

01,07

Позитронная спектроскопия дефектов в субмикрористаллическом никеле после низкотемпературного отжига

© П.В. Кузнецов^{1,2}, Ю.П. Миронов¹, А.И. Толмачев¹, Ю.С. Бордулев², Р.С. Лаптев²,
А.М. Лидер², А.В. Корзников³

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

³ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия

E-mail: kpv@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2014 г.)

Путем измерения спектров времени жизни позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии исследован отжиг дефектов в субмикрористаллическом никеле, полученном методом равноканального углового прессования. Установлено, что в свежеприготовленных образцах позитроны захватываются дислокационными дефектами и вакансионными комплексами внутри кристаллитов. Размеры вакансионных комплексов уменьшаются с ростом температуры отжига в интервале $\Delta T = 20\text{--}300^\circ\text{C}$, однако после отжига при $T = 360^\circ\text{C}$ они снова увеличиваются. Из спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии был получен R -параметр, который не зависит от концентрации дефектов, а определяется только их типом. Обнаружено, что интервалам температур $\Delta T = 20\text{--}180$ и $180\text{--}360^\circ\text{C}$ соответствуют два значения R -параметра (R_1, R_2). Показано, что в интервале температур $\Delta T = 20\text{--}180^\circ\text{C}$ преобладающими центрами захвата позитронов являются малоугловые границы, обогащенные примесями, а в интервале температур $\Delta T = 180\text{--}360^\circ\text{C}$ — малоугловые границы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта СО РАН (№ III.23.1.1), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ № НШ-2817.2014.1 и за счет средств субсидии в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

1. Введение

Известно, что измельчение структуры материалов до размеров менее микрометра может приводить к появлению у них необычных физико-механических свойств, значительно отличающихся от свойств их крупнозернистых аналогов [1–4]. Материалы с субмикрористаллической (СМК) структурой обладают, в частности, высоким пределом текучести и микротвердостью, которые в некоторых случаях достигаются без существенной потери пластичности, что представляет непосредственный практический интерес [1].

Одним из наиболее эффективных путей получения объемных СМК-материалов являются методы интенсивных пластических деформаций (ИПД), в частности метод равноканального углового прессования (РКУП) [1,5]. В процессе ИПД материала часть энергии деформации запасается в виде дефектов кристаллической структуры различной размерности: границ разнообразного типа, дислокаций, вакансий и их комплексов [1,6–8]. Наиболее важную роль в формировании необычных свойств СМК-материалов, согласно [1–8], играют неравновесные границы зерен, имеющие пониженную плотность, т.е. повышенный свободный объем.

Избыточная энергия, запасенная в процессе ИПД, обуславливает метастабильность структуры СМК-мате-

риалов, что в свою очередь приводит к быстрой локализации деформации и разрушению. С целью снижения степени неравновесности структуры их подвергают низкотемпературному отжигу, стараясь избежать значительного роста зерен и снижения механических характеристик.

Общими чертами отжига СМК-материалов являются релаксация неравновесных дефектов структуры, развитие процессов возврата в кристаллитах и границах зерен, рекристаллизация и рост зерен [6]. При этом в структуре СМК-материалов протекает несколько кинетических процессов, связанных с различными типами дефектов [6–8]. Кинетика этих процессов зависит от природы материала, его чистоты, степени накопленной деформации и метода ИПД [1,6–8]. Поэтому исследование отжига СМК материалов, полученных методами ИПД, представляет научный интерес, связанный с изучением закономерностей релаксации неравновесного состояния кристаллической структуры, а также практический интерес с точки зрения термической стабильности СМК-структуры и ее последующего деформационного поведения [1,6–8].

Для детального понимания роли дефектов различного типа в формировании свойств СМК-материалов при отжиге желательно использовать прямые методы, обладающие высокой чувствительностью и избирательностью

к определенному типу дефектов [1,6–8]. В этом смысле методы позитронной спектроскопии [9,10] являются наиболее эффективным инструментом исследования дислокаций, вакансий и вакансионных пор в металлах. В последние годы эти методы все более активно используются для исследования СМК- и наноструктурных металлов [11–14].

Исследования аннигиляции позитронов в СМК-меди и никеле [11–14] показали, что позитроны локализуются в дефектах структуры, связанных с дислокациями и комплексами вакансионных дефектов, включающих несколько вакансий. Аннигиляционные характеристики позитронов изменяются в несколько стадий в процессе отжига СМК-материала, отражая особенности его дефектной структуры, сформировавшейся при ИПД.

Целью настоящей работы является исследование отжига дефектов в СМК-никеле с помощью метода аннигиляции позитронов. Исследования проведены на тех же образцах, на которых была изучена зеренно-субзеренная структура с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [15,16]. Поэтому результаты, полученные в настоящей работе, можно прямо сопоставлять с данными работ [15,16].

2. Материалы и методика исследования

Для исследования был выбран СМК-никель, структура которого достаточно подробно исследована в ряде работ [1,8,15–18], в том числе и методом аннигиляции позитронов [10–13]. Из заготовок никеля чистотой 99.998 методом РКУП по маршруту B_c ($N = 4$ прохода) при комнатной температуре получались прямоугольные бруски сечением $\sim 4 \times 4$ мм, которые затем подвергались прокатке. Образцы вырезались методом электроэрозионной резки поперек направления прокатки и подвергались механической и электролитической полировке. Изохронный отжиг образцов проводился в интервале температур от комнатной до 360°C с шагом 60°C и выдержкой при каждой температуре в течение 15 мин. Несколько образцов было подвергнуто рекристаллизационному отжигу при температуре 800°C в течение часа в атмосфере аргона, а затем прокатке до двух степеней обжатия $\varepsilon_1 = 7.1 \pm 0.1\%$ и $\varepsilon_2 = 12.0 \pm 0.4\%$.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов СМК-никеля проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (ЦКП „НАНОТЕХ“ ИФПМ СО РАН) на излучении CoK_α по симметричной схеме отражения без монохроматора. Для обработки данных использовались программы PDWin и POWDER CELL 2.5. Для разделения вкладов, связанных с размерами кристаллитов зеренно-субзеренной структуры и микронапряжениями СМК-никеля, в уширение физического профиля линий использовался метод Вильямсона–Холла. Размер областей когерентного рассеяния получен путем экстраполяции зависимости интегральной интенсивности от

величины вектора рассеяния на значение последнего, равное нулю. Величина микродеформации определялась по наклону указанной зависимости. В качестве эталонного образца использовался литой, отожженный алюминий чистоты А999.

