

19,01

## Кинетические константы аномального роста зерен в нанокристаллическом никеле

© А.Н. Алёшин

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН,  
Москва, Россия

E-mail: a.n.aleshin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2015 г.)

Изложены экспериментальные результаты изучения роста зерен в нанокристаллическом никеле с чистотой 99.5 at.% в условиях неизотермического отжига методами дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии. Нанокристаллический никель был изготовлен методом электроосаждения и имел средний размер зерна  $\sim 20$  nm. Показано, что при температуре, соответствующей пику калориметрического сигнала, наблюдается аномальный рост зерен и образуется бимодальная зеренная микроструктура. Обработка калориметрических сигналов велась в рамках формализма Джонсона–Мейла–Аврами, что позволило определить показатель экспоненты соответствующего уравнения, частотный фактор и энергию активации роста зерен, которая оказалась равна энергии активации миграции вакансий. Причины аномального роста зерен в нанокристаллическом никеле обсуждаются.

Автор выражает благодарность британскому научному фонду Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) за финансовую поддержку, контракт EP/C525388/1.

### 1. Введение

Возросший в последние годы интерес к изучению нанокристаллического (НК) состояния вещества поставил ряд новых вопросов как фундаментального, так и прикладного характера. Одной из проблем фундаментального характера является проблема термической стабильности нанокристаллов, так как развитая поверхность границ зерен делает НК-структуру предельно неустойчивой. В связи с этим представляет повышенный интерес определение кинетических констант роста зерен в НК-материалах. Данная научная задача осложняется, однако, тем обстоятельством, что в НК-материалах довольно часто наблюдается аномальный рост зерен, заключающийся в укрупнении лишь отдельных зерен и приводящий во время отжига к образованию так называемой бимодальной зеренной микроструктуры, характеризующейся наличием соседствующих мелко- и крупнокристаллической фракций зерен. Образование бимодальной зеренной микроструктуры наблюдалось, например, в НК-никеле, приготовленном методом импульсного электроосаждения в условиях изотермического отжига при температуре 493 К [1]. Бимодальная зеренная микроструктура наблюдалась также и при росте зерен в субмикрокристаллических материалах, приготовленных методами интенсивной пластической деформации [2,3].

В случае аномального роста зерен достаточно трудно, оставаясь в рамках традиционных подходов, основанных на определении среднего размера зерна структурными методами, охарактеризовать скорость роста зерен как единого ансамбля. Выходом из создавшейся ситуации может быть использование для описания аномального

роста зерен формализма Джонсона–Мейла–Аврами в условиях неизотермического отжига, реализуемого, в частности, в экспериментах с применением дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Такой подход использовался, например, при изучении кристаллизации аморфных сплавов [4,5], что позволило определить основные кинетические константы этого процесса. Формальным обоснованием использования формализма Джонсона–Мейла–Аврами для описания аномального роста зерен является тот факт, что в каждый момент времени в материале соседствуют мелкодисперсная и крупнодисперсная фракции зерен, что позволяет их рассматривать как две различные „фазы“ и, следовательно, определить долю той и другой. Основой для использования метода ДСК применительно к изучению аномального роста зерен в нанокристаллах является возможность измерения тепла, выделяемого вследствие уменьшения площади границ зерен в процессе эволюции микроструктуры нанокристалла. Количество выделенного тепла можно сопоставить с долей вновь образующейся крупнокристаллической фракции зерен и, таким образом, использовать формализм Джонсона–Мейла–Аврами. При этом тепловой поток  $\dot{H}$ , регистрируемый в процессе ДСК-эксперимента, является аналогом скорости структурного превращения  $\dot{x}$ , что позволяет представить сигнал ДСК как функцию  $\dot{x}(T)$ , где  $T$  — абсолютная температура.

Целью настоящей работы является определение кинетических констант, входящих в уравнение Джонсона–Мейла–Аврами, модернизированного для случая неизотермического отжига, применительно к аномальному росту зерен в НК-никеле.

## 2. Теоретические основы использования метода ДСК для изучения процессов структурообразования

Широко используемый в физическом материаловедении формализм Аврами [6,7] был разработан для описания кинетики фазового превращения в изотермических условиях

$$x(\tau) = 1 - \exp(-K\tau^n), \quad (1)$$

где  $x$  — доля новой фазы, образовавшейся за время  $\tau$ ,  $K$  — кинетическая константа, которая определяется скоростью зарождения и скоростью роста частиц второй фазы (для всех рассмотренных Аврами частных случаев размерность константы  $K$  обратно пропорциональна размерности  $\tau^n$ ),  $n$  — константа, отражающая характер зарождения частиц новой фазы и морфологию растущих частиц. Выражение (1) является аппроксимацией полученного Аврами точного решения задачи, описывающей (в рамках сделанных Аврами допущений) формирование зародышей новой фазы и их рост. В случае трехмерных объектов выражение (1) описывает лишь частные случаи фазовых превращений, справедливых для „медленного“ или, наоборот, „быстрого“ превращения, чему соответствуют различные целочисленные значения показателя  $n$ . Согласно Аврами для трехмерных объектов  $n$  меняется от 3 („медленный“ характер фазового превращения, когда число зародышей новой фазы постоянно, т. е. скорость зарождения частиц новой фазы равна нулю) до 4 („быстрый“ характер фазового превращения, при котором за время протекания фазового превращения скорость образования зародышей отлична от нуля и постоянна во времени). Скорость образования зародышей новой фазы и скорость роста вновь образующихся частиц являются температурно-зависимыми величинами, причем каждый из этих кинетических параметров имеет свою собственную энергию активации. В общем случае кинетическая константа  $K$  является некоей эффективной величиной, охватывающей различные по своей природе явления, происходящие в процессе фазообразования.

