приводит к тому, что волокна из упрочняющего материала выходят на поверхность проводника, что приводит к различной адгезии к смазочным материалам, используемым в процессе получения провода методом пластической деформации. Это, в свою очередь, приводит к обрывам провода в ходе его изготовления. Кроме того, отсутствие наружной оболочки из медного сплава не позволяет использовать такие проводники в условиях приложения внешних механических воздействий, например в качестве контактных проводников. Такие проводники также подвержены коррозии, что снижает надежность их использования в ответственных изделиях электротехники и электроники.

В настоящее время технологии получения проводников стали более совершенными. Известны композитные высокопрочные проводники, в которых продольно расположенный сердечник из высокопрочного материала выполнен из наноструктурного волокнистого материала Cu-Nb, Cu-Ta, Cu-Fe, Cu-Ag, Cu-Cr или Cu-Nb-Cr, а наружная оболочка выполнена из чистой меди [4], или из коррозионностойкого материала в виде Au, Ag, Sn, Ni, Zn, Pd или сплавов Ni-Co, Sn-Zn, Sn-Bi, Sn-Ag-Cu, Ni-Co-P [5]. В России такие проводники разрабатываются во ВНИИ неорганических материалов им. ак. А.А. Бочвара [1,6-8], что позволяет экономически обоснованно реализовать проекты создания нового класса сверхпроводящих магнитов для ЯМР-установок с повышенной чувствительностью, рассчитанных на магнитные поля порядка 20 Тл и частоту до 1 ГГц, а также повысить надежность работы особо крупных магнитных систем. Получить высокую дисперсность структуры возможно за счет применения больших пластических деформаций. Обычно микрокомпозиционные сплавы обрабатываются волочением, тогда как для получения фольг необходимо применение прокатки.

В работе Панцырного В.И. [9] детально исследованы механизмы достижения аномально высоких прочностных свойств в микрокомпозиционных Cu-Nb проводах и проведена разработка промышленной технологии их получения. Рассмотрены особенности диаграммы фазовых состояний Cu-Nb системы, выбранной в качестве основы для разработки конструкций и технологий производства технических микрокомпозиционных материалов различного вида. Обоснован выбор вакуумной дуговой плавки с расходуемым электродом. Данный метод плавки, предполагающий проведение плавки с использованием медной водоохлаждаемой изложницы, позволяет избежать загрязнения металла слитка примесями, что может иметь место при индукционной плавке металла в тигле. Кроме того, вакуумная дуговая плавка с расходуемым электродом позволяет реализовать высокий темп кристаллизации металла и избежать возможного расслоения жидкого раствора, что обеспечивает высокую гомогенность микроструктуры сплавов Cu-Nb по всему объему слитка. Обоснованы критерии подхода к конструкции составных электродов и оптимизации параметров процесса плавки крупногабаритных слитков сплава Cu-(15-20)%Nb. Исследована кинетика процесса растворения ниобия в меди с целью получения технологически важной информации, необходимой для расчета конструкции составных электродов. Рассчитан условный коэффициент диффузии процесса растворения ниобия в меди равный $D_p \approx 3,4 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

На основании анализа литературных данных и результатов собственных исследований автором [9] предложена гипотетическая модель строения микроструктуры высокопрочного, высокоэлектропроводного композиционного материала, позволившая рассчитать оптимальный состав сплава для получения «in situ» композитов Cu-Nb, а также сформулировать критерии выбора конструкций композитов Cu-Nb с непрерывными волокнами.

Физическим обоснованием предложенной модели является механизм, согласно которому, при деформировании композиционного материала, один из компонентов которого представляет собой металл или сплав с ОЦК кристаллической решеткой, распределенный в матрице из материала с ГЦК решеткой - например, в меди, имеет место развитие ориентационных соотношений Курдюмова-Закса $[111]\text{Cu} \parallel [110]\text{Nb}$ [9,10]. С развитием текстуры вытяжка текстурированных ниобиевых волокон заменяется их плоской деформацией. Но ориентировка ширины ленты в различных волокнах случайная, и совместность деформации требует местных сдвигов и изгиба. В результате этого волокно-лента закручивается в спираль относительно оси растяжения.

Для построения модели деформирования ниобиевых включений в медной матрице были приняты следующие исходные положения:

- ниобиевые включения имеют одинаковый размер, они равноосны в поперечном сечении и равномерно распределены по сечению матрицы;
- объемное содержание ниобия в композиционном материале не превышает 25 %, в результате чего включения ниобия не связны;

- связь между волокном и матрицей является совершенной и поверхность раздела эффективно передает нагрузку;
- деформация композита осуществляется осесимметрично;
- обе фазы при всех равных уровнях напряжений находятся в условиях равной деформации.

Для выбора соотношения объемных долей компонентов в микрокомпозиционном материале, компоненты которого имеют кристаллические решетки ОЦК (Nb) и ГЦК (Cu), и получаемом интенсивной пластической деформацией волочением, при которых будут достигаться наивысшие значения механической прочности и электрической проводимости, в первом приближении структуру можно моделировать следующим образом. Ленточные волокна компонента с ОЦК решеткой, имеющие высокое аспектное отношение сторон поперечного сечения (R_f), окружают ромбического сечения области из матричного материала, имеющего ГЦК решетку и имеющего высокое значение электропроводности. Схематично данная структура представлена на рисунке 1.1.

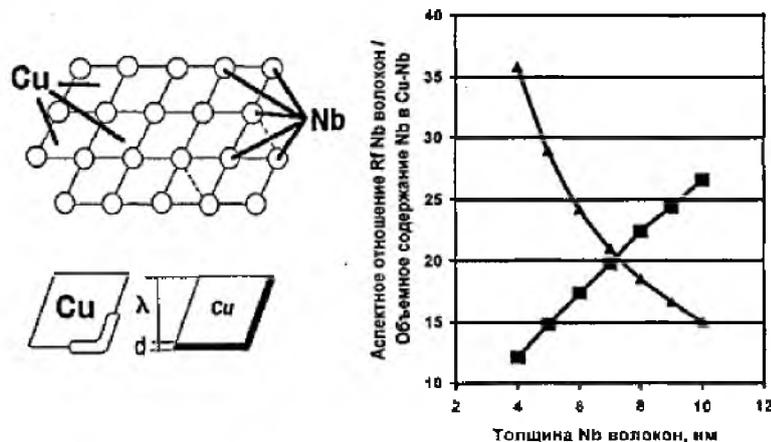


Рисунок 1.1 – Схема и номограмма для расчета оптимального содержания ниобия в сплаве Cu-Nb, предназначенном для получения высокопрочных композитов [9]

Исходя из предложенной модели микроструктуры, минимально необходимое количество компонента с ОЦК решеткой можно определить из предположения, что его должно быть достаточно для полного окружения областей матричного высокоэлектропроводного материала с ГЦК решеткой тонким слоем однородной толщины. При этом для обеспечения высокой электропроводности композита, минимальные расстояния в сечении таких замкнутых областей матричного материала (λ) должны превышать длину свободного пробега электронов проводимости. Для меди эта величина составляет 39 нм при комнатной температуре. Однако, значительное падение электропроводности начинается уже при размерах проводящего материала порядка 60 нм. При этом было принято во внимание, что при криогенных температурах длина свободного пробега электронов проводимости существенно больше и равна для меди 220 нм, что соответствующим образом приводит к заметному снижению отношения электросопротивлений ($RRR_{293K/77K}$) микрокомпозиционных проводов, относительно значения 7,6-8,0 характерного для объемной меди. Поэтому, в первом приближении, минимальные линейные размеры областей электропроводящей матрицы были выбранными не менее 60 нм. Другим важным ограничением является толщина ленточного ОЦК материала (d), которая не должна быть меньше критической величины в 5-7 нм, при которой в условиях глубокой пластической деформации, сопровождающейся сильным деформационным упрочнением материала возможно перерезание ленточных ОЦК волокон.

Номограмма, представленная на рисунке 1.1 была построена на основании приведенных выше предположений по следующим формулам:

$$S_{Cu} = \lambda^2 / \sin 60^\circ; \quad S_{Cu-Nb} = (\lambda + d)^2 / \sin 60^\circ; \quad R_f = (2\lambda + d) / d \cdot \sin 60^\circ$$

где S_{Cu} и S_{Cu-Nb} – площади транслируемого микрообъема меди и псевдосплава Cu-Nb соответственно; значение λ принято равным 60 нм. При этом из диаграммы видно, что при уменьшении значения d менее 7 нм происходит быстрый рост аспектного отношения сторон ленточных ниобиевых выделений (кривая с квадратными маркерами), что необходимо из условия формирования замкнутых областей (схема на рис. 1.1). При этом содержание ниобия в сплаве Cu-Nb изменяется линейно. Наиболее реалистичным значениям аспектного отношения сторон ленточных выделений в пределах 18-24 соответствуют толщины ниобиевых выделений в достаточно узком пределе 6-8 нм. Для этих значений толщин ниобиевых волокон объемное содержание ниобия в сплаве Cu-Nb должно составлять 17-22 %. Таким образом, в соответствии с предложенной моделью, с учетом незначительного различия в плотностях меди и ниобия интервал оптимальных концентраций ниобия в сплаве Cu-Nb составляет 17,5-22,5 масс. %.

