

Tartu Ülikool
Füüsika-keemiateaduskond
Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut
Füüsika Instituut

Urmas Vesi

Magistritöö

Korduvalt plastiliselt deformeeritud vase omadused

rakendusfüüsika erialal

juhendaja: vanemteadur, Ph.D Rünno Lõhmus

Tartu 2006

Kasutatud lühendeid

AFM – *Atomic Force Microscopy*, aatomjõumikroskoopia

ARB – *Accumulative Rolling-Bonding*, korduv rull-valtsimine

CEC – *Cyclic-Extrusion-Compression*, tsükliline vormist läbipressimine-kokkusurumine

ECAE – *Equal - Channel Angular Extrusion*, homogeenne kanaliga vormist läbipressimine

ECAP – *Equal - Channel Angular Pressing*, homogeenne kanaliga vormist läbipressimine

fcc – *Face-Centered Cubic*, tahkkeskendatud kuubiline (võre)

HAB – *High Angle Boundary*, terakesed suure misorientatsiooninurgaga

HCV – *Hard Cyclic Viscoplastic*, tsükliline viskoplastne (deformatsioon)

HPT – *High Pressure Torsion*, väänamine koos välisrõhu avaldamisega

MDF – *Multi-Directional Forging*, mitmesuunaline valtsimine

RCS – *Repetitive Corrugation and Straightening*, korduv painutamine ja õgvendamine

SPD – *Severe Plastic Deformation*, korduv plastiline deformatsioon

SEM – *Scanning Electron Microscopy*, skaneeriv elektronmikroskoopia

TE – *Twist Extrusion*, läbipressimine kruviprofiiliga kanalist

UFG – *Ultra Fine Grained*, ülipeeneterastruktuur

1. Sissejuhatus	4
2. Teoreetiline ülevaade	6
2.1 Nanostruktuursete materjalide saamisviise	6
2.2 Korduv plastiline deformatsioon	6
2.2.1. Terminoloogia ja materjalide klassifitseerimine	6
2.2.2. ECAP ajaloost	8
2.2.3. ECAP olemus	8
2.2.4. ECAP numbrilise analüüsi meetoditest	11
2.2.5. Enesekooskõlaline kiirusvektorite väli	13
2.2.6. Voolamise seaduspärasused	13
2.3. Teisi materjalide korduva plastilise deformeerimise viise	15
2.3.1 CEC – tsükliline vormist läbipressimine-kokkusurumine	15
2.3.2. HPT – väänamine koos välisrõhu avaldamisega	16
2.3.3. TE – läbipressimine kruviprofiiliga kanalist	17
2.3.4. MDF – mitmesuunaline valtsimine	17
2.3.5. RCS – korduv painutamine ja õgvendamine	18
2.3.6. ARB – korduv rull-valtsimine	19
2.4. Aatomjõudude mikroskoopia ja profilomeetria	21
2.4.1. Lühidalt teooriast	21
2.4.2. Üldine tehnika, töötamispõhimõtted	22
2.4.3. Erinevad topograafilised meetodid	24
3. Eksperimentaalne osa.	26
3.1 Katse ülesehitus	26
3.2 Tulemused	28
3.4 Järeldused	34
3.5 Kokkuvõte	35
3.6 Tänuavaldused	35
4. Summary	36
5. Viited / References:	37

1. Sissejuhatus

Esimesed ajaloolised jäljed materjalide korduvast plastilisest deformeerimisest ulatuvad juba muistsesse Hiinasse [1] ja seda eelkõige erinevate sepistamistehnikate näol. Kaasaegses teaduses võib esimeseks tõsiseks katseks seletada korduva plastilise deformatsiooni mehhanisme pidada Bridgmani klassikalisi katseid USA-s 1950-ndate alguses [2]. Laboratoorsetes ja ka mõningates tööstusrakendustes osutus teedrajavaks V.M. Segal et al artikkel 1980-ndate alguses [38], mis tutvustas ECAP meetodit sellisel kujul, nagu see on enimkasutatav tänapäeval. Artiklite suur tähtsus tulenes meetodi uudsusest, mis võimaldas ka massiivsemates objektides tekitada peeneteralisi struktuure [3, 4].

Erinevad peeneteralise ja nanokristallilise struktuuriga materjalide tootmise tehnoloogiad on eriti viimasel dekaadil kõrge teadusliku ja kommertshuvi all. Ajalooliselt kujunesid siin teedrajavaiks artiklid [5, 13] ja nendest edasiarendatu [6]. Sellised materjalid omavad tööstuslikes rakendustes tavaliste ees palju eeliseid: suur tugevus, sitkus, superplastsus. Superplastsed materjalid võimaldavad suure voolavuse tõttu endas suhtelisi deformatsioone 200% ja rohkemgi ilma et nad katkeks [7, 41]. Tavapärastest tehnoloogiatest võiks nimetada termotöötlust, mille käigus esineb aines deformatsioon ja rekristallisatsioon; terastes ja titaansulamites lisaks faasi muundumine tahkes olekus. Sellisel viisil saadud materjali terakese joonmõõtmed ületavad 1µm [8].

Viimastel aastatel on suur osa submikromeetrilise terasuurusega materjalide saamisviiside teaduslikest ja tehnilistest uurimustest koondunud ühte – ulatusliku plastilise deformatsiooni (*SPD – Severe Plastic Deformation*) – harru. SPD hõlmab omakorda enda all mitmeid erinevaid meetodeid, kuid kõigile on omane see, et protsessi kordamisel suhteline deformatsioon materjalis akumul eerub [9, 10].

Seni on uuritud peeneteraliste materjalide mikrostruktuuri peamiselt skaneeriva elektronmikroskoobi (*SEM – Scanning Electron Microscopy*) abil, mis võimaldab uuritavast aimest saada tasapinnalisusesse, kahemõõtmelisusesse kalduva iseloomuga pildi, millelt on raske, kui mitte võimatu ligikaudseltki hinnata kolmandat, sügavus/kõrgusmõõdet. Selles töös on üritatud probleemi lahendada ning võetud uudse meetodina kasutusele aatomjõumikroskoopia (*AFM – Atomic Force Microscopy*) materjalipindade profiilide mõõtmisel. Seejuures tuleb täpsustada, et aatomjõumikroskoopia meetodeid

endid tarvitatakse praeguseks ajaks laialdaselt juba mõnda aega (AFM-i leiutasid teadlased Binnig, Quate ja Gerber 1986. a. [11]), kuid antud valdkonnas on kasutamisharjumused seni suhteliselt harvad.

AFM omaduste rakendamine võimaldab meil aine struktuurist lisaks teada saada muud kasulikku informatsiooni. AFM abil saame leida näiteks materjali terakeste mõõtmeid (lisaks tavapärastele kahele mõõtmele ka kolmanda, nagu juba mainitud) ja seda vähemalt suurusjärgu suurema lahutusega kui SEM-iga saavutatav. Samuti saame AFM abil mõõdetud faasipildist välja lugeda, kas materjalis pole võõrainest tingitud teralisi defekte ning samas hinnata ka nende suurusi ja paiknemist.

Mehaaniliselt tavalistest tugevamate peenstruktuuriga materjalide omadused leiavad laialdast kasutamist näiteks lennuki- ja autotööstuses. Nende valdkondade kiire arengu tõttu kaasajal on antud töös uuritu aktuaalne. Töös uuriti vase käitumist staatilise ja vibratsioonkoormuse all, mis sageli esinevad materjalide kasutamisel realses elus.

Autori osa töös seisneb eksperimendis osalemises ja AFM abil pinnaprofiilide mõõdistamises. Samuti viis ta ennast kirjanduse abil kurssi erialase terminoloogiaga, kasutatavate eksperimentaalsete ja tehnoloogiliste võtetega ning püüdis saada ettekujutust konkreetsetest vaske kui meie katseobjekti puudutavatest edusammudest antud vallas.

Käesolev töö on teostatud TÜ Füüsika Instituudi ning TTÜ Materjalitehnika Instituudi metallide tehnoloogia õppetooli ja metallurgialabori koostööna. TÜFI-s teostati vase pinnaprofiilide mõõtmised AFM-iga, TTÜ-s mehaaniline töötlemine ning pinnaprofiilide mõõtmine SEM-iga.

2. Teoreetiline ülevaade

2.1 Nanostruktuursete materjalide saamisviise

Nanostruktuurset materjale saadakse kahel põhimõtteliselt erineval viisil [12].

Esimene, nn “alt üles” lähenemine tähendab nanomaterjalide koostamist elementaarkoostisosadest – üksikutest aatomitest, nanomõõtmelistest osakestest. Ent nanopulbrite konsolideerimine esitab suuri väljakutseid tehnoloogiate osas, kuna enamik praegu kasutusel olevatest meetoditest hõlmab soojendamise ja välisrõhu avaldamist. Konsolideerumise käigus toimivad negatiivsete kõrvalefektidena graanulite kasv, mida saab vähendada või aeglustada nanopulbri oksüdeerimise või lisandite lisamisega, ning liigne poorsus ja absorbeerunud gaasid.

Teine, nn “ülalt alla” lähenemine tähendab kokkuvõtlikult olemasoleva jämedateralise materjali peenestamist nanostruktuurseks. Kõige laialdasemat kasutamist on leidnud SPD [9]. SPD teel saadud materjalidel on keskmine graanuli läbimõõt tüüpiliselt >100nm. Siiski on väikeste misorientatsiooninurkadega subgraanulite, dislokatsioonstruktuuride ja koherentsete kristalldomeenide suuruseks mõõdetud tavaliselt alla 100nm. Seega saab SPD – töödeldud materjale klassifitseerida nanostruktuurseteks materjalideks.

2.2 Korduv plastiline deformatsioon

2.2.1. Terminoloogia ja materjalide klassifitseerimine

SPD valdkonna kiire arengu tõttu valitses terminoloogia osas senini mõningane segadus ja mitmetimõistetavus [9].

Materjali terakeste (graanulite) suuruste järgi jaotatakse materjalid mitmesse klassi. Nüüdseks on kokku lepitud üldised üleminekupiirid: polükristallilise materjali terakese keskmine suurus üle 10 μ m – jämedstruktuur, 1-10 μ m – peenstruktuur; alla 1 μ m – ülipeeneterastruktuur (*UFG – Ultra Fine Grained, ultra fine structured*), ka submikroniline struktuur, tüüpiliselt 100nm – 1 μ m ; alla 100nm – nanostruktuur, tüüpiliselt 2nm – 100nm [9,13]. Kihilist ülipeenstruktuuri loetakse ühe-, kiulist kahe- ja teralist kolme-dimensionaalseks.

UFG materjalidele lisanduvad nimetatutele veel täiendavad nõuded (eeldades, et me ei vaatle mikroskoopilise suurusega materjalitükke): peavad sisaldama üldiselt homogeenseid ja paraleelsete telgedega mikrostruktuure, kusjuures terade tahkudel on subgraanulite telg enamasti hálbinud tera üldisest pikiteljest küllaltki suure nurga ($>10^\circ$ [14, 15]) võrra. Selliste subgraanulite kohta kasutatakse kirjanduses spetsiifilist terminit: *HAB* – *High Angle Boundary*. Eksperimendid näitavad, et tähtis on HAB struktuuride esinemine suhteliselt suure murdosana graanulite koguhulgast, mis kindlustab materjalile vajalikud unikaalsed omadused [9].

Uurimused on näidanud, et ulatuslik plastiline deformatsioon osutub materjalis submikronilise struktuuri tekitamisel efektiivseks meetodiks. Eksperimentaalsetel vaatlustel on leitud, et suhtelistel deformatsioonidel ε :

- $\varepsilon=0$ → kristallivõre;
- $\varepsilon=0,04$ → hakkab juba moodustuma teraline struktuur;
- $\varepsilon=0,2$ → terastruktuur selgelt eristatav;
- $\varepsilon>4$ → ulatuslik plastiline deformatsioon;
- $\varepsilon=8$ → peenstruktuur selgelt välja kujunenud; tera mõõde suurusjärgus $1\ \mu\text{m}$.

Materjalide korduvaks plastiliseks deformeerimiseks kasutatakse erinevaid tehnikaid: homogeense kanaliga vormist läbipressimine (*ECAE* – *Equal - Channel Angular Extrusion*), tsükliline vormist läbipressimine koos kokkusurumisega (*CEC* – *Cyclic-Extrusion-Compression*), väänamine koos välisrõhu avaldamisega (*HPT* – *High Pressure Torsion*), läbipressimine kruviprofiiliga kanalist (*TE* – *Twist Extrusion*), mitmesuunaline valtsimine (*MDF* – *Multi-Directional Forging*), korduv painutamine ja õgvendamine (*RCS* – *Repetitive Corrugation and Straightening*) ning korduv rull-valtsimine (*ARB* – *Accumulative Rolling-Bonding*). Viimane sobib suure läbilaskevõime tõttu industrialarakendusteks.

Ulatuslikku plastilist deformatsiooni saab materjalis tekitada ka alternatiivsel meetodil – aurustades materjali ning lastes seejärel uuesti kondenseeruda.

ECAE asemel kasutatakse viimasel ajal terminoloogias väga sageli samaväärselt *ECAP* – *Equal-Channel Angular Pressing*. Seda hakkamegi nüüd töös kasutama, kuigi sisuliselt on need kaks mõistet samaväärsed.

2.2.2. ECAP ajaloost

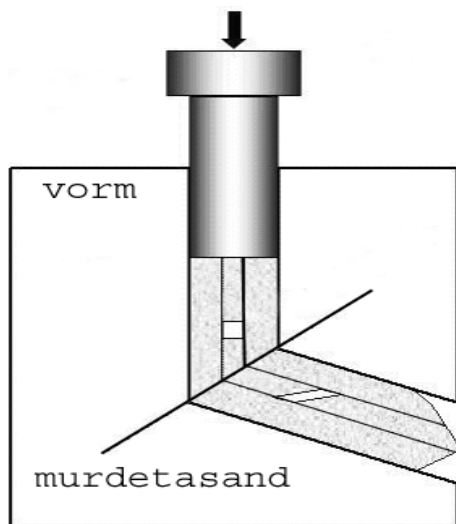
ECAP meetodi töötas välja Vladimir Segal endises Nõukogude Liidus 1977. a, saades selle eest ka NL leiutissertifikaadi, mis oli tol ajal patendi analoogiks.

