

# Термическое расширение кобальта в различных структурных состояниях

© И.Ш. Валеев, В.И. Сергеев\*, Х.Я. Мулюков

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,  
Уфа, Россия

\* Уфимский государственный авиационный технический университет,  
Уфа, Россия

E-mail: valeevs@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2008 г.)

Представлены результаты исследований температурной зависимости термического расширения кобальта в различных структурных состояниях. Показано, что в температурном интервале, в котором происходит скачкообразное удлинение крупнозернистого образца, таковое не наблюдается в образце с нанокристаллической структурой. Линейный характер термического расширения нанокристаллического образца во всем интервале температур нагрева объясняется тем, что в кобальте с нанокристаллической структурой ГПУ ↔ ГЦК-фазовое превращение не происходит. Фазовое превращение происходит только после отжига нанокристаллического образца при 923 К в течение 30 min, когда кристаллиты вырастают до определенного размера. Показано также, что стабильность наноструктурного состояния кобальта сохраняется до 793 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-02-16984.

PACS: 64.70.Nd, 65.40.Dc

## 1. Введение

Интенсивные исследования материалов с нанокристаллической (НК) структурой показали, что их физические свойства отличаются от свойств их крупнокристаллических (КК) аналогов [1–3]. Также было показано, что в сплавах при переходе в НК-состояние не только изменяются физические свойства, но и отсутствуют фазовые превращения как первого, так и второго рода в области температур, в которой они наблюдаются в КК-сплавах [4–6]. Так, например, ферромагнитный сплав  $Ni_2MnGa$  в НК-состоянии становится неферромагнитным, и фазовый переход мартенситного типа в нем не наблюдается. Можно полагать, что отсутствие фазовых превращений присуще только данному сплаву или может наблюдаться только в сплавах. В то же время в работах [7–9] показано, что размер зерна кобальта высокой чистоты оказывает заметное влияние на температуры прямого при охлаждении и обратного при нагреве ГПУ ↔ ГЦК-превращения. Поэтому для выяснения вопроса о возможности или невозможности фазовых превращений мартенситного типа в наноразмерных кристаллах независимо от их физической природы нами проведено изучение температурной зависимости термического расширения чистого кобальта в разных структурных состояниях в области его полиморфного превращения.

В настоящей работе приводятся результаты исследований влияния структурного состояния (исходного крупнокристаллического, субмикроструктурного (СМК) и нанокристаллического) на температурную зависимость термического расширения кобальта.

## 2. Материал и методики эксперимента

Выбор чистого кобальта обусловлен тем, что его физические свойства хорошо изучены, и в нем при температуре  $\sim 730$  К происходит полиморфное превращение мартенситного типа. Такая невысокая температура является достаточно удобной для проведения экспериментальных исследований.

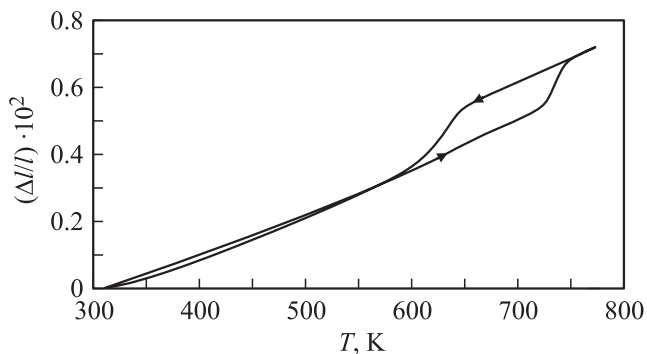
Формирование НК-состояния осуществлялось методом интенсивной пластической деформации пластин крупнозернистого Co на наковальнях Бриджмена под давлением 7 GPa при комнатной температуре поворотом бойка на угол 10 л.

Микроструктура КК-образца изучалась с помощью оптического металлографического микроскопа Axiovert-100A. Микроструктура НК-состояния исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000EX.