В своих работах Аврами отметил, что его метод может быть использован и в условиях неизотермического отжига, если в температурном интервале, в котором происходит фазовое превращение, отношение скорости роста новой фазы к вероятности образования зародышей новой фазы в единицу времени остается постоянным. Тем не менее использование выражения (1) применительно к неизотермическому отжигу наталкивается на ряд трудностей. В [8] было показано, что представление температурной зависимости кинетической константы  $K$  в виде аррениусовской — наиболее универсальный подход для описания структурных превращений, связанных с переносом вещества, — требует введения так называемой кажущейся энергии активации  $Q$  ( $Q = E/n$ ,  $E$  — энергия активации, определяющая температурную

зависимость константы  $K$ ), которая в наибольшей степени отражает физический смысл структурного процесса. В частности, в [4] при исследовании кристаллизации аморфного сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  методом ДСК было установлено, что величина  $Q = 2.5 \text{ eV}$  и совпадает с энергией активации объемной самодиффузии в железе;  $n = 3$ .

В монографии [9] было предложено использовать иное представление формализма Аврами, а именно

$$x(\tau) = 1 - \exp[-(k\tau)^n], \quad (2)$$

где  $k$  — кинетическая константа, имеющая размерность  $\text{s}^{-1}$  и для которой справедливо равенство  $k = \sqrt[n]{K}$ . Выражение (2) представляет собой запись в обобщенном виде уравнения Джонсона–Мейла [10]; используемый Джонсоном и Мейлом частный случай  $n = 4$  был распространен автором [9] на любые значения показателя экспоненты  $n$ . Размерность кинетической константы  $k$  совпадает с размерностью константы скорости химической реакции, что делает выражение (2) более универсальным по сравнению с выражением (1), расширяя области его применения. На предпочтительный характер выражения (2) по сравнению с выражением (1) было указано в монографии [9]. Следует отметить, что при изотермическом отжиге выражения (1) и (2) эквивалентны, в связи с чем формализм Аврами и уравнение Джонсона–Мейла часто рассматривают с единых позиций, объединяя их в одно целое (в англоязычной литературе для такого объединенного подхода используется аббревиатура ЖМА). Однако в условиях неизотермического отжига используемый для описания процесса фазообразования на основе выражений (1) и (2) математический аппарат различен. В данной работе для решения поставленной задачи мы использовали в силу его универсальности выражение (2).

Основные принципы использования выражения (2) применительно к методу ДСК были разработаны в [11]. В этом случае скорость образования новой фазы  $\dot{x}$  (в ДСК-эксперименте аналогом этой величины является тепловой поток  $\dot{H}$ ) имеет вид

$$\dot{x} = (1-x)n(k\tau)^{n-1}(k + \tau \dot{k}). \quad (3)$$

При аррениусовской зависимости  $k$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $k_0$  — частотный фактор, и в условиях линейного закона изменения температуры со временем

$$T = T_0 + \beta\tau, \quad (5)$$

где  $\beta$  — скорость нагрева,  $T_0$  — начальная температура в ячейке дифференциального сканирующего (ДС) калориметра, скорость изменения кинетической константы  $k$  во времени определяется как

$$\dot{k} = k \frac{\beta E}{RT^2}. \quad (6)$$

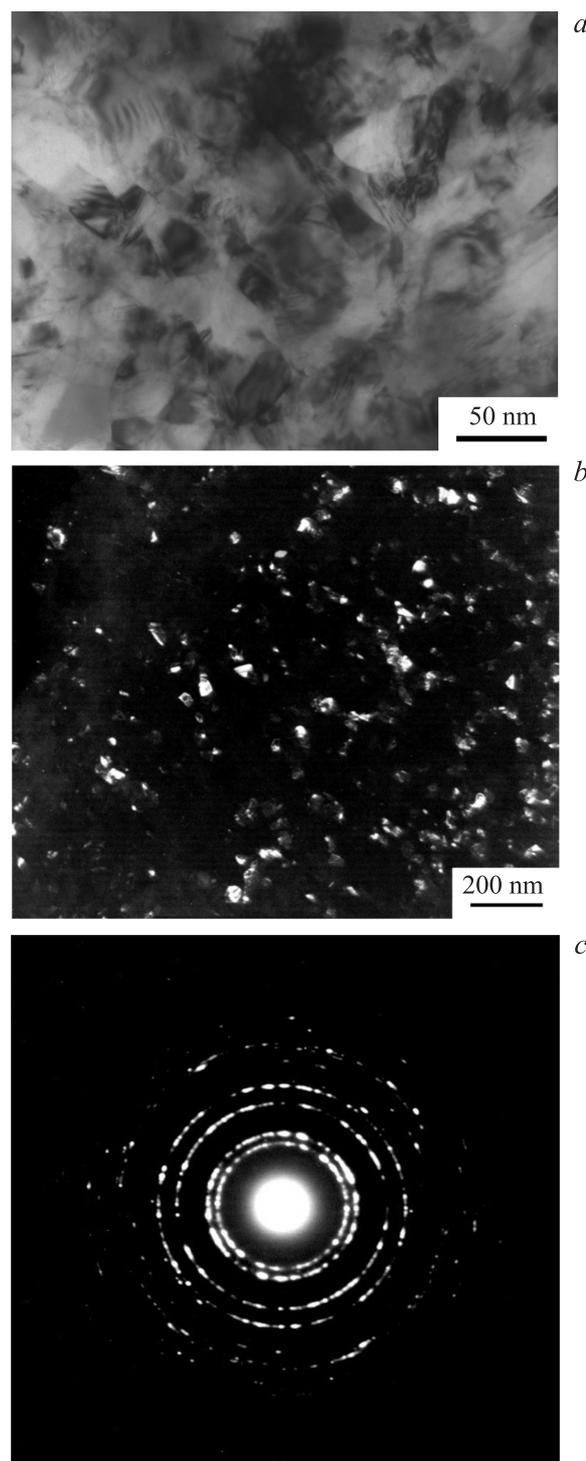
В [11] было получено выражение, позволяющее определить энергию активации  $E$  и частотный фактор  $k_0$ , которое имеет вид