ECAP-ist kujunes originaalne viis tekitamiseks ulatuslikku plastilist deformatsiooni erinevates materjalides põhjustamata seejuures geomeetrilise kuju ja ristlõike olulist muutust. Seejuures saab protsessi põhimõtteliselt piiramatult arv korda järjest rakendada ning kui lisaks veel materjali peale iga läbipressimist ümber oma pikitelje erinevate nurkade all pöörata, saab luua erineva keerukusastmega, ka üsna kompleksseid, mikrostruktuure ja tekstuure. ECAP on andnud suurepäraseid tulemusi ka pulbriliste materjalide tihendamisel [16].

Uurimine kontsentreerub põhiliselt 2 harru:

- 1) plastilise deformatsiooni mehhanismide teoreetiline (matemaatiline modelleerimine, jne.) ja eksperimentaalne uurimine;
- 2) uute ECAP tehnoloogiate otsimine ja juurutamine, eeliste ja puuduste analüüs.

2.2.3. ECAP olemus

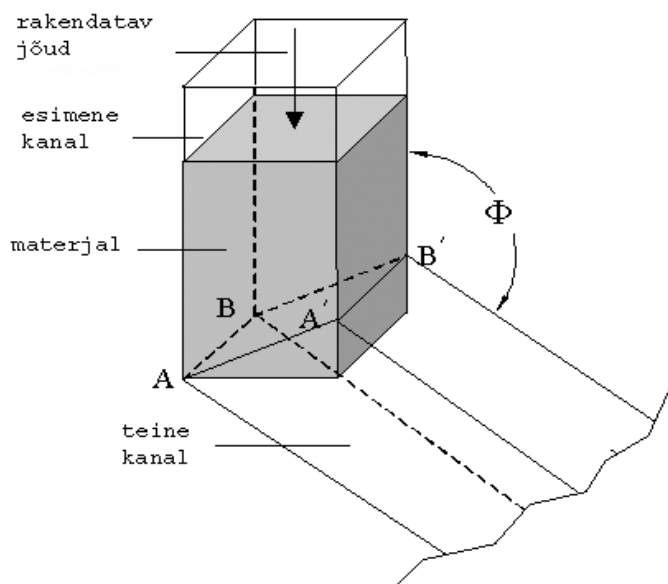


ECAP meetod tekitab ühtlase ja ulatusliku plastilise deformatsiooni kristallvõre sõlmede nihkumise teel. Tüüpiline katse ülesehitus on kujutatud joonisel 1 [17]. Kaks pressimiskanalit ühendatakse otsapidi teatud nurga all murdetasandil. Välisjõu rakendamisega (joonisel 1 noole suunas) surutakse uuritav materjal läbi vormi. Murdetasandil

Joonis 1. ECAP põhimõte.

(joonisel 2 AA'B'B) toimub materjali deformeerumine, kujuteldava materjalitüki väljavenimist näeme joonistel 1 ja 3. Lisaks tasub tähele panna asjaolu, et teatud väike osa tüki esiotsast ei deformeeru plastiliselt isegi ka mitmekordsel läbimisel, juhul kui me protsessi kordamisel sisestame materjali vormi kogu aeg sama ots ees. Hõõrdumise vähendamiseks kasutatakse määrdeainena sageli õliga segatud molübdeensulfiidi MoS_2 , pressimise kiiruseks on kirjanduse andmeil 30 mm/min, rull-valtsimisel võib kiirus küündida suurusjärku 1 m/min.

Enamikes rakendustes valitakse kanalite ristlõige ühtlane ruudukujuline nagu joonisel 2 [18], et hõlbustada protsessi korratavust. On mõistetav, et põhimõtteliselt võiks kasutada ka ühtlast ümmargust kanalit, ent seejuures võib materjalitükk läbipressimise



Joonis 2. ECAP ruudukujulise kanaliga.

käigus ümber oma pikitelje pöörduda ning eelnevalt soovitud mikrostruktuuride saavutamine võib muutuda raskemaks. Veidi täpsem arutlus järgneb allpool.

Kasutatakse 4 erinevat fundamentaalset teekonda erinevate mikrostruktuuride moodustamiseks, ainetükki pööratakse ümber oma pikitelje kahe järjestikuse läbimise vahepeal ($\pm n 90^\circ$, n valitakse 0,1 või 2):

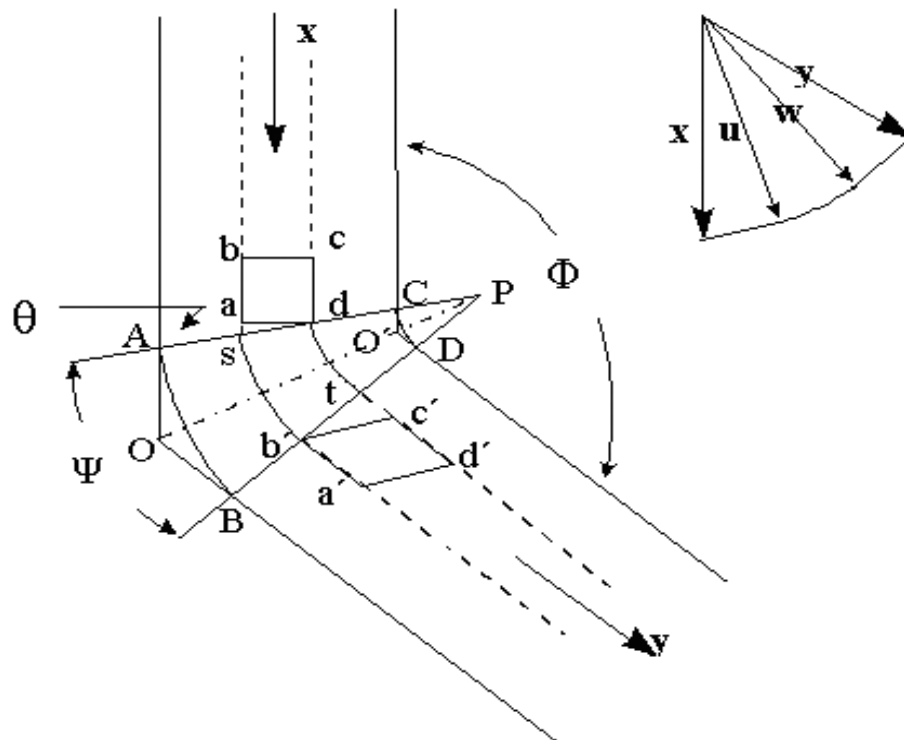
- A – ainetükki ei pöörata (0°)
- B_a – ainetükki pööratakse 90° vastupäeva (-90°)
- B_c – ainetükki pööratakse 90° päripäeva ($+90^\circ$)
- C – ainetükki pööratakse 180° päripäeva ($+180^\circ$)

Ainetüki pööramine tähendab sisuliselt murdetasandi ümberorienteerimist ainetüki suhtes.

Teekondade valimine ja nende järjestuse planeerimine osutub väga oluliseks, eriti kui tahetakse moodustada mingi kindla terade orientatsiooni ja kujuga mikrostruktuure [8, 18].

Teekond A tekitab enim pikliku kujuga terasid ning kihilisi mikrostruktuure (algne ristlõige venib ainult liikumise suunas pikemaks), B_c aga sama teljeorientatsiooniga terasid ning kiulisi struktuure (algne ristlõige pöörduv ja pikeneb liikumise suunas, deformatsioon pole päris ühtlane kogu katsekeha piirides – enam deformeerub keskmine osa, mille ulatus korduvprotsessil kitseneb). Samuti tekib mitteühtlasi pinnaefekte. Teekonnal C jääb võresõlmede nihe plastsel deformatsioonil samasse tasandisse ning saab uurida sisepinge suurust või selle muutust läbimise kohta. Vastavad eksperimendid kinnitavad seaduspära, et valides teekonna B_c ja $\Phi=90^\circ$, õnnestub tõhusaial viisil tekitada UFG HAB struktuure homogeensetest ja samateljestest graanulitest [8, 18].

Kanali suunanurk Φ (joonis 3) valitakse tavaliselt vahemikus 90° - 120° ja ta avaldab



Joonis 3. Vasakul: deformatsiooni kujunemine ECAP protsessis. Paremal: vaadeldava aineelemendi kiirusvektori muutumine [18].

mõju terade suurusele ning kujule: 120° -ne nurk tekitab ECAE protsessil suuremaid terasid koos suurema küljepikkuste erinevusega kui 90° -ne. Sageli ümardatakse kanali murdekoha

välimest nurka AOB. Kõverusraadiusele AB vastav nurk Ψ valitakse artiklite põhjal vahemikus 0° - 20° .

Suhteline deformatsioon ε läbimi kohta sõltub rohkem Φ -st, vähemal määral ka Ψ -st. On tuletatud seos [19, 42]

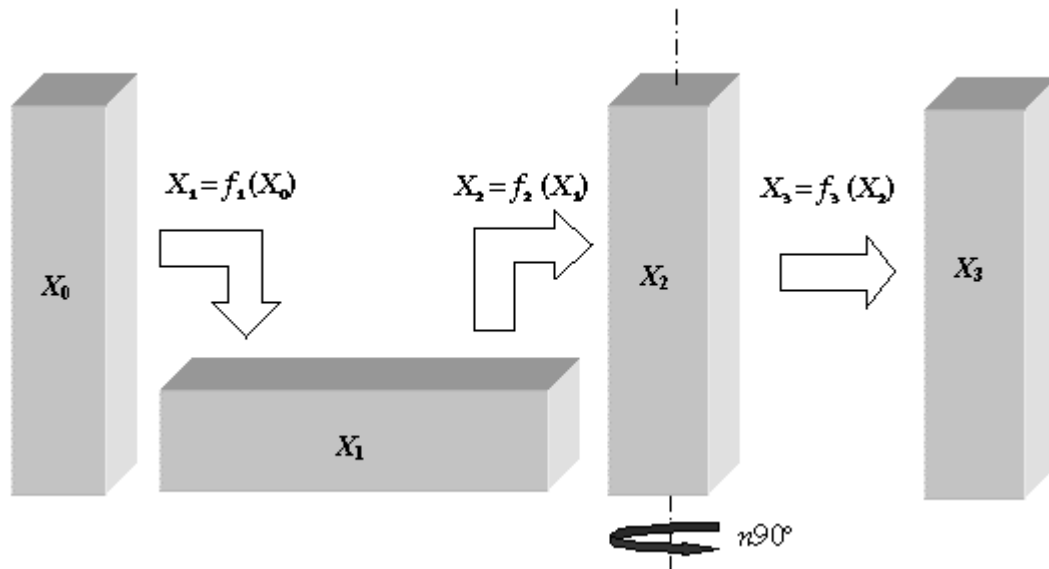
$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \left(2 \cdot \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Phi \cdot \cos ec\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \right)$$

Kui $\Psi=0$, lihtsustub viimane valem nii, et alles jääb vaid esimene liige. Mitmekordsel läbimisel tuleb deformatsioonide akumuliseerumise tõttu suhtelise deformatsiooni arvuliseks hindamiseks viimast seost vastava arvuga korrutada.

Sageli tehakse ECAP aparaadi konstruktsioon juba selline, et nurki Φ ja Ψ oleks võimalik teatud vahemikes muuta kas vormi kuju muutes või siis erinevaid vorme vahetades.

2.2.4. ECAP numbrilise analüüsi meetoditest

Enamikel juhtudel teatakse ette, millist aine mikrostruktuuri soovitakse saavutada. Seega tuleks sobivalt kombineerida ECAP fundamentaalteekondi. On pakutud välja mõned matemaatilised lahendusvõtted [18], kuidas kirjeldada mingi aine ruumalaelemendi



Joonis 4. Tüüpiline ECAP tsükkel [18].

teisenemist erinevate fundamentaalteekondade kasutamisel. Käesolev töö pole küll pühendatud deformatsioonide numbrilisele arvutamisele, kuid antud tähtsat valdkonda oleks mõtekas põgusalt puudutada, kuna näiteks iga deformatsiooni graafilise visualiseerimise katsele eelnevad sageli põhjalikud ning mahukad matemaatilised arvutused.

Joonisel 4 on kujutatud tüüpilist ECAP tsükli, kus X_0, X_1, X_2, X_3 kirjeldavad materjalitüki asendit absoluutkoordinaatides. Nagu näha, saab tsükli jaotada kolmeks alamtsükliks [18]. Esimene neist

$$f_1 : X_0 \rightarrow X_1$$

kirjeldab algasendis X_0 materjalitüki deformeerumist läbiminekul vormist asendisse X_1 . Teises alamtsükliks

$$f_2 : X_1 \rightarrow X_2$$

toimub asendist X_1 materjalitüki vertikaalne reorienteerimine asendisse X_2 . Kolmandas alamtsükliks

$$f_3 : X_2 \rightarrow X_3$$

pööratakse asendist X_2 materjalitükk ümber oma pikitelje nurga $n \cdot 90^\circ$ võrra asendisse X_3 ning ühtlasi on materjalitükk uueks vormi läbimiseks valmis.

Eelmises kolmes avaldises f_1, f_2, f_3 omasid matemaatilise teisenduse tähendust. Seega peab eksisteerima seos järjestikuste teisenduste vahel [18]

$$X_3 = f_3(X_2) = f_3(f_2(X_1)) = f_3(f_2(f_1(X_0))) = f(X_0)$$

ja saame põhimõtteliselt leida teisenduse f , mis seob materjalitüki algasendit X_0 ja lõppasendit X_3 peale ühekordset vormi läbimist. Teooriat saab põhimõtteliselt rakendada suvalisele materjalitüki elementaarruumalale. Teisendused f_2 ja f_3 kirjelduvad lihtsasti jäiga keha translatsioonide ja pöörete kaudu. Seevastu kahemõõtmelise “murdeteisenduse” f_1 analüütilist kuju ei eksisteeri ning seos

$$f_1 : X_0 \rightarrow X_1$$

tuleb leida numbriliselt. Üks võimalus seda teha on järgmine. Olgu X^t materjalitüki mingi vahepealne asend X_0 ja X_1 vahel ajahetkel t . Muutugu aeg Δt võrra, vastav $X^{t+\Delta t}$ avaldub

$$X^{t+\Delta t} = X^t + \Delta U = X^t + V(X^t) \cdot \Delta t$$

Seejuures materjalitüki elementaarruumala kiirusvektor $V(X^t)$ leitakse ECAP-i enesekooskõlalisest kiirusvektorite väljast [18].