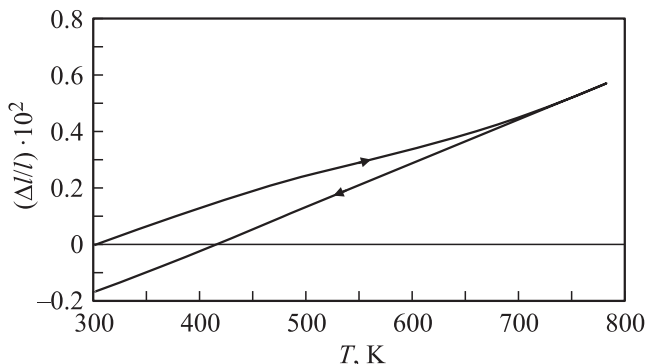
Исследование температурной зависимости термического расширения проведено на dilatометре с датчиком перемещения на основе дифференциального трансформатора. Запись кривых проводилась при нагреве и охлаждении образцов в интервале температур 293–793 К.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

В целях упрощения изложения остановимся только на трех структурных состояниях исследуемого образца: исходном крупнокристаллическом, нанокристаллическом и промежуточном субмикроструктурном.



**Рис. 1.** Температурная зависимость термического расширения КК-кобальта.



**Рис. 2.** Температурная зависимость термического расширения НК-кобальта.

Температурная зависимость относительного термического расширения  $\Delta l/l(T)$  КК-кобальта представлена на рис. 1.

При нагреве до 720 К длина образца монотонно возрастает практически по линейному закону, что объясняется ангармоничностью колебаний атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Однако в интервале 730–750 К происходит скачкообразное увеличение длины образца, что может быть объяснено только перестройкой его кристаллической решетки. В данном случае такой перестройкой является переход кобальта из ГПУ-модификации в ГЦК. На первый взгляд может показаться, что при превращении ГПУ-сингонии в ГЦК изменения линейных размеров образца не должны происходить, поскольку эти решетки образуются практически одинаковым образом при послойной укладке атомов, т. е. в расположении атомов в этих решетках принципиальной разницы нет. Тем не менее расчет показывает, что объем, приходящийся на один атом, в ГЦК-решетке больше, чем в ГПУ. Этот факт не оставляет сомнений в том, что при переходе кобальта из ГПУ-сингонии в ГЦК геометрические размеры образца будут увеличиваться. Удлинение образца при полиморфном превращении происходит в интервале 730–750 К. Следовательно, фазовый переход в кобальте даже в крупнокристаллическом состоянии происходит не при конкретно определенной

температуре, а в достаточно широком интервале температур. Этот факт, по-видимому, объясняется неоднородностью зеренной структуры исследуемого образца.

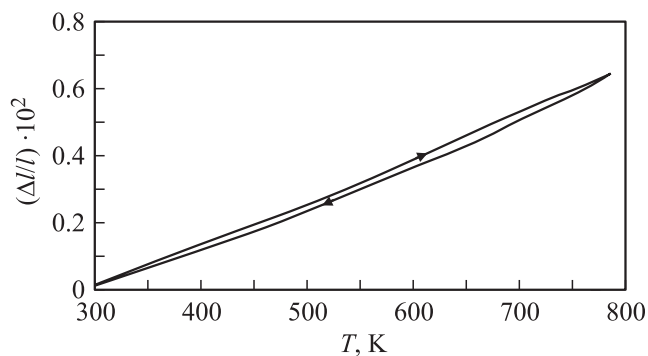
При охлаждении КК-образца скачкообразное уменьшение длины наступает только при 650 К, т. е. обратный переход кобальта из ГЦК-сингонии в ГПУ происходит с отставанием примерно на 70 К. Температурный гистерезис в фазовых превращениях, разумеется, факт известный.

Кривая температурной зависимости термического расширения  $\Delta l/l(T)$  свежеприготовленного НК-кобальта приведена на рис. 2.