При разработке металлургических основ технологии получения нового класса технических микрокомпозиционных материалов были использованы разработанные модельные представления о механизме формирования необходимой микроструктуры создаваемого материала. Так, для получения ярко выраженной текстуры волочения $\langle 110 \rangle$ у ниобия, при деформировании композита Cu-Nb волочением были исключены высокотемпературные термообработки, в ходе которых возможно полное протекание рекристаллизационных процессов ниобия и, как следствие, нарушение ориентационных соотношений Курдюмова-Закса в элементах двухфазного композиционного материала.

Исследования микроструктуры CuNb материалов, подвергнутых ИПД, методами высокоразрешающей электронной микроскопии обнаружили специфическое зигзагообразное состояние граничной области межфазного контакта материалов, отличающихся по типу кристаллической решетки, свидетельствующее о возникновении областей когерентной связи компонентов, что показано на рисунке 1.2 [9,11,12].

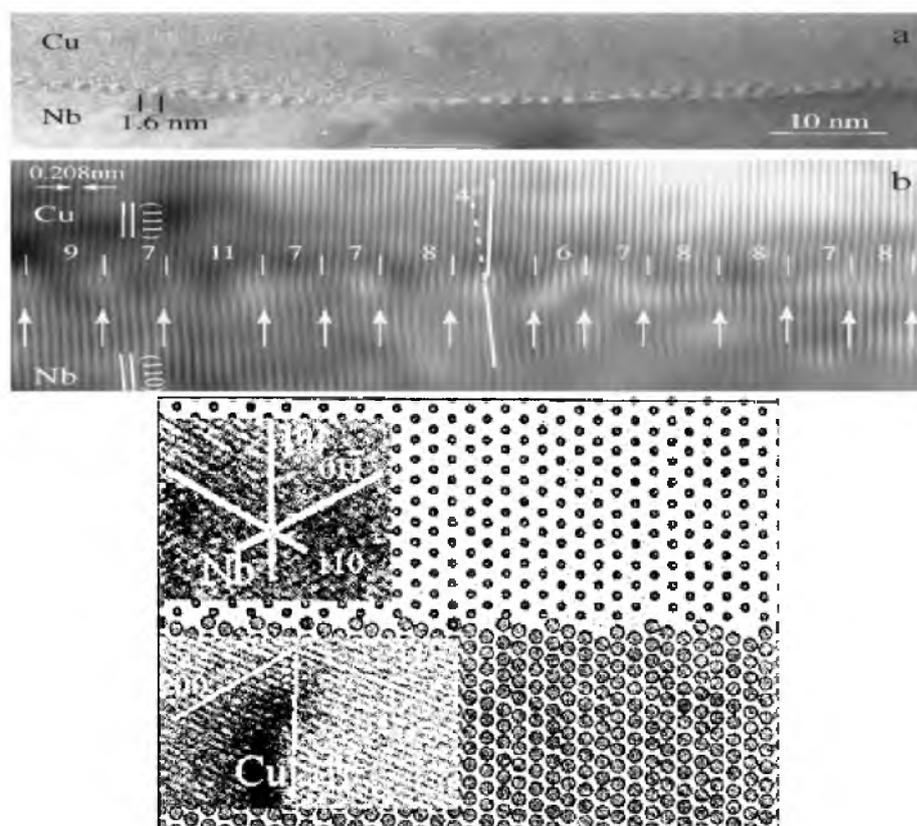


Рисунок 1.2 – Строение локального участка межфазной границы микрокомпозиционного Cu-Nb материала [9,11,12]

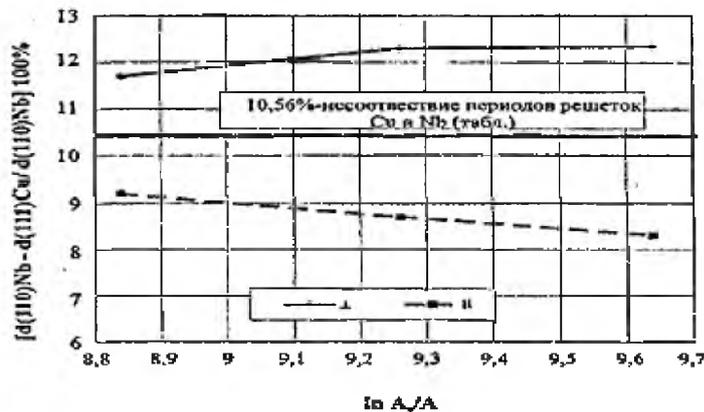


Рисунок 1.3 – Изменения величин межплоскостного расстояния в Nb и Cu в микрокомпозитах Cu-Nb в зависимости от расположения по отношению к направлению деформации волочением (\perp или \parallel) [13]

Было выявлено, что достижение высоких значений прочностных свойств в проводах Cu-Nb сопровождается уменьшением межплоскостных расстояний (110) в решетке ниобия в направлении перпендикулярном направлению волочения провода – $\langle 110 \rangle$ и увеличением межплоскостных расстояний (110) в решетке ниобия в направлении параллельном направлению волочения (рис.1.3) [13]. Решетка ниобия находится в сжатом состоянии в направлении перпендикулярном направлению волочения и в растянутом – в направлении, параллельном оси волочения. Что касается меди, то соответствующие искажения решетки существенно меньше и находятся в пределах 0-0,5% для Cu (111) и Cu (200) в перпендикулярном направлении и в пределах 0-0,1% для Cu (111) и Cu (200) в продольном направлении [9].

В работе [14] рассмотрены многофункциональные нанокомпозитные проволоки Cu/Nb, которая используется в соленоидах, создающих импульсные сверхсильные магнитные поля (>60 Тл). Требования к материалу для этих условий: прочность не менее 1 ГПа (чтобы противостоять значительной силе Лоренца, возникающей в магнитных полях); электропроводность не менее 0,6 от таковой для чистой меди (для минимизации омических потерь); рабочий интервал температур 77-673 К; усталостная долговечность более 5000 циклов; радиационная стабильность при потоках более 10^{15} ионов He/см². Удовлетворяющая этим запросам структура создается путем сложной обработки методами ИПД, включающими серию повторяющихся операций горячей экструзии, холодной протяжки и др.

На рисунке 1.4 изображена последовательная схема сечений нанокомпозитной проволоки Cu с пучками из нанотрубок Nb (20,8 об.%, диаметр ~ 140 нм), а также СЭМ изображение [14]. Как видно из рисунка 1.4, структура нанокомпозитной проволоки Cu/Nb имеет сложный иерархический многомасштабный характер, что позволяет успешно противостоять различным экстремальным воздействиям.

Области применения проводников системы «медь-ниобий»:

- 1) микропровода – в устройствах резонансной передачи электроэнергии;
- 2) индукторы – для магнитоимпульсных штамповки и сварки;
- 3) фольга – в электронике для гибких печатных плат и проводов;
- 4) крупные магнитные системы на 50-100 Тл;
- 5) высокопольные криогенные синхронизаторы промышленной частоты.

Применение Cu-Nb проводов для создания основных узлов (электромотор, динамо-машина) высокопольных криогенных синхронизаторов промышленной частоты большой мощности позволит эффективно решить одну из сложнейших инженерных проблем в области электротехники – обеспечить высокую точность и качество поддержания промышленной частоты, избежать резких скачков напряжения в линиях электропередач и электросиловых кабелях.

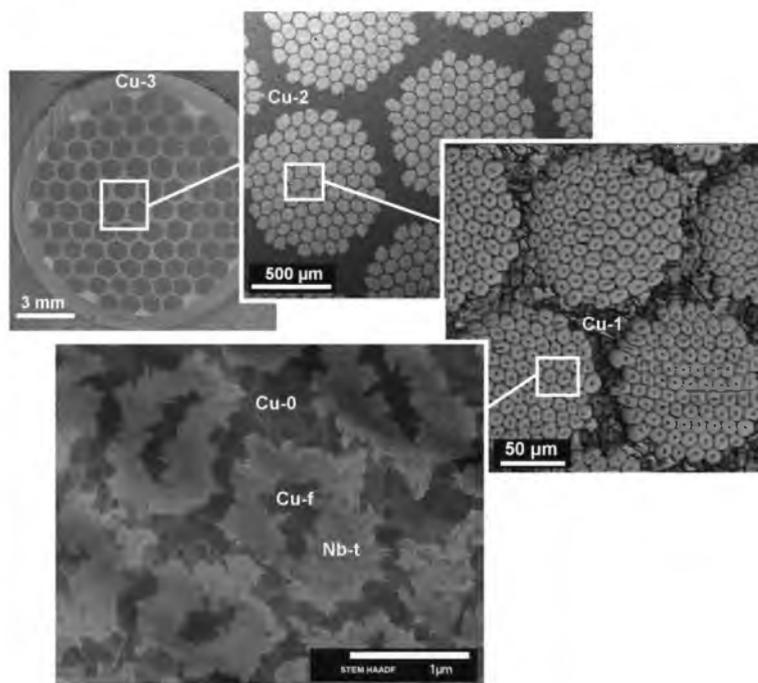


Рисунок 1.4 – Последовательные поперечные изображения (Cu-1, 2, 3) нанокompозитной проволоки Cu/Nb и увеличенное СЭМ изображение (Cu-f – медное волокно внутри ниобиевой нанотрубки Nb-t, Cu-0 – медная оболочка)

Синхронизаторы промышленной частоты должны размещаться около всех крупных потребителей энергии, что обуславливает высокую потребность в подобных устройствах.