2.2.5. Enesekooskõlaline kiirusvektorite väli

Leidmaks materjali elementaarruumala kiirusi erinevates piirkondades, tehakse mõned eeldused [18]. Viidates joonisele 3, loetakse ECAP protsessis deformatsioonialaks piirkond PABP. Väljaspool seda ala loetakse materjali liikumine absoluutselt jäiga keha seadustele vastavaks kiirustega x ja y . Kui elementaarruumala möödub murdejoontest AC või BD , muutuvad tema kiirusvektorid vastavalt $x \rightarrow u$ ja $w \rightarrow y$.

Nagu näitab joonise 3 parempoolne osa, muutub materjali elementaarruumala kiirusvektori suund deformatsiooniala PABP piires pidevalt, säilitades ka suurusjärku, st $|u|=|w|$. x ja u , x ja y omavahelised suurusjärgulised hinnangud saab leida ruumala jäävuse piirangust:

$$|x| \cdot \sin(\theta) \cdot |AC| = |u| \cdot |AC| = |y| \cdot \sin(\theta) \cdot |BD|$$

milles

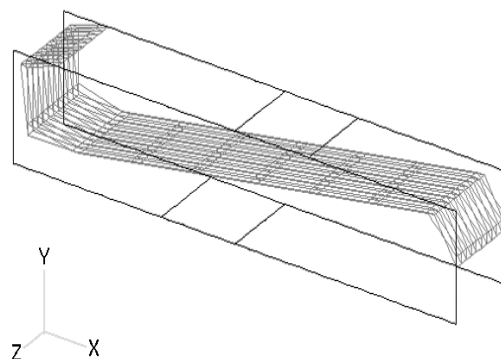
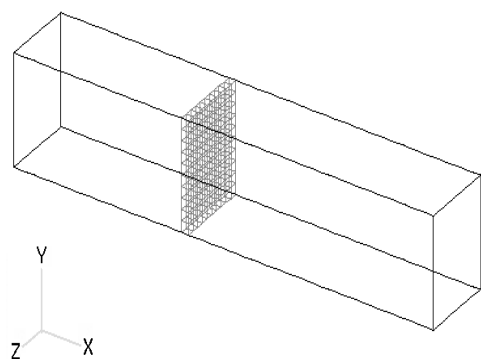
$$\theta = \left(\frac{\Phi + \Psi}{2} \right)$$

θ , Φ ja Ψ tähendused selguvad samalt jooniselt. Seetõttu võib kirjutada, et

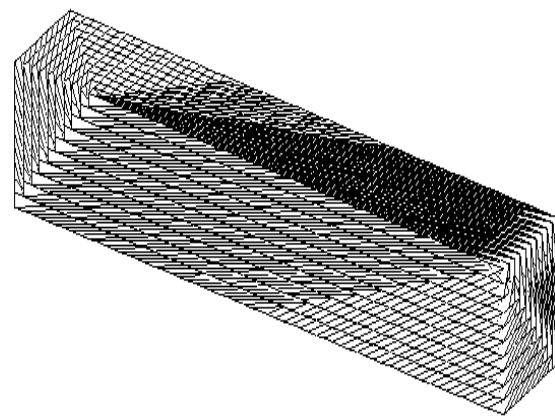
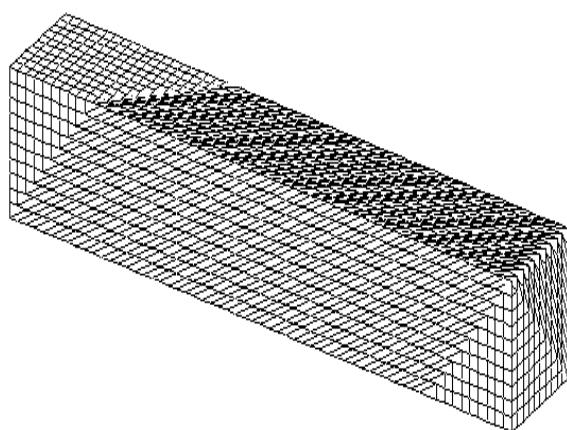
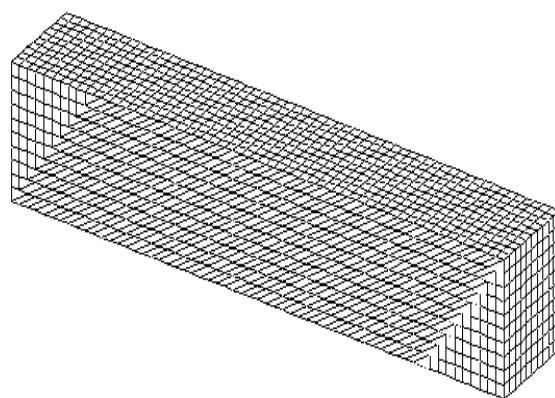
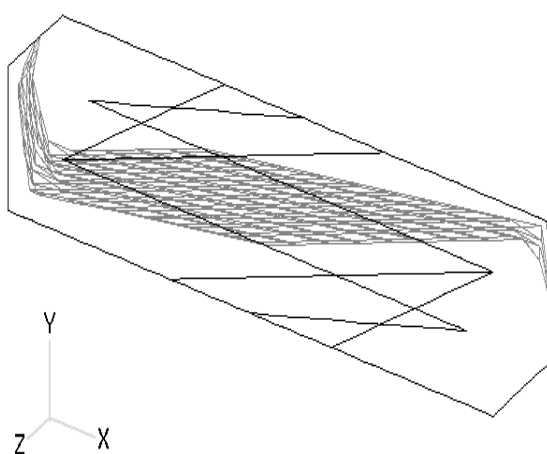
$$\begin{aligned} |u| &= |x| \cdot \sin(\theta) \\ |y| &= |x| \end{aligned}$$

2.2.6. Voolamise seaduspärasused

Defineeritud enesekooskõlalist kiirusvektorite välja ja üle-eelmise alajaotise viimast valemit kasutades saab numbriliste arvutuste abil leida algselt ruumiliselt eri kohtades asuvate materjali elementaarruumalade ümberpaiknemist [18]. Järgnevatel joonistel on kujutatud oodatavaid seaduspärasusi 15cm x 2.5cm x 2.5cm katsekehas.



Joonis 5. Vasakul: Materjalitüki algne ristlõige [18]; paremal: ristlõike muutus peale fundamentaalteekonna A 4-kordset läbimist, $\Phi=90^\circ$, $\Psi=0^\circ$ [18].



Joonis 6. Ülal vasakul: ristlõike muutus peale fundamentaalteekonna B_c 4-kordset läbimist, $\Phi=90^\circ$, $\Psi=0^\circ$ [18]; ülal paremal: elementaarruumalade välispindade kuju muutumine peale fundamentaalteekonna B_c 1-kordset läbimist, $\Phi=90^\circ$, $\Psi=0^\circ$ [18]; all vasakul: elementaarruumalade välispindade kuju muutumine peale fundamentaalteekonna B_c 2-kordset läbimist, $\Phi=90^\circ$, $\Psi=0^\circ$ [18]; all paremal: elementaarruumalade välispindade kuju muutumine peale fundamentaalteekonna B_c 4-kordset läbimist, $\Phi=90^\circ$, $\Psi=0^\circ$ [18].

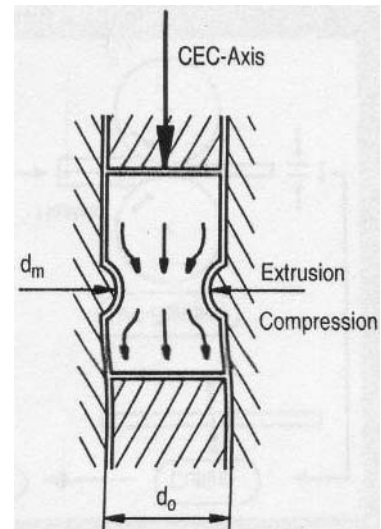
2.3. Teisi materjalide korduva plastilise deformeerimise viise

2.3.1 CEC – tsükliline vormist läbipressimine-kokkusurumine

Meetodit, kus toimub tsükliline vormist läbipressimine koos kokkusurumisega, nimetatakse kirjanduses vahel ka *hourglass – pressing*, seda just pressimisvormi iseloomuliku liivakellakujulisuse tõttu [9].

Antud protsessi põhimõtteskeemi näeme kõrvaloleval joonisel 7. Materjali pressitakse läbi ühtlase silindrilise vormi diameetriga d_0 , millel on eriline kitsam “kaelakoht” diameetriga d_m ($d_m < d_0$) [20]. Kaelakoht takistab materjali hõlpsat liikumist vormi ülemises osas, kus toimub kokkupressimine. Tsükli esimeses osas peale ühekordset läbimist saavutatakse materjali suhtelise deformatsiooni juurdekasvuks [20]

$$\Delta\varepsilon = 4 \cdot \ln\left(\frac{d_0}{d_m}\right)$$



Joonis 7. CEC – protsess [20].

Tsükli teises osas pööratakse materjali liikumissuund vormis vastupidiseks – alt üles – ning kokkupressimine toimub nüüd vormi alumises osas. On selge, et põhimõtteliselt võib protsessi korrata suvaline arv N korda, saades summaarseks deformatsiooniks

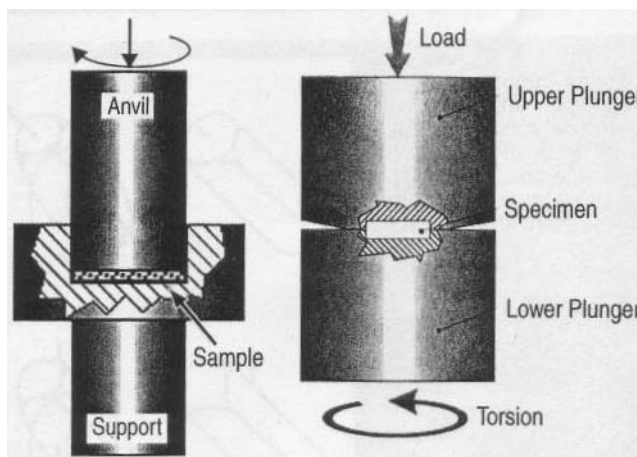
$N \cdot \Delta\varepsilon$. Tüüpiliselt valitakse diameetrite suhe $\frac{d_m}{d_0} \approx 0.9$, järelikut saadakse ühe

kogutsükli läbimisel materjali deformatsiooniks $\varepsilon = N \cdot \Delta\varepsilon \approx 0.4$. Artiklite põhjal on saadud akumulatiivdeformatsioone kuni $\varepsilon = 90$ umbes 25mm pikkuse ja 10mm jämeduse materjalitükiga [20]. Et aga hoida ära materjali soojenemist rohkem kui 5K võrra, valitakse pressimiskiirus madal – mitte üle 0.2mm/s.

Kuigi selle meetodiga saadakse materjalitükis hõlpsamalt oluliselt suuremaid deformatsioone kui mistahes muu ühesuunalisel pressimisel põhineva SPD tehnikaga, osutuvad töödeldud ainetüki mikrostruktuur ja mehaanilised omadused sarnasteks. Nimelt kaob teatud osa dislokatsioone taolisel tsüklilisel edasi-tagasi viisil deformeerimisel [21].

2.3.2. HPT – väänamine koos välisrõhu avaldamisega

Selline nimetus viitab materjalitüki väänamisele kõrge hüdrostaatilise rõhu all. Tavaliselt on töödeldav objekt õhukese ketta kujuline, mis asetatakse vastava objekti-hoidja (liikumatu alasi) õõnsusesse. Kõrget välisrõhku avaldatakse liikuva alasiga, mida saab samal ajal ka ümber oma pikitelje pöörata (joonisel 8 vasakul) [22]. Kui on vaja rakendada välisrõhke üle 2GPa, osutub otstarbekaks teha ühe alasi ots tüvikoonuse kujuliseks, kusjuures nüüd liiguvad mõlemad alased ning nende otstes on objekti paigutamiseks sobivad õõnsused, nagu näidatud joonisel 8 paremal [23, 24]. Kuna antud juhul ei esine materjali väljavoolamist õõnsusest ning ka materjali paksus jääb samaks, saadakse kettakujulises materjalitükis väändedeformatsiooni suu-



Joonis 8. HPT – protsess [22]

ruseks $\gamma = \frac{r}{h} \cdot \varphi$, kusjuures r on kaugus ketta tsentrist, h ketta paksus ja φ väändenurk radiaanides [23, 24]. Alternatiivne teooria arvestab veel deformeeritava aine teatavat väljavoolu õõnsusest ning sellest tingitud kettapaksuse h kahanemist [22].

Teiste SPD meetoditega võrreldes saadakse deformatsiooni arvutamise avaldiseks

$$\varepsilon = \frac{1}{a} \cdot \gamma$$

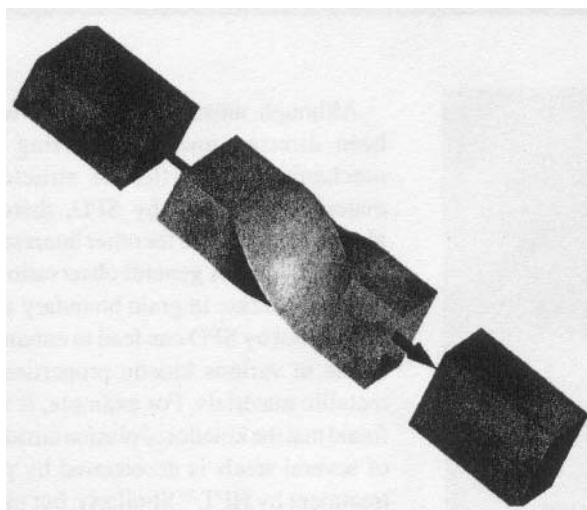
kus a võib omandada erinevaid väärtusi sõltuvalt plastilise voolamise määratluse kriteeriumidest: $a = 2$ Tresca, $a = \sqrt{3}$ von Mises järgi; või $a = 1.65$ tekstuurivabades fcc metallides Taylori polükristallide teooria kohaselt. Viimasel juhul on eksperimentides täheldatud a mõningast vähenemist korduval deformeerimisel.

