

01

Исследование релаксационных процессов в нанокристаллическом кобальте, полученном методом интенсивной пластической деформации

© Р.Ф. Альмухаметов^{1,2}, Л.А. Габдрахманова¹, И.З. Шарипов², Я.А. Абзильдин³

¹ Башкирский государственный университет,
Уфа, Россия

² Уфимский авиационный технический университет,
Уфа, Россия

³ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия

E-mail: AlmkhametovRF@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 13 июня 2013 г.)

Показано, что зависимость ширины рентгеновских дифракционных линий пластически деформированного кобальта от температуры отжига описывается экспоненциальной функцией. Установлены характерные температурные области, соответствующие процессу возврата и рекристаллизации. Показано, что значения энергии активации рекристаллизации, определенные из экспериментальных данных, сравнимы с энергией активации зернограничной самодиффузии в металлах. Энергия активации для области возврата значительно меньше энергии активации миграции неравновесных границ зерен в нанокристаллических металлах. Результаты рентгеновских данных подтверждены исследованиями микроструктуры и микротвердости.

1. Введение

Нанокристаллические материалы представляют большой научный и практический интерес из-за их необычных физических свойств [1,2]. С переходом в нанокристаллическое состояние коэффициент диффузии возрастает на несколько порядков, увеличиваются прочность и пластичность, наблюдается аномальное смещение температуры Кюри, намагниченности насыщения, упругих свойств [3–5]. Однако нанокристаллические материалы не являются термически стабильными. При нагреве в таких материалах развиваются релаксационные процессы, приводящие к постепенному переходу в крупнокристаллическое состояние и потере физико-механических свойств, обусловленных нанокристаллической структурой [6,7]. Поэтому изучение природы релаксационных процессов в нанокристаллических материалах представляет большой научный и практический интерес. В данной работе проведены рентгеновские исследования релаксационных процессов в пластически деформированном кобальте при его отжиге, а также приведены результаты электронно-микроскопических исследований и исследований микротвердости.

2. Образцы и методика исследований

Для получения нанокристаллической структуры образцы пластически деформировали на наковальнях Бриджмена под давлением 7 ГПа при комнатной температуре поворотом бойка на 5 оборотов. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-7 на Со-излучении. Для измерения ширины дифракционных

линий использовали K_{α} - и K_{β} -линии. При использовании K_{α} -линий учитывали их дублетность. Для определения инструментальной ширины в качестве эталона использовали тот же образец, отожженный при температуре 773 К. Для изучения структурных превращений пластически деформированные образцы отжигали при разных температурах в муфельной печи в потоке аргона. Образцы для исследований имели форму дисков диаметром 10 мм и толщиной около 0.3 мм, полученных после пластической деформации. Рентгенограммы снимали с плоской поверхности образца при комнатной температуре. Микротвердость измеряли на приборе HVS-1000В при нагрузке 0.5 Н. Микроструктуру образцов исследовали на электронном микроскопе JEM-2000.

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Рентгеновские исследования. Нами установлено, что пластически деформированные образцы имеют широкие дифракционные линии. При отжиге линии сужаются и разрешается K_{α} -дублет (рис. 1). Это свидетельствует о релаксации дефектов кристаллической решетки, внесенных пластической деформацией, и о росте кристаллитов [8].

На рис. 2 приведена зависимость полуширины линии (002) от температуры отжига в координатах $\ln W - (1/T)$. Из рисунка видно, что зависимость $\ln W = f(1/T)$ хорошо описывается двумя прямыми. Для других рентгеновских линий наблюдаются аналогичные зависимости. Эти результаты указывают на