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max} - T_0}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln k_0, \quad (7)$$

где  $T_{\max}$  — температура, при которой наблюдается максимум сигнала ДСК (и соответственно максимальная скорость структурного превращения  $\dot{x}_{\max}$ ). Для определения величин  $E$  и  $k_0$  ДСК-эксперимент проводят при различных скоростях нагрева, что позволяет сопоставить  $\beta$  и  $T_{\max}$ , а затем, используя выражение (7), определить искомые величины. Данный подход позволяет также путем генерации сигнала ДСК и сопоставления его с экспериментальным калориметрическим сигналом определить показатель экспоненты  $n$ .

### 3. Материал и методика эксперимента

Нанокристалл никеля были изготовлен британской коммерческой компанией Goodfellow Metals методом электроосаждения с помощью техники импульсной подачи напряжения. Согласно [12] метод электроосаждения имеет ряд преимуществ в изготовлении нанокристаллов по сравнению с другими методами консолидации наночастиц, в первую очередь благодаря высокой плотности НК-матрицы, достигающей 99.9%. Компания Goodfellow Metals производит НК-никель с чистотой 99.5 at.%; основными примесями являются углерод, сера, вольфрам и хром. Нанокристалл никеля имел квадратную форму со стороной квадрата 2 см и толщиной 0.2 мм. Эксперименты были выполнены на ДС-калориметре TA Instruments DS calorimeter 2920 SE в потоке азота в условиях непрерывного охлаждения калориметрической ячейки. Использование непрерывного охлаждения калориметрической ячейки, способствующего подавлению теплового шума, позволяет в процессе ДСК-эксперимента достичь высокой калориметрической чувствительности, порядка 0.2 мВт, что дает возможность использовать метод ДСК при малых скоростях нагрева, т.е. таких скоростях нагрева, при которых возможно полное разделение различных тепловых эффектов, сопровождающих эволюцию микроструктуры. Кроме этого режим непрерывного охлаждения позволяет зафиксировать структуру, создаваемую в процессе неизотермического отжига. Время охлаждения образца в ячейке калориметра до комнатной температуры не превышало 20 мин. Нанокристалл никеля был порезан на электроэрозионном станке на квадраты со стороной около 3.3 мм. Вес образцов равнялся 18–22 мг. Образцы помещались в специальные алюминиевые держатели; в качестве образца-свидетеля использовался пустой держатель. При выполнении ДСК-экспериментов использовали технику второго температурного скана, который можно рассматривать как базовую линию. Перед вторым температурным сканированием образец выдерживали



**Рис. 1.** Результаты структурного анализа НК-никеля, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии: светлопольное изображение — (a), темнопольное изображение — (b) и электронограмма, полученная в режиме микродифракции — (c).

в камере ДС-калориметра при температуре 773 К в течение 1 ч. Итоговый сигнал ДСК получался путем вычитания второго сигнала из первого. Калориметри-

ческие исследования проводились при скоростях нагрева  $\beta$ , равных 1, 5, 10, 20 и 30 K/min. Электронно-микроскопические фольги были приготовлены методом струйной полировки на установке Tenupol-3 jet polisher в электролите, состоящим из 5% хлорной кислоты и 95% метанола при температуре 228 K и постоянном токе 80 mA. Структурные исследования проводились на электронном микроскопе Jeol 2000 FX, работающем при энергии 200 keV. Были выполнены как структурные, так и дифракционные исследования. Электронограмма в режиме микродифракции была получена от области площадью  $0.5 \mu\text{m}^2$ .