HPT meetodil deformeeritakse sageli mõõtmelt üsna väikesi objekte ja seega leidnud rakendamist väikesemõõtmeliste pehmete või kalkide magnetite valmistamisel, näiteks mikroeletromehaanikas. HPT – tehnoloogiat on hiljuti proovitud rakendada ka suuremate mõõtmetega materjalitükkide deformeerimisel [25].

2.3.3. TE – läbipressimine kruviprofiiliga kanalist

Tehnoloogiat, kus materjalitükk pressitakse deformeerimiseks läbi ühtlase ristlõike ja kruviprofiiliga kanalist, esitleti 2004. a.[26].

Vastavalt joonisele 9 näeme töödeldava materjalitüki kuju enne kanalis sisenemist, kanalis liikumisel ja väljumisel kanalist. Deformatsioone tekitabki väändumine kruvikujulise profiiliga kanalis. Kanali ühtlase ristlõike tõttu omandab pressitav ainetükk



Joonis 9. TE – protsessi põhimõtteskeem [26]

endise kuju peale igakordset kanali läbimist ning seetõttu on protsess hõlpsalt korratav ning peenestab seejuures efektiivselt terakesi. Eksperimentides on kasutatud erineva ristlõigete kujuga kanaleid v.a. ringikujulisi, mille puhul sellisel meetodil väänamine pole võimalikki.

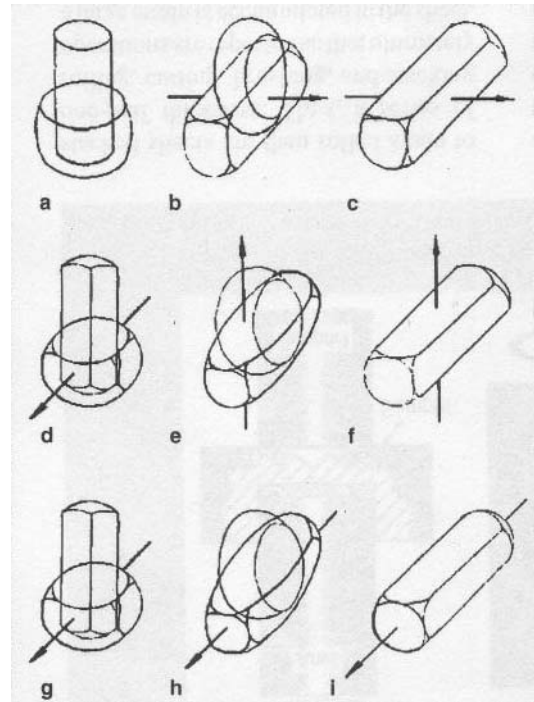
Sarnaselt HPT meetodiga pole plastilise deformatsiooni suurus ühtlane kogu materjalitüki ristlõike ulatuses, omades suuremaid väärtusi kaugemates piirkondades ainetüki pikiteljest koos vastavalt väiksemate terakestega. Selline heterogeensus mikrostruktuurilisel tasemel viib materjali mittehomoogeensete omadusteni: väikseim mehaaniline tugevus ristlõike tsentris. Samuti saab intuiitiivselt järeldada, et taoline heterogeensus süveneb TE – protsessi mitmekordsel rakendamisel, mis on leidnud ka kinnitust [9].

2.3.4. MDF – mitmesuunaline valtsimine

Esimest korda ilmusid seda meetodit UFG – struktuuride saamiseks kirjeldavad artiklid 1990-ndate algul [27 , 28]. Mikrotasemel on deformeerumist kujundavaks jõuks dünaamiline rekristallisatsioon ühefaasilistes metallides ja sulamites.

Meetodi olemus seisneb korduvas materjalitüki sepistamises, suuremate objektide puhul valtsimises, erinevates, enamasti kolmes, sihtides. Sepistamisega kaasneb materjali väljavenimine ristuva(te)s sih(tide)is (joonis 10). Peale väljavenitamist vahetatakse sepistamise sihti ning korratakse protsessi.

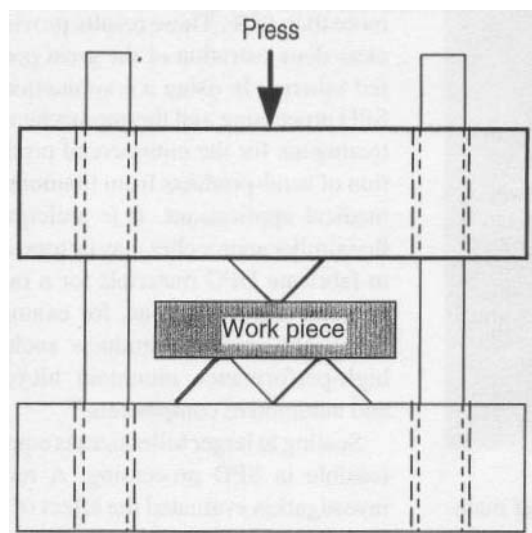
MDF-töödeldud materjali deformatsioonide homogeensus on väiksem kui ECAP- või HPT-töödeldud materjalidel. Ent tehnoloogia leiab rakendust nanostruktuursuse saavutamiseks rabedamates materjalides, sest töötlemine toimub toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel ning ka kasutatavad välisjõud on suhteliselt väikesed. Vajaliku terakeste keskmiste läbimõõtude järgi valitakse töötlemistemperatuur ja deformatsiooni suurus. Töötlemistemperatuuriks sobib tavaliselt näiteks mõni väärtus vahemikust $0.1...0.5 T_m$, kus T_m tähistab materjali absoluutset sulamistemperatuuri. Meetod on osutunud otstarbekaks suuremate nanokristallilise struktuuriga objektide valmistamisel [29].



Joonis 10. MDF – protsess [27]. (a), (b), (c); (d), (e), (f); (g), (h), (i) viitavad vastavalt ainetüki orienteerimisele ja sepiistamisele kolmes üksteisega ristuvast suunas.

2.3.5. RCS – korduv painutamine ja õgvendamine

See meetod on käesolevaks ajaks käibel olnud juba pool kümnendit. Tegemist on korratava kaheastmelise protsessiga [30, 31]. Viidates joonisele 11, pressitakse objekt ülalt alla suunatud jõuga laineliseks, kasutades selleks terava otsaga haamrit ning erilise kujuga alasit. Peale seda asendatakse need tasapinnaliste plaatidega; pressimisel saadakse nüüd jällegi tasapinnaline objekt. Nii saame kogu protsessi korrata palju kordi. Näiteks joonisel 11 toodud haamri ja alasi kuju korral allub objekt töötlemisel nii painutamisele kui murdmisele, mõlemaga kaasneb terakeste joonmõõtmete vähenemine. Näiteks saadi



Joonis 11. RCS – protsess, põhimõtteskeem [30, 31].

RCS meetodil mikrostruktuurse vase terakeste keskmiseks läbimõõduks 760µm [30 , 31]. Sama protseduuri kasutati hiljem ka alumiiniumi peal [32].

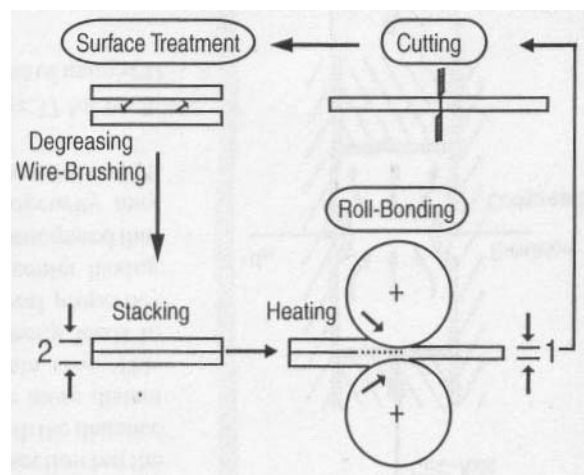
Üheks RCS meetodi eeliseks on võimalus viia see väheste lisakulutustega tööstuslikesse valtsimisrakendustesse. Näiteks võib põhimõtteskeemil kujutatud haamri ja alasi asendada sobivate hambuliste rullidega, moodustades seega pidevalt kulgeva ja majanduslikult ökonoomse protsessi [33].

Hoolimata sellest, et kirjeldatud meetod on juba mõnda aega kasutusel, vajab see ikkagi edaspidiseid uuringuid, et võtta ta kasutusele tööstusliku SPD tehnoloogiana nanostruktuursete materjalide valmistamiseks. Erilist tähelepanu vajavad seadmete konstruktsioonilahendused ning mikrostruktuuri homogeensuse kontrollimise meetodid [9].

2.3.6. ARB – korduv rull-valtsimine

Seda tehnoloogiat on võimalik väheste majanduslike kulutustega liita juba olemasolevatele rullvaltsimisliinidele.

Nagu näeme kõrvalolevalt jooniselt 12, valtsitakse plaadikujulist materjali nii, et paksuseks saadakse pool sellest, mis oli materjalil enne valtsimist [34]. Seejärel lõigatakse plaat pooleks. Pooled asetatakse üksteise peale, et moodustuks kihiline “võileivastruktuur”. Enne üksteisele asetamist plaaditükid rasvatustatakse ja harjatakse puhtaks. Kõik see on vajalik hea kontakti saavutamiseks plaaditükkide vahel. Seejärel valtsitakse kokkuasetatud plaate uuesti poole paksuseni ning protsess kordub.



Joonis 12. ARB – protsess [34].

Ülalkirjeldatud operatsioonide paljukordsel rakendamisel akumulatuuravad lehtmaterjalis suured deformatsioonid. ARB – protsessi N – kordsel rakendamisel saadav deformatsioon avaldub valemiga $\varepsilon_N = 0.8 \cdot N$ [34]. Põhimõtteliselt võib valtsimise ajal materjali ka soojendada piirini, mil veel ei alga rekristallisatsioon.

Praktikas saadakse ARB – töödeldud materjalides ellipsoidsetest terakestest koosnev struktuur, millede materjali valtsimisel liikumise suunaline telg on teistest pikem. Terakeste üks lineaarne mõõde ületab mõnekordselt teisi. Samas on täheldatud, et see mikrostruktuuri omadus ei sõltu kasutatava metalli või sulami tüübist. Kattes valtsitavat materjali protsessi vaheetappidel erinevate pulbriliste ainetega, saadakse metallides omanäolised maatriksstruktuurid, mis võivad tunduvalt muuta esialgse materjali mehaanilisi omadusi [35].

2.4. Aatomjõudude mikroskoopia ja profilomeetria

Aatomjõudude mikroskoopia (*AFM – Atomic Force Microscopy*) kuulub ühe alaliigina skaneeriva teravikmikroskoopia alla, olles kindlasti üheks enimlevinumaks. Mõõdetakse interaktsioonijõude teraviku tipu ja uuritava pinna vahel, mis sõltuvad pinna iseloomust, teravikust ning kaugusest teraviku ja pinna vahel. Teravik võib skaneerimise ajal olla paigal või võnkuda teatud sagedusega.

Skaneeritava pinna suurus on tüüpilistes konstruktsioonides kuni $100 \times 100 \mu\text{m}$ horisontaalses (XY-suunas) ja 4-6 μm vertikaalses (Z-suunas).

2.4.1. Lühidalt teooriast

Kui näiteks kaks elektriliselt neutraalset ja mittemagnetilist keha on eraldatud üksteisest kümne kuni mõnekümne nanomeetrise vahega, on nendevaheline domineeriv jõud van der Waalsi (vdW) interaktsioonijõud [36].

2 aatomi või molekuli vahelised vdW interaktsioonijõud saab jaotada kolmeks:

- orientatsioonilised – püsivat dipool- või multipoolmomenti omavate polaarsete osakeste vahel;
- induktsioonilised – polaarsete ja neutraalsete osakeste vahel, kus polaarne osake indutseerib lähedases neutraalses naabris dipoolmomendi;
- dispersioonijõud – mittepolaarsete osakeste vahel, kelle väga lühiajaliselt fluktueeruvad dipool- või multipoolmomendid interageeruvad omavahel.

Dispersioonijõud üldiselt prevaleerivad orientatsioon- ja induktsioonijõudude üle. Nimetame dispersioonijõude nüüd juba üldiselt vdW jõududeks. Tavaliselt on need tõmbejõu iseloomuga ning kahanevad kiiresti osakestevahelise vahemaa s kasvamisel:

$$F_{VDW}^L(s) \propto -\frac{1}{s^7}$$

Seda nimetatakse ka Londoni jõuks. Kui s on suurem kui mõni nanomeeter, kahaneb dispersioonijõudude kaugusesõltuvus kiiremini:

$$F_{VDW}^C(s) \propto -\frac{1}{s^8}$$

Seda nimetatakse ka Casimiri jõuks.

vdW jõude kahe makroskoopilise keha vahel saab esimeses lähenduses arvutada, kui jätame Casimiri jõud kõrvale ja oletame, et vdW jõud on aditiivsed. Sfääri raadiusega R , mis asub pinnast kaugusel s , jaoks saame

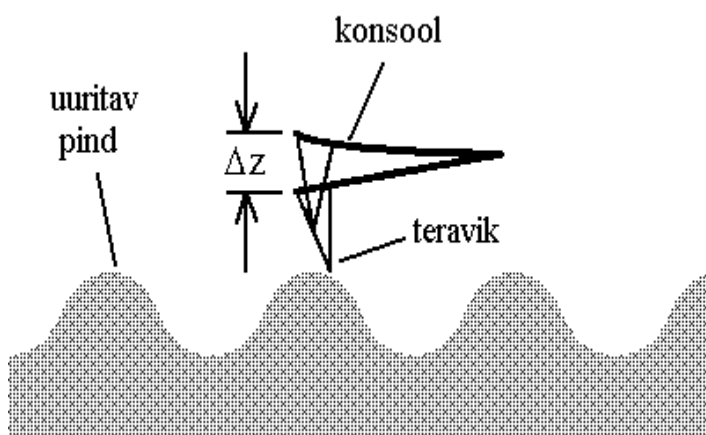
$$F_{VDW}(s) \propto -\frac{H \cdot R}{6 \cdot s^2},$$

kus H on materjalidest sõltuv Hamakeri konstant.

vdW jõude on eksperimentaalselt uuritud juba ammu enne AFM-i sünni – 1970.-ndate algusest. Mõõtmismeetod on aga jäänud samaks: konsooli painde registreerimine ning Hooke'i seadusest jõu vastava arvulise väärtuse leidmine.