Аннигиляция позитронов исследовалась путем измерения спектров времени жизни (СВЖ) позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ). СВЖ позитронов измерялись с помощью спектрометра, подробно описанного в [19,20]. Временное разрешение спектрометра составляло ~ 240 ps. Спектры ДУАЛ измерялись с помощью спектрометра на основе полупроводниковых детекторов с разрешением 0.8 и 1.8 keV по пикам 122 и 1332 keV соответственно и эффективностью регистрации $\sim 20\%$ [21]. В качестве источника позитронов использовался изотоп ^{44}Ti активностью $24.5 \mu\text{Ci}$. Спектры временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов набирались одновременно. Для каждого образца набиралось по три СВЖ позитронов со статистикой $5 \cdot 10^6$ событий в спектре. Обработка временных спектров осуществлялась с помощью специализированного программного обеспечения LT10 [22,23].

Спектры ДУАЛ с суммарной статистикой $2.5 \cdot 10^5$ в каждом спектре анализировались стандартным программным пакетом „SP“ [24].

3. Результаты

3.1. Рентгеноструктурный анализ. РСА образцов показал, что интенсивность пиков от плоскостей (111) в свежеприготовленном состоянии СМК-никеля очень мала, что свидетельствует о формировании выраженной текстуры деформации. Отжиг образцов СМК-никеля в интервале температур от комнатной до 360°C не приводит к заметным изменениям этой текстуры. После отжига образцов при $T \sim 800^\circ\text{C}$ в течение часа формируется текстура отжига с высокой интенсивностью пиков от плоскостей (200).

Если принять интенсивность пика от плоскостей (200) за единицу, то отношение интенсивностей для плоскостей (111), (220), (311) составляет 0.42:0.03:0.13.

При асимметричной съемке с поворотом образца на угол $\sim 5^\circ$ интенсивность пика (200) уменьшается примерно в 3 раза, а интенсивность остальных пиков существенно не изменяется. Таким образом, данные РСА свидетельствуют о том, что отжиг СМК-никеля при $T \sim 800^\circ\text{C}$ в течение часа приводит к рекристаллизации и формированию сильной текстуры отжига с плоскостями (200), ориентированными параллельно плоскости поверхности образца.

На рис. 1, а показана зависимость микродеформаций в СМК-никеле от температуры отжига, полученная из данных РСА. Видно, что отжиг при температуре $T = 60^\circ\text{C}$ приводит к увеличению микроискажений, что согласуется с увеличением микротвердости этих образцов, наблюдавшейся в работах [15,16]. Отжиг образцов в

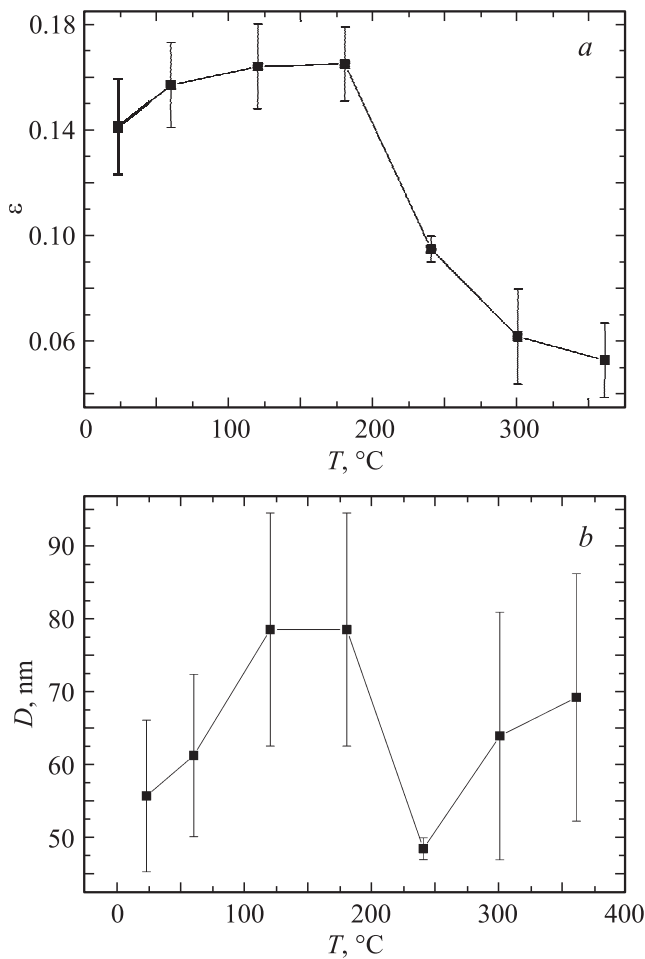


Рис. 1. Зависимость микродеформаций ϵ (a) и размеров областей когерентного рассеяния (b) в СМК-никеле от температуры отжига.

интервале температур $\Delta T = 120\text{--}180^\circ\text{C}$ не приводит к значительному изменению микродеформаций. После отжига образцов при температуре $T \geq 240^\circ\text{C}$ происходит резкое падение микроискажений (рис. 1, a).

Размеры областей когерентного рассеяния растут до ~ 80 nm в интервале температур отжига от комнатной до $T = 180^\circ\text{C}$, затем резко уменьшаются до ~ 45 nm после отжига при $T = 240^\circ\text{C}$ (рис. 1, b). С дальнейшим ростом температуры отжига размеры областей когерентного рассеяния увеличиваются.

3.2. Доплеровское уширение аннигиляционной гамма-линии. ДУАЛ позитронов позволяет изучать импульсные распределения электронов [9]. Для анализа спектров ДУАЛ используют S - и W -параметры формы линии, характеризующие процессы аннигиляции позитронов с валентными и остоновыми электронами соответственно. S - и W -параметры определяются как отношение числа аннигиляционных событий в центральной части/крыльях распределения к площади аннигиляционного пика 511 keV соответственно [9]. При захвате позитронов дефектами вакансионного типа вероятность

аннигиляции позитронов с валентными электронами, имеющими низкие значения импульса, возрастает, а вероятность аннигиляции с остоновыми электронами, имеющими высокие значения импульсов, уменьшается. Это приводит к росту S -параметра и уменьшению W -параметра [9].

Нормированные зависимости S/S_b и W/W_b (где S_b , W_b — значения параметров для рекристаллизованных, бездефектных образцов) от температуры отжига СМК-никеля показаны на рис. 2. Видно (рис. 2), что для свежеприготовленных образцов СМК-никеля наблюдаются высокие значения S -параметра и низкие значения W -параметра, что соответствует захвату позитронов дефектами вакансионного типа. S -параметр не изменяется в пределах экспериментальной погрешности в интервале температур от комнатной до 120°C , а затем резко уменьшается в интервале температур $\Delta T = 120\text{--}240^\circ\text{C}$. В интервале температур отжига $\Delta T = 240\text{--}360^\circ\text{C}$ S -параметр практически не изменяется и достигает минимума после отжига при $T = 800^\circ\text{C}$.