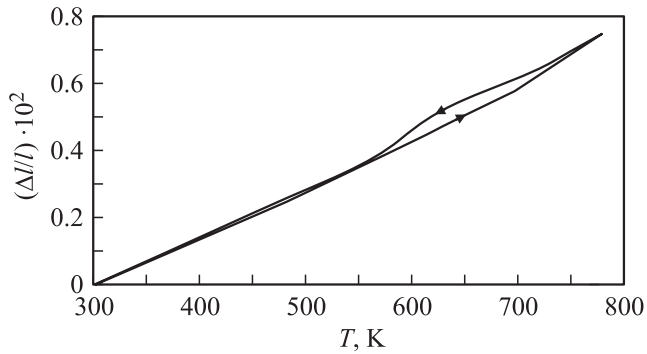
Как видно, в случае НК-кобальта получается совершенно не похожая на предыдущую кривая  $\Delta l/l(T)$ . Во-первых, в области температур 730–750 К нескачкообразного роста длины образца. Во-вторых, в процессе нагрева на кривой  $\Delta l/l(T)$  в интервале температур от 500 до 700 К имеется слабовыраженный перегиб, который отсутствует на кривой охлаждения. Следует также отметить, что после остывания длина образца на 0.17% стала короче первоначальной ее величины.

Наличие на кривой  $\Delta l/l(T)$ , записанной при нагревании свежеприготовленного образца, перегиба, а также некоторое его укорочение после остывания должны быть вызваны процессами возврата. Известно, что в процессе интенсивной пластической деформации в объеме образца формируется высокий уровень дефектов различной природы, которые при нагревании начинают интенсивно релаксировать, в результате чего объем образца должен уменьшаться. Уменьшение объема, разумеется, отразится в эксперименте как уменьшение длины образца.

На рис. 3 приводится кривая  $\Delta l/l(T)$  того же НК-образца, записанная повторно в том же интервале температур. Как видно, на этой кривой перегибов нет, и она при охлаждении образца обратимым образом возвращается в исходное положение. Такой монотонный ход кривой  $\Delta l/l(T)$  при нагревании образца и ее обратимость при его остывании подтверждают, что в процессе первого нагрева происходят возврат структуры и формирование НК-структуры без внутренних напряжений, следовательно, при повторном нагреве до той же температуры структура образца уже не изменяется.



**Рис. 3.** Температурная зависимость термического расширения НК-кобальта, записанная повторно.



**Рис. 4.** Температурная зависимость термического расширения кобальта с промежуточной структурой.

Поэтому кривую, приведенную на рис. 3, можно считать настоящей температурной зависимостью термического расширения НК-образца.

Тогда монотонный ход кривой  $\Delta l/l(T)$ , представленной на рис. 3, можно считать доказательством того, что в НК-кобальте полиморфное превращение не происходит, по крайней мере в той области температур, в которой оно наблюдается в КК-кобальте.

Скачкообразное изменение длины образца, обусловленное полиморфным превращением, начинает проявляться в кобальте только после отжига НК-образца при 923 К в течение 30 min (рис. 4). В этом случае температурный гистерезис более узкий и наблюдается в большем температурном интервале. Гистерезис, растянутый на больший интервал температуры, по-видимому, объясняется большей дисперсностью структуры, формирующейся в процессе рекристаллизации НК-образца, т. е. фазовое превращение в кристаллитах разных размеров должно происходить при разных температурах. Меньшую величину удлинения образца в этом случае также можно объяснить указанной выше высокой дисперсностью структуры. Далее показано, что в полученной здесь структуре доля наноразмерных кристаллитов, в которых фазового превращения не происходит, достаточно значительная. Следовательно, фазовое превращение возникает только в части структуры с более крупными кристаллитами.

Изображения микроструктуры состояний, дилатометрические свойства которых рассматриваются выше, приводятся на рис. 5–7.