2. Наноламинаты системы «Медь-Ниобий»

Металлические многослойные композиты с наноразмерной толщиной слоев – наноламинаты, являются типичными представителями наноструктурных материалов. Толщина слоя в таких композитах определяет длину пробега дислокаций в действующих системах скольжения при деформировании и, следовательно, определяет также отношение площади межфазной границы к объему фаз-фактор, оказывающий огромное влияние на процессы структурной перестройки при нагревах и на ряд физических свойств наноламинатов.

Впервые многослойные композиты (наноламинаты, состоящие из несмешиваемых или обладающих ограниченной взаимной растворимостью металлов с нанометровой ~ 10 нм толщиной слоев каждого компонента) был получен методом магнетронного напыления для системы Cu-Nb [15], которая в настоящее время является наиболее подробно изученным примером из всех искусственно созданных металлических многослойных структур и часто используется в качестве модельного объекта при изучении свойств наноламинатов. В России получение, исследование и освоение в промышленности таких наноламинатов проводятся в Институте физики твердого тела Научного центра РАН в Черноголовке под руководством чл.-корр. РАН М.И. Карпова.

В работах Карпова М.И. с соавторами [16,17] подробно изложены экспериментальные данные по получению, исследованию структуры и механических свойств многослойных композитов-наноламинатов, состоящих из чередующихся слоев, в частности, Cu-Nb. Композиты получали путем проведения следующей последовательности операций, составляющих технологический цикл: сборка пакета из определенного числа слоев, прокатка пакета в вакууме при температуре 750-800 °С, холодная прокатка на воздухе до толщины, равной толщине одного исходного слоя, составляющего композит (рис.2.1). Этот способ является еще более производительным, чем примененный авторами работ [18-19]. Кроме того, время нахождения компактируемого пакета при высокой температуре в этой технологической

схеме значительно меньше, чем при использовании диффузионной сварки. В связи с этим расширяются возможности получения наноламинатов из чистых металлов, взаимная растворимость которых достаточно велика. Композит Cu-Nb состоит из металлов, взаимная растворимость которых близка к нулю. В сочетании с высокой пластичностью это свойство делает их идеальной парой для получения наноламината. Кроме того, такой наноламинат представляет интерес как объект с интересными физическими свойствами: высокая электропроводность меди, сверхпроводимость ниобия.

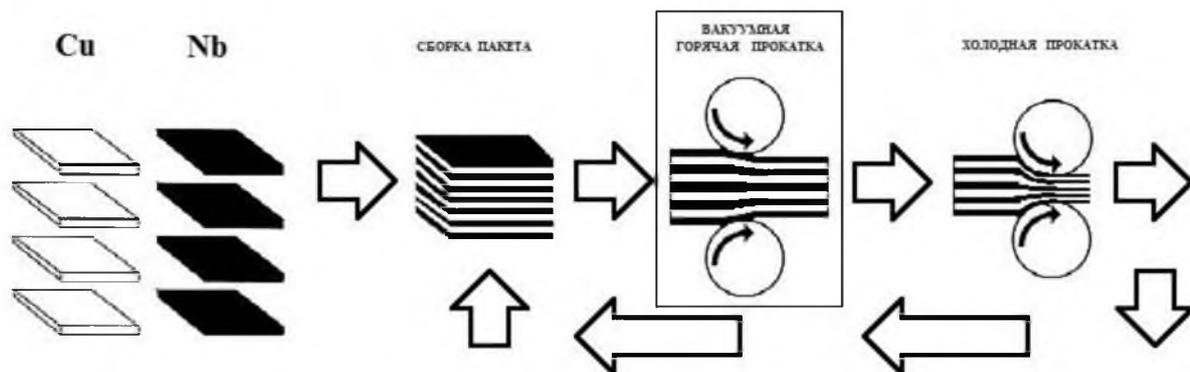


Рисунок 2.1 – Схема одного технологического цикла получения многослойного композита

Полученные наноламинаты после 3 технологических циклов состоят из порядка 30 тыс. слоев Cu и Nb со средней толщиной слоев 11 нм. Слои имеют волнистую форму и четкие границы (рис.2.2).

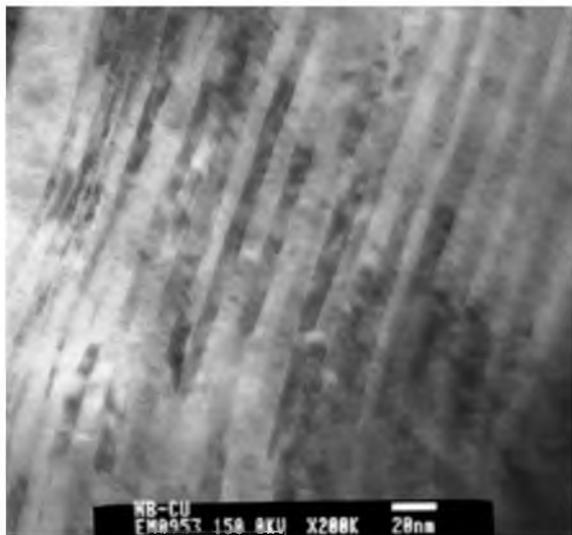


Рисунок 2.2 – Структура поперечного сечения композитной Cu/Nb-ленты (ПЭМ) [17]

Схожие результаты при многократной пакетной прокатки (МПП) листов меди и ниобия удалось реализовать и в недавних работах зарубежной группы авторов [20, 21] (рис. 2.3).

Анализ изменения микротвердости композита при прокатке показывает, что в диапазоне толщин слоев от 680 нм до 340 нм наблюдается выполнение соотношения Холла-Петча (ХП) $HV = HV_0 + Kt^{-1/2}$, однако его коэффициенты претерпевают существенные изменения [16]. При толщине 204 нм и менее наблюдается линейный рост твердости, который описывается законом ХП, в котором роль размера зерна играет толщина слоя композита, изменяющаяся при прокатке.

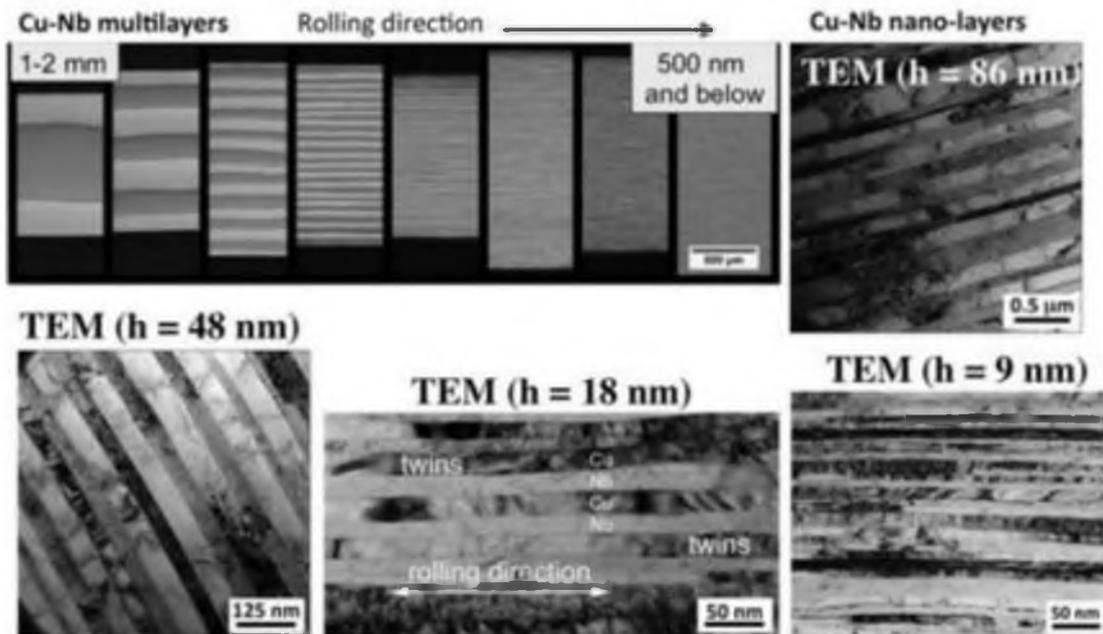


Рисунок 2.3 – Образцы наноламинатов Cu/Nb, полученные МПП [20]

В работе [17] после 2-го цикла прокатки измерения HV поверхности композитов производили непосредственно после прокатки при комнатной температуре и после прокатки и вакуумного отжига при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч. После прокатки по мере уменьшения t твердость повышалась и, достигнув максимального значения, равного 1,7 ГПа, незначительно падала (см. измерения для композита 1). Изменения HV от величины t для обоих композитов явно не подчинялись зависимости ХП. Отжиг уменьшал общий уровень значений твердости примерно в 1,5 раза. Это происходило вследствие снятия упрочнения поверхности композита за счет наклепа при прокатке. Значения твердости, обусловленные только «многослойностью» материала, хорошо укладывались на прямую линию. После третьего цикла прокатки зависимость ХП имела два участка с интервалами толщин 100-25 и 25-5 нм, имеющих разные наклоны (рис.2.4). Различие коэффициентов ХП K в 6 раз означало изменение эффективности межслойных границ как препятствий для скольжения дислокаций. Анализ текстуры в слоях ГЦК-меди и ОЦК-ниобия показал, что при достижении толщины 25 нм формировались текстуры, при которых плоскости и направления скольжения в обоих слоях становились почти параллельными друг другу. Это облегчало передачу скольжения из слоя в слой.