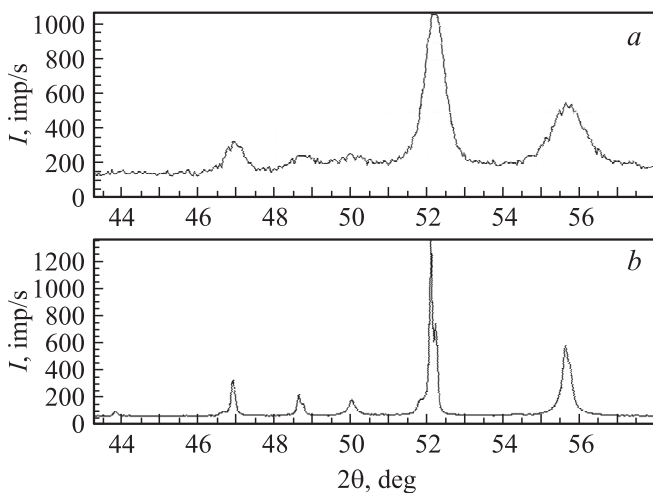


Рис. 1. Участок дифрактограммы пластически деформированного кобальта (a); (b) — после отжига при 450° в течении 40 min.

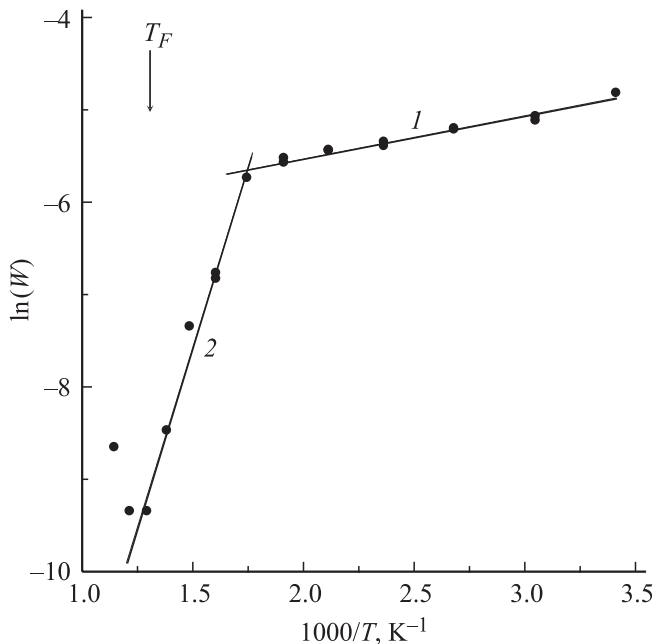


Рис. 2. Зависимость ширины дифракционной линии (002) пластически деформированного кобальта от температуры отжига. Время отжига при каждой температуре — 40 min. T_F — температура ГПУ–ГЦК-перехода кобальта.

экспоненциальный характер зависимости ширины дифракционных линий от температуры отжига.

На рис. 2 можно выделить две характерные области 1 и 2 с линейной зависимостью $\ln W = f(1/T)$. Мы полагаем, что эти области характеризуют два разных процесса, происходящих при отжиге в пластически деформированном кобальте в разных температурных интервалах и контролирующих процесс релаксации дефектов.

Известно, что при отжиге пластически деформированных металлов и сплавов обычно на начальной стадии

наблюдается возврат, затем рекристаллизация [9,10]. В ряде работ отмечается, что на стадии возврата размеры зерен меняются незначительно [9,11]. Известны также результаты исследований, которые показывают, что возврат границ микрокристаллитов при изотермическом отжиге всегда сопровождается ростом зерен [12–14]. Согласно результатам нашей работы [15] и работы [16] при отжиге пластически деформированного кобальта в области температур до ~ 800 К средний размер кристаллитов меняется незначительно и составляет примерно 50–100 nm. Поэтому мы полагаем, что низкотемпературная ветвь 1 зависимости $\ln(W) = f(1/T)$ описывает уменьшение ширины дифракционной линии в результате возврата. При температуре $T \sim 563$ К на графиках $\ln(W) = f(1/T)$ наблюдается скачкообразное изменение угла наклона. По нашему мнению, это связано с началом рекристаллизации.

