

19,01,11

О термической стабильности наноструктуры кобальта, полученной интенсивной пластической деформацией

© Х.Я. Мулюков¹, Я.А. Абзгильдин¹, И.З. Шарипов², Р.Р. Мулюков¹, В.А. Попов¹

¹ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия

² Уфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, Россия

E-mail: ilgizsh@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2013 г.)

Представлены результаты исследований температурной зависимости термического расширения наноструктурного кобальта. Показано, что в результате деформационного наноструктурирования кривая термического расширения кобальта приобретает нелинейный характер и на ней исчезает скачкообразное удлинение образца в области температур фазового превращения. Обнаружены изменения длины образца при комнатной температуре после циклов нагрева до различных температур. На основании полученных результатов, а также данных рентгеноструктурных исследований показана корреляция этих изменений с процессами возврата и рекристаллизации.

1. Введение

Исследование термической стабильности наноструктурных (НС) металлов и сплавов, изменений характера их структуры при нагреве является актуальной задачей материаловедения, поскольку она имеет решающее значение при практическом применении деталей, изготовленных из таких материалов. В настоящее время этот вопрос изучен недостаточно полно. Для изучения термической стабильности наноструктуры применяют разные методы исследования. Так, например, в работах [1,2] приводятся электронно-микроскопические данные о температуре начала рекристаллизации наноструктуры для некоторых металлов. В [3] показано резкое уменьшение электросопротивления НС-никеля при повышении температуры отжига. Такое изменение сопротивления связывают с началом рекристаллизационных процессов в структуре образца. В работах [1,4] показано изменение магнитных свойств НС-никеля вследствие структурных изменений.

Очевидно, что при нагреве металла или сплава с наноструктурой, сформированной при пластической деформации, происходят сложные изменения структуры, прежде всего связанные с исчезновением неравновесных вакансий, перераспределением и аннигиляцией дислокаций, рекристаллизационными процессами. Перечисленные элементы дефектной структуры являются термоактивируемыми, т.е. структурные изменения с участием этих элементов должны происходить при нагреве в некотором интервале температур. Для более точной фиксации температурных интервалов процессов с участием того или иного элемента необходимо проведение эксперимента с использованием современных приборов, позволяющих вести непрерывную запись исследуемого процесса. Одним из таких методов является dilatометрия, достаточно чувствительная к структурным изме-

нениям в материале [5]. Однако в научной литературе редко встречаются работы, посвященные исследованиям структурных изменений с применением дилатационного метода. В настоящей работе приведены результаты исследования температурной зависимости термического расширения и изменения структуры нанокристаллического кобальта.

2. Материал и методика исследования

В работе [6] было показано, что длина образца из НС-кобальта после цикла нагрева до 773 К и последующего охлаждения до комнатной температуры существенно уменьшается. Аналогичный эффект был ранее обнаружен и в никеле [7]. Однако причины уменьшения длины образца остались невыясненными, что потребовало продолжения исследований.

Деформационное наноструктурирование (ДН) производилось на наковальнях Бриджмена под квазигидростатическим давлением 6 GPa при комнатной температуре. Кривые температурной зависимости термического расширения $\Delta l/l = f(T)$ записывались на оригинальном dilatометре с датчиком перемещения на основе дифференциального трансформатора [8]. Нагрев и охлаждение образца проводились со скоростью 10 K/min. Максимальная температура нагрева составляла 773 К. Микроструктура образцов исследовалась на электронном микроскопе JEM-2000. Фазовый состав образцов и уровень внутренних напряжений определялись на рентгеновском дифрактометре DRON-7 с $K\alpha$ -излучением меди при комнатной температуре. Для рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии проводился циклический отжиг образцов с нагревом до 373, 473, 573, 673 и 773 К последовательно с выдержкой 3–4 min при каждой температуре.