2.4.2. Üldine tehnika, töötamispõhimõtted

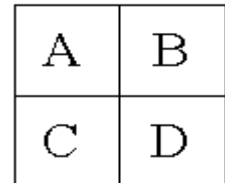
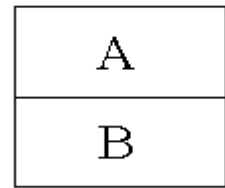
AFM tehnoloogias skaneeritakse üldiselt “väga terava” teravikuga (tipu kõverusraadius 3-50 nm) üle uuritava objekti pinna. Kohe saab selgeks, et põhimõtteliselt on võimalik skaneerimist teostada 2 viisil: liigutada objekti, hoides teravikku paigal, ja vastupidi. Tehnoloogia algusaegadel levisid seadmed, kus ei skaneeritud mitte uuritavat objekti, vaid teravikku – uuritavat objekti ennast hoiti paigal [36].



Joonis 13. Teravik pinda skaneerimas (esemed ei ole omavahel proportsioonis).

Teravik ise aga monteeritakse kergele ning painduvale konsoolile, mis võimaldab teravikul võimalikult kiiresti ja täpselt järgida pinna profiili (vt. joonis 13). Kui teraviku tipp satub uuritavale pinnale piisavalt lähedale, põhjustavad pinna ja teraviku vahelised interaktsioonijõud konsooli paindes hälbeid, mida registreeritakse erinevate anduritega (pole joonisel 13 kujutatud) sõltuvalt uuritavate jõudude iseloomust. Näiteks võib tuua mitmesegmendilised fotodiodid, mille kiirgustundlikesse piirkondadesse langev kiirgusvoog tekitab fotoelektrilise efekti abil neid läbiva voolu. Kiirgusallikana kasutatakse üldjuhul laserit. Otseselt registreeritakse erinevate segmentide voolude erinevust (diferentsiaalsed suurused), kuna konsooli otsa ülemisele poolele paigutatud peegel suunab laserist lähtuvat kiirt fotodiodi erinevatesse segmentidesse erinevalt vastavalt konsooli otsa hälbele, mis, nagu juba teada, on omakorda põhjustatud teraviku ja uuritava pinna omavahelisest interaktsioonist.

Üldiselt on kasutusel 2- või 4-segmen-dilised fotodiodid. Esimesed hakkavad siiski juba tasapisi käibelt kaduma, kuna nende kasutusvaldkond on piiratum. 2-segmen-dilisi kasutatakse ainult aatomjõudude mikroskoopias, 4-segmen-dilisi nii aatomjõudude kui hõõrde- ning pindjõudude mikroskoopias. Nimelt ei suudeta 2-segmen-dilise fotodiodiga määrata konsooli väänet, 4-segmen-dilisega see õnnestub. Samas saab teraviku ja uuritava pinna vahelisi hõõrdejõude määrata samal ajal topograafiliste mõõtmistega, hoides oluliselt kokku eksperimentideks kulutatavat aega [36].

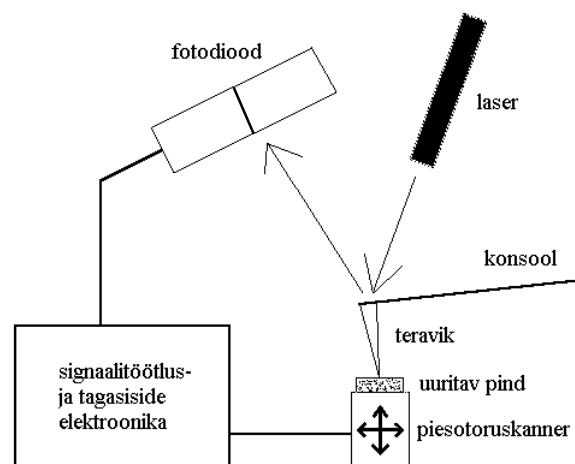


Joonis 14. 2- ja 4-segmen-diline foto-diod.

Fotodiodi segmentide signaalide (voolude) lugemisest saab tuua lihtsa näite. Genereerigu segmen-did signaalid vastavalt A, B, C ja D. Kooskõlas joonisega 14 leitakse 2-segmen-dilise fotodiodi puhul näiteks suurus A-B. 4-segmen-dilise fotodiodi puhul eristub 2 võimalust:

- konsooli otsa vertikaalse hälbe detekteerimiseks leitakse näiteks $(A+B) - (C+D)$;
- väände detekteerimiseks näiteks $(A+C) - (B+D)$.

Joonisel 15 on AFM konst-ruktsiooni illustratiivselt kujutatud. Lisaks kirjeldatule tuntakse ka võtet panna koherentne kiirgus-allikas ja kiirgusvoogu detek-teerivad seadmed tööle optilise interferomeetri režiimis, kus fotodiod registreerib nüüd juba muutusi interferentspildis, mis on põhjustatud kiirte optilise



Joonis 15. AFM põhimõtteskeem.

teepikkuse muutumises laserist fotodiodini. Selle konstruktsiooni juures on kindlasti otstarbekas skaneerida pinda, mitte teravikku, mille puhul osutub tülilikaks interferomeetri kui muude konstruktsioonelementidega võrreldes suhteliselt massiivse ja inertse komponendi piisava täpsusega “kaasaliigutamine” ning seda eriti kiirskaneerimisel.

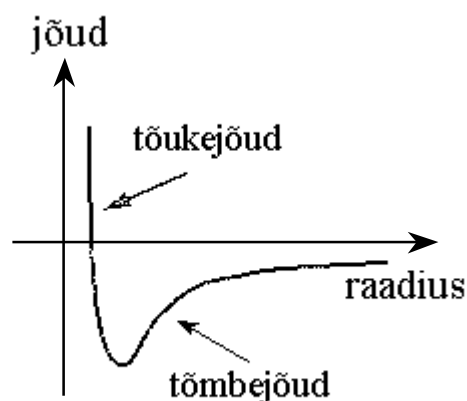
Tagasiside olemus erineb sõltuvalt kasutatavast topograafilisest meetodist ning natuke pikemalt peatutakse neil järgmises alajaotises.

2.4.3. Erinevad topograafilised meetodid

Nende all mõeldakse erinevaid aatomjõu mikroskoobi kasutamise viise. Paljude hulgast eristub 3 peamist, millel alljärgnevas lühidalt peatume.

Kontaktmeetod (*Contact Mode*). Kasutatakse kõvade pindade puhul. Nagu nimetusest juba järeldada võib, hoitakse teravikku ning uuritavat pinda “kontaktis” kogu skaneerimise aja. “Kontaktis olemise”

all mõeldakse van der Waalsi aatomjõukõvera tõukejõudude ala, mis asub pealpool raadiusetelge (joonis 16). Tõukejõudude osalusel uuritava pinna ja teraviku vahel tekitatakse konsoolis (joonised 13, 15) paine, mida püütakse tagasisidega piesotorskanneri abil konstantsena hoida ning järelilikult hoitakse püsivana ka teraviku tipu ja pinna vahelist kaugust. Teisiti seletades tekitatakse konsooli otsa ülemiselt küljelt peegeldunud (laseri)kiirguse valguslaik fotodiodil teatud kindlas kohas, selle erinevate segmentide vahel tekib voolude erinevus, mida püütakse konstantsena hoida. Tõukejõud on suurusjärgus $10^{-9} - 10^{-8}$ N. Sellise mikroskoobiga saavutatakse pseudoaatomlahutus, mis tähendab seda, et skaneerides näiteks korrapäraselt kõrvuti-asuvate aatomitega kalibreerimisvõret, mille mingis kohas esineb vakants – mingi suvaline aatom on võrest puudu – siis vakantsi kohta AFM kontaktmeetodis ei tunneta [36].



Joonis 16. Van der Waalsi jõu kõver.

Puutekontaktne meetod (*Tapping Mode*). Samuti väga levinud. Kasutatakse nii kõvade kui pehmete pindade puhul. Meetodi iseärasus seisneb selles, et gaasilises keskkonnas (õhk, vms.) töötamisel pannakse konsool oma resonantssagedusel võnkuma (sageli sajad kilohertsid). Täpsustuseks tuleb märkida, et võnkumapanev jõud ei mõju konsoolile otseselt, vaid välisel mõjul sundvõnkuma konsoolihoidja kaudu. Joonistele 13 ja 15 viidates peaks konsool kinnituma konsoolihoidja külge oma parempoolset otsa pidi, kuigi hoidjat pole neil joonistel kujutatud. Konsoolihoidja on oma mõõtmetelt konsoolist tunduvalt suurem ja massiivsem ning ta kinnitatakse aparatuuri külge jäigalt. Tulemusena konsooli ja konsoolihoidja võnkesagedused lõpuks võrdsustuvadki. Võnkuv konsool lähendatakse siis uuritavale pinnale, nii et ta puudutab pinda

võnkeperioodi väikese murdosa jooksul. Sarnasus kontaktmeetodiga on olemas, sest kontakt kui selline leiab aset, ent ülilühikese toimimisaja tõttu vähenevad skaneerimisel oluliselt pindjõud. Suur efektiivsus saavutataksegi just pehmete pindade topograafias. Antud ideoloogia edasisel arendamisel saadakse konstantse jõu meetod – ostsilleeriva teraviku asendit piesotoruskanneril oleva uuritava pinna suhtes korrigeeritakse tagasiside elektroonika poolt nii, et konsooli võnkumise resonantssagedus jääb ligikaudu konstantseks. Sõna “ligikaudu” all mõeldakse seda, et reaalses olukorras tagasisideseadmed ei jõua hetkeliselt reageerida pinna reljeefi muutustele. Hoolimata sellest saavutatakse aatomlahutus. Pinda iseloomustavad saadud konstantse jõu nomogrammid. Siingi on tõukejõud suurusjärgus $10^{-9} - 10^{-8}$ N. Lisaks pakuvad suurt huvi ka faasipildid, millel on kujutatud kindla sagedusega võnkuva konsoolihoidja ja vahetult mõõdetud konsooli võnkesageduse faasinihe, võimaldades saada informatsiooni pinna jäikusest ja viskoelastsusest. Faasinihe on põhjendatav järgmiselt: vabas õhus võnkuv konsool resoneerib ühel sagedusel, ent uuritavat pinda kombates tekivad häiritused, mis põhjustavad resonantssageduse nihkumise – reeglina see teatud sumbumise tõttu väheneb [36].

Mittekontaktne meetod (*Non-Contact Mode*). Konsool pannakse võnkuma uuritava pinna kohal nagu eelmisel juhul. Erinevus seisneb selles, et kaugus valitakse selline, et see ei mahu enam aatomjõukõvera tõuke-, vaid tõmbejõudude piirkonda (joonis 16). Interaktsioonijõud on selle meetodi puhul ligikaudu 10^{-12} N. Seega on võimalik uurida üliõrna struktuuriga pindu või pinnakihte, mis kinnituvad nõrgalt mingile alusele. Kõige tavalisemal juhul, kui ümbritsevaks keskkonnaks on õhk, osutub meetod üsna komplitseerituks, kuna uuritav pind kattub üliõhukese veekihiga. Skaneerimisel moodustub kapillaarne kanal teraviku ja pinna vahel, põhjustades teraviku tõmbumist pinna lähedale ja kontaktmeetodi realiseerumist. Jõudude kompenseerimiseks asetatakse konsool koos teraviku ja uuritava pinnaga vedelikkeskkonda. Vedelikkeskkonda kasutatakse laialdaselt ka elusrakkude ja – organismide uurimisel, mis häviksid õhus viibides üsna ruttu. Mittekontaktse meetodi puhul registreeritakse Van der Waalsi, vahetus-, elektrostaatilisi või magnetjõude. Neist viimane ei võimalda saada aatomlahutust, aga annab seevastu olulist informatsiooni pinnast. Elektrostaatilised ja magnetjõud kuuluvad kaugjõudude nimetuse alla [36].

3. Eksperimentaalne osa.

3.1 Katse ülesehitus

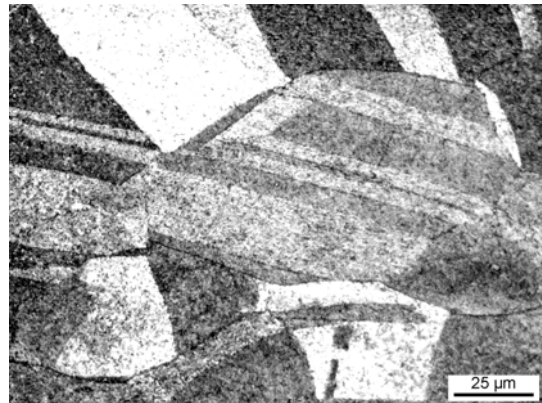
Käesolevas töös rakendati SEM ja AFM võimalusi uurimaks korduvalt plastiliselt deformeeritud nanovase pindstruktuure.

Seejuures vaadeldi põhiliselt deformatsioonide kujunemist ja mikroskoopiliste pragude võimalikku edasiarenemist eelnevalt ECAP tehnoloogia abil ettevalmistatud nanokristallilises vases. Analüüsiti metallitüki pinnatopograafia muutusi, pindstruktuuride reageerimist ja kujumuutusi rakendatavatele välisetele jõududele ja kuumutamisele ning kuidas need mõjutavad vase mõningaid mehaanilisi omadusi nagu plastsus, voolavus. Uurimistulemused avaldati artiklitekogumikus [37].