3.2. Исследования микроструктуры. Для подтверждения наших предположений нами были проведены электронно-микроскопические исследования структуры образцов. На рис. 3 приведена микроструктура пластически деформированного образца в исходном состоянии и после отжига при различных температурах. Из рисунка видно, что микроструктура исходного образца достаточно однородная, границы между кристаллитами нечеткие, размытые. Средний размер кристаллитов составляет примерно 50 nm. Электронограмма образца состоит из множества близко расположенных по окружности рефлексов, что свидетельствует о малом размере кристаллитов и об их однородности по размерам. Заметная вытянутость рефлексов в азимутальном направлении указывает на высокий уровень внутренних напряжений. После отжига при 573 К размеры кристаллитов практически не изменились, но границы между ними стали более четкими. Это свидетельствует о том, что в образце частично произошел возврат. Электронограмма образца после отжига при 573 К заметно изменилась: интенсивность отдельных рефлексов выросла и число рефлексов на кольцах заметно уменьшилось. Это связано с увеличением размеров кристаллитов и уменьшением их числа в облучаемом объеме. Вытянутость рефлексов в азимутальном направлении указывает на сохранение внутренних напряжений в кристаллитах. Таким образом, рост кристаллитов начинается при температуре отжига 573 К. Полученный результат подтверждает сделанное выше предположение о природе скачкообразного изменения наклона зависимости $\ln(W) = f(1/T)$.

После отжига при 673 К размеры кристаллитов заметно увеличиваются, границы между ними остаются размытыми (рис. 3, c). На электронограмме интенсивность отдельных рефлексов продолжает расти, что свидетельствует о продолжении роста размеров кристаллитов.

После отжига при 773 К в образце завершается процесс первичной рекристаллизации (рис. 3, d).

Таким образом результаты электронно-микроскопических исследований подтверждают вывод о том, что ветвь 1 на зависимостях $\ln(W) = f(1/T)$ связана с