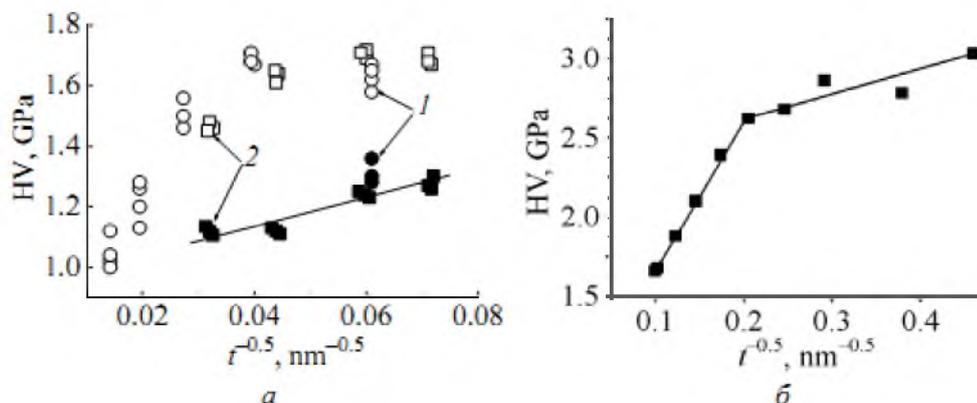


Рисунок 2.4 – Зависимости HV от обратной величины квадратного корня из t (толщины слоев) для композита Cu/Nb после 2-го (а) и 3-го (б) циклов: 1 и 2 – два одинаковых композита, произведенные в различное время; светлые символы – после прокатки при комнатной температуре; темные – после прокатки и отжига: $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч [17]

Установлено, что изменения твердости слоистого наноламината и полуширины рентгеновских линий меди и ниобия при отжигах в интервале температур 400-1000 °С очень близки по динамике к соответствующим изменениям в нагартованной меди. При этом динамика изменения полуширины рентгеновских линий ниобия оказывается сдвинутой на 200-300 °С в область более низких температур по сравнению с динамикой, характерной для массивного нагартованного ниобия. Отжиг при 400 °С приводит к изменению только внутренней структуры слоев. При повышении температуры отжига от 600 до 1000 °С в композите формируется ковровая структура из зерен ниобия и меди высотой 200-400 нм и шириной 1000 нм и более, содержащих внутри себя частицы соответственно меди и ниобия размером 4-10 нм (рис.2.5).

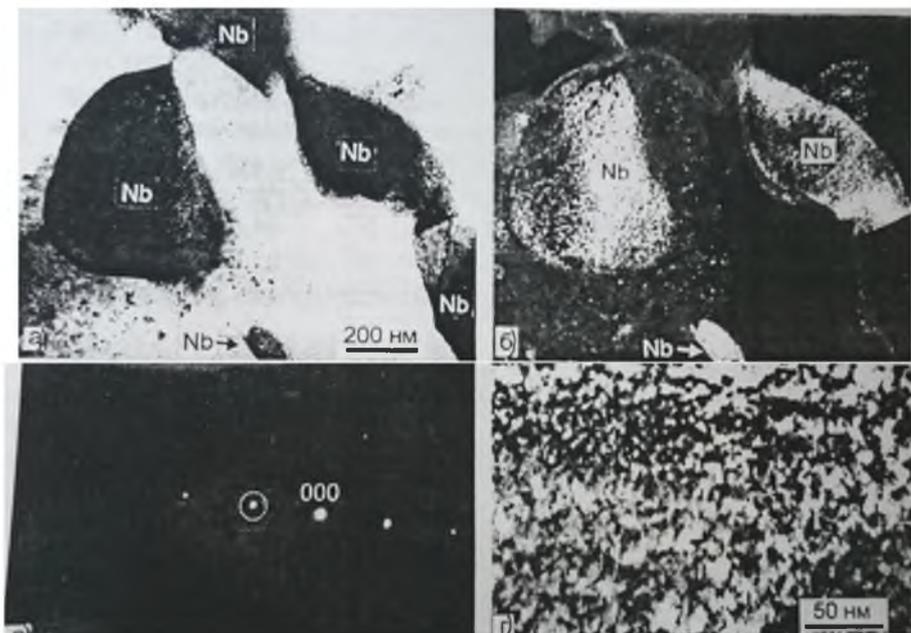


Рисунок 2.5 – Светлопольные и темнопольные изображения структуры наноламината после отжига 1000 °С. Изображения б и г получены в отражении 110 Nb (светлый кружок на электронограмме) [22]

Наблюдаемые структурные изменения связаны с особенностями строения межслойной, являющейся межфазной по сути, границы. Имеются сведения [23] о том, что в случае прямого диффузионного контакта между компонентами, ограниченно растворимыми друг в друге, с существенно различающимися коэффициентами объемной диффузии, может наблюдаться так называемая «индуцированная диффузией миграция границ зерен». Суть явления состоит в том, что на межфазной границе компонент с более высокой при данной температуре диффузионной подвижностью стимулирует ее у другого компонента.

Предложен механизм формирования структуры наноламината Cu-Nb при отжиге на основе представлений об активированной диффузии вдоль межфазных границ [22]. В интервале температур от 20 до 400 °С все структурные изменения в наноламинате связаны с процессами перестройки дислокационной структуры в слоях меди и ниобия. Слоистая структура наноламината при этом не нарушается. Структурная перестройка наноламината при отжиге при температурах 600 °С и выше может быть связана с диффузией вдоль межфазных, в данном случае межслойных, границ. При этом диффузионная подвижность атомов меди и ниобия на межфазной границе может быть одинаково высокой из-за стимулирующего действия меди. Поскольку толщины слоев и меди, и ниобия значительно изменяются вдоль слоя, можно предположить, что диффузионные потоки меди будут направлены из тонкой части слоя меди в более толстую. Поток атомов ниобия будет направлен, естественно, в противоположную сторону. На рисунке 2.6 направления этих потоков показаны стрелками. В результате будет происходить рост зерен и ниобия, и меди по типу собирательной

рекристаллизации, только диффузия будет происходить по межслойной поверхности. По мере утонения тонких слоев меди и ниобия по этому механизму происходит их перфорация и последующее образование из изолированных осколков меди и ниобия в зернах соответственно ниобия и меди (рис.2.6). Этот процесс возможен, так как диффузионный поток быстрее уносит атомы, расположенные на дефектах кристаллического строения: границах зерен, субграницах, дислокациях и т.п. Обособленные частицы Cu и Nb не могут растворяться в окружающей матрице, а диффузия по межфазной границе может привести только к упорядочению их формы. Материал остается при этом в наноструктурном состоянии.

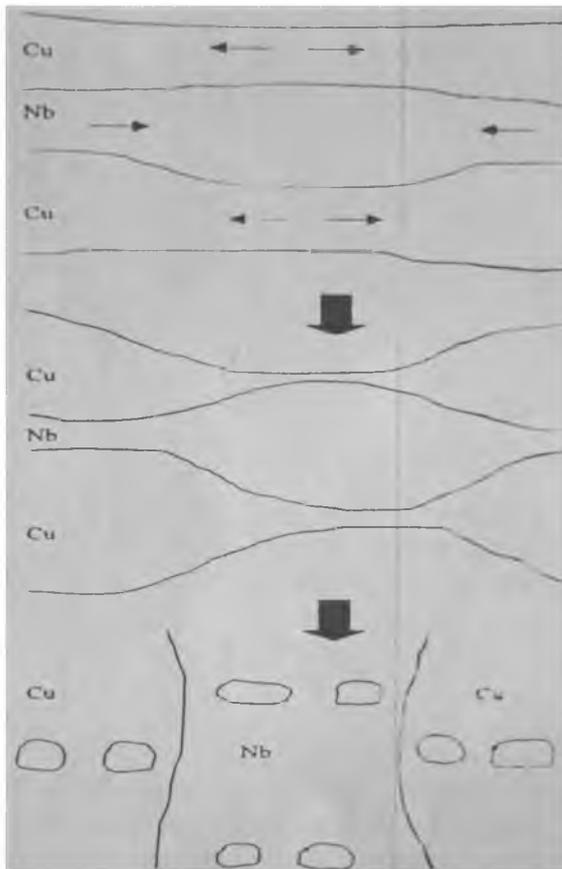


Рисунок 2.6 – Схематическое представление механизма, приводящего к формированию наноламината Cu-Nb (стрелками показаны направления диффузионных потоков атомов меди и ниобия вдоль межслойных границ) [22]

В работе [24] авторами проведено комплексное исследование упруго-пластических свойств (модуля Юнга, амплитудно-независимого декремента, диаграммы микропластической деформации) наноламината Cu-Nb. Исследования проведены в диапазоне температур от 100 до 293 К. Анализ данных по поведению E , δ , σ_s до и после воздействия высокого (1 ГПа) гидростатического давления позволил предположить, что в образцах наноламината имеются несплошности, которые могут образоваться в процессе приготовления наноламината на границах слоев Cu и Nb. В пользу этого предположения свидетельствуют данные по измерению плотности образца наноламината после воздействия высокого гидростатического давления. Важно отметить, что уменьшение объема этих сплошностей ведет к улучшению упруго-пластических свойств наноламината.