W -параметр быстро растет в интервале температур отжига $\Delta T = 60\text{--}180^\circ\text{C}$, затем слабо меняется в интервале температур $\Delta T = 180\text{--}360^\circ\text{C}$ и достигает максимума в рекристаллизованных образцах (рис. 2). Таким образом, изменение S -параметра с ростом температуры (рис. 2) свидетельствует об отжиге дефектов вакансионного типа в образцах СМК-никеля. Отметим, что W -параметр начинает изменяться при более низкой температуре отжига $\Delta T = 20\text{--}180^\circ\text{C}$, чем S -параметр (рис. 2).

Оба параметра, S и W , чувствительны как к концентрации, так и к типу дефекта [9]. В работе [25] был предложен параметр $R = (S_d - S_b)/(W_b - W_d)$, который не зависит от концентрации дефектов, а определяется только их типом, где S_b , W_b , S_d и W_d — параметры формы ДУАЛ, связанные с аннигиляцией позитронов в объеме образца и захваченных дефектами соответственно. В работе [26]

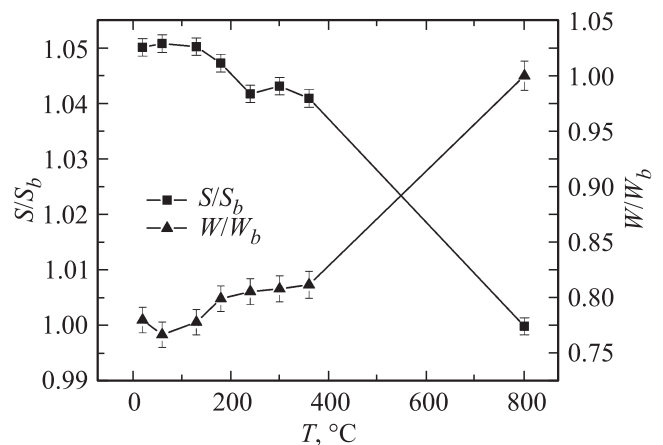


Рис. 2. Зависимости S - и W -параметров формы ДУАЛ от температуры отжига образцов СМК-никеля, нормированные на соответствующие значения S_b , W_b для рекристаллизованных образцов.

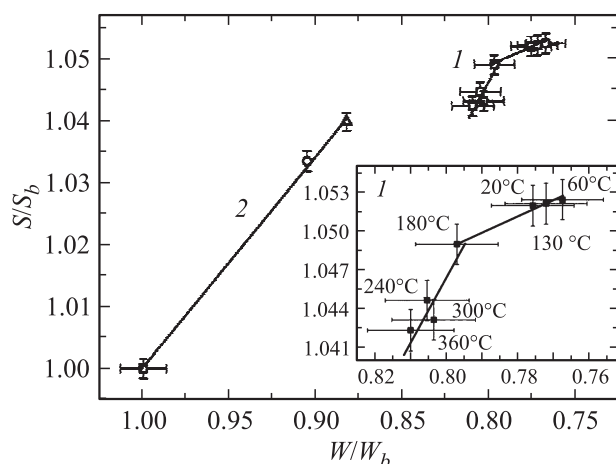


Рис. 3. Зависимости S -параметра от W -параметра для свежеприготовленных и подвергнутых отжигу при различной температуре образцов СМК-никеля (1) и рекристаллизованных и подвергнутых прокатке до степени обжатия образцов никеля 7 и 12% (2).

вместо аналитического вычисления R -параметра по приведенной выше формуле был предложен графический метод анализа параметров формы ДУАЛ. Согласно [26], если экспериментально измеренные значения параметров S_d , W_d для серии образцов лежат на прямой линии в координатах S – W , то это означает, что образцы содержат один и тот же преобладающий тип дефекта (ловушки позитронов), R -параметр для которого определяется наклоном прямой линии. Поэтому изменение наклона прямой линии S_d , W_d в координатах S – W означает изменение R -параметра и преобладающего типа дефекта-ловушки позитрона. Метод [26] может использоваться в тех случаях, когда все позитроны аннигилируют из состояний, связанных с двумя типами дефектов-ловушек позитронов, и не требует знания параметров S_b , W_b .

На рис. 3 в правом верхнем углу показана зависимость $S = f(W)$ для СМК-никеля в свежеприготовленном состоянии и после отжига в интервале температур $\Delta T = 60$ – 360°C , обозначенная цифрой 1. На вставке к рис. 3 зависимость 1 показана в увеличенном масштабе. Зависимость $S = f(W)$ для рекристаллизованных, а затем прокатанных до двух степеней обжатия образцов никеля показана значками (квадраты — рекристаллизованный, кружки — 7%, треугольники — 12%) и обозначена цифрой 2 на рис. 3.

Видно (рис. 3), что значения параметров S , W свежеприготовленных и подвергнутых отжигу в интервале температур $\Delta T = 60$ – 360°C образцов СМК-никеля могут быть описаны двумя отрезками прямых линий с различным наклоном по отношению к осям (зависимость 1). Это позволяет определить два значения R -параметра, соответствующие двум интервалам температур отжига: $\Delta T = 20$ – 180°C (R_1) и $\Delta T = 180$ – 360°C (R_2). Полученный результат показывает, что типы ос-

новных дефектов-ловушек позитронов в СМК-структуре никеля в указанных интервалах температур разные.

Значения параметров S , W для рекристаллизованных и подвергнутых прокатке образцов никеля могут быть описаны прямой линией (зависимость 2), наклон которой позволяет определить соответствующий R -параметр.

3.3. Спектры времени жизни позитронов. Разложение СВЖ позитронов на несколько экспоненциальных компонент позволяет получить детальную информацию о дефектах структуры СМК-никеля после отжига при различных температурах. Наличие в СВЖ компонент с различными характерными временами жизни позитронов позволяет идентифицировать типы дефектов, а также оценивать их размеры и концентрацию в металлах. Согласно [10], дислокации и малоугловые границы дают типичное время жизни позитронов в металлах, которое примерно в 1.5 раза превышает время жизни позитронов в объеме металла (~ 108 ps в никеле). Вакансионные кластеры могут иметь время жизни позитронов, которое в 1.8–4.1 раза превышает время жизни позитронов в объеме металла в зависимости от числа вакансий [27]. Высокоугловые границы зерен, согласно [10], могут давать типичное время жизни позитронов, составляющее ~ 2.7 времени жизни свободных позитронов (~ 290 ps для Ni), которое также является характерным для вакансионных кластеров. Поэтому следует иметь в виду, что различные дефекты в металлах могут иметь близкие значения среднего времени жизни позитронов [10].