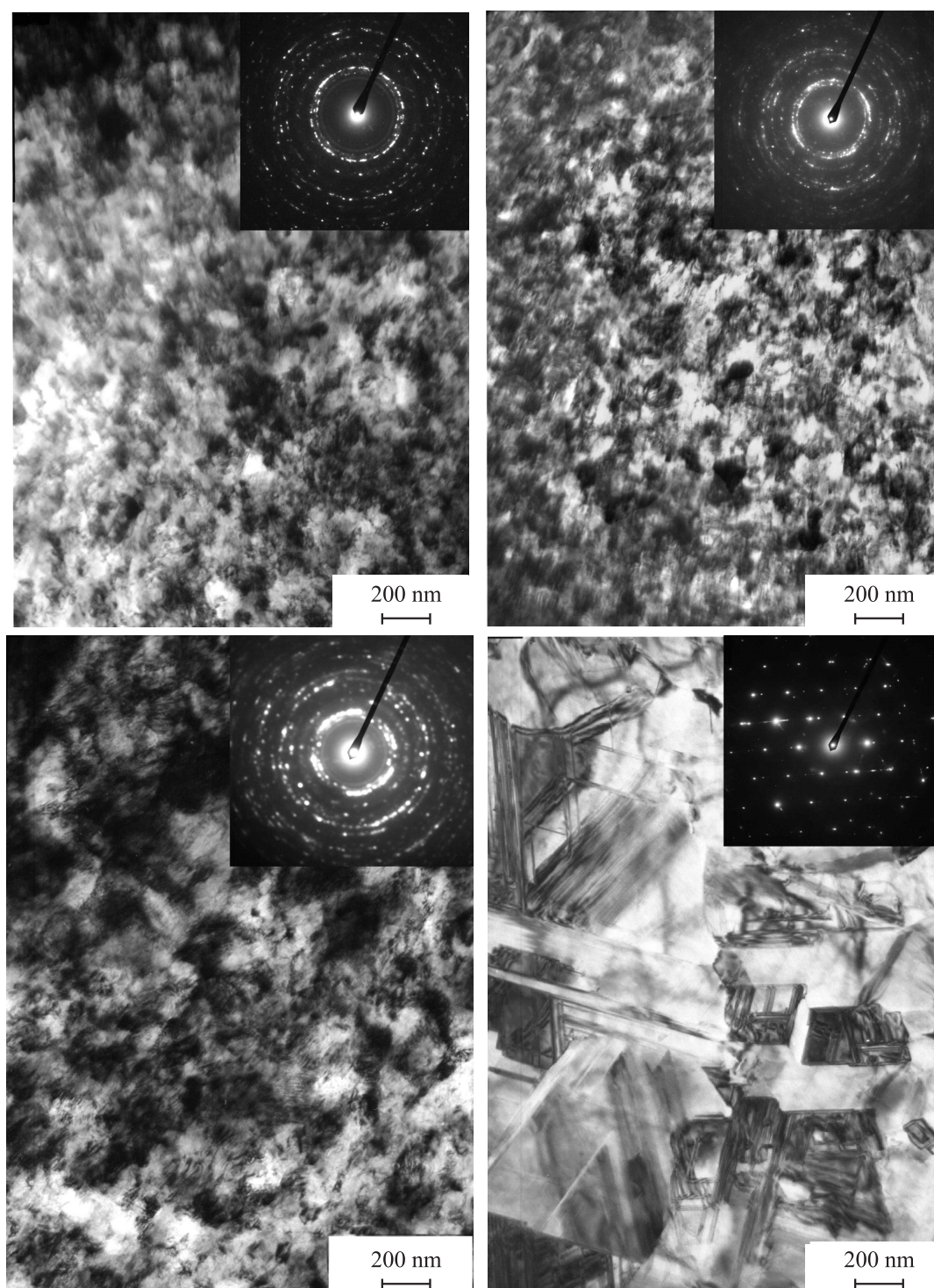


Рис. 3. Микроструктура кобальта после пластической деформации (a) и отжига при 573 К (b), 673 К (c), 773 К (d).

возвратом, а скачкообразное изменение угла наклона на этих кривых при температуре $T \sim 563$ К связано с началом рекристаллизации в образце.

3.3. Изучение микротвердости. Для подтверждения полученных выше результатов нами проводились также исследования микротвердости образцов. Измерение микротвердости проводили в центре образца, у

края диска и на расстоянии, равном половине радиуса. На рис. 4 приведена микротвердость различных участков образца в зависимости от температуры отжига. Видно, что микротвердость в центре образца при отжиге плавно уменьшается с увеличением температуры отжига. Мы полагаем, что уменьшение микротвердости связано с увеличением размеров кристаллитов при отжиге.

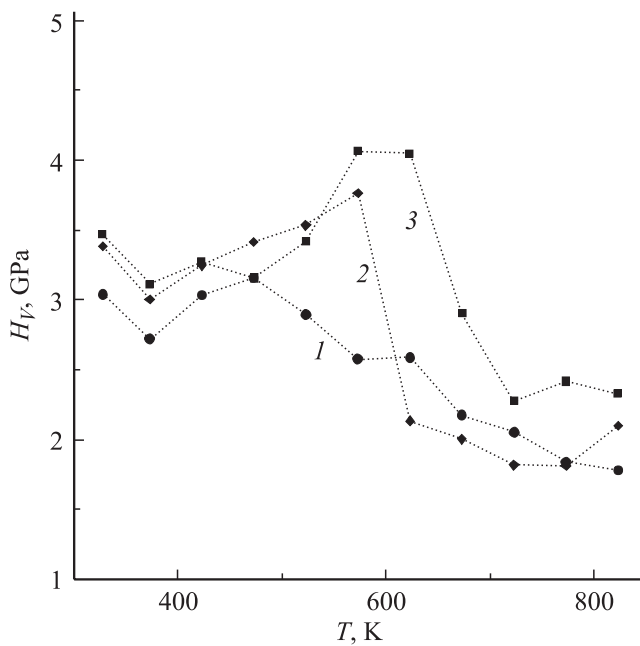


Рис. 4. Зависимость микротвердости пластически деформированного кобальта от температуры отжига: 1 — в центре образца; 2 — на расстоянии от центра, равном половине радиуса; 3 — у края образца.