В работе [25] показаны температурные зависимости роста зерен в системах Cu-Nb. Как видно из этих данных (рис.2.7), легирование повышает термическую стабильность.

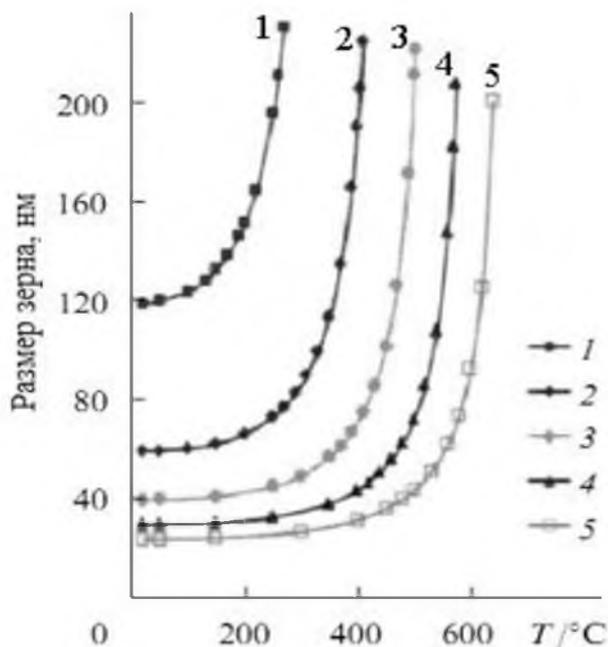


Рисунок 2.7 – Влияние температуры и состава (ат.%) на величину зерна сплава Cu-Nb: 1 – 1Nb, 2 – 2Nb, 3 – 3Nb, 4 – 4Nb, 5 – 5Nb [25]

Кроме легирования и включений, важную роль в подавлении роста зерен играют и сами по себе свойства поверхностей раздела (ПР), которые можно регулировать при получении наноматериалов. В отличие от значительного температурного роста размера зерна в случае обычной наноструктуры, изменение ширины ламелей в нанодвойниках протекает весьма вяло и эти образцы характеризуются сохранением высокой твердости в отожженном состоянии. Высокая термическая стабильность нанодвойниковых малоугловых границ связывается с их низким значением граничной энергии, которая примерно на порядок ниже по сравнению с таковой для обычных высокоугловых границ. Важно подчеркнуть также, что кроме значительных характеристик твердости (прочности), образцы меди с нанодвойниковой структурой также обладают хорошей электропроводностью и износостойкостью, что имеет немаловажное значение для многих приложений [26]. В работе [27] показано, что многослойная наноструктура Cu/Nb, получаемая методом многократной пакетной прокатки, характеризуются ПР зигзагообразного типа $\{551\}\langle 111\rangle\text{Cu} \parallel \{112\}\langle 111\rangle\text{Nb}$ (рис.2.8) и двойниковой деформацией. Падение твердости в результате отжига при 500°C для этих нанокомпозитов с толщиной каждого слоя 10 нм составило менее 1.5 % (с 4,13 до 4,06 ГПа) и по этому показателю превосходит все известные данные для таких материалов [25,27].

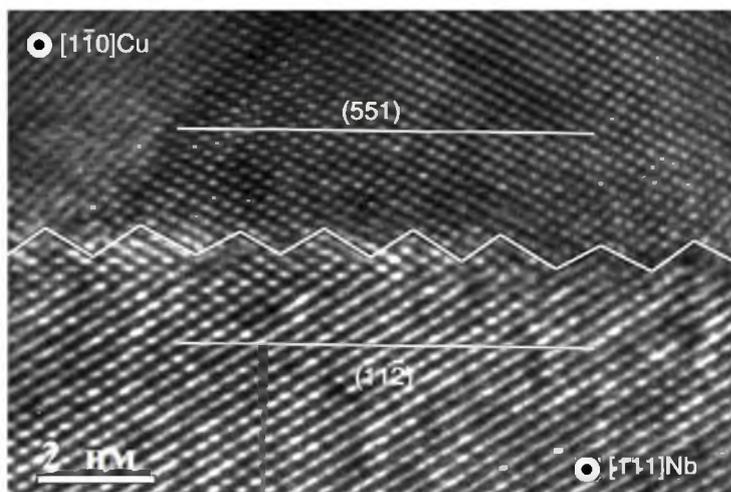


Рисунок 2.8 – Поверхность раздела нанокompозита Cu/Nb [27]

Экспериментально показано [28], что эти наноккомпозиты могут противостоять высоким нагрузкам с величиной истинных деформаций более 12, а также нагреву до температур более $0,45T_{пл}$ и быть радиационнстойкими при ионном облучении.

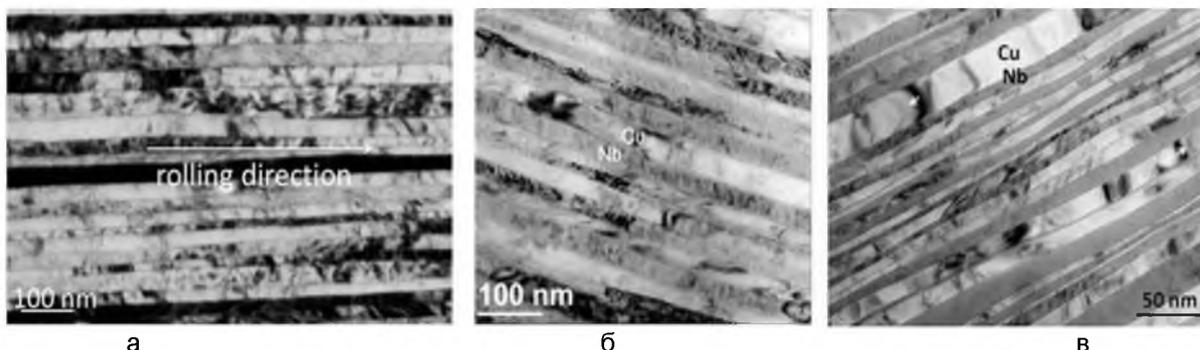


Рисунок 2.9 – ПЭМ изображения планарной структуры наноккомпозитов Cu/Nb: а – после обжатия с истинной деформацией ~ 12 ; б – после нагрева при 500°C с выдержкой 1 ч; в – после облучения ионами He (поток 10^{17} ионов/ cm^2) [28]

Как видно из рисунка 2.9, многослойная структура наноккомпозита Cu/Nb с толщиной индивидуальных слоев около 20 нм сохраняется после экстремальных деформационных, термических и радиационных воздействий. В последнем случае зафиксировано практически полное отсутствие гелиевых пор, наличие которых обнаруживается после гелиевого облучения нанокристаллической меди [28].

Автором работы [29] исследовался *in situ* микрокомпозиционный сплав Cu-18%Nb после прокатки при комнатной температуре. Исходные сплавы Cu-18%Nb были изготовлены методом вакуумного переплава и литы в медную изложницу. Прокатка проводилась с использованием 2-х и 6-ти валковых прокатных станов. Степень обжатия за проход составляла около 5 %. Начальная толщина образцов под прокатку составляла около 25 мм, прокатка осуществлялась до конечной толщины 30 мкм, что соответствует степени истинной деформации $\epsilon=6,6$. Для достижения столь малых толщин на конечных стадиях прокатки образцы складывали в несколько раз по толщине перед прокаткой. Было показано, что в результате прокатки происходит существенное измельчение частиц ниобия и структурных составляющих медной матрицы, а также существенное увеличение прочностных свойств материала. Возможно достижение сочетания предела прочности и электропроводности 1130 МПа и 55 % IACS для сплава Cu-18%Nb (см. рис.2.10) [29].

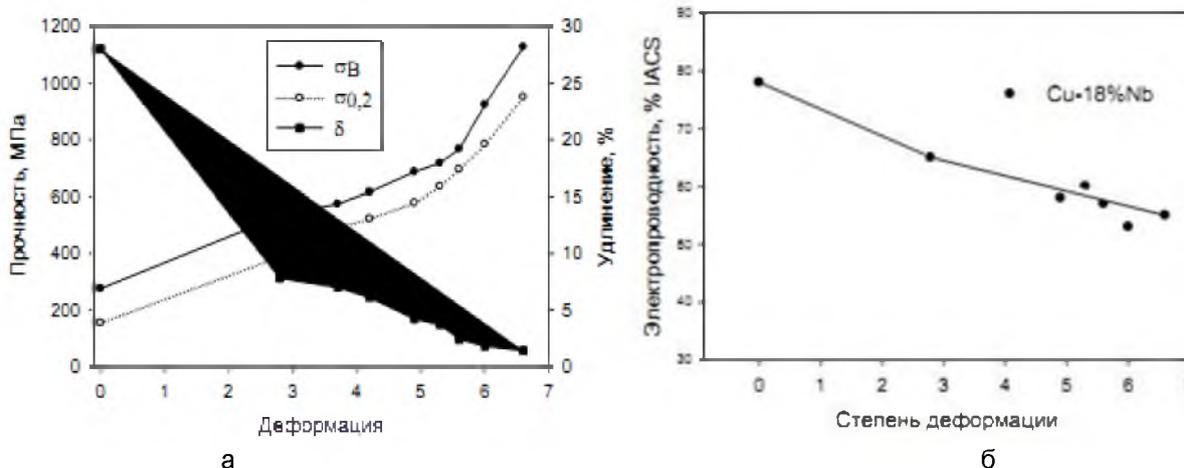


Рисунок 2.10 – Зависимость механических свойств (а) и электропроводности (б) от степени деформации при прокатке микрокомпозиционного сплава Cu-18%Nb [29]