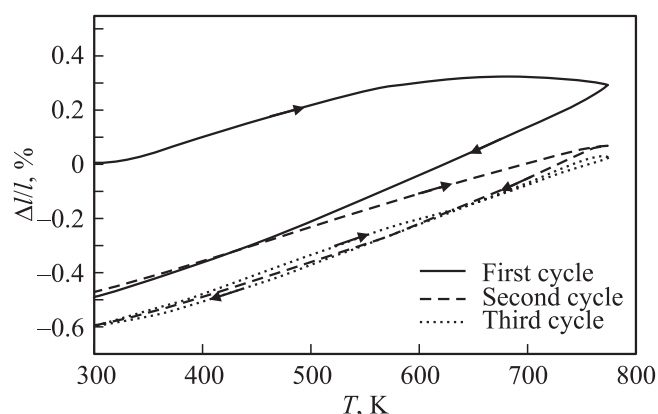


Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l(T)$ наноструктурного Co.

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Термическое расширение. На рис. 1 приведена кривая $\Delta l/l(T)$ НС-образца, записанная при его нагреве до температуры 773 К и охлаждении до комнатной температуры. В процессе нагрева до температуры 540 К зависимость $\Delta l/l(T)$ имеет практически прямолинейный вид. Однако при дальнейшем повышении температуры начинается отклонение кривой от прямолинейности. Удлинение образца замедляется, при 680 К кривая достигает максимума, и далее вплоть до температуры 773 К длина образца уменьшается.

Охлаждение образца проводилось сразу после достижения 773 К без остановки. Кривая $\Delta l/l(T)$, записанная в процессе охлаждения, имеет существенно другой характер. В этом случае длина образца сокращается практически по линейному закону до температуры 430 К, далее скорость сокращения длины несколько снижается. Полное сокращение длины образца после цикла нагрева и охлаждения до комнатной температуры составило 0.48%.

Известно, что наноструктура, полученная при интенсивной пластической деформации, является чрезвычайно неравновесной [9]. При нагреве в ней происходят процессы возврата и рекристаллизации. Очевидно, что наблюдаемое сокращение длины НС-образца должно быть связано со структурными изменениями, происходящими при его нагреве до 773 К. Судя по рис. 1, отклонение от линейного характера температурной зависимости и соответственно изменения микроструктуры нанокобальта, происходящие в процессе нагрева и ответственные за уменьшение длины образца, начинаются с 540 К.

Для выяснения полноты структурных изменений, происходящих при нагреве до 773 К, была проведена повторная запись кривой $\Delta l/l(T)$ при тех же условиях, что и в первый раз. Она приведена на том же рисунке. Как видно, после второго цикла нагрев-охлаждение длина образца сократилась еще на 0.12%. Уменьшение длины

образца в процессе повторного цикла нагрев-охлаждение свидетельствует о том, что структурные изменения, происходящие при нагреве образца до 773 К, за первый цикл не успели завершиться. И уже при третьем цикле кривая $\Delta l/l(T)$, записанная при нагреве, практически полностью совпадает с кривой охлаждения. Значит, изменения структуры нанокобальта после двух циклов нагрева до 773 К со скоростью 10 К/мин успевают практически закончиться. Полное уменьшение длины образца после двух циклов нагрева до 773 К составляет 0.60%.

Для более подробного выявления влияния температуры на дилатацию НС-образца был проведен ступенчатый нагрев. На рис. 2 приводятся кривые $\Delta l/l(T)$, записанные при нагреве образца последовательно до 373, 473, 573, 673 и 773 К с охлаждением каждый раз до комнатной температуры. Эти кривые показывают, насколько уменьшается длина образца после циклов нагрева до той или другой температуры и последующего охлаждения.

Так, длина образца после нагрева до 373 К и охлаждения до комнатной температуры практически не изменяется. Следует отметить, что здесь обратная кривая охлаждения идет выше кривой нагрева. По-видимому, такое поведение кривой охлаждения обусловлено повышенной концентрацией вакансий, возникших в процессе интенсивной пластической деформации металла.