#### 4. Экспериментальные результаты

4.1. Характеристика исходной микроструктуры НК-никеля. Результаты структурной аттестации НК-никеля представлены на рис. 1. На рис. 1, *a* показано электронно-микроскопическое светлопольное изображение НК-никелевой матрицы, на котором хорошо видны отдельные структурные фрагменты, имеющие четкие очертания, с размером порядка 10–30 nm, которые можно классифицировать как зерна, разделенные большеугловыми границами. Построенный на основе обработки нескольких светлопольных электронно-микроскопических изображений вариационный ряд линейных размеров нанозерен имел медианное значение 20 nm. Такой средний размер зерна хорошо согласуется с результатом определения среднего размера зерен в НК-никеле, приготовленным методом электроосаждения, полученным в [13]. Согласно приводимой в [13] частотной гистограмме распределения нанозерен по размерам, средний размер зерен равен 22 nm. На рис. 1, *a* видны также области, характеризующиеся наличием муарового контраста, возникающего в местах, где структурные фрагменты лишь слегка повернуты в пространстве друг относительно друга. Эти структурные фрагменты по аналогии с крупнозернистым материалом можно классифицировать как субзерна. Общее представление о размере зерен НК-никелевой матрицы дает темнопольное изображение (рис. 1, *b*). Хорошо видно, что основной массив зерен имеет размер менее 50 nm. Характер дифракционных колец на электронограмме (рис. 1, *c*) также свидетельствует о мелкокристаллическом состоянии зеренной микроструктуры НК-никеля. На дифракционных кольцах можно различить отдельные рефлексы, что подтверждает наличие в исходной микроструктуре НК-матрицы объектов, имеющих высокоугловую разориентацию. Отдельных дислокаций или дислокационных скоплений на электронно-микроскопических изображениях НК-никеля не обнаружено.

4.2. Результаты ДСК экспериментов. Основными параметрами сигнала ДСК являются тепловой эффект (изменение энтальпии вследствие эволюции микроструктуры нанокристалла)  $\Delta H$ , положение пика сигнала ДСК на температурной оси, а также величина

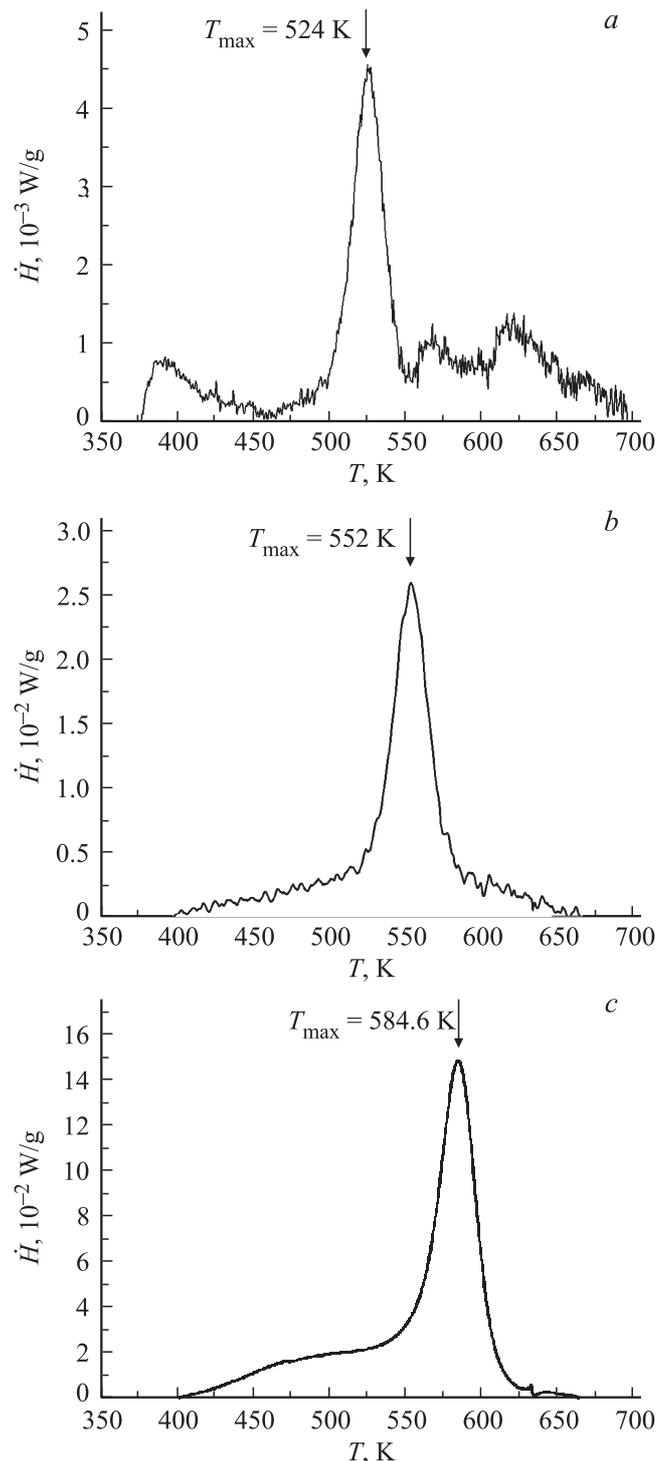


Рис. 2. Сигналы ДСК, полученные при скоростях нагрева, K/min: *a* — 1, *b* — 5, *c* — 30.