Анализ СВЖ позитронов в СМК-никеле в свежеприготовленном состоянии и после отжига в интервале температур $\Delta T = 60$ – 360°C со свободно варьируемыми параметрами позволил выделить компоненты с характерными временами жизни $\tau_1 \sim 108$ ps, $\tau_2 \sim 150$ – 165 ps, $\tau_v \sim 180$ ps и $\tau_3 \sim 230$ – 290 ps. Компоненты с $\tau_1 \sim 108$ ps и $\tau_v \sim 180$ ps, согласно [10,11,28], связаны с аннигиляцией позитронов из квазисвободных состояний и позитронов, захваченных моновакансиями, соответственно. Суммарная интенсивность этих компонент ($I_1 + I_v$) для всех исследованных образцов не превышала 1%. Это свидетельствует о том, что аннигиляция позитронов из квазисвободных состояний и состояний, связанных с моновакансиями в исследованном СМК-никеле, вносит незначительный вклад. Таким образом, позитроны в исследованных образцах аннигилируют в основном из состояний, локализованных в дефектах со временами жизни $\tau_2 \sim 150$ – 165 ps и $\tau_3 \sim 230$ – 290 ps. Зависимости τ_2 и τ_3 и соответствующих им интенсивностей I_2 и I_3 от температуры отжига показаны на рис. 4, а и б соответственно.

Видно (рис. 4, а), что компонента времени жизни τ_2 в свежеприготовленных образцах СМК-никеля, а также после отжига в интервале температур $\Delta T = 60$ – 240°C близка к 165 ps, что больше времени жизни позитронов, захваченных дислокациями в никеле $\tau_{\text{dis}} \sim 150$ ps [11]. После отжига при температурах $T \geq 300^\circ\text{C}$ τ_2 уменьшается и приближается к времени жизни позитронов,

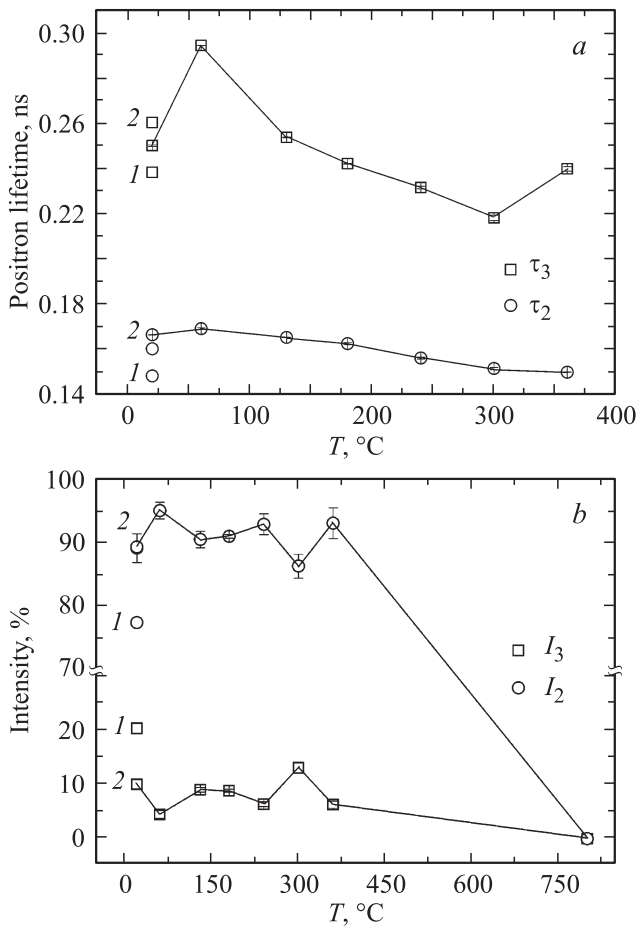


Рис. 4. Зависимости компонент времени жизни позитронов τ_2 , τ_3 (a) и соответствующих им интенсивностей I_2 , I_3 (b) от температуры отжига СМК-никеля. Времена жизни τ_2 , τ_3 и соответствующие им интенсивности I_2 , I_3 рекристаллизованных образцов, подвергнутых прокатке до двух степеней обжатия $\varepsilon \sim 7.1$ и 12.0%, обозначены цифрами 1 и 2 соответственно.

захваченных дислокациями (рис. 4, a). Интенсивность I_2 этой компоненты варьируется в пределах 87–95% в интервале температур отжига $\Delta T = 60\text{--}360^{\circ}\text{C}$ (рис. 4, b).

Компонента времени жизни позитронов $\tau_3 \sim 230\text{--}290$ ps свидетельствует о захвате позитронов дефектами, имеющими больший свободный объем, чем одиночные вакансии и дислокации. Анализ литературных данных [10,11,27] показывает, что компонента τ_3 связана с аннигиляцией позитронов, захваченных вакансионными комплексами. Используя теоретическую зависимость времени жизни позитронов от размера вакансионного комплекса [27,29] в никеле, можно оценить их размеры в исследуемых образцах. В свежеприготовленных образцах СМК-никеля (рис. 4, a) компонента $\tau_3 = 250$ ps соответствует аннигиляции позитронов в вакансионных комплексах, включающих до пяти вакансий [27,29]. После отжига при температуре $T = 60^{\circ}\text{C}$ τ_3 достигает максимального значения ~ 290 ps (рис. 4, a), что отвечает размеру вакансионного комплек-

са, включающего $N = 9$ вакансий. С дальнейшим ростом температуры до $T = 300^{\circ}\text{C}$ наблюдается уменьшение τ_3 (рис. 4, a), что свидетельствует об уменьшении размеров вакансионных комплексов в СМК-никеле до $N = 4$ вакансий при $T = 300^{\circ}\text{C}$ [27,29]. Подобный эффект уменьшения τ_3 с ростом температуры отжига СМК-никеля наблюдался в работе [11]. Необходимо отметить, что вакансионные комплексы не отжигаются в исследованных образцах вплоть до температуры $T = 360^{\circ}\text{C}$. Отжиг при температуре $T = 360^{\circ}\text{C}$ вновь приводит к росту τ_3 (рис. 4, a). Подобное поведение компоненты τ_3 СВЖ позитронов в СМК-никеле также наблюдалось в [11]. Интенсивность компоненты I_3 в исследуемых образцах варьируется в пределах 5–14% в температурном интервале $\Delta T = 60\text{--}360^{\circ}\text{C}$.

В СВЖ позитронов рекристаллизованных образцов, подвергнутых прокатке до степеней обжатия $\varepsilon \sim 7.1$ и 12.0%, при разложении со свободно варьируемыми параметрами выделены три компоненты времени жизни: $\tau_1 \sim 108$ ps, $\tau_2 \sim 148\text{--}160$ ps и $\tau_3 \sim 238\text{--}260$ ps, соответствующие аннигиляции позитронов из квазисвободных состояний и позитронов, локализованных в дефектах дислокационного и вакансионного типов [10,11,27]. Интенсивность компоненты времени жизни квазисвободных позитронов (τ_1) после первой прокатки составляла $I_1 = 2\%$, а после второй прокатки она уменьшилась до $I_1 = 0.5\%$. Таким образом, большинство позитронов после прокатки образцов аннигилирует из локализованных в дефектах состояний с характерными временами жизни τ_2 , τ_3 .