Обратная кривая охлаждения, записанная после нагрева образца до 473 К, также идет выше кривой нагрева до температуры 373 К, затем они сливаются и в конце цикла при охлаждении ниже 340 К кривая проходит ниже кривой нагрева, показывая незначительное уменьшение длины ($\sim 0.03\%$).

Нагрев образца до 573 К приводит уже к существенно уменьшению длины на 0.13%. Далее будет показано, что после нагрева НС-образца до 573 К и охлаждения до комнатной температуры в микроструктуре материала не происходит заметных изменений. Следовательно, обнаруженное при этом сокращение длины образца связано с незаметными на электронно-микроскопическом

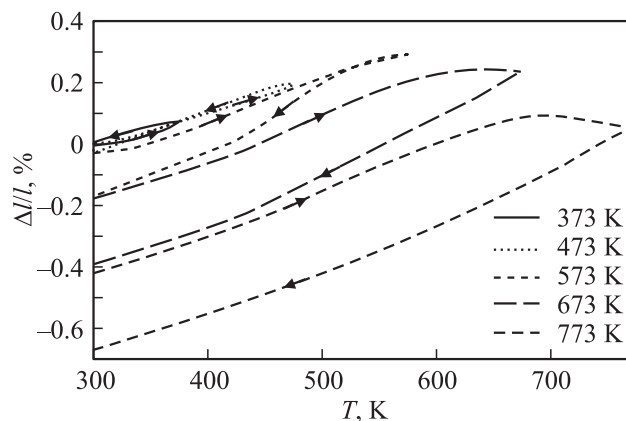


Рис. 2. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l(T)$ наноструктурного Co, записанная при ступенчатом нагреве образца.

