

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.911:539.89

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДЕФОРМАЦИОННОЙ ЭВОЛЮЦИИ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ
В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ

© 2020 г. А. Н. Лубнин^а, *, Г. А. Дорофеев^а, В. И. Ладьянов^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской Академии наук,
ул. Т. Барамзиной, д. 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: qrcad@udman.ru

Поступила в редакцию 20.03.2020 г.

После доработки 07.04.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Методом рентгеновской дифракции с применением комплекса обработки дифрактограмм и моделированием дифрактограмм кристаллов (DIFFaX) изучена эволюция дефектов упаковки (ДУ) в ходе механоактивации (МА) металлов с различной энергией ДУ (γ): Co (7 мДж/м²), Cu (45 мДж/м²), Ni (125 мДж/м²) в связи с механизмами пластической деформации и в зависимости от размера зерна. Значения энергетических выходов дефектов упаковки (G) при МА для нанокристаллических Co и Cu согласуются со значениями γ для данных металлов в крупнокристаллическом состоянии (чем ниже γ , тем выше G). Повышенный G для нанокристаллического никеля связывается с влиянием примеси. При снижении размеров кристаллитов Co, Cu и Ni в ходе МА до 30, 77 и 60 нм соответственно наблюдаются максимальные G , что является следствием деформации по механизму, заключающемуся в генерации границами нанозерен частичных дислокаций Шокли и их скольжении в теле зерна с образованием ДУ. Предложена схема деформационно-индуцированного сдвигового превращения в нанокристаллическом кобальте.

Ключевые слова: нанокристаллические металлы, механоактивация, энергия дефектов упаковки, механизмы деформации, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0015323020110066

ВВЕДЕНИЕ

Механизмы пластической деформации нанокристаллических (НК) материалов активно изучаются в последние десятилетия, и было показано, что НК-материалы деформируются с помощью механизмов, нехарактерных для обычных крупнокристаллических материалов [1–3]. В нанокристаллитах оказываются заблокированными механизмы решеточного дислокационного скольжения, но реализуются другие более энергоемкие механизмы пластичности, которые практически не работают в крупнокристаллических материалах. В НК-материалах значительную долю объема занимают неравновесные границы зерен и тройные стыки, и именно границы зерен и тройные стыки играют основную роль в механизмах пластической деформации. Первым необычным механизмом пластичности, который был установлен для НК-материалов, является проскальзывание по границам зерен [4–7]. Другим деформационным механизмом служит генерация частичных дислокаций Шокли границами зерен и их скольжение в теле зерна с обра-

зованием планарных дефектов, таких как дефекты упаковки