теплового потока  $\dot{H}_{\text{max}}$  в пике сигнала ДСК. Сигналы ДСК, полученные при скоростях нагрева 1, 5 и 30 K/min и отражающие характерные изменения формы сигнала, вызванные увеличением скорости нагрева, показаны рис. 2. Хорошо видно, что все сигналы состоят из двух частей: широкого (вдоль температурной оси) „пьеде-

Влияние скорости нагрева на основные параметры сигналов ДСК

Параметр	Значение параметра при $\beta$ , K/min				
	1	5	10	20	30
$T_{\max}$ , K	524	552	563.8	577.1	584.6
$\Delta H$ , J/g	14.58	15.45	16.94	13.05	14.78
$\dot{H}_{\max}$ , W/g	$4.48 \cdot 10^{-3}$	$2.52 \cdot 10^{-2}$	$5.22 \cdot 10^{-2}$	$9.24 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-1}$

стала“ и резко выраженного центрального теплового пика, соответствующего, как это будет показано ниже, росту зерен. Принципиальным отличием сигнала ДСК, полученного при скорости нагрева 1 K/min (рис. 2, *a*), является сложный характер „пьедестала“ — появление дополнительных тепловых эффектов, отражающих протекание в НК-никеле структурных процессов, отличных от роста зерен. Параметры сигналов ДСК представлены в таблице. Из таблицы видно: 1) по мере увеличения скорости нагрева положение центрального теплового пика смещается в сторону высоких температур, 2) величина суммарного теплового эффекта при всех скоростях нагрева приблизительно одна и та же и в среднем составляет 14.5–15.5 J/g. Сигнал ДСК, полученный при скорости нагрева 1 K/min, позволяет в отличие от сигналов ДСК, полученных при более высоких скоростях нагрева, определить тепловой эффект, вызванный ростом зерен. Описание процедуры определения теплового эффекта, обусловленного ростом зерен, будет приведено ниже.

4.3. Структурные исследования при нагреве. Эволюция микроструктуры никелевых нанокристаллов изучалась при их отжиге непосредственно в ячейке ДС-калориметра при скорости нагрева 5 K/min. Отжиг осуществлялся до температур 493, 553 и 623 K. Возникающая в процессе отжига зеренная микроструктура показана на рис. 3. Видно, что рост зерен в НК-никеле начинается с укрупнения отдельных зерен (рис. 3, *a*), затем по мере увеличения температуры зеренная микроструктура приобретает бимодальный характер (рис. 3, *b*), а к концу сигнала ДСК зеренная микроструктура становится практически однородной с размером зерна порядка 350–400 nm (рис. 3, *c*). На основе структурных исследований можно сделать вывод, что центральный тепловой пик сигналов ДСК обусловлен ростом зерен, причем при температуре, при которой наблюдается максимальный тепловой поток, происходит формирование бимодальной зеренной микроструктуры. Следует также отметить, что после отжига до 493 K доля структурных фрагментов, демонстрирующих четкий контраст, возросла. Структурные фрагменты, для которых характерен муаровый контраст, после отжига до 493 K обнаружены не были. Изменения в структуре НК-никеля, происходящие при температурах до 493 K, свидетельствуют о протекании в НК-никеле релаксационных процессов, связанных, возможно, с формированием новых зерен с большеугловыми границами (на-

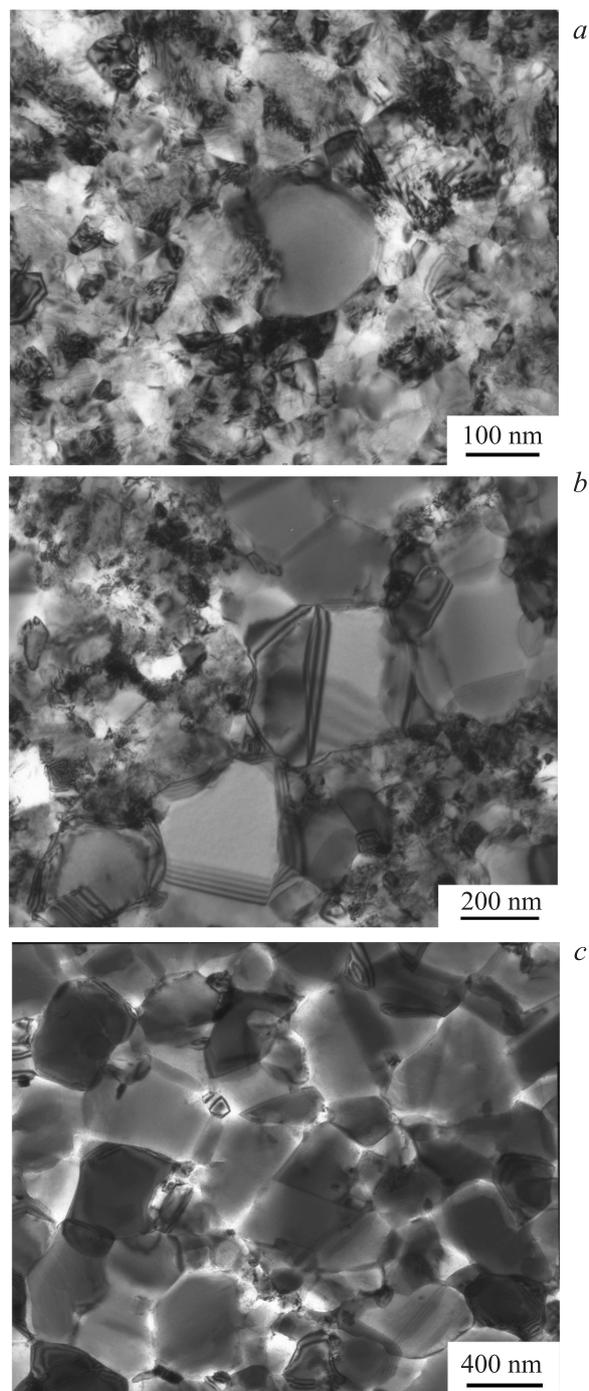


Рис. 3. Микроструктура НК-никеля, образующаяся в процессе неізотермического отжига со скоростью нагрева 5 K/min до температур 493 (*a*), 553 (*b*) и 623 K (*c*).