Времена жизни τ_2 , τ_3 и соответствующие им интенсивности I_2 , I_3 для рекристаллизованных и подвергнутых прокатке образцов обозначены цифрами 1 и 2 для первой (7%) и второй (12%) степеней обжатия и показаны на рис. 4, a, b соответственно. Время жизни позитронов, захваченных дислокациями τ_2 , растет с увеличением степени деформации прокаткой и стремится к времени жизни позитронов, захваченных дислокационными дефектами в СМК-никеле (рис. 4, a). Интенсивность компоненты I_2 после второй прокатки образцов до степени деформации $\varepsilon \sim 12.0\%$ также увеличивается за счет уменьшения интенсивности компонент I_1 и I_3 . Интересно, что время жизни позитронов $\tau_3 \sim 238\text{--}260$ ps в рекристаллизованных, а затем прокатанных образцах никеля близко к компоненте τ_3 образцов СМК-никеля. Это свидетельствует о том, что размеры вакансионных комплексов, образующихся в процессе прокатки рекристаллизованных образцов никеля, близки к размерам подобных комплексов в свежеприготовленном СМК-никеле, полученном методом РКУП (рис. 4, a).

4. Обсуждение результатов

Поскольку большинство позитронов в исследованных образцах СМК-никеля аннигилирует из захваченных в

дефектах состояний, их аннигиляционные характеристики содержат информацию об особенностях дефектной структуры образцов. Поэтому при обсуждении полученных данных желательнее привлекать результаты исследования дефектной структуры образцов с помощью других методов. В настоящей работе мы опираемся на результаты исследования зеренно-субзеренной структуры этих образцов СМК-никеля с помощью СТМ [15,16] и данные рентгеноструктурного анализа.

В [15,16] с помощью СТМ установлено, что в свежеприготовленных образцах СМК-никеля в результате РКУП и последующей прокатки формируется неравноосная структура со средними размерами зерен $\langle d \rangle \sim 200\text{--}430\text{ nm}$ поперек и вдоль направления прокатки соответственно. Такая структура по своим средним размерам зерна d в соответствии с классификацией [30] может рассматриваться как зеренная структура, содержащая дислокационную субструктуру: ячейки и фрагменты. В [15] с помощью СТМ выявлены два процесса, которые развиваются на двух масштабных уровнях зеренно-субзеренной структуры СМК-никеля в интервале температур $23\text{--}180^\circ\text{C}$. На уровне ансамблей зерен наблюдалось уменьшение степени неравноосности и измельчение зерен, которые достигли минимальных размеров $\langle d \rangle_{\min} \sim 130\text{--}170\text{ nm}$ при $T = 180^\circ\text{C}$. Подобный эффект измельчения зерен с ростом температуры отжига был обнаружен ранее с помощью просвечивающей электронной микроскопии в [31] на образцах СМК-никеля, полученных в результате четырех оборотов методом кручения под гидростатическим давлением (КГД).

На более низком масштабном уровне с ростом температуры наблюдался рост размеров субзерен [15] с максимумом $\sim 60\text{ nm}$ после отжига при $T = 120^\circ\text{C}$, что коррелирует с ростом размеров областей когерентного рассеяния, полученных нами методом РСА (рис. 1). В интервале температур отжига $240\text{--}360^\circ\text{C}$ с помощью СТМ наблюдался рост размеров зерен СМК-никеля [15].

Рассмотрим теперь вопрос о возможных центрах захвата позитронов в исследованных образцах СМК-никеля. Длина пробега термализованных позитронов в никеле при комнатной температуре, согласно [11], составляет $l_{\text{term}} \sim 150\text{ nm}$. Поэтому, если среднее расстояние между дефектами вакансионного типа в металле меньше длины пробега термализованных позитронов, позитроны будут аннигилировать из захваченного состояния в дефектах структуры.

Согласно [15], размеры субзерен в исследованных образцах СМК-никеля растут в пределах $\Delta l \sim 35\text{--}60\text{ nm}$ в интервале температур отжига $\Delta T = 20\text{--}120^\circ\text{C}$. Поэтому основными ловушками термализованных позитронов в исследованных нами образцах будут малоугловые границы. С учетом отмеченного выше рассмотрим теперь поведение аннигиляционных характеристик позитронов в образцах СМК-никеля при отжиге.

Как видно из рис. 2, S -параметр не изменяется в пределах экспериментальной погрешности в интервале

температур отжига $\Delta T = 20\text{--}120^\circ\text{C}$, в котором, согласно [15], происходит измельчение зерен и рост размера субзерен. Это свидетельствует о том, что S -параметр, являющийся интегральной характеристикой избыточного объема дефектов вакансионного типа, оказывается малочувствительным к перестройке малоугловых границ в процессе роста субзерен в этом интервале температур.

Более высокую чувствительность проявляет W -параметр (рис. 2), который, как известно [9,32], чувствителен к химическому составу в месте аннигиляции позитрона. Изменение химического состава в месте аннигиляции позитронов может происходить за счет увлечения примесей из объема кристаллитов движущимися малоугловыми границами в процессе их перестройки под действием высоких накопленных внутренних напряжений [15]. Хотя относительная концентрация примесей в исследованном СМК-никеле невысокая, позитроны способны легко диффундировать вдоль линии дислокации, пока не достигнут вакансионного дефекта (например, порога) с локализованной примесью. Аннигиляция позитронов с электронами вблизи дефекта с локализованной примесью будет приводить к наблюдаемым изменениям W -параметра (рис. 2).

Уменьшение S -параметра в спектрах ДУАЛ образцов СМК-никеля происходит в две стадии в интервалах температур $\Delta T = 120\text{--}240^\circ\text{C}$ и при $T > 360^\circ\text{C}$ (рис. 2). Уменьшение S -параметра в две стадии наблюдалось в [12,13] при отжиге образцов СМК-никеля, полученного методом КГД (пять оборотов). Стадию слабого уменьшения S -параметра в интервале температур $\Delta T = 150\text{--}187^\circ\text{C}$ авторы [12,13] связывают с отжигом вакансий и дислокаций. Вторая, более резкая стадия уменьшения S -параметра при температуре $T > 187^\circ\text{C}$, согласно [12,13], связана с удалением границ зерен вследствие рекристаллизации.

При температуре $T = 180^\circ\text{C}$, согласно [15], заканчивается процесс измельчения структуры и размеры зерен СМК-никеля достигают минимальных значений. Зависимость $S = f(W)$ (кривая 1 на рис. 3) резко изменяется при температуре $T = 180^\circ\text{C}$ и может быть представлена в виде двух участков, соответствующих интервалам температур отжига $\Delta T = 20\text{--}180$ и $180\text{--}360^\circ\text{C}$. Наклон участка зависимости $S = f(W)$ в интервале температур отжига $\Delta T = 20\text{--}180^\circ\text{C}$ (рис. 3) позволяет определить параметр R_1 , который соответствует захвату позитронов малоугловыми границами зеренно-субзеренной структуры СМК-никеля, обогащенными примесями.