У края диска и на расстоянии, равном половине радиуса, H_V сначала растет с повышением температуры отжига, затем резко уменьшается при температурах $T \sim 650$ К и ~ 600 К. Увеличение микротвердости при отжиге свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов, что может быть связано с образованием двойников [17,18]. Таким образом, согласно полученным результатам, в зависимости от расстояния до центра образца рекристаллизация начинается при разных температурах. Это объясняется тем, что в зависимости от расстояния до центра меняется степень деформации образца, следовательно, и температура начала рекристаллизации [4,9,14,19–25].

3.4. Обсуждение температурной зависимости ширины дифракционных линий. Представляет особый интерес линейный характер зависимостей $\ln(W) = f(1/T)$. Из литературных данных аналогичные зависимости для других соединений нам неизвестны. Для качественного объяснения наблюдаемых экспериментальных результатов рассмотрим факторы, влияющие на уширение рефлексов.

Известно, что ширина дифракционных линий определяется размерами блоков L и величиной микронапряжений ε согласно формуле [8]

$$W = 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta + \frac{\lambda}{L \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны используемого излучения, θ — дифракционный угол. Первая составляющая уширения в (1) вызвана микронапряжениями, величина которых связана с концентрацией дефектов n соотношением

$\varepsilon \sim \sqrt{n}$ [8]. Так как релаксация избыточной концентрации дефектов происходит по диффузионному механизму [26,27], то при фиксированном времени отжига снижение концентрации дефектов будет пропорционально коэффициенту диффузии, температурная зависимость которого описывается функцией

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

где D_0 — постоянная, Q — энергия активации, T — температура отжига. Тогда концентрацию нерелаксировавших дефектов можно выразить формулой

$$n = n_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\right),$$

а величина микронапряжений будет равна

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)},$$

где n_0 и ε_0 — концентрация дефектов и величина микронапряжений в начальный момент до отжига. Поэтому уширение рентгеновских линий, обусловленное микронапряжениями, можно представить в виде

$$W_\varepsilon = 4\varepsilon_0 \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \operatorname{tg} \theta.$$

Тогда для составляющей уширения, связанной с микронапряжениями, можно написать

$$\ln W_\varepsilon = \ln(4\varepsilon_0 \operatorname{tg} \theta) + \frac{1}{2} \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\right). \quad (3)$$

Энергии активации Q релаксационных процессов в металлах и сплавах имеют значения от нескольких десятков кДж/моль до нескольких сотен кДж/моль [6,28,29]. Поэтому в исследуемом интервале температур от комнатной до ~ 800 К величина $\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ будет много меньше единицы и выражение (3) можно представить в виде

$$\ln W_\varepsilon \approx \ln(4\varepsilon_0 \operatorname{tg} \theta) + \frac{Q}{2R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (4)$$

Из этого выражения видно, что зависимость $\ln W_\varepsilon = f(1/T)$ при постоянной энергии активации процесса в данном температурном интервале является прямолинейной.