Pinnamorfoloogia on üks tähtsamaid omadusi, mis määrab jõu(dude)ga koormatud materjalide mehaanilised omadused. Kuna AFM võimaldab uuritavaid pindu efektiivselt erinevatel ajahetkedel kolmemõõtmeliselt mikro- ja nanoskaalas visualiseerida, kasutatakse teda laialdaselt nanomaterjalide ja nende omaduste uurimiseks. Vaadeldes mingit suuremat objekti AFM abil üksikute pinnafragmentide kaupa, saame hea lahutusega jälgida mehaaniliselt või termiliselt töödeldud materjalide mikrostruktuuride evolutsiooni.

AFM piesotoruskannerite (joonis 15) skaneerimisulatus horisontaal- ja vertikaalsihis sõltub kasutatavast skannerist, mis on tänapäeval üldjuhul vahetatavad ning ka parameetrite poolest enam-vähem standardiseeritud. Suurte objektide puhul kasutatakse tüüpiliselt moodulit skaneerimisulatusega $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ horisontaal- ja umbes $5\mu\text{m}$ verikaalsihis. Parema lahutuse saamiseks kasutatakse $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ ja $2.5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ja $0.5\mu\text{m}$, aga ka $20\text{nm} \times 20\text{nm}$ ja 1nm skannereid. Viimane võimaldas loetelust parimat lahutust – suure skaneerimisulatusega skannerid ei võimalda head lahutust. Kuid meie katses kasutati $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ ja $2.5\mu\text{m}$ skannerit, kuna uuritavate objektide pindade topograafiliste kõrguste erinevus ületas muidu AFM vertikaalset skaneerimisulatust, samuti objekti ettevalmistamisel – alusele liimimisel – jäi see paratamatult horisontaalsihis veidi kaldu. Valiti skanner, mille vertikaalne skaneerimisulatus juba võimaldas täielikult mõõta topograafilisi kõrgusi, samas ei tahtud oluliselt kaotada lahutuses.

Uuritavaks materjaliks valiti tehniliselt puhas (>99.98%) vask, mille struktuur klassifitseerub tahkkeskendatud kuubiliseks võreks (*fcc*). Peale lõõmutamist kujuneb selle mikrostruktuur selliseks, nagu kõrvaloleval joonisel.



Joonis 17. Tehniliselt puhta vase pind optilises mikroskoobis (OM) Nikon CX; näeme terade mõõtmete vähenemist võimaldavaid nihkumistasandeid.

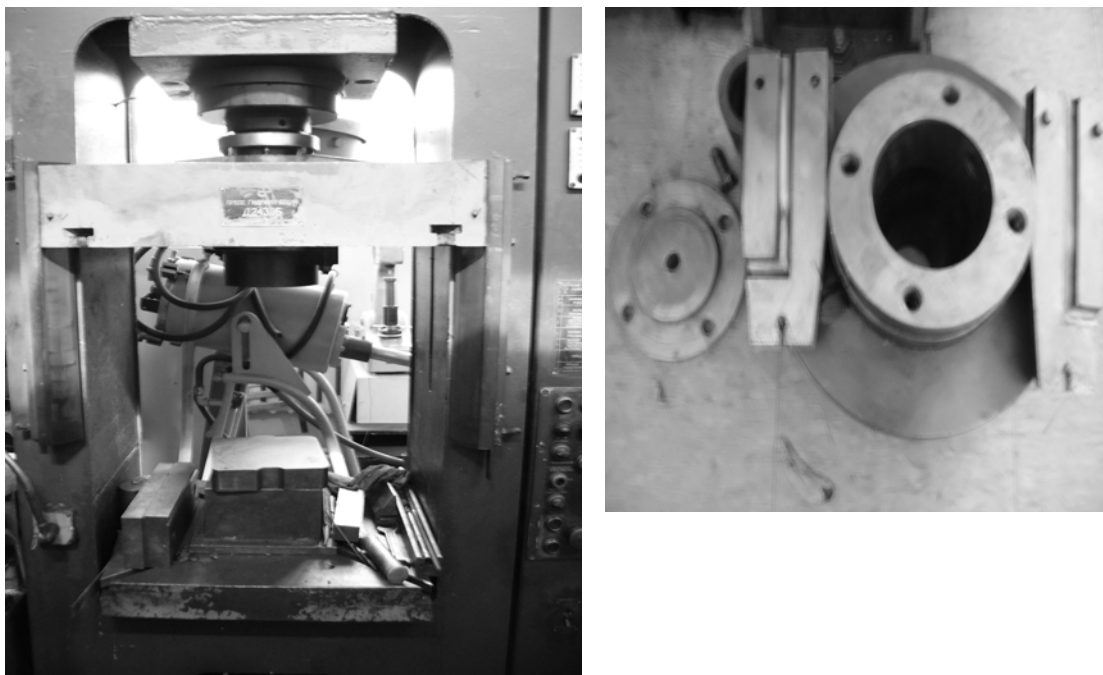
Sellel lahutusel võib jääda siiski selgusetuks vase pinna üldisem mikrostruktuur, kuna vaatevälja mahub vaid mõni terake (joonis 17). Joonis 18 püüab edasi anda suuremat vaatlusalala, kuid tuleb samas ka rõhutada, et nüüd on see registreeritud juba ühe teostatud ECAP tsükliga.

Uuritavat vaske töödeldi ECAP teekonnal B_C [38 , 39]. Vaadeldi HAB struktuuride orientatsioone ja nende evolutsiooni [40].



Joonis 18. Vase peenestatud mikrostruktuur optilises mikroskoobis peale esimest ECAP tsüklit.

ECAP läbiviimiseks saime kasutada 2000kN surumisvõimega hüdraulilist pressi Д2430Б, mille otsevaadet näeme joonisel 19. Veel näeme joonisel 19 töötlemisprotsessis kasutatud vormi, mille ümmarguse ristlõikega kanali diameeter oli 16mm ja $\phi = 90^\circ$. Pressitavat ettevalmistatud vasetükki ligikaudse pikkusega 150mm suruti läbi kanali suure kulumiskindluse ja tugevusega babediit-kõvasulampulgaga BK-



Joonis 19. Vasakul: hüdrauliline press Д2430Б, paremal: vormi kooste.

8. Babediidigi puhul määrab tema tugevuse väiksemateralisem sideaine suuremateralises struktuurimaatriksis.

Veidi lähemalt võiks tutvustada ka vormi koostet. Kanali saab koostada mööda selle pikitelge kahest, kolme tapi abil fikseeruvast, vormipooldest, mis seejärel asetatakse kooniline ots ees kesta sisse. Kest suletakse joonisel 19 paremal asuva kaanega 4 poldi, millest ühte näeme ka joonisel, abil. Pressitav materjal asetatakse kanalisse kaane keskel asuva ümmarguse ava kaudu, sealtsamast rakendatakse materjalile välist deformatsioonjõudu kõvasulampulga abil. Kui vorm on koostatud, pannakse see hüdraulilise pressi alasile ning protsess võib alata.

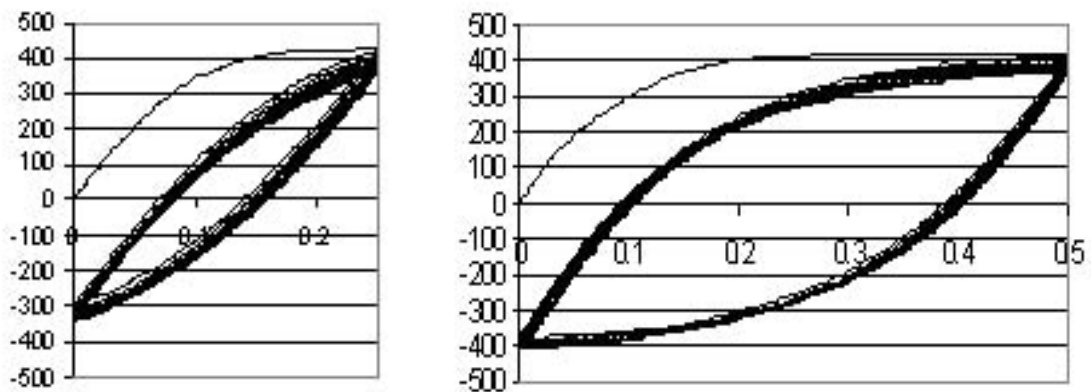
Meie ECAP töötlus viidi läbi toatemperatuuril õhu keskkonnas. Katseseadme jõuanduri skaalalt võis lugeda pressimiseks vajaliku ligikaudse jõu $30 \cdot 10^4 \text{ N}$. Materjal läbis 11 järjestikust ECAP tsüklit ning ka hilisema kuumutamise. SEM-iga ja AFM-iga mõõtmiseks sobivate objektide ettevalmistamisel võeti töödeldud materjalitükkidest erinevates kohtades lõikeid, mis liimiti epoksüüdliimiga objektihoidjatele, mustuse ja saasteainete eemaldamiseks söövitati järgnevalt happes.

3.2 Tulemused

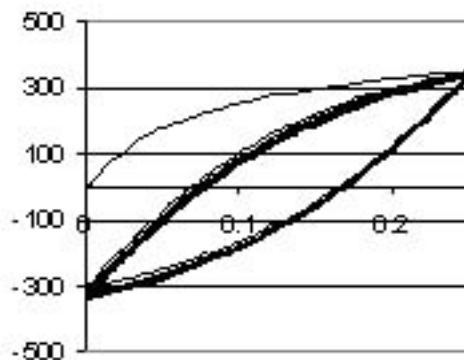
Ülipeententralise ja nanokristallilise vase omadusi mehaaniliselt koormatud olekus on detailselt uuritud artiklites [33 , 40 , 41 , 42]. Tuleb märkida, et käesoleva eksperimendi vase (sise)pinge – deformatsioon ($\sigma = f(\epsilon)$) kõverad olid väga lähedased

artiklites [33 , 40 , 41 , 42 , 43] viidatutele. Nende kohaselt nanostruktuurne vask mehaanilise pinge rakendamisel ja hiljemal vabastamisel märgatavalt kalestub. Materjali terakeste tahud käituvad neeludena dislokatsioonidele, põhjustades materjalis sisepingeid vähendavaid protsesse, nagu terakeste tahkude nihkumine, difundeerumine, terakeste pöördumine ruumis [44].

ECAP meetodil saadud nanokristallilist vaske terakeste keskmise suurusega 40nm töödeldi tsükliliselt viskoplastselt (*HCV – Hard Cyclic Viscoplastic*). Spetsiaalselt ettevalmistatud silindrilist katsekeha pikkusega $30 \pm 0.2 \text{ mm}$ ja diameetriga $10 \pm 0.05 \text{ mm}$ allutati vahelduvalt tõmbele-survele pikenemis/lühenemiskiirustega 0.03 mm/sek , kusjuures suhteliste deformatsioonide amplituudid olid 1% ja 2%. Lugemeid võeti konstantse sagedusega: 3000 mõõdepunkti sekundis. Tehti kolm 30-tsüklilist seeriat: 1) katsekeha suhtelise deformatsiooni amplituud 1% ja 2) 1%-liselt suhteliselt deformeeritud 2%-lise suhtelise deformatsiooni amplituudiga (joonis 20); 3) 2%-liselt



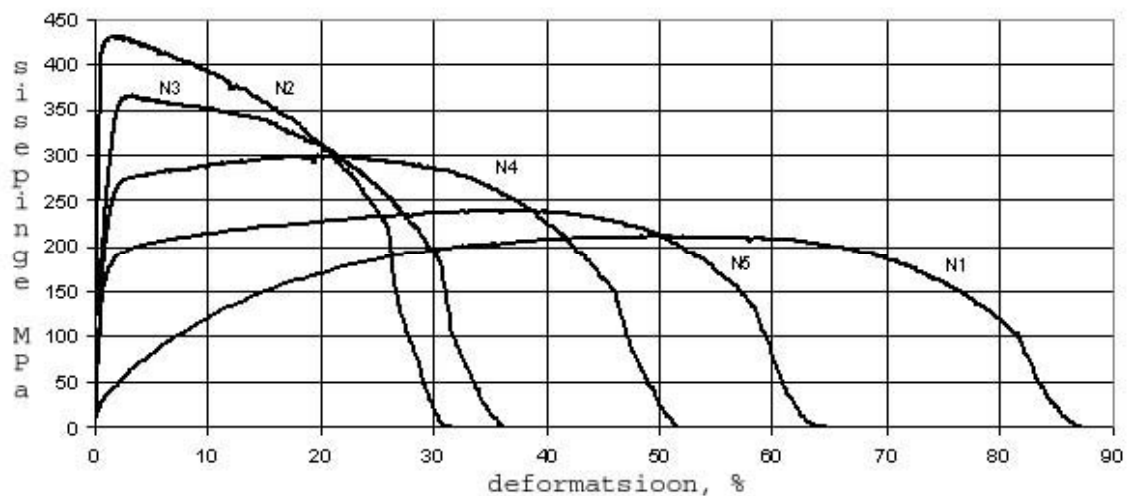
Joonis 20. Vasakul: HCV tsükel – deformatsioon 1% pikitelje suunas; paremal: HCV tsükel – deformatsioon 2% pikitelje suunas.



Joonis 21. HCV tsükel – deformatsioon 1% pikitelje suunas.

suhteliselt deformeeritud katsekeha järele 1%-lise suhtelise deformatsiooni amplituudiga (joonis 21). Kõigil 3 joonisel on horisontaalteljel katsekeha pikitelje suunaline deformatsioon millimeetrites, vertikaalteljel pikitelje suunaline tõmbe/survepinge ühikutes MPa. Tõmbe-surve ja voolavuse eksperimendid viidi

läbi seadmel Automated Materials Testing System INSTRON 8516.