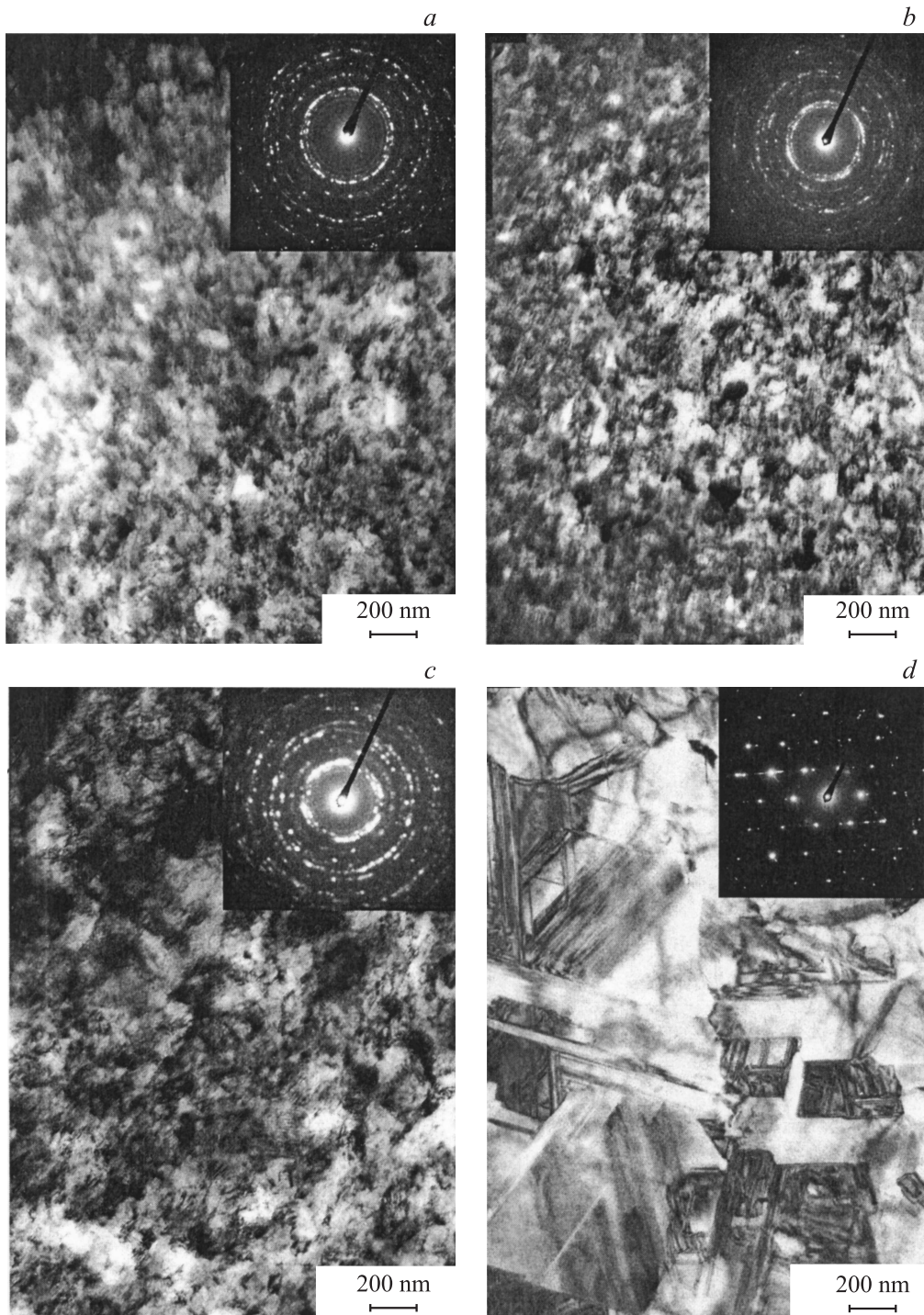


Рис. 3. Электронно-микроскопическая структура после ДН (*a*) и отжига при 573 (*b*), 673 (*c*), 773 К (*d*).

изображении изменениями структуры, т. е. с процессами, обусловленными возвратом.

После следующих циклов нагрева образца до 673 К его длина уменьшается на 0.23%, а после нагрева до 773 К еще на 0.26%. Таким образом, полное уменьшение длины образца после всех циклов нагрева–охлаждения составляет 0.65%. Как видно, полное уменьшение длины образца при ступенчатом нагреве несколько боль-

ше того значения, которое было получено, когда образец нагревался до 773 К сразу. Такая разница объясняется, вероятно, тем, что при разных температурных режимах измерения эволюция наноструктуры происходит с разной скоростью и различной степенью полноты.

3.2. Эволюция микро структуры. Электронно-микроскопическое изображение структуры, сформированной в процессе ДН, приведено на рис. 3, *a*. Как видно,

она достаточно однородная, состоит из кристаллитов со средним размером 50 nm, при этом имеются более мелкие кристаллиты размером ~ 20 nm. Границы между кристаллитами размытые, нечеткие.

Микроструктура образца после нагрева до 573 K и охлаждения до комнатной температуры (рис. 3, *b*) имеет небольшие отличия от характера микроструктуры исходного НС-образца. Размер кристаллитов практически не изменился, но границы между ними стали более четкими. Такие изменения структуры, вероятно, могли произойти благодаря процессам возврата, т. е. исчезновению неравновесной концентрации вакансий и дислокаций. Неравновесная концентрация вакансий, образованная в процессе ДН, приводит к высокому уровню внутренних напряжений в НС-образце.

Нагрев образца до 673 K (рис. 3, *c*) приводит, во-первых, к небольшому увеличению размера кристаллитов, а во-вторых, к некоторой неоднородности в распределении кристаллитов. Явно выделяются области, где собираются группы более крупных кристаллитов. Тем не менее и в этом случае не выявляются четкие границы между кристаллитами. Все это свидетельствует о том, что процессы возврата прошли, а рекристаллизация еще не началась.