Процессы рекристаллизации в пластически деформированных металлах и сплавах носят сложный характер [19,26,27,30–32]. Это связано с тем, что на образование центров кристаллизации и на скорость их роста влияют дефектная структура, наличие примесей, распределение зерен по размерам, величина внутренних напряжений и другие факторы. К настоящему времени данный вопрос до конца не изучен. Известно, что в пластически деформированных чистых металлах зародыши

рекристаллизации создаются в ходе деформации [33,34]. Поэтому для роста кристаллитов атомам необходимо преодоление барьера, образованного границей раздела. Скорость увеличения линейных размеров кристаллитов определяется формулой [26,27]:

$$V = \frac{D}{RT} \cdot \frac{\Delta F}{d}, \quad (5)$$

где ΔF — разность свободных энергий деформированной и рекристаллизованной областей, d — длина одиночного скачка. Тогда из (2) и (5) размер кристаллитов можно выразить формулой [26]

$$L = \frac{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \Delta F}{RTd} t,$$

где t — время отжига.

Для второй составляющей уширения рентгеновской линии в (1), связанной с размерами кристаллитов, получим

$$W_D = \frac{\lambda RTd}{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \Delta F t \cos \theta}$$

и

$$\ln(W_D) = \ln\left(\frac{\lambda RTd}{D_0 t \Delta F \cos \theta}\right) + \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (6)$$

Из этого выражения видно, что зависимость $\ln(W_D) = f(1/T)$ в основном определяется вторым слагаемым и $\ln(W_D)$ являются линейной функцией от $1/T$.

Таким образом, каждая составляющая уширения рентгеновских линий, связанная как с микронапряжениями, так и с дисперсностью образца, описывается экспоненциальной зависимостью от температуры отжига с соответствующими энергиями активации. Так как возврат и рекристаллизация, в основном, происходят в разных температурных областях, то на зависимостях

$$\ln(W) = f(1/T)$$

для общего уширения рентгеновских линий при этом будут наблюдаться два прямолинейных участка.

По формулам (2) и (4) нами были оценены значения энергии активации. Для области возврата энергия активации меняется в зависимости от кристаллографического направления в интервале от 2.5 до 10 kJ/mol. Это значение энергии активации значительно меньше энергии активации миграции неравновесных границ зерен в нанокристаллических металлах. Возможной причиной этого является высокая дефектность образцов, полученных методом интенсивной пластической деформации [12,35].

Для области рекристаллизации энергия активации в зависимости от кристаллографических направлений меняется от 45 до 150 kJ/mol. Эти значения энергии активации сравнимы с энергией активации зернограничной самодиффузии в металлах и сплавах [12,17,36,37].

4. Заключение

По результатам исследований можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что ширина рентгеновских дифракционных линий пластически деформированного кобальта в зависимости от температуры отжига описывается экспоненциальной функцией.

2. На зависимостях ширины дифракционных линий от температуры отжига установлены характерные области, соответствующие возврату и рекристаллизации. Показано, что при температурах отжига ниже ~ 573 К в основном происходит возврат, а в интервале от 573 до 733 К наблюдается процесс рекристаллизации.

3. Оценены значения энергии активации. Показано, что для области возврата энергия активации процесса меньше, чем энергия активации миграции неравновесных границ в нанокристаллических металлах. Возможной причиной этого является высокая дефектность структуры. Для области рекристаллизации энергия активации сравнима с энергией активации самодиффузии атомов в металлах.