пример, путем коалесценции субзерен). В сигнале ДСК, полученном при скорости нагрева 1 K/min (рис. 2, а), в области температур 373–453 K, т.е. до начала роста зерен, расположен изолированный тепловой пик, который также указывает на то, что в данной температурной области идет структурная перестройка, что согласуется со структурными изменениями, наблюдаемыми методом просвечивающей электронной микроскопии. Расшифровка всех тепловых пиков сигнала ДСК не является предметом данной статьи, однако не вызывает сомнений, что и остальные тепловые эффекты связаны со структурной перестройкой нанокристалла, например с отжигом структурных вакансий. Обращает на себя внимание, что границы зерен крупнозернистой фракции характеризуются полосчатым контрастом, свидетельствующим об их совершенном строении.

4.4. Обработка сигналов ДСК. Зависимость Аррениуса, построенная на основании выражения (7), показана на рис. 4. Энергия активации роста зерен  $E = 133.50 \text{ kJ/mol}$  (1.385 eV); предэкспоненциальный множитель (частотный фактор)  $k_0 = 1.44 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Как указывалось выше, определение величины показателя экспоненты  $n$  в выражении (2) возможно путем генерации (моделирования) сигнала ДСК, используя для этой цели выражения (3), (4), (5) и (6). Для этого экспериментальные данные необходимо представить в виде

$$\dot{x} = \frac{\dot{H}}{\Delta H_g}, \quad (8)$$

где  $\Delta H_g$  — тепловой эффект, связанный непосредственно с ростом зерен. Из рис. 2, а видно, что восходящая ветвь центрального теплового пика сигнала ДСК при скорости нагрева 1 K/min не искажена; последующий тепловой пик начинается не ранее положения максимума центрального пика сигнала ДСК. Такая форма центрального теплового пика позволяет определить ве-

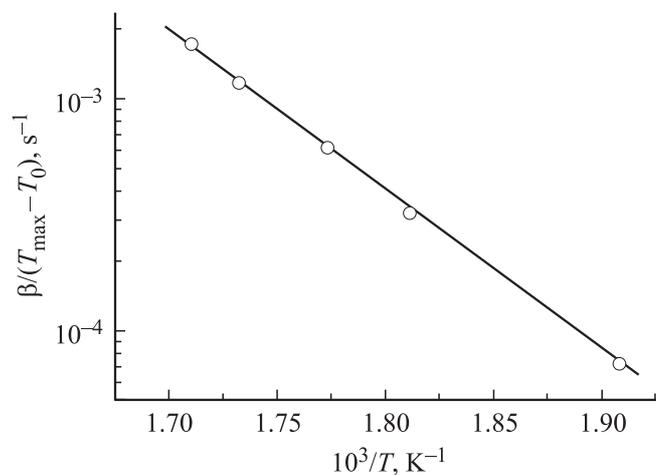


Рис. 4. Зависимость Аррениуса, полученная в результате обработки сигналов ДСК в соответствии с выражением (7). Скорость нагрева представлена в единицах K/s.

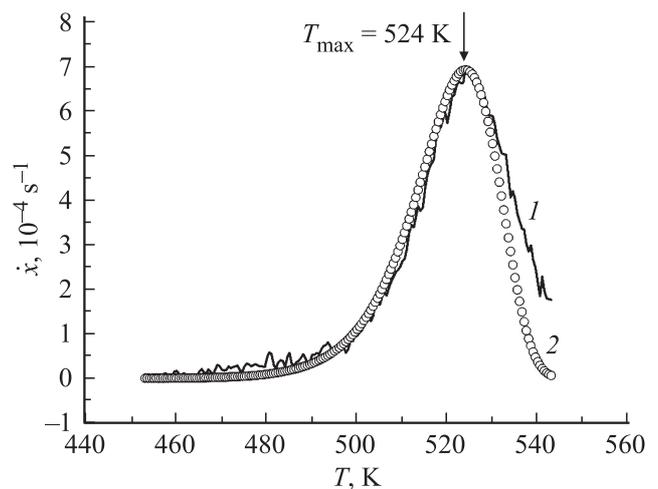


Рис. 5. Сопоставление восходящей ветви центрального теплового пика сигнала ДСК, представленного в виде скорости структурного превращения  $\dot{x}(T)$  — (1) и сигнала ДСК, смоделированного на основе формализма Джонсона–Мейла–Аврами — (2). Скорость нагрева 1 K/min. Константы моделирования сигнала ДСК:  $E$ ,  $k_0$  и  $n$  приведены в тексте статьи.