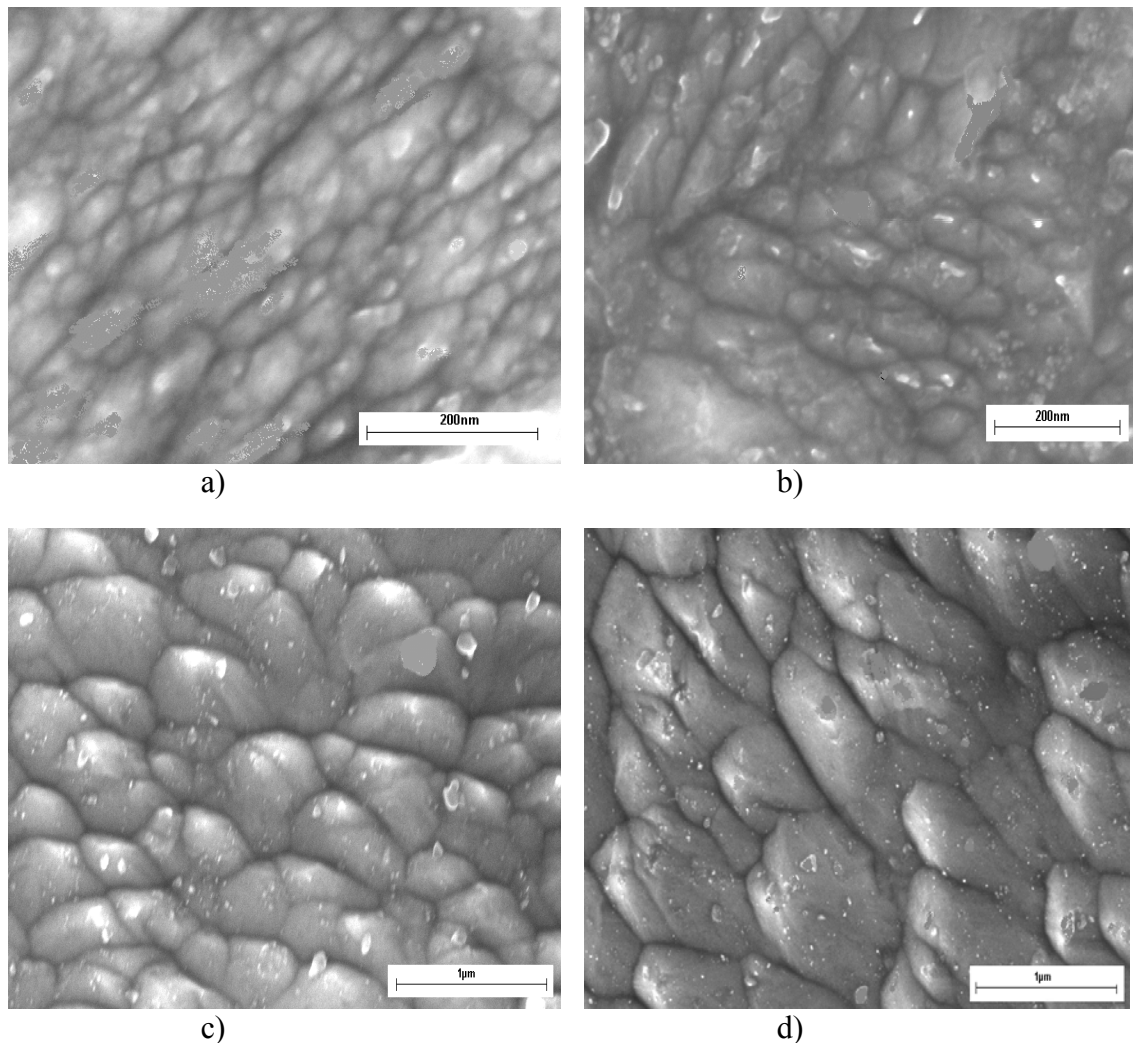
Joonis 22. Vase tõmbe- ja voolavuskõverad: N1 – jämedateraline; N2 – nanokristalliline ECAP-vask; N3 – nanokristalliline ECAP-vask peale HCV-deformatsiooni; N4 – nanokristalliline ECAP-vask peale 200°C termo- ja HCV-töötlust ja N5 – peale 400°C termo- ja HCV-töötlust.

Välise koormava jõuga “väsitamine” põhjustab toatemperatuuril astmelist pehmenemist venitustsüklil ning terakeste mõõtmete kasvu naaberterakeste liitumise teel. Selline dünaamiline terade suurenemine tundub olevat termiliselt aktiveeritava lokaalse rekristallisatsiooniprotsessi tulemus. Vase mehaanilise stabiilsuse parandamiseks kasutati kuumutamist (lõõmutamist). Selleks soojendati materjalitükke aeglaselt, temperatuurikasvuga 1°C / min, kuni 200°C ja 400°C – ni vältimaks terakeste märgatavat suurenemist protsessi ajal. Kuumutusprotsessi läbinud vaskobjektid osutusid väsitamisele ligilähedaselt samaväärselt käituvaks võrreldes tavapäraste mõõtmetega terakesi omavate katsekehadega (vt. ka joonis 22). Siit tehti järeldused, et taoline bimodaalne struktuur on optimaalne – rekristalliseerunud suuremad terakesed nanoterakeste maatriksis. Veelgi enam, kuumutamine põhjustas optimumi saabumise venitamisel, kusjuures saavutati materjali suur tugevus ja voolavus (joonis 22, N4 ja N5) [45]. Soojendamise ajal saavad dislokatsioonid piisava energia, et ümber korrastada madalama koguenergiaga struktuurideks.

Deformatsiooniprotsessi käigus esineb mesoskoopiline terakeste tahkude nihkumine. Kõrvutiolevad terad on üksteisest eraldatud mürdetasandis ligikaudu 70 nm vahega. Terade suurenenud difundeerumisvõimalus on hästi tuntud deformatsioonimehhanism kuumtöödeldud materjalide puhul. Veelgi enam, ECAP protsessil saadud ülipeenstruktuuriga materjalides võib esineda ka terakeste tahkude eneste difundeerumisvõimalus [46], mis juba toatemperatuuril hõlbustab märgatavalt

nihkumisprotsesse. Käesolevas töös on kasutatud AFM häid lahutusvõimalusi saamaks pilte terade peenstruktuurist, mis on seotud dislokatsioonliikumistega deformatsioonidel. Peenstruktuuri astmete keskmine kõrgus jääb alla 10 nm, mis on antud juhul nihkedislokatsiooni karakteristikuks suuruseks.

Korduvalt plastiliselt deformeeritud vase peeneteralist struktuuri vaadeldi esmalt elektronmikroskoobis (Gemini, LEO, Supra 35).

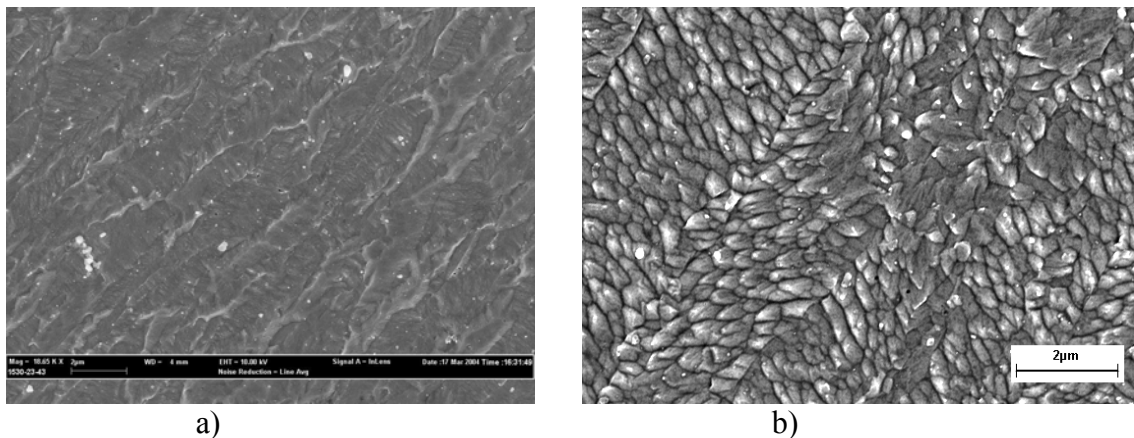


Joonis 23. Korduvalt plastiliselt deformeeritud vask skaneerivas elektronmikroskoobis : a) ristlõikes; b) SPD protsessil liikumise suunas; c) koaguleerunud ühekordselt kuumtöödeldud UFG struktuur ristlõikes; d) sama peale kahekordset kuumtöötlemist.

ECAP protsessiga tekitati materjalis väga suured sisepinged ja ühtlasi ka arvukalt dislokatsioone. Korduva ekstensiivse deformeerimise tulemusena tekib enamasti vase väikeseteraline mikrostruktuur, kusjuures terade misorientatsiooninurgad omavad samuti suhteliselt suuri väärtusi (HAB – *High Angle Boundary*). Järjestikuste ECAP läbimiste tulemusena materjali mikrostruktuur muundub järkjärgult ülipeente

ning eelistatult pikitelgedega paralleelselt paiknevate teradega HAB struktuuriks. Selline astmeline evolutsioon on võtmetähtsusega saavutamaks ECAP protsessil erineva järguga HAB struktuure ning mõningaid materjali eriomadusi – kõrge väsimus- ja murdumistugevus, kulumiskindlus, superplastsus.

Plastne voolamine makrotasemel seletub vastavate nihketasandite moodustumisega (kaob stabiilsus) (joonis 24), mikrotasemel aga dislokatsioonide liikumise või nihkumisega. Nihketasanditel ja nende vahetus läheduses esineb enam-vähem ühtlaselt nanomõõtmelisi subgraanuleid. Samuti võib näha, et lokaalne plastne deformatsioon ei ole piiritletud subgraanuli sisemusega ning plastset voolamist kontrollivaks



Joonis 24. UFG vask skaneerivas elektronmikroskoobis: a) nihkumistasandite moodustumine; b) rakuline struktuur nihkumistasandi ümbruses.

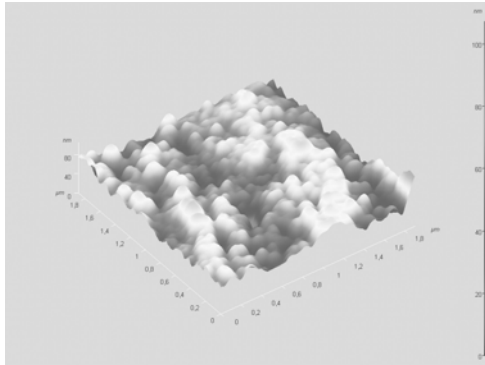
mehhanismiks on tõenäolisimalt graanulite välistahkude nihkumine üksteise suhtes.

Veelgi parema lahutuse saamiseks võeti kasutusele AFM. Käesolevas töös kasutati AFM-na seadet Smena B (NTMDT) $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ ja $2.5\mu\text{m}$ skaneerimis-mooduliga (põhjendus lk. 26).

Dislokatsioonide suur tihedus suuremates graanulites põhjustab SPD materjalis hästinähtava rakustruktuuri dislokatsioonidest. Lokaalne deformatsioon põhjustab nihketasandite tekkimise, dislokatsioonide interaktsioon dislokatsioonitasandite tekkimise, mis viib uute terakeste piirjoonte moodustumiseni ning see omakorda uute nanomõõtmeliste terakeste moodustumiseni. Seejuures HAB – struktuurid prevaleerivad nihketasandite piirkonnas. Tekkivad nanoterakesed on ellipsoidiaalsed mõõtmetega alla 200nm. ECAP-protsessi järgne uurimine näitas materjali subgraanulite joonmõõtmete vähenemist alla 100nm (joonisel 24 paremal). Tuleb siiski märkida, et terade suurus

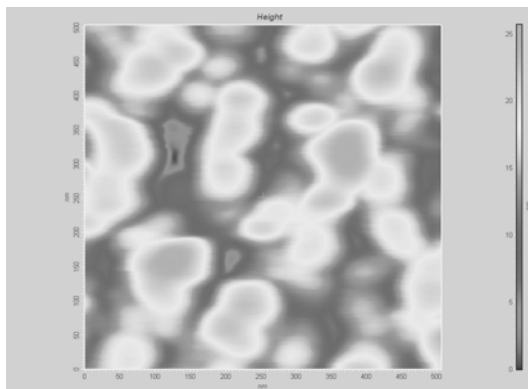
moodustas üsna laia jaotuse vahemikus 10nm kuni 200nm, ent keskmine tera läbimõõt oli umbes 60nm.

Joonisel 25 näeme AFM abil saadud pilti deformatsioonidest ja pragudest jämedateralises vases, mis on toatemperatuuril venitatud üle voolavuspiiri, kuid mitte katkemiseni. Sel juhul esineb Poissoni efekt – katsekeha ristlõikepindala vähenemine

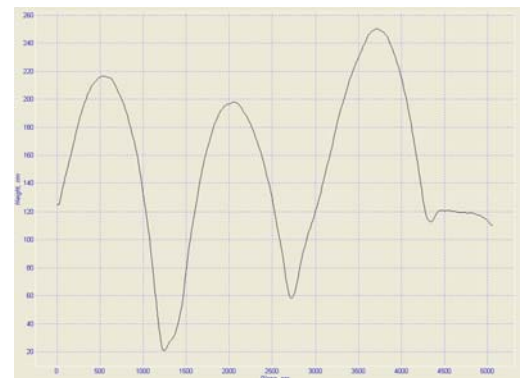


Joonis 25. Nanopragude ja -tühimike tekkimine.

venitamise ristuvastahkudel esinev väiksem aatomite pakketihedus lubab nimetatud piirkonnas kiiremat aatomite difusiooni. Tahkude piirkonnas tekkiv täiendav energia soodustab kristallisatsiooni ja ka mikropragude teket. Intensiivsel plastilisel deformeerimisel tekivad ainetüki kaelakohas mikroskoopilised tühimikud. Iseloomulike “kaelakohtade” tekkimine põhjustab omakorda aine pinnakareduse märgatavat kasvu, sageli tekivad aine pinnal pinnalainetele sarnased profiilid.



a)



b)

Joonis 26. a) nanopraad ja -tühimikud pealtvaates; b) nanopragude ja -tühimike profiil kahe mõõtmelisel skaneerimisel (*line scan*).