Микроструктура образца, нагретого до 773 K, радикально отличается от предыдущих состояний (рис. 3, *d*). Здесь видны относительно крупные зерна со сформированными прямолинейными границами. Кристаллиты имеют характерную пластинчатую форму толщиной около 100 nm, длиной 200–400 nm. Такие изменения структуры связаны с процессом рекристаллизации.

3.3. Рентгеноструктурный анализ. После ДН и после каждого цикла нагрева деформированного образца проводился его рентгеноструктурный анализ. На рис. 4 приведены дифрактограммы двух состояний образца: после ДН и после цикла нагрева до 773 K. Фазовый анализ дифрактограммы на рис. 4, *a* показывает, что материал после деформационной обработки находится в ГПУ-фазе.

Дифрактограммы, полученные после циклов нагрева до 373, 473, 573, 673 K, практически не изменяются. Существенные изменения рентгеновского спектра происходят после цикла нагрева до 773 K. Меняется соотношение между интенсивностями пиков и появляется новая линия. Эти изменения свидетельствуют о появлении ГЦК-фазы (рис. 4, *b*). Количественный анализ показывает, что ГЦК-фаза составляет 63%, а ГПУ-фаза — 37%.

Эти данные свидетельствуют о том, что в исходном состоянии кобальт имеет ГПУ-структуру, что соответствует низкотемпературной α -фазе. После циклов нагрева до 373, 473, 573, 673 K фазовый состав материала не изменяется. Следовательно, при этих условиях сокращение длины образца (рис. 2) обусловлено исключительно процессами возврата и рекристаллизации. Возврат связан со снижением плотности точечных дефектов, перераспределением и стоком дислокаций к границам зерен [10]. Рекристаллизация приводит к миграции границ

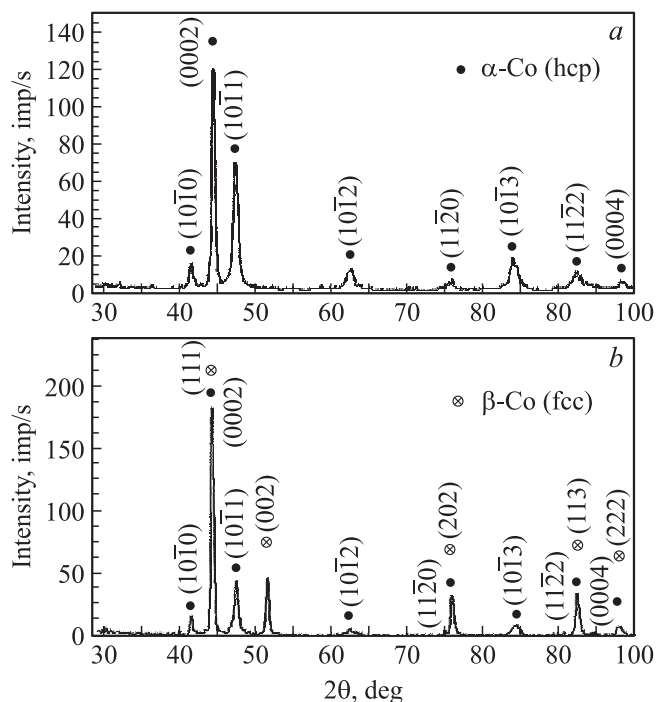


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Co после ДН (*a*) и цикла нагрева до 773 K (*b*).

зерен и увеличению их размера, а значит, количество границ зерен уменьшается. С вакансиями и границами зерен связаны „свободные объемы“, т. е. вблизи них межатомные расстояния увеличены. При снижении плотности этих дефектов „свободные объемы“ исчезают, и размер кристалла уменьшается, что и проявляется на кривых дилатации материала.