личину  $\Delta H_g$ . Для этого можно воспользоваться тем обстоятельством, что для выражения (3) при его максимальном значении  $\dot{x}_{\max}$  (реализуемом при  $T = T_{\max}$ ) справедливо равенство [11]

$$k_{\max} \tau_{\max} \approx 1, \quad (9)$$

где  $k_{\max}$  — значение кинетической константы в пике сигнала ДСК,  $\tau_{\max}$  — время, за которое тепловой поток  $\dot{H}$  достигает своего максимального значения  $\dot{H}_{\max}$ . Из выражения (2) с учетом (9) следует, что в пике сигнала ДСК доля вновь образованной фазы (в нашем случае доля крупнокристаллической фракции зерен) достигает 63%, и, следовательно, площадь, ограниченная восходящей ветвью центрального пика сигнала ДСК и значением  $\dot{H}_{\max}$ , составляет 63% от  $\Delta H_g$ . Обработка центрального теплового пика сигнала ДСК, полученного при скорости нагрева 1 K/min, показала, что величина  $\Delta H_g = 6.45 \text{ J/g}$ . Данный результат позволил провести моделирование восходящей ветви центрального пика сигнала ДСК, полученного при скорости нагрева 1 K/min, преобразовав его в соответствии с выражением (8). При моделировании были использованы значения  $E$  и  $k_0$ , приведенные выше. Варьируемым параметром при моделировании сигнала ДСК было значение  $n$ . Наилучшее совпадение модельного и экспериментального (после соответствующего преобразования) сигналов ДСК было получено для  $n = 1.8$  (рис. 5). Из рис. 5 видно, что при данном значении  $n$  в достаточно широком интервале температур удается получить полное совпадение экспериментального и модельного сигналов ДСК.

## 5. Обсуждение результатов

Полученное значение энергии активации роста зерен  $E$ , равное 133.50 kJ/mol (1.385 eV), значительно меньше как энергии активации роста зерен в крупнокристаллическом никеле (согласно [14] эта величина для электролитического никеля равна 296.4 kJ/mol), так и энергии активации объемной самодиффузии в никеле, равной 284.2 kJ/mol [15]. Таким образом, аномальный рост зерен в НК-никеле контролируется иным процессом, чем объемная диффузия, как это имеет место при кристаллизации аморфных сплавов. Энергия активации аномального роста  $E$  в НК-никеле близка к энергии активации миграции вакансий  $E_v^m$ . Вообще говоря, приводимые в литературных источниках данные об энергии активации миграции вакансий в никеле имеют значительный разброс в зависимости от способа создания избыточных вакансий и чувствительности метода их измерения. Так приведенные в [16] значения  $E_v^m$  в никеле, полученные путем измерения удельного электросопротивления в образцах, в которых избыточные вакансии были созданы различными способами, включая пластическую деформацию, облучение и закалку с высоких температур, расположены в интервале 0.92–1.46 eV. В [17] на основании выполненного специального анализа был сделан вывод, что наиболее надежные сведения об энергии активации миграции вакансий дает „закалочный“ способ создания избыточных вакансий. Следуя данной рекомендации и используя приведенные в [16,17] данные, можно сделать вывод, что в никеле  $E_v^m$  лежит в интервале значений от 1.25 [17] до 1.4 eV [16]. Полученное нами значение энергии активации аномального роста зерен в никеле  $E$  расположено в указанном выше интервале величин  $E_v^m$ , приближаясь к величине 1.4 eV, и, следовательно, мы можем его рассматривать как доказательство участия вакансионной подсистемы в процессе роста зерен.

Совпадение энергии активации аномального роста зерен в НК-никеле с энергией активации миграции вакансий представляется не случайным, поскольку рост зерен в нанокристаллах и миграция вакансий тесно связаны [18]. Известно, что границы зерен обладают по сравнению с телом зерна избыточным свободным объемом [19]. Сокращение площади границ зерен (явление, сопутствующее росту зерен) приводит к „растворению“ избыточного свободного объема исчезающих границ в теле зерна, что в первом приближении можно рассматривать как образование неравновесных одиночных вакансий, которые мигрируют к стокам. Концентрацию вакансий, заключенную в границах зерен  $N_v^b$ , можно оценить как

$$N_v^b = f\alpha, \quad (10)$$

где  $\alpha$  — избыточный свободный объем границ зерен, связанный с меньшей атомной плотностью границ,  $f$  — доля границ зерен в поликристалле. Конечное вы-

ражение для зерен сферической формы имеет вид

$$N_v^b \approx \frac{3\delta\alpha}{2R}, \quad (11)$$

где  $R$  — радиус зерна,  $\delta$  — ширина границы. При  $R = 20$  nm,  $\delta = 0.5$  nm (общепринятое в теории зернограничной диффузии значение ширины границ) и  $\alpha = 10^{-2}$  [19]  $N_v^b \approx 3.5 \cdot 10^{-4}$ , что сопоставимо с равновесной концентрацией вакансий при плавлении металла. Заметим, что равновесная концентрация вакансий в никеле  $N_v^{eq}$  при температуре 524 K, для которой наблюдается максимум сигнала ДСК при скорости нагрева 1 K/min, равна  $1.4 \cdot 10^{-11}$  (расчет выполнен на основании данных по энергии и энтропии образования вакансий в никеле, приведенных в [20]), что на 7 порядков меньше рассчитанного значения  $N_v^b$ . В [18] показано, что темп генерации вакансий при росте зерен в нанокристаллах столь высок, что вакансионные стоки (в первую очередь дислокационные ступеньки, плотность которых в нанокристаллах невелика) не успевают эффективно поглощать генерируемые вакансии и не поддерживают в области стоков в каждую единицу времени концентрацию вакансий равновесной. Время, необходимое для того, чтобы вакансионная подсистема достигла локального равновесия, является характерным временем задержки миграции границ зерен; при этом рост зерен в НК-материале идет с остановками. Такой рост зерен носит во времени прерывистый, толчковый характер. Следует заметить, что снижение эффективности работы вакансионных стоков проявляет себя и в ряде других случаев, в частности является причиной пороговой электромиграции [21].