В исходном состоянии сплав состоит из медной матрицы с расположенными в ней частицами ниобия, имеющими как форму дендритов, так и достаточно равноосную

форму. Средний поперечный размер ветвей дендритов – около 12 мкм, средний поперечный размер равноосных частиц – 15 мкм. При прокатке упорядоченная дендритная структура разрушается, частицы ниобия приобретают форму пластин. С увеличением степени деформации толщина пластин уменьшается, после прокатки с максимальной степенью 6,6 средний поперечный размер пластин составляет 90 нм. На зависимости предела прочности от степени деформации при прокатке можно выделить два интервала (рис.2.10) [29]. В интервале степеней деформации от 3,7 до 5,6 наблюдается постепенное повышение прочности от 574 МПа до 766 МПа. Дальнейшее повышение степени деформации приводит к резкому росту предела прочности до 923 МПа после прокатки со степенью 6,0 и 1106 МПа – со степенью 6,6. Упрочнение сопровождается монотонным падением пластичности, удлинение до разрушения после прокатки с максимальной степенью составляет 1,5 %.

Показано, что при прокатке можно добиться такой же прочности микрокомпозиционных сплавов при заданной степени деформации, что и при волочении. Выявлено, что для прочностных свойств наряду со степенью деформации большое влияние показывают условия получения сплава, определяющие размер частиц второго компонента в исходном состоянии. Состав сплава при этом значительно менее важен. Упрочнение сплавов сплава Cu-18%Nb в ходе прокатки обусловлено уменьшением расстояния между частицами ниобия в соответствии с законом ХП. Коэффициент K_v в уравнении ХП в случае прокатки приблизительно в несколько раз ниже, чем в случае волочения. Автор работы [29] это связывает с морфологией частиц – плоские пластины после прокатки менее эффективны как препятствия для движения дислокаций по сравнению с изогнутыми полосками, формирующимися после волочения. Электропроводность Cu-18%Nb сильно снижается с увеличением степени деформации при прокатке.

В работе [30] проведено, по-видимому, наиболее подробное изучение Cu/NbCu/Nb наноламинатов под воздействием больших деформаций. Показано, что в приграничных областях происходит растворение Nb в Cu (до 1,5 ат.%) и растворение Cu в Nb (до 10 ат.%), но никаких новых фаз, включая аморфизацию, в материале не происходит.

В работах [31,32] исследована микроструктура высокопрочных Cu-Nb-композитов, полученных методами плавления-деформация (*in situ*) и сборки-деформация и легированных Zr и Ti, соответственно. В волокнах Nb наблюдается острая аксиальная текстура типа (110)(Nb) и ограниченная текстура, характерная для прокатанного ниобия, что обусловлено их ленточной формой. При дополнительных промежуточных отжигах происходит разупрочнение, обусловленное коагуляцией волокон Nb. Легирование цирконием приводит к повышению прочностных характеристик, но изменяет характер разрушения на менее вязкий. Обнаружены частицы ZrO₂ двух типов: мелкодисперсные и крупные. Мелкодисперсные способствуют дисперсионному твердению, а крупные модифицируют структуру исходных слитков и являются причиной охрупчивания композитов. При искусственном легировании титаном обнаружены мелкодисперсные окислы на основе этой легирующей добавки. При этом прочностные характеристики повышаются и не происходит охрупчивания.

В работе [33] исследовано влияние холодной прокатки и последующих отжигов при разных температурах на микроструктуру, прочностные свойства и электропроводность образцов микрокомпозиционного сплава Cu-18%Nb, полученного методом сборки. Составную заготовку сплава подвергали прокатке со степенями деформации 3,5 и 5,1. В результате прокатки в сплаве формировалась структура нанокристаллического масштаба с поперечным размером волокон 70-100 нм в зависимости от степени деформации. Получаемые фольги микрокомпозиционного сплава имели предел прочности 867-934 МПа и электропроводность 19-40 % электропроводности чистой меди. Установлено, что отжиг при температуре 550 °C приводит к увеличению значений электропроводности от 40 до 60 % электропроводности чистой меди при сохранении высокого уровня прочности (микротвердости).

В работах Липницкого А.Г. с соавторами [34-36] развит новый метод расчета энергии межфазной границы между несоизмеримыми решетками из результатов моделирования бикристаллов разных размеров, содержащих границу в заданной плоскости между решетками рассматриваемых элементов. В отличие от аналогов разработанный метод не требует введения периодических граничных условий. На примере моделирования бикристаллов Cu/Nb впервые исследована анизотропия энергии межфазной границы в системе несмешиваемых элементов. Из результатов молекулярно-динамического моделирования включений Nb в Cu установлен механизм растворения ниобия в матрице меди, заключающийся в формировании когерентных с матрицей кластеров из атомов ниобия. До настоящего времени моделировались только плоские границы Cu/Nb, а наблюдаемые методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии нарушения кристаллической структуры вблизи межфазных границ Cu/Nb конечной кривизны интерпретировались как аморфизация, связанная с перемешиванием на атомном уровне меди и ниобия, несмотря на то, что они имеют положительную энергию смешения.

В таблице 2.1 приведены рассчитанные энергия и объем растворения для системы Cu-Nb в пределе разбавленного раствора. Как видно, значения энергии растворения положительны, что согласуется с взаимной нерастворимостью меди и ниобия в равновесном состоянии. Рассчитанный объем растворения ниобия в ГЦК решетке меди имеет положительный знак, а объем растворения меди в ОЦК решетке ниобия имеет отрицательный знак, что соответствует большему атомному объему ниобия в сравнении с атомным объемом меди.

Таблиц 2.1 – Параметры (энергия и объем растворения) системы «медь-ниобий» [34]

Параметры	Nb в решетке Cu	Cu в решетке Nb
E_{sol} (эВ/атом)	2,05 (198 кДж/моль)	0,22 (21 кДж/моль)
V_{sol}^0 (Å^3)	12,8	-9,5

Для изучения процесса эволюции структуры межфазной границы Cu-Nb конечной кривизны в работе [34] проведено молекулярно-динамическое моделирование начальной стадии сфероидации включения ниобия в форме диска в матрице меди. На плоских гранях диска медь и ниобий образуют границу раздела Cu(111)/Nb(110). Использовались периодические граничные условия. Моделирование проводилось при нулевом давлении и различных температурах 1200 К и 1500 К. Такие высокие гомологические температуры меди выбирались для ускорения процессов в соответствии с возможностями молекулярной динамики при их анализе. Для детального исследования структуры дополнительно моделировался отдельный кластер ниобия в матрице меди и рассчитывалась радиальная функция распределения (РФР) атомов, центрированная на атомах Nb в этом кластере. Преобразования включений ниобия в результате моделирования иллюстрируются на рисунке 2.11, где опущены изображения атомов меди, вместе с количественным анализом структуры с помощью расчетов РФР и сопоставлением с ГЦК Cu и ОЦК Nb после охлаждения до 300 К.

Из анализа результатов моделирования в работе [34] обнаружено, что эволюция структуры межфазной границы конечной кривизны сопровождается выделением кластеров ниобия в матрицу меди. Анализ локальной топологии связей показал, что в этом процессе структура выделений ниобия меняется из ОЦК в плотноупакованную структуру по типу ГЦК и ГПУ. Это количественно подтверждается видом рассчитанной РФР.

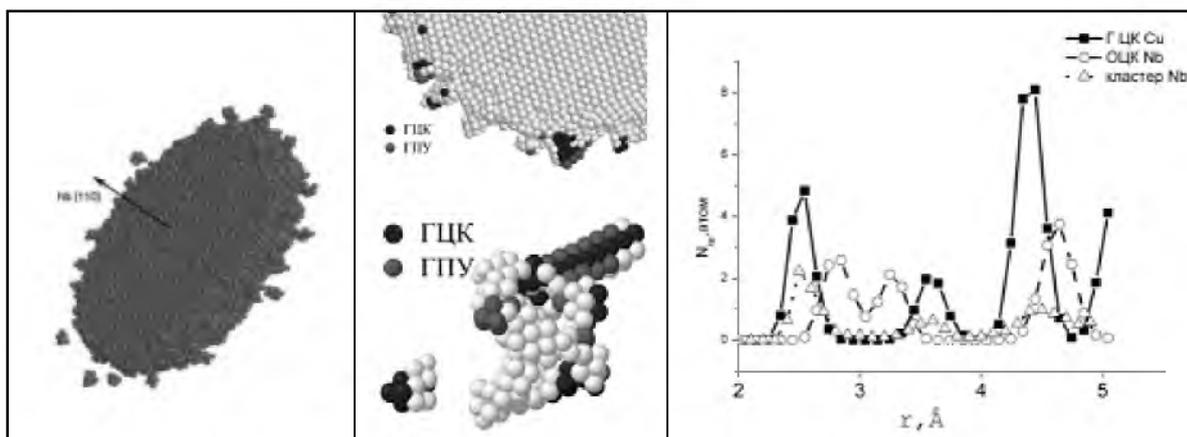


Рисунок 2.11 – Преобразовавшийся диск ниобия, локальная структура на краях диска и в отдельном кластере и РФР атомов ниобия в кластере [34]