Рассмотрим теперь второй участок зависимости $S = f(W)$ в интервале температур отжига $\Delta T = 180\text{--}360^\circ\text{C}$ (рис. 3). В работе [15] с помощью СТМ наблюдался рост зерен СМК-никеля после отжига образцов при температуре $T > 240^\circ\text{C}$. Результаты РСА показывают (рис. 1, а), что после отжига образцов при температуре $T > 240^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение микродеформаций. Эти результаты однозначно свидетельствуют о начале рекристаллизации структуры СМК-никеля.

РСА образцов показал, что текстура деформации СМК-никеля сохраняется после отжига в интервале температур $\Delta T = 20\text{--}360^\circ\text{C}$. Таким образом, рекристаллизация СМК-никеля при $T > 240^\circ\text{C}$ не связана с появлением зерен с новой ориентацией.

Возможны разные механизмы роста зерен СМК-никеля с сохранением текстуры при нагревании образцов. Известно [1,6], что в СМК-материалах, полученных методами ИПД, может происходить так называемый аномальный рост зерен, связанный с ростом одних исходных зерен (слабее деформированных) за счет других (сильнее деформированных). Движущей силой такого процесса является локальная неоднородность плотности дислокаций по обе стороны границы, возникшая в результате неоднородности деформации. Отдельные зерна при этом вырастают, и их размеры становятся в несколько раз больше среднего размера зерен материала. Этот рост зерен связан с перемещением высокоугловых границ. Объемная доля таких зерен растет по экспоненциальному закону в зависимости от времени [1,6].

С другой стороны, рост зерен может происходить вследствие так называемой „рекристаллизации *in situ*“ или (по другой терминологии) собирательной полигонизации [6]. Движущей силой этого процесса является уменьшение энергии системы за счет сокращения протяженности малоугловых границ в результате роста более крупных субзерен за счет менее крупных. Энергия системы при этом уменьшается на величину энергии малоугловой границы, разделяющей субзерна. При этом средние значения угла разориентировки между субзернами не увеличиваются и субграницы остаются малоугловыми [6]. В процессе рекристаллизации *in situ* текстура деформации сохраняется. На возможность такой схемы эволюции СМК структуры никеля в процессе отжига обращалось внимание в [1].

В связи с этим отметим, что интересные особенности отжига микроструктуры СМК-никеля наблюдались недавно в [33]. В этой работе исследовались образцы, полученные методом РКУП по схеме V_{c4} . В структуре свежеприготовленных образцов СМК-никеля наблюдались многочисленные деформационные полосы со средним размером зерен около 250 нм. Подобные деформационные полосы мы наблюдали на поверхности исследованных образцов СМК-никеля с помощью СТМ [16]. Отжиг образцов при высокой температуре $T = 700\text{ K}$ в течение 17 h приводил в [33] к неоднородной рекристаллизации и росту зерен. Авторы [33] обнаружили неожиданный эффект. Зерна малого размера должны испытывать более высокий уровень деформации и поэтому должны быть склонны к росту зерен и рекристаллизации. Однако вопреки ожиданиям, зерна малого размера обнаружили более высокую устойчивость к рекристаллизации в противоположность к выраженному росту зерен в окружающих областях [33]. Было показано [33], что причиной такой стабильности

мелких зерен являются специфические структурные элементы, содержащие ротационные дефекты с градиентом разориентации $10^\circ/\mu\text{m}$ вдоль направления полос и поэтому перпендикулярные границам высокоугловых интерфейсов. Предполагается [33], что, поскольку рост изогнутых зерен ведет к увеличению энергии кристалла, он запрещен до тех пор, пока ротационный дефект не устранен. В противоположность этому элементы, ограниченные малоугловыми границами ($\sim 5^\circ$), показали склонность к огрублению за счет движения их границ и поглощения соседних зерен. Специальные исследования показали, что текстура деформации сохраняется после отжига образцов при температуре 750 K в течение 17 h. Таким образом, в работе [33] показано, что рост размера зерен СМК-никеля, полученных методом РКУП по схеме V_{c4} , может обеспечиваться за счет перемещения малоугловых границ.

Дополнительная информация, позволяющая понять природу дефектов-ловушек позитронов, соответствующих стадии роста зерен СМК-никеля и второму участку зависимости $S = f(W)$ в интервале температур отжига $\Delta T = 180\text{--}360^\circ\text{C}$, получена из анализа данных для рекристаллизованных и подвергнутых прокатке образцов никеля (рис. 3).

Как видно из рис. 3, наклон зависимости I для свежеприготовленных и подвергнутых отжигу образцов СМК-никеля в интервале температур отжига $\Delta T = 180\text{--}360^\circ\text{C}$ близок к соответствующей величине зависимости 2 для рекристаллизованных и подвергнутых прокатке образцов никеля. Это означает, что природа дефектов — основных ловушек позитронов — в этих двух случаях близка.

Известно [9], что при пластической деформации металлов до умеренных степеней деформации основными центрами захвата позитронов являются дислокации. Поэтому R -параметр, определенный из наклона зависимости 2 для рекристаллизованных и подвергнутых прокатке образцов никеля (рис. 3), можно сопоставить дефектам дислокационного типа.

Таким образом, приведенный выше анализ литературных и экспериментальных данных позволяет сопоставить второму участку зависимости I в интервале температур отжига $\Delta T = 180\text{--}360^\circ\text{C}$, который характеризуется R_2 -параметром (рис. 3), преобладающий центр захвата позитронов в СМК-никеле — малоугловые границы.

Результаты измерения СВЖ позитронов исследованных образцов не противоречат предложенной интерпретации результатов измерения спектров ДУАЛ. Поскольку время жизни позитронов является параметром, чувствительным главным образом к изменению свободного объема [10], а спектры ДУАЛ отражают изменения химического окружения в месте аннигиляции позитронов [9,32], в характеристиках СВЖ позитронов исследованных образцов (рис. 4) не выявляются стадии отжига, связанные с перестройкой малоугловых границ

вследствие изменения их химического состава в интервале температур $\Delta T = 20\text{--}180^\circ\text{C}$.

Поведение компонент СВЖ позитронов СМК-никеля в зависимости от температуры отжига, полученное в настоящей работе, обнаруживает как общие черты, так и отличия с результатами [11]. Общей чертой является то, что в обоих случаях в свежеприготовленных образцах СМК-никеля позитроны аннигилируют из состояний, связанных с дефектами двух типов: дислокационными дефектами и вакансионными комплексами, которым соответствуют компоненты СВЖ позитронов τ_2 и τ_3 . Отличия в поведении компонент СВЖ позитронов в зависимости от температуры отжига указывают на существенную разницу в дефектной структуре образцов СМК-никеля в нашей работе и в [11].