Tugevalt deformeerunud katsekehade kaelakohtadest võetud näidiseid AFM – ga mõõtes leiti, et rebenemiskoha läheduses esineb ka materjali tuntav õhenemine nn “liivakellaprofiili” moodustumise näol.

Mõõtmisel osutusid nanotühimike diameeter ja sügavus suurusjärgu võrra suuremaks kui keskmine tera läbimõõt. Tühimike läbimõõtude hajuvus oli siiski üsna suur, mis võib viidata pragude ebaühtlasele levikule materjalis.

3.4 Järeldused

Töö käigus veenduti AFM kasutamise efektiivsuses ja perspektiivikuses nanokristalliliste materjalide pinnastruktuursete omaduste uurimisel.

Sobiva kuumutamisrežiimi valik viib aine terakeste mõõtmete kasvuni, kuid need jäävad siiski piiridesse, et materjal kuuluks siiski ülipeen- või nanostruktuurilisse määratlusse.

Pragude ja kahjustuste levik, evolutsioon ning lõplik rebenemine sõltuvad kõik olulisel määral aine esialgsest mikrostruktuurist. Lühidalt öeldes, aine esialgne mikrostruktuur määrab edaspidise tee.

Meie katses saadud tulemused, arvestades ka teiste autorite tulemusi [40 , 47], kinnitavad dislokatsioonide vahendatud plastsust kui domineerivat deformatsiooni-mehhanismi.

AFM abil saime vaadelda nano- ja mikromõõtmeliste tühimike teket ning evolutsiooni kahe teratahu ja ka kolme tera kokkupuutel nende vahelises osas.

Deformatsiooni soodustab terakeste tahkudelt lähtuv dislokatsioonide emissioon, mis tänu transgranulaarsetele nihetele ja ümbergrupeerumistele uuteks terakesteks moodustavad materjalis tühimikke ja kiilukujulisi pragusid. Mitte alati ei moodustu tühimikud iga kahe naaberterakese tahkude kokkupuutepunktis.

Deformatsiooni- ja murdumisprotsessid on tihedalt seotud dislokatsioonide vahendatud plastsuse ja tühimike formeerumise ning kasvu koosmõjuga.

Kinnitust on leidnud tõsiasi, et nanopragude kristallisatsioon deformeeritud mikrokristallilistes materjalides võib efektiivselt toimida teratahkude nihkumise tõttu ka kolme naabertera vahelises tühimikus. Liikumapanevaks jõuks on sel juhul elastsusenergia vabanemine juba eelneva terakeste nihkumise teel moodustunud dislokatsioonidest. Analoogne mehhanism esineb ka nanokristallilistes materjalides.

ECAP – protsessi läbinud nanokristallilised ja ülipeenstruktuuriga ained deformeeruvad ja kalestuvad tugevasti. Järelikult on nende mikrostruktuur mittetasakaalulises olekus ning ka termiline, mehaaniline stabiilsus on piiritletud ja lisaks veel väheneb voolavus. Selline mikrostruktuurne mittestabiilsus väheneb mõõduka kuumutamise ja/või välise mehaanilise pingestamisega.

Nanokristalliliste metalliliste materjalide deformatsioon ja rebenemine on tihedalt seotud lokaalsete deformatsioonisihtidega, dislokatsioonide vahendatud

deformatsiooniga graanulites, “liivakellakujulise” lõikeprofiiliga alade olemasolust rebenemiskoha ümbruses ja nende mõõtmetest võrreldes materjali terade suurusega, ning mikropragude võimalikust rekristallisatsioonist vaadeldava koha läheduses.

3.5 Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti eksperimentaalselt korduvalt plastiliselt deformeeritud vase pinnastruktuurseid omadusi ning kuumutamise ja väsitamise mõju nendele.

Veenduti SEM kasutamise võimalikkuses nihkumistasandite struktuuri moodustumise ja terakeste orientatsiooni jälgimisel UFG vases.

Püstitatud eesmärk AFM rakendamise võimalustest pinnatopograafias täideti. Leiti, et AFM – tehnoloogia leiab edukalt rakendust kolmemõõtmeliste pinnaprofiilide mõõtmisel nanomeeterskaalas ning võimaldab hinnata struktuursete kõrvalekallete, pragude ja tühimike suurust ja sügavust materjalis, samuti nende mõju välise mehaanilise koormuse ja/või termotöötluse all olnud materjalidele.

3.6 Tänuavaldused

Siinkohal kasutab autor head võimalust avaldada tänu mitmetele inimestele, kes lahkelt nõustasid mitmete probleemide lahendamisel ja analüüsil. Kõigepealt tänan oma juhendajat vanemteadur Rünno Lõhmust abivalmiduse ja kasulike märkuste eest töö erinevatel arenguetappidel ja dr. Ants Lõhmust abi eest üldises taustinfos orienteerumisel. Eriline tänu läheb meeldiva koostöö eest TTÜ töötajatele: vanemteadur Irina Hussainovale juhataste eest erialases terminoloogias ja vanemteaduritele Lembit Kommelile ja Jüri Pirsole ning teadur Lauri Kollale abi eest eksperimendiseadmete häälestamisel. Seejuures peab autor vajalikuks eraldi rõhutada TTÜ töötajate vastutulelikkust teatud spetsiifiliste eksperimendietappide läbiviimise võimaldamisel tänu millele sai töö üldse valmida.

Käesoleva töö valmimist toetasid Eesti Teadusfond (*Estonian Science Foundation*) (grandid 5015, 5875, 6163, 6658) ja Euroopa Teadusfond (*European Science Foundation*) programmide “Nanotribo” ja “Molsimu” raames.

4. Summary

This work is dedicated to experimental investigation of severe plastic deformation in bulk copper. The copper surface microstructure evolutions were investigated before and after fatigue loading and annealing.

It was ensured that SEM can be used as a tool for imaging grain boundary structure and orientation in UFG copper.

The purpose of involving AFM in surface topography measurements was implemented. It was found that AFM technology can be successfully incorporated in three-dimension nanometer-scale measuring of surface profiles. It can also be applied to evaluate the dimensions of structural disorders, cracks and voids in mechanically stressed and/or thermally annealed materials.

Keywords: copper, ultra fine grained (UFG), severe plastic deformation (SPD), equal channel angular pressing (ECAP), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM).

Urmas Vesi

25.05.2006

5. Viited / References:

- [1] J.T. Wang. “Historic Retrospection and Present Status of Severe Plastic Deformation in China”, Mater. Sci. Forum, **503-504** (2006), 363
- [2] P.W. Bridgman. “Studies in Large Plastic Flow and Fracture”, New York: McGraw-Hill (1952).
- [3] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev. “Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure”, Mater. Sci. Eng., **A137** (1991), 35.
- [4] R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov. “Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation”, Mater. Sci. Eng., **A168** (1993), 141.
- [5] H. Gleiter. *Proceedings of the 9th IVC-V*. Madrid (1983), 397.
- [6] H. Gleiter. “Nanocrystalline Materials”, Prog. Mater. Sci., **33** (1989), 223-315.
- [7] O.A. Kaibyshev. “Superplasticity of Commercial Alloys”, Metallurgia, Moscow (1984), 264.
- [8] P.-L. Sun. “Deformation Structure in Aluminum Processed by Equal Channel Angular Extrusion”, Ph.D. Thesis (2001)
- [9] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu. “Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation”, *JOM*, April 2006.
- [10] Y.T. Zhu. “Nanostructured Materials: From Laboratory to Commercialization”, *JOM*, April 2006.
- [11] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber. “Atomic Force Microscope”, Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 930.
- [12] Y.T. Zhu, X.Z. Liao. “Nanostructured metals: retaining ductility”, Nature Materials, **3** (2004), 351.
- [13] H. Gleiter. “Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures”, ed. N. Hansen, Riso National Laboratory, (1981), 15.
- [14] W.H. Huang, C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang. “The effect of strain path and temperature on the microstructure developed in copper processed by ECAE”, Mat. Sci. Eng., **A366** (2004), 222.
- [15] C.P. Chang, P.L. Sun, P.W. Kao. “Deformation induced grain boundaries in commercially pure aluminium”, Acta Mater., **48** (2000), 3377.

- [16] “The History of ECAE”,
<http://www.mengr.tamu.edu/Research/ecae/history.htm> (04.03.2005)
- [17] “Equal Channel Angular Extrusion (ECAE). The Light Alloy Processing Group”,
<http://www2.umist.ac.uk/material/research/lap/ECAE.htm> (05.05.2006)
- [18] H.J. Cui, R.E. Goforth, K.T. Hartwig. “The Three-Dimensional Simulation of Flow Pattern in Equal-Channel Angular Extrusion”, *JOM*, August 1998.
- [19] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon. “Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials”, *Scripta Mater.*, **35** (1996), 143.
- [20] J. Richert, M. Richert. “A new method for unlimited deformation of metals and alloys”, *Aluminium*, **62** (1986), 604.
- [21] M. Richert, H.P. Stüwe, M.J. Zehetbauer, J. Richert, R. Pippan, C. Motz, E. Schafler. “Work Hardening and microstructure of AlMg5 after severe plastic deformation by cyclic extrusion and compression”, *Mater. Sci. Eng.*, **A355** (2003), 180.
- [22] A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.-K. Kim, M.D. Baró, J.A. Szpunar, T.G. Langdon. “Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion”, *Acta Mater.*, **51** (2003), 753.
- [23] A. Vorhauer, R. Pippan. “On the homogeneity of deformation by high pressure torsion”, *Scripta Mater.*, **51** (2004), 921.
- [24] T. Hebesberger, H.P. Stüwe, A. Vorhauer, F. Wetscher, R. Pippan. “Structure of Cu deformed by high pressure torsion”, *Acta Mater.*, **53**, (2005), 393.
- [25] G. Sakai, K. Nakamura, Z. Horita, T.G. Langdon. “Developing high-pressure torsion for use with bulk samples”, *Mater. Sci. Eng.*, **A406** (2005), 268.
- [26] D.V. Orlov, V.V. Stolyarov, H.Sh. Salimgareyev, E.P. Soshnikova, A.V. Reshetov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov and V.N. Varyukhin. “Microstructure, mechanical properties and anisotropy of pure Ti processed by twist extrusion and cold rolling”, *Ultrafine Grained Materials III*, ed. Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.Z. Valiev (Warrendale, PA: TMS, 2004), 457.
- [27] O.R. Valiakhmetov, R.M. Galeev, G.A. Salishchev. *Fiz. Metall. Metalloved.*, **10** (1990), 204.
- [28] R.M. Galeev, O.R. Valiakhmetov, G.A. Salishchev. *Russian Metall.*, **4** (1990), 97

- [29] S.V. Zharebtsov, G.A. Salishchev, R.M. Galejev, O.R. Valiakhmetov, S.Y. Mironov, S.L. Semiatin. "Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti–6Al–4V billet by warm severe deformation processing", *Scripta Mater.*, **51** (2004), 1147.
- [30] Y.T. Zhu, H.G. Jiang, J.Y. Huang. "A new route to bulk nanostructured metals", *Metall. Mater. Trans.*, **32A** (2001), 1559.
- [31] J. Huang, Y.T. Zhu, H. Jiang, T.C. Lowe. "Microstructures and dislocation configurations in nanostructured Cu processed by repetitive corrugation and straightening", *Acta Mater.*, **49** (2001), 1497.
- [32] D.H. Shin, J.-J. Park, Y.-S. Kim, K.-T. Park. "Constrained groove pressing and its application to grain refinement of aluminum", *Mater. Sci. Eng.*, **A298** (2002), 98.
- [33] J.Y. Huang,, Y.T. Zhu, D.J. Alexander, X. Liao, T.C. Lowe, R.J. Asaro. "Development of repetitive corrugation and straightening", *Mater. Sci. Eng.*, **A371** (2004), 35.
- [34] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai. "Novel ultra-high straining process for bulk materials – development of the accumulative roll-bonding (ARB) process", *Acta Mater.*, **47** (1999), 579.
- [35] S.H. Lee, T. Sakai, Y. Saito. "Strengthening of sheath rolled aluminum based MMC by the ARB process", *Mater. Trans. JIM*, **40** (1999), 1422.
- [36] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [37] R. Lõhmus, I. Hussainova, U. Vesí, R. Nisumaa, L. Kommel. "Microscopic study on structural features of nanocrystalline copper", in *Nenamat International Conference Proceedings (NANO '05)*, Brno, (2005) 350 – 353.
- [38] V.M. Segal et al., "Plastic Working of Metals by Simple Shear", *Russ. Metall.* (English translation), **1** (1981), 99-105.
- [39] V.M. Segal. "Material Processing by Simple Shear", *Mater. Sci. Eng.*, **A197** (1995), 157-164.
- [40] K. S. Kumar, H. van Swygenhoven, S. Suresh. "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys", *Acta Mater.*, **51** (2003) 5743 – 5774.
- [41] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov. "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation", *Progress in Metal Science*, **45** (2000) 103 – 189.

- [42] V.M. Segal. “Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation”, *Mat. Sci. Eng.* **A271** (1999), 322 – 333.
- [43] A. Vinogradov, Y. Kaneko, K. Kitagawa, S. Hashimoto and R.Z. Valiev. “On the Cyclic Response of Ultrafine-Grained Copper”, *Materials Forum* **269 – 272** (1998), 987.
- [44] M. Gutkin, I. Ovid’ko, N. Skiba. “Crossover from grain boundary sliding to rotational deformation in nanocrystalline materials”, *Acta Mater.*, **51** (2003), 4059.
- [45] L. Kommel, I. Hussainova, O. Volubeva, R. Lõhmus. “Microstructural evolution and mechanical properties of nanostructured copper”, *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* **11, 3** (2005), 187 – 197.
- [46] Y. Huang, T. Langdon. “Using atomic force microscopy to evaluate the development of mesoscopic shear planes in materials processed by severe plastic deformation”, *Mat. Sci. Eng.*, **A358** (2003), 114 – 121.
- [47] K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton, P. Wang. “Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel”, *Acta Mater.*, **51** (2003), 387.