Как видно из рисунка 2.11, положения первых пиков РФР ниобия в кластере по сравнению с РФР при 300 К в ГЦК и ОЦК структурах меди и ниобия, соответственно, показывает изменение межатомных расстояний в кластере ниобия на характерные пики для ГЦК структуры меди. При этом первый и второй пики, наблюдаемые в ОЦК ниобии, отсутствуют для кластера ниобия в матрице меди. Из проведенного анализа следует, что рассмотренный кластер является когерентным кластером ниобия в матрице меди. При этом его структура характеризуется плотной упаковкой атомов с искажением решетки как в области, занимаемой атомами ниобия, так и прилегающей к кластеру области решетки меди, поскольку анализ топологии связи между атомами не определил ГЦК либо ГПУ тип окружения всех атомов ниобия, хотя на плотную упаковку окружения этих атомов однозначно показывают положения двух первых пиков в РФР. В качестве физической природы обнаруженного явления в работе рассматривается термодинамическая сила, обусловленная выигрышем в энергии за счет частичного перехода высокоэнергетичной некогерентной границы конечной кривизны в когерентную границу, который превосходит повышение энергии объема кластеров ниобия в метастабильном состоянии, благодаря их малым размерам.

Здесь следует отметить, что обнаруженный механизм перемешивания меди и ниобия с наследованием ОЦК металлом, в данном случае – ниобием, плотноупакованной решетки матрицы не является уникальным и наблюдался экспериментально. Подобное когерентное растворение несмешиваемых элементов на межфазной границе отмечалось в литературе в системе Cu-Fe при механическом сплавлении компонентов [37].

Обнаруженное в работе явление кластерного растворения ниобия вблизи межфазной границы Cu/Nb конечной кривизны предлагается в качестве физического объяснения наблюдаемой аморфизации такой границы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Благодаря искажению решетки кластерами четкое изображение на просвет проекции плотноупакованных рядов атомов меди в области границы теряется и такие области воспринимаются как аморфные. Вместе с тем они не представляют реальную аморфную структуру, образуемую в результате перемешивания на атомном уровне взаимно не растворимых компонентов, как считалось ранее при интерпретации изображений таких границ в проходящих электронах.

В работе [34] рассматриваются примеры расчета энергии границы Cu/Nb специальной ориентации Курдюмова-Закса и отмечается ограниченность использованного метода расчета из-за искусственного наложения периодических граничных условий, что не позволяет исследовать анизотропию этой энергии, которая требует рассмотрения большого набора ориентаций границы. Периодические условия вводят для устранения влияния свободных поверхностей на результаты расчетов. Объединив идеи расчета энергетических характеристик кластеров и границ зерен в нанокристаллических материалах, в работах [34-36] разработан метод расчета энергии

межфазной границы между несоизмеримыми решетками разных компонентов в многослойном композите без привлечения искусственных периодических граничных условий и учитывающий влияние свободных поверхностей с требуемой точностью. Метод использует серии модельных образцов двухслойных пленок цилиндрической формы и иллюстрируется на примере границ раздела Cu(111)/Nb(110). Ориентация слоев в плоскости межфазной границы в каждом образце одной серии задается углом поворота θ слоя меди вокруг оси, параллельной кристаллографическому направлению [111]. Взаимная ориентация Нишиямы-Вассермана решеток меди и ниобия, при которой направления Nb[001] и Cu [110] параллельны, принято в качестве начала отчета угла поворота. При таком выборе ориентация Курдюмова-Закса соответствует углу поворота $\theta \sim 5^\circ$.

Естественно предположить, что зависимость избыточной энергии $\Delta E(R)$ пленки (бикристалла в форме цилиндра) по отношению к сумме энергий того же количества атомов меди и ниобия в идеальных решетках меди и ниобия, соответственно, от радиуса цилиндра R должна описываться формулой

$$\Delta E(R)/R = (\gamma_{Cu/Nb} + \gamma_{Cu(111)} + \gamma_{Nb(110)})\pi R + \gamma_s 2\pi h \quad (1)$$

где $\gamma_{Cu/Nb}$ – энергия межфазной границы, $\gamma_{Cu(111)}$ – энергия поверхности (111) меди, $\gamma_{Nb(110)}$ – энергия поверхности (110) ниобия и γ_s – средняя энергия поверхности боковой грани цилиндра, отнесенные к единице площади соответствующей границы, h – высота цилиндра [34]. Отсюда энергия межфазной границы при заданном угле θ может быть рассчитана из линейной интерполяции зависимости (1). Также рассчитывается необходимая для учета в формуле (1) величина суммы поверхностных энергий $\gamma_{Cu(111)} + \gamma_{Nb(110)}$ в рассмотренном примере) плоских граней цилиндра, оканчивающихся медью и ниобием, однако в этом случае слои в пленках разносятся на расстояния большие радиуса межатомного взаимодействия.

Предложенный метод и результаты расчета анизотропии энергии межфазной границы иллюстрируются на рисунке 2.12, где показан образец двухслойной пленки Cu/Nb, пример расчета зависимости (1) для различных радиусов цилиндров R в случае $\theta = 0^\circ$, результаты расчетов изменения энергии межфазной границы $\delta\gamma(\theta)$ при отклонении от ориентации Нишиямы-Вассермана поворотом слоев меди на угол θ и схематичные изображения двух типов увеличения энергии границы при отклонении от специальной ориентации с низкой энергией. Как видно из примера зависимости (1) на рисунке 2.12, данная зависимость с большой точностью является линейной, что обеспечивает высокую точность расчета энергии межфазной границы в предложенном методе (ошибка не более 1 мДж/м²), несмотря на присутствие свободных поверхностей у используемых модельных образцов.

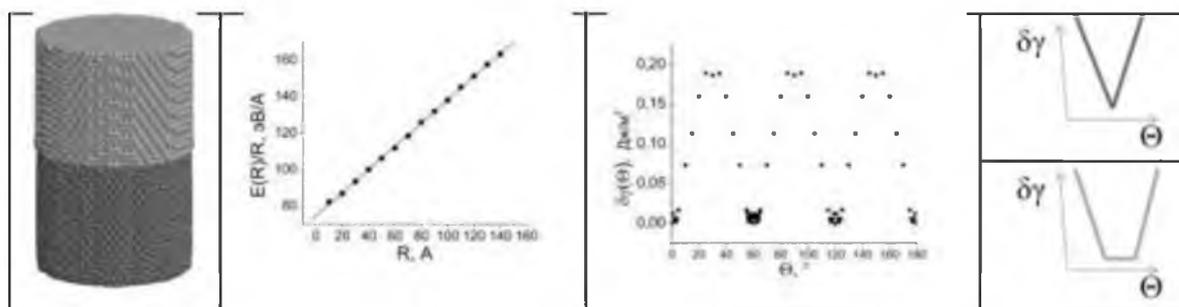


Рисунок 2.12 – Образец пленки Cu/Nb, пример зависимости (1), рассчитанные изменения $\delta\gamma(\theta)$ и два типа зависимости $\delta\gamma(\theta)$ вблизи специальной ориентации [34]

Изменения рассчитанных величин $\delta\gamma(\theta)$ характеризуются минимумами, разделенными быстро нарастающими барьерами до значений $\sim 0,2$ Дж/м², что указывает на значительную анизотропию энергии межфазной границы Cu/Nb. Рисунок 2.12 также иллюстрирует обнаруженную отличительную особенность анизотропии энергии межфазной границы Cu/Nb – вблизи каждого минимума находится область шириной $\sim 10^\circ$, где расположено множество структур, близких по энергии. Для

сравнения следует обратить внимание, что, как известно из экспериментальных исследований и теоретических рассмотрений, энергии поверхностей и границ зерен в металлах меняются пропорционально величине угла отклонения от специальных ориентаций с низкими энергиями $\delta\gamma(\theta) \sim |\theta|$, что приводит к существованию четких локальных минимумов и подобные множества структур отсутствуют.

Отмеченные особенности межфазной границы Cu/Nb в работе [34] предлагается использовать для физического объяснения ряда ее свойств. Небольшие изменения ориентации границы, вызванные попаданием в нее решеточных дислокаций в процессе пластической деформации и радиационного облучения не меняют энергию границы. В то же время ее трудно вывести внешними воздействиями из особой области ориентаций с множеством близких по энергии структур из-за необходимости преодоления резких и высоких барьеров. Это объясняет способность границ в наноламнатах Cu/Nb аккомодировать дефекты радиационного происхождения без накопления избыточной энергии и обеспечивать стабильность процесса пластической деформации наряду с известным специфичным развитием плоскостей скольжения в композите вблизи ориентации Курдюмова-Закса. Развитый подход может быть использован как один из методов прогнозирования радиационной стойкости и возможности получения наноламинатов горячей прокаткой предварительным установлением обнаруженной особенности анизотропии энергии границы между выбранными металлическими системами с ГЦК и ОЦК структурами из результатов компьютерного моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-02-00402_А).