При температуре отжига $T > 220^\circ\text{C}$ авторы [11] наблюдали появление новой компоненты СВЖ позитронов $\tau_1 \sim 100$ ps, интенсивность которой росла с ростом температуры отжига. В СВЖ позитронов исследованных нами образцов СМК-никеля подобный эффект не наблюдался.

Известно, что метод ИПД значительно влияет на характер получающейся СМК-структуры металлов. Согласно [1,6], метод КГД приводит к формированию более мелкозернистой и однородной структуры, чем РКУП, при одинаковом числе проходов. Образцы СМК-никеля, исследованные в [11], были получены методом КГД с суммарной логарифмической деформацией $\varepsilon = 7$. Средний размер зерна в [11] составлял около 114 nm. Согласно [11], внутренние объемы зерен, почти свободные от дислокаций, разделены высокоугловыми границами. Высокоугловые границы зерен содержат избыточную плотность дислокаций одного знака, что является необходимым условием для образования зародышей рекристаллизации и роста новых зерен [6].

Поэтому при температуре отжига $T > 220^\circ\text{C}$ в [11] наблюдались начало рекристаллизации и рост новых бездефектных зерен. В объеме бездефектных зерен позитроны аннигилируют из квазисвободных состояний, что приводит к появлению в СВЖ позитронов новой компоненты времени жизни позитронов с $\tau_1 \sim 100$ ps, интенсивность которой растет с ростом температуры отжига.

СМК-структура исследованных нами образцов получена методом РКУП в результате четырех проходов при суммарной величине накопленной деформации $\varepsilon \sim 4$. Поэтому в структуре этих образцов значительно меньше доля высокоугловых границ и присутствуют более крупные зерна, которые содержат значительную долю дислокаций и малоугловых границ. Такая структура оказывается менее подготовленной к началу рекристаллизации. Поэтому при низкотемпературном отжиге исследованных нами образцов сначала происходит возврат, измельчение структуры, формирование высокоугловых границ и подготовка условий для рекристаллизации, что и обуславливает отличие СВЖ позитронов от данной работы [11].

Компонента СВЖ позитронов $\tau_2 \sim 165$ ps в исследованных нами образцах (рис. 4, а), вероятно, является суперпозицией вкладов от аннигиляции позитронов в различных дефектах с близкими временами жизни позитронов. Такими дефектами могут быть малоугловые границы, дислокации и вакансии. Если концентрация вакансий ниже порога чувствительности метода электрон-позитронной аннигиляции, то компонента $\tau_v \sim 180$ ps, связанная с захватом позитронов вакансиями, в СВЖ позитронов не будет разрешаться, а будет вносить вклад в τ_2 , приводя к увеличению ее длительности. Вакансии в никеле становятся подвижными при температуре $T > 100^\circ\text{C}$ [11], поэтому при $T > 120^\circ\text{C}$ начинается отжиг вакансий, что приводит к уменьшению их относительного вклада в τ_2 и уменьшению длительности этой компоненты (рис. 4, а).

Время жизни позитронов $\tau_3 \sim 250$ ps в свежеприготовленных образцах СМК-никеля существенно меньше времени жизни позитронов в высокоугловых границах, которое, согласно [8], составляет $\tau_b \sim 2.7\tau_f = 290$ ps. Кроме того, поведение компоненты τ_3 с ростом температуры отжига в нашей работе и в [11] не позволяет сопоставить ее с аннигиляцией позитронов, захваченных высокоугловыми границами зерен. Поэтому мы, как и авторы [11], сопоставляем компоненту τ_3 с аннигиляцией позитронов, захваченных вакансионными комплексами. Соответствующие размеры вакансионных комплексов составляют $D \sim 5$ вакансий в наших образцах и $D \sim 11\text{--}12$ вакансий в [11]. Очевидно, что размеры вакансионных комплексов связаны с величиной пластической деформации ε , накопленной при получении СМК-состояния в никеле. Поскольку $\varepsilon = 7$ в [11] и $\varepsilon = 4$ в настоящей работе, размеры вакансионных комплексов в [11] больше размеров подобных дефектов в исследованных нами образцах.

С ростом температуры отжига размеры вакансионных комплексов в исследованных нами образцах уменьшаются (рис. 4, а), что может происходить в результате поглощения их малоугловыми границами в процессе роста субзерен в интервале температур $\Delta T = 60\text{--}300^\circ\text{C}$ (рис. 4) [15]. Однако вакансионные комплексы в СМК-никеле обнаруживают высокую стабильность, и после отжига при $T = 360^\circ\text{C}$ вновь наблюдается рост их размеров. Необходимо отметить, что соотношение интенсивностей компонент $I_2 \sim 90\%$ и $I_3 \sim 10\%$ в свежеприготовленных образцах в [11] и в нашей работе очень близкое. Это, очевидно, свидетельствует о том, что механизм образования вакансионных комплексов и их пространственное распределение внутри кристаллитов определяются особенностями кристаллической структуры никеля и не зависят от метода ИПД, с помощью которого было получено СМК-состояние. Об этом свидетельствует также образование вакансионных комплексов при прокатке рекристаллизованных образцов, которое выявляется путем измерения СВЖ позитронов (рис. 4, а).

Это связано с тем, что некоторые конфигурации тривакансий и тетравакансий являются энергетически более выгодными, чем остальные типы дефектов вакансионного типа. Об этом свидетельствуют результаты исследования стабильности вакансионных кластеров методом компьютерного моделирования путем минимизации полной энергии смещения атомов, взаимодействующих через попарный потенциал в [34]. В этой работе, в частности, показано, что плотно упакованная тривакансия может релаксировать в конфигурацию, состоящую из регулярного тетраэдра четырех вакансий с междоузельным атомом в центре [34].

В работах [35,36] показано, что нанопоры, которые образуются в процессе РКУП, существенно влияют на свойства СМК-материалов и определенный уровень нанопористости может нивелировать процесс упрочнения, обусловленный ультрамелкозернистой структурой. Высокая устойчивость вакансионных кластеров в СМК-никеле, которая наблюдалась в настоящей работе и в [11], свидетельствует в пользу сделанных в [35,36] выводов и позволяет объяснить малую эффективность низкотемпературного отжига, который проводился в [15,16] с целью увеличения пластичности образцов. Вакансионные комплексы, вероятно, являются зародышами нанопор, которые в свою очередь могут приводить к зарождению микротрещин, их росту и разрушению образцов в процессе пластической деформации.

5. Заключение

Анализ результатов исследования аннигиляционных характеристик позитронов и данных РСА в образцах СМК-никеля с учетом результатов СТМ исследования эволюции их зеренно-субзеренной структуры после низкотемпературного отжига в [15,16] позволяет сделать следующие выводы.

1. В свежеприготовленных образцах СМК-никеля позитроны захватываются дефектами дислокационного типа и вакансионными кластерами, включающими несколько вакансий.