Применительно к аномальному росту зерен в нанокристаллах снижение эффективности работы вакансионных стоков (и соответственно толчковый характер роста зерен) приводит к растянутому во времени появлению отдельных крупных зерен в отличие, например, от процесса кристаллизации аморфных сплавов, где наблюдается одновременный рост всех частиц новой фазы при неизменном числе центров их зарождения. В терминах формализма Джонсона–Мейла–Аврами такой толчковый характер „зарождения“ крупных зерен находит свое выражение в более низком значении показателя экспоненты  $n$  ( $n = 1.8$ ), в то время как для процесса кристаллизации аморфных сплавов  $n = 3$ .

## 6. Заключение

1. Методами ДСК и просвечивающей электронной микроскопии изучен рост зерен в НК-никеле, приготовленном импульсным электроосаждением. Установлено, что в ходе неізотермического отжига происходит аномальный рост зерен, приводящий к образованию в пике сигнала ДСК бимодальной зеренной микроструктуры: сосуществованию мелкокристаллической и крупнокристаллической фракции зерен в НК-матрице. Кинетика

аномального роста зерен может быть описана на основе формализма Джонсона–Мейла–Аврами, модифицированного для случая неизотермического отжига.

2. Определены кинетические константы, входящие в модифицированное уравнение Джонсона–Мейла–Аврами: энергия активации аномального роста зерен, которая оказалась равной 133.50 kJ/mol (1.385 eV), частотный фактор  $k_0$  ( $k_0 = 1.44 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ ) и показатель экспоненты  $n$ , величина которого равна 1.8.

3. Значение энергии активации аномального роста зерен совпадает с энергией активации миграции вакансий в никеле, что позволило связать процесс образования отдельных крупнокристаллических зерен (характерная черта формирующейся при аномальном росте зеренной микроструктуры) со свойствами вакансионной подсистем НК-матрицы.

4. Источником неравновесных вакансий в НК-материале могут быть движущиеся границы зерен, которые в процессе движения сокращают свою площадь и вследствие этого эмитируют вакансии в тело зерна. Оценки показывают, что концентрация неравновесных вакансий в НК-матрице в процессе роста зерен сопоставима с концентрацией вакансий при температуре плавления и на 7 порядков превышает равновесную концентрацию вакансий при температуре, при которой наблюдается максимум центрального теплового пика сигнала ДСК при скорости нагрева 1 K/min, обусловленный ростом зерен. Причиной формирования специфической зеренной микроструктуры при аномальном росте зерен является снижение эффективности работы вакансионных стоков, что приводит к толчковому механизму роста зерен и соответственно к растянутому во времени появлению крупнокристаллических зерен.

5. Показано, что соответствующее аномальному росту зерен в НК-никеле более низкое по сравнению с процессом кристаллизации аморфных сплавов значение показателя экспоненты  $n$  в уравнении Джонсона–Мейла–Аврами ( $n = 1.8$ ) и характер формирования зеренной микроструктуры в НК-никеле находятся во взаимном согласии.

## Список литературы

- [1] U. Klement, U. Erb, K.T. Aust. *Nanostructured Mater.* **6**, 581 (1995).
- [2] K. Neishi, Z. Horita, T.G. Langdon. *Mater. Sci. Eng. A* **325**, 54 (2002).
- [3] В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов, А.В. Нохрин, И.М. Макаров, Л.М. Малашенко, В.А. Кукареко. *ФММ* **96**, 51 (2003).
- [4] A.L. Greer. *Acta Metallurgica* **30**, 171 (1982).
- [5] J.W. Graydon, S.J. Thorpe, D.W. Kirk. *J. Non-Cryst. Solids* **175**, 31 (1994).
- [6] M. Avrami. *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
- [7] M. Avrami. *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
- [8] D.W. Henderson. *J. Non-Cryst. Solids* **30**, 301 (1979).
- [9] J. Burke. *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*. Pergamon Press, Oxford (1965). 242 p.
- [10] W.A. Johnson, R.F. Mehl. *Trans. AIME* **135**, 416 (1939).
- [11] J.A. Augis, J.E. Bennet. *J. Thermal Analysis* **13**, 283 (1978).
- [12] U. Erb. *Nanostructured Mater.* **6**, 533 (1995).
- [13] C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb, G. Palumbo. *Nanostructured Mater.* **5**, 513 (1995).
- [14] И.И. Новиков, И.Л. Рогельберг. *ФММ* **6**, 1132 (1958).
- [15] К.Дж. Смитлз. *Металлы. Справочник. Металлургия*, М. (1980). 447 с.
- [16] Г.Й. Волленбергер. В сб.: *Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана. П. Хаазена. Металлургия*, М. (1987). Т. 3. С. 5.
- [17] С.З. Бокштейн. *Строение и свойства металлических сплавов. Металлургия*, М. (1977). 496 с.
- [18] Y. Estrin, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman. *Acta Mater.* **47**, 3541 (1999).
- [19] Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Металлургия*, М. (1986). 224 с.
- [20] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия*, М. (1974). 280 с.
- [21] A.N. Aleshin, L.S. Shvindlerman. *Def. Dif. Forum* **194–199**, 55 (2001).