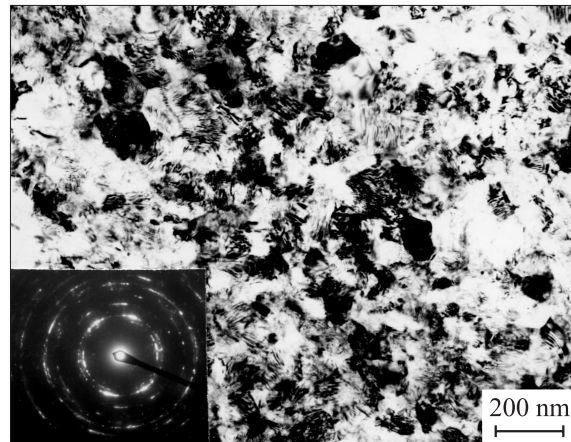
Структура образца в исходном КК-состоянии (рис. 5), определенная при 293 К, состоит из крупных зерен, которые в свою очередь разбиты на множество двойников. Толщина двойников изменяется от долей до нескольких микрометров.

Электронно-микроскопическое изображение структуры НК-образца приведено на рис. 6, из которого видно, что структура образца в этом случае состоит из чрезвычайно мелких кристаллитов. Их средний размер, оцененный по темнопольным изображениям, составляет 50 nm.

Следует отметить, что в структуре имеется значительное количество очень мелких (с размерами  $\sim 10$  nm) кристаллитов. Плотность дефектов в этом состоянии весьма высока, и границы между кристаллитами четко не выявляются. На электронограмме зафиксированы кольца, состоящие из отдельных рефлексов. Индифиро-



**Рис. 5.** Микроструктура кобальта в исходном КК-состоянии.



**Рис. 6.** Микроструктура НК-образца.



**Рис. 7.** Микроструктура кобальта после отжига НК-образца при 873 К в течение 20 min.

вание этой кольцевой электронограммы показало, что микрокристаллиты сохраняют ГПУ-решетку. Рентгеноструктурные исследования, проведенные на НК-образцах, также показали, что образец в этом состоянии находится в ГПУ-фазе.

Радикальные изменения структуры происходят после отжига НК-образца при 873 К (рис. 7). Электронно-микроскопический анализ этого состояния показывает, что структура состоит из зерен со средним размером 0.5  $\mu\text{m}$ . На снимке хорошо различимы микродвойники и дефекты упаковки, которые дают на электронограмме дополнительную сетку слабых рефлексов, возникающих как за счет дифракции от двойников, так и за счет двойной дифракции на дефектах упаковки.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что в чистом кобальте с нанокристаллической структурой полиморфное ГПУ  $\leftrightarrow$  ГЦК-превращение, свойственное крупнокристаллическому состоянию, не происходит. Подтверждением этому является то, что такое превращение начинается только после увеличения размеров кристаллитов до соответствующей величины. Следующий важный вывод состоит в том, что наноструктурное состояние кобальта сохраняется стабильным до 793 К.

## Список литературы

- [1] Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Уро РАН, Екатеринбург (2003). 279 с.
- [2] Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. Наноструктурные материалы. Издат. центр „Академия“, М. (2005). 192 с.
- [3] A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov. Nanoscience, engineering and technology handbook / Eds S. Lyshevski, D. Brenner, J. Iafrate, W. Goddard. CRC Press. (2002). Ch. 22.
- [4] Р.Н. Имашев, Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, В.Г. Шавров, В.В. Коледов. ФТТ **47**, 536 (2005).
- [5] Р.Н. Имашев, Х.Я. Мулюков, В.В. Коледов, В.Г. Шавров. ДАН **400**, 333 (2005).
- [6] R.N. Imashev, Kh.Ya. Mulyukov, V.V.Koledov, V.G. Shavrov. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 2129 (2005).
- [7] Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливцев, И.Л. Яковлева, С.Е. Карзунов, К.Ю. Окишев, Ю.В. Хлебникова. ФММ **93**, 6, 58 (2002).
- [8] В.М. Счастливцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева, К.Ю. Окишев, С.Е. Карзунов. Изв. РАН **67**, 836 (2003).
- [9] В.М. Счастливцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева, К.Ю. Окишев, Ю.В. Хлебникова, Д.А. Беляев. ФММ **95**, 4, 57 (2003).