Список литературы:

1. Shikov A., Pantsyrnyi V., Vorobieva A., Silaev A., Belyakov N., Potapenko I., Mareev K., Vdovin V., Nikulin A., Klimentko E., Novikov S., Novikov M. Investigation of the multifilamentary (Nb, Ti)₃Sn conductors with Cu/Nb reinforced stabilizer // IEEE Transaction on Applied Superconductivity. 1997. V. 7. N 2. P. 1372-1375.
2. Bevk J., Harbison J.P., Bell J.L. Anomalous increase in strength of in situ formed Cu-Nb multifilamentary composites // Journal of Applied Physics. 1978. V. 49. N 12. P. 6031-6038.
3. Spitzig W., Krotz P. A comparison of the strength and microstructure of heavily cold worked Cu-20%Nb composites formed by different melting procedures // Scripta Metallurgica. 1987. V. 21. N 8. P. 1143-1146.
4. Патент США № 4378330, C22F 1/08, 1983.
5. Патент США № 2003019661 (A1), H01B 5/02, от 30.01.2003 г.
6. Панцырный В.И. Исследование и разработка металлургических основ получения нового класса высокопрочных высокоэлектропроводных микрокомпозиционных материалов. Автореферат диссертации д.т.н.: 05.16.01 – Москва, 2003 г., 49 с.
7. Патент на изобретение "Композитный высокопрочный провод с повышенной электропроводностью (RU 2417468: H01B5/02, H01B1) Панцырный В.И., Хлебова Н.Е., Дробышев В.А., Беляков Н.А., Потапенко И.И., Судьев С.В., Зиновьев В.Г. Опубликовано: 10.09.2011.
8. Патент на изобретение "Способ изготовления высокопрочного электропроводника" (RU 2216804: H01B12/00) Салуниин Н.И., Губкин И.Н., Ведерников Г.П., Панцырный В.И., Шиков А.К., Осколков Е.А., Маракулин А.В. Опубликовано: 20.11.2003.
9. Панцырный В.И. Исследование и разработка металлургических основ получения нового класса высокопрочных высокоэлектропроводных микрокомпозиционных материалов. Диссертация на соискание ученой степени д.т.н.: 05.16.01. – Москва, 2003. 249с.

10. Demkowicz M.J., Thilly L. Structure, shear resistance and interaction with point defects of interfaces in Cu-Nb nanocomposites synthesized by severe plastic deformation // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. P. 7744-7756.
11. Snoeck E., Lecouturier F., Thilly L., Casanove M.J., Rakoto H., Coffe G., Askenazy S., Peyrade J.P., Roucau C., Pansymy V., Shikov A., Nikulin A. Microstructural studies of in-situ produced filamentary Cu/Nb wires // *Scripta Materialia*. 1998. V. 38. N 11. P. 1643-1648.
12. Leprince-Wang Y., Han K., Huang Y., Yu-Zhang K. Microstructure in Cu/Nb microcomposites // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. V. A351. P. 214-223.
13. Shikov A., Pansymyi V., Vorobieva A., Khlebova N., Silaev A. High strength, high conductivity Cu-Nb based conductors with nanoscaled microstructure // *Physica C*. 2001. V. 354. P. 410-414.
14. Dubois J.-B., Thilly L., Renault P.-O. et al. Cu-Nb nanocomposites wires processed by severe plastic deformation: effects of multi-scale microstructure and internal stresses on elastic-plastic properties // *Advanced Engineering Materials. Special Issue: Nanostructured Materials*. 2012. V. 14. N 11. P. 998-1003.
15. Schuller I.K. New class of layered materials // *Physical Review Letter*. 1980. V. 44. N 24. P. 1597-1600.
16. Карпов М.И., Внуков В.И., Волков К.Г., Медведь Н.В., Ходос И.И., Абросимова Г.Е. Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрическими толщинами слоев // *Материаловедение*. 2004. № 1. С. 48-53.
17. Коржов В.П., Карпов М.И. Многослойные одно- и двухкомпонентные металлические микро- и нанокомпозиты. Их механические свойства и структура // *Физика и техника высоких давлений*. 2011. Т. 21. № 2. С. 92-102.
18. Yasuna K., Tarauchi M., Otsuki A., Ishihara K.N., Shingu P.H. Bulk metallic multilayers produced by repeated press-rolling and their perpendicular magnetoresistance // *Journal of Applied Physics*. 1997. V. 82. N 5. P. 2435-2438.
19. Huang B., Ishihara K.N., Shingu P.H. Bulk nano-scale Fe/Cu multilayers produced by repeated pressing-rolling and their magnetoresistance // *Journal of Materials Science Letters*. 2000. V. 19. N 19. P. 1763-1765.
20. Beyerlein I.J., Mara N.A., Carpenter J.S., Nizolek T., Mook W.M., Wynn T.A., McCabe R.J., Mayeur J.R., Kang K., Zheng S., Wang J., Pollock T.M. Interface-driven microstructure development and ultra-high strength of bulk nanostructured Cu-Nb multilayers fabricated by severe plastic deformation // *Journal of Materials Research*. 2013. V. 28. N 13. P. 1799-1812.
21. Carpenter J.S., Vogel S.C., LeDonne J.E., Hammon D.L., Beyerlein I.J., Mara N.A. Bulk texture evolution of Cu-Nb nanolamellar composites during accumulative roll bonding // *Acta Materialia*. 2012. V. 60. N 4. P. 1576-1586.
22. Карпов М.И., Внуков В.И., Волков К.Г., Медведь Н.В., Ходос И.И., Абросимова Г.Е. Изменение структуры при отжиге многослойного композита Cu-Nb с нанометровой толщиной слоев // *Материаловедение*. 2004. № 2. С. 47-52.
23. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность материалов металлических поликристаллов. Отв. ред.: Зуев Л.Б., Коротаяев А.Д. Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. – Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.
24. Betekhtin V.I., Kolobov Y.R., Kardashev B.K., Golosov E.V., Narykova M.V., Kadomtsev A.G., Klimenko D.N., Karpov M.I. Elasto-plastic properties of Cu-Nb nanolaminate // *Technical Physics Letters*. 2012. V. 38. N 2. P. 144-146.
25. Saber M., Kotan H, Koch C.C, Scattergood R.O. Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 113. P. 063515(1-10).
26. Andrievski R.A. Thermal stability of consolidated metallic nanomaterials // *Russian Chemical Reviews*. 2014. V. 83. N 4. P. 365-375.
27. Zheng S., Beyerlein I.J., Carpenter J.S., Kang K., Wang J., Han W., Mara N.A. High-strength and thermally stable bulk nanolayered composites due to twin-induced interfaces // *Nature Communications*. 2013. V. 4. P. 1696-1703.

28. Beyerlein I.J., Mayeur J.R., Zheng S., Mara N.A., Wang J., Misra A. Emergence of stable interfaces under extreme plastic deformation // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2014. V. 111. P. 4386-4390.

29. Степанов Н.Д. Получение УМЗ структуры в меди и микрокомпозиционных медных сплавах методами больших пластических деформаций и ее влияние на свойства прочности и электропроводности. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н.: 05.16.01. – Екатеринбург, 2013. 23с.

30. Ekiz E.H., Lach T.G., Averback R.S., Mara N.A., Beyerlein I.J., Pouryazdan M., Hahn H., Bellon P. Microstructural evolution of nanolayered Cu-Nb composites subjected to high-pressure torsion // *Acta Materialia*. 2014. V. 72. P. 178-191.

31. Попова Е.Н., Попов В.В., Родионова Л.А., Романов Е.П., Сударева С.В., Хлебова Н.Е., Панцырный В.И., Воробьева А.Е., Шиков А.К. Особенности микроструктуры и механизмы упрочнения сильнодеформированных композитов Cu-Nb // *Деформация и разрушение материалов*. 2005. № 2. С. 35-40.

32. Popova E.N., Popova V.V., Rodionova L.A., Romanov E.P., Sudareva S.V., Hlebova N.E., Pansyrny V.I., Shikov A.K., Vorobieva A.E. Effect of annealing and doping with Zr on the structure and properties of in situ Cu-Nb composite wire // *Scripta Materialia*. 2002. V. 46. P. 193-198.

33. Кузнецов А.В., Степанов Н.Д., Салищев Г.А., Панцырный В.И., Хлебова Н.Е. Влияние холодной прокатки и отжига на микроструктуру, механические свойства и электропроводность микрокомпозиционного сплава Cu-18%Nb, полученного методом сборки // *Металлы*. 2010. № 6. С. 96-104.

34. Липницкий А.Г. Термодинамика и компьютерное моделирование на атомном уровне металлических систем с наноразмерной структурой. Диссертация на соискание ученой степени д. ф.-м.н.: 01.04.07. – Белгород, 2010. 264 с.

35. Липницкий А.Г., Неласов И.В., Клименко Д.Н., Марадудин Д.Н., Колобов Ю.Р. Молекулярно-динамическое моделирование многослойного композита Cu/Nb // *Материаловедение*. 2009. № 6. С. 7-10.

36. Неласов И.В., Липницкий А.Г., Колобов Ю.Р. Исследование эволюции межфазной границы Cu/Nb методом молекулярной динамики // *Известия ВУЗов. Физика*. 2009. Т. 52. № 11. С. 75-80.

37. Wei S., Oyanagi H., Wen C., Yang Y., Liu W. Metastable structures of immiscible Fe_xCu_{100-x} system induced by mechanical alloying // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997. V. 9. N 50. P. 11077-11083.