Нагрев до 773 K приводит к переходу α -фазы в высокотемпературную β -фазу. При последующем охлаждении до комнатной температуры в образце сохраняется высокотемпературная β -фаза с ГЦК-кристаллической решеткой. Следует отметить, что имеются работы, в которых сообщается о присутствии β -фазы при комнатной температуре при охлаждении с высокой скоростью [11], при шаровом размоле [12] и после ДН [13].

ГЦК- и ГПУ-кристаллические структуры имеют схожее строение, одинаковую компактность упаковки и различаются лишь порядком чередования атомных слоев. Поэтому при одинаковом межатомном расстоянии переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ не приводит к изменению объема кристалла. Значит, сокращение длины образца кобальта и в этом случае связано с ростом размеров кристаллитов и релаксацией „свободных объемов“ в границах зерен.

4. Заключение

Наноструктурное состояние кобальта, полученное после деформации, является термодинамически неустойчивым, и при нагреве в материале происходят процессы

возврата и рекристаллизации. Изменения в структуре, являющиеся следствием этих процессов, приводят к релаксации „свободных объемов“ в кристаллитах, что сказывается на кривых термического расширения НС-кобальта.

Изменения в структуре, коррелирующие с началом отклонения температурной зависимости термического расширения НС-кобальта от линейного характера, происходят при нагреве выше температуры 540 К.

До температуры нагрева образца 673 К эти изменения обусловлены процессами возврата. В интервале температур нагрева от 673 до 773 К начинается рекристаллизация структуры.

В результате нагрева НС-образца до температуры 773 К и вследствие происходящих при этом процессов возврата и рекристаллизации структуры длина образца при комнатной температуре сокращается на 0.65%.

Рентгеноструктурные исследования НС-кобальта после цикла нагрева до 773 К и последующего охлаждения показали, что в материале при комнатной температуре сохраняется высокотемпературная ГЦК-фаза в количестве 63%.

Список литературы

- [1] Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, R.Z. Abdulov, R.Z. Valiev. *J. Magn. Magn. Mater.* **89**, 207 (1990).
- [2] V.Y. Gertsman, R. Birringer, R.Z. Valiev, H. Gleiter. *Scripta Met. Mater.* **30**, 229 (1994).
- [3] А.В. Корзников, Г.Ф. Корзникова, М.М. Мышляев, Р.З. Валиев, Д.В. Салимоненко, О. Димитров. *ФММ* **84**, 133 (1997).
- [4] Kh.Ya. Mulyukov, K.A. Valeev, N.A. Akhmadeev. *Nano-Structured Mater.* **5**, 449 (1995).
- [5] B. Szpunar, L.J. Lewis, I. Swainson, U. Erb. *Phys. Rev. B* **60**, 10 107 (1999).
- [6] И.Ш. Валеев, В.И. Сергеев, Х.Я. Мулюков. *ФТТ* **51**, 558 (2009).
- [7] Х.Я. Мулюков, Я.А. Абзгильдин, И.З. Шарипов, Р.Р. Мулюков. *ДАН* **449**, 278 (2013).
- [8] И.З. Шарипов, Х.Я. Мулюков. *Вестн. УГАТУ* **15**, 109 (2011).
- [9] A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov. In: *Handbook of nanoscience, engineering and technology* / Eds S. Lyshevski, D. Brenner, G. Iafrate, W. Goddard. CRC Press, CRC Press., Boca Ration (2002). P. 22–1.
- [10] С.С. Горелик. *Рекристаллизация металлов и сплавов. Металлургия, М.* (1978). 568 с.
- [11] Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливцев, В.Г. Ульянов, С.Е. Карзунов, И.Л. Яковлева, К.Ю. Окишев, Ю.В. Хлебникова. *ФММ* **93**, 58 (2002).
- [12] J.Y. Huang, Y.K. Wu, H.Q. Ye. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 108 (1995).
- [13] Р.Ф. Альмухаметов, Л.А. Габдрахманова. *ФТТ* **55**, 7 (2013).