Список литературы

- [1] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 272 с.
- [2] Н. Gleiter. Acta Mater. **48**, 1 (2000).
- [3] Г.П. Грабовецкая, И.В. Раточка, Ю.Р. Колобов, Л.Н. Пушкарева. ФММ **83**, 112 (1997).
- [4] И.В. Хомская, В.И. Зельдович, А.Э. Хейфец, Н.Ю. Фролова, В.П. Дякина, В.А. Казанцев. ФММ **111**, 383 (2011).
- [5] G.F. Korznikova, Kh.Ya. Mulyukov, I.Z. Sharipov, L.A. Syutina. J. Magn. Magn. Mater. **203**, 178 (1999).
- [6] Р.А. Андриевский. Успехи химии **71**, 967 (2002).
- [7] М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, В.В. Губернаторов, Т.И. Чашухина. ДАН. Сер. физ. **386**, 180 (2002).
- [8] Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников. Металлургия, М. (1969). 496 с.
- [9] Н.М. Амирханов, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев. ФММ **86**, 99 (1998).
- [10] А.А. Попов, Р.З. Валиев, И.Ю. Пышминцев, С.Л. Демаков, А.Г. Илларионов. ФММ **83**, 127 (1997).
- [11] Р.К. Исламгалиев, И.Ю. Пышминцев, В.А. Хотинин, А.В. Корзников, Р.З. Валиев. ФММ **86**, 115 (1998).
- [12] М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина. ФММ **97**, 78 (2004).
- [13] R.Z. Abdulov, R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov. J. Mater. Sci. Lett. **9**, 1445 (1990).
- [14] Ю.В. Иванисенко, А.А. Сиренко, А.В. Корзников. ФММ **87**, 78 (1999).
- [15] Р.Ф. Альмухаметов, Л.А. Габдрахманова. ФТТ **55**, 7 (2013).
- [16] И.Ш. Валеев, В.И. Сергеев, Х.Я. Мулюков. ФТТ **51**, 558 (2009).
- [17] В.П. Пилюгин, Л.М. Воронова, М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина, В.Б. Выходцев, Т.Е. Куренных. ФММ **110**, 590 (2010).

- [18] М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина, В.Б. Выходцев, Л.С. Давыдова, Т.Е. Куренных, А.М. Пацелов, В.П. Пилюгин. *ФММ* **96**, 100 (2003).
- [19] М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина. *ФММ* **99**, 83 (2005).
- [20] Л.М. Воронова, М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина. *ФММ* **104**, 275 (2007).
- [21] Т.И. Чашухина, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Л.С. Давыдова, В.П. Пилюгин. *ФММ* **91**, 75 (2001).
- [22] В. Черкасская, Р. Кужел, И.Е. Проценко, Я. Чижек, З. Матей. *Вісник СумДУ* **90**, 93 (2006).
- [23] М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина. *ФММ* **99**, 58 (2005).
- [24] А.П. Жилияев, М.Д. Баро, З. Хорито, Дж.А. Шпунар, Т.Дж. Лэнгдон. *Металлы* **72** (2004).
- [25] В.И. Левит, Н.А. Смирнова. *ФММ* **63**, 353 (1987).
- [26] Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хазена. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. *Металлургия*, М. (1987). 624 с. Т. 3. Физико-механические свойства металлов и сплавов. *Металлургия*, М. (1987). 663 с.
- [27] С.С. Горелик. Рекристаллизация металлов и сплавов. *Металлургия*, М. (1978). 568 с.
- [28] W. Dickenscheid, R. Birringen, H. Gleiter, O. Kanert, V. Michel, V. Gunter. *Solid State Commun.* **79**, 683 (1991).
- [29] Б.С. Бокштейн, Г.Д. Брезе, П.В. Куркин, Л.И. Трусов. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 49 (1994).
- [30] Е.Е. Попова, В.В. Попов, Е.П. Романов, В.П. Пилюгин. *ФММ* **103**, 426 (2007).
- [31] Л.М. Воронова, В.И. Левит, Н.А. Смирнова. *ФММ* **109** (1990).
- [32] Л.М. Воронова, М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина. *ФММ* **109**, 146 (2010).
- [33] Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, М.В. Дегтярев. *ФММ* **62**, 566 (1986).
- [34] М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина, Л.М. Воронова, Л.С. Давыдова, В.П. Пилюгин. *ФММ* **77**, 141 (1994).
- [35] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. *ФММ* **88**, 50 (1999).
- [36] С.З. Бокштейн. Диффузия и структура металлов. *Металлургия*, М. (1973). 208 с.
- [37] И.С. Головин. *ФММ* **110**, 424 (2010).