2. Изменение S - и W -параметров спектров ДУАЛ указывает на отжиг дефектов вакансионного типа и изменение ближайшего химического окружения в месте аннигиляции позитронов с ростом температуры отжига СМК-никеля.

3. Зависимость S -параметра от W -параметра обнаруживает два участка наклона в интервалах температур $\Delta T = 20-180$ и $180-360^\circ\text{C}$, что соответствует двум значениям R -параметров (R_1, R_2) и двум преобладающим типам дефектов-ловушек позитронов.

4. Центрами захвата позитронов в интервале температур $\Delta T = 20-180^\circ\text{C}$, соответствующими R_1 -параметру, являются малоугловые границы, обогащенные примесями. Перераспределение примесей, содержащихся в

кристаллитах, происходит путем их увлечения малоугловыми границами в процессе перемещения и роста субзерен.

5. Центрами захвата позитронов в интервале температур отжига $\Delta T = 180-360^\circ\text{C}$, соответствующими R_2 -параметру, являются малоугловые границы. Рост зерен в процессе отжига образцов СМК никеля при $T > 240^\circ\text{C}$ происходит за счет собирательной полигонизации (рекристаллизации *in situ*) путем перемещения малоугловых границ, что обеспечивает сохранение текстуры деформации и ведет к уменьшению микроискажений, измеренных методом РСА.

6. Вакансионные комплексы обнаруживают высокую стабильность в СМК-структуре никеля. С ростом температуры отжига происходит уменьшение их размеров за счет поглощения части комплексов движущимися малоугловыми границами, однако вакансионные комплексы не отжигаются полностью и после отжига при $T = 360^\circ\text{C}$ вновь наблюдается рост их размеров.

Список литературы

- [1] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 272 с.
- [2] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. УФН **179**, 337 (2009).
- [3] H. Gleiter. Progr. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).
- [4] M. Lu, L. Dao, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, E. Ma. Acta Mater. **55**, 4041 (2007).
- [5] В.М. Сегал, В.Н. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев. Наука і техника, Минск (1994). 232 с.
- [6] С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капусткина. Рекристаллизация металлов и сплавов. МИСиС, М. (2005). 432 с.
- [7] T. Knudsen, W.Q. Gao, A. Godfrey, Q. Liu, N. Hansen. Met. Mater. Trans. A. **39**, 430 (2008).
- [8] А.П. Жилиев, А.И. Пшеничнюк. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. ФИЗМАТЛИТ, М. (2008). 320 с.
- [9] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner. Positron annihilation in semiconductors: defect studies. Springer, Berlin (1999). 379 p.
- [10] T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Kieback. J. Mater. Sci. **34**, 3833 (1999).
- [11] J. Cizek, I. Prochazka, M. Cieslar, I. Stulikova, F. Chmelik, R.K. Islamgaliev. Phys. Status Solidi A **191**, 391 (2002).
- [12] R. Wuerschum, B. Oberdorfer, E.-M. Steyskal, W. Sprengel, W. Puff, Ph. Pikart, Ch. Hugenschmidt, R. Pippan. Physica B **407**, 2670 (2012).
- [13] B. Oberdorfer, E.-M. Steyskal, W. Sprengel, W. Puff. Phys. Rev. Lett. **105**, 146 101 (2010).
- [14] J. Cizek, I. Prochazka, M. Cieslar, R. Kuzel, J. Kuriplach, F. Chmelnik, I. Stulikova, F. Becvar, O. Melikhova, R.K. Islamgaliev. Phys. Rev. B **65**, 094 106 (2002).
- [15] П.В. Кузнецов, И.В. Петракова, Т.В. Рахматулина, А.А. Батурич, А.В. Корзников. Завод. лаб. Диагностика материалов **78**, 26 (2012).
- [16] П.В. Кузнецов, И.В. Петракова, О.Г. Санарова, А.В. Корзников. Деформация и разрушение материалов **1**, 33 (2012).

- [17] А.В. Корзников, Г.Ф. Корзникова, М.М. Мышляев, Р.З. Валиев, Д. Салимоненко, О. Димитров. *ФММ* **84**, 133 (1997).
- [18] Ю.Р. Колобов, Н.В. Гирсова, К.В. Иванов, Г.П. Грабовецкая, О.Б. Перевалова. *Изв. вузов. Физика* **6**, 11 (2002).
- [19] Ю.С. Бордулев, Р.С. Лаптев, Г.В. Гаранин, А.М. Лидер. *Современные наукоемкие технологии* **8**, 184 (2013).
- [20] Y.S. Bordulev, R.S. Laptev, V.N. Kudiyarov, A.M. Lider. *Adv. Mater. Res.* **880**, 93 (2014).
- [21] R.S. Laptev, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, A.M. Lider, G.V. Garanin. *Adv. Mater. Res.* **880**, 134 (2014).
- [22] D. Giebel, J. Kany. *Phys. Procedia* **35**, 122 (2012).
- [23] D. Giebel, J. Kany. *Mater. Sci. Forum* **666**, 138 (2010).
- [24] The SP-program. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ifj.edu.pl/~mdryzek/page-1ro.htm>, свободный.
- [25] S. Mantl, W. Triftshäuser. *Phys. Rev. B* **17**, 1645 (1978).
- [26] L. Liskay, C. Corbel, L. Baroux, P. Hautajarvi, M. Bayhan, A.W. Brinkman, S. Tatarenko. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1380 (1994).
- [27] M.J. Puska, R.M. Nieminen. *J. Phys. F* **13**, 333 (1983).
- [28] G. Dlubek, O. Brummer, N. Meyendorf, P. Hautajarvi, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla. *J. Phys. F* **9**, 1961 (1979).
- [29] B.L. Shivachev, T. Troev, T. Yoshiie. *J. Nucl. Mater.* **306**, 105 (2002).
- [30] Э.В. Козлов, Н.А. Конева, Н.А. Попова. *Физ. мезомеханика* **12**, 4, 93 (2009).
- [31] Z.Q. Yang. *Mater. Lett.* **60**, 3846 (2006).
- [32] M. Alatalo, B. Barbiellini, M. Hakala, H. Kauppinen, T. Korhonen, M.J. Puska, K. Saarinen, P. Hautajarvi, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B* **54**, 2397 (1996).
- [33] S.V. Divinski, G. Reglitz, M. Wegner, M. Peterlechner, G. Wilde. *J. Appl. Phys.* **115**, 113 503 (2014).
- [34] A.G. Crocker, M. Doneghan, K.W. Ingle. *Phil. Mag. A* **41**, 21 (1980).
- [35] В.И. Бетехтин, Е.Д. Табачникова, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, Р. Ларовок. *Письма в ЖТФ* **37**, 16, 52 (2011).
- [36] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, V. Skienicka, I. Saxi. *ФТТ* **49**, 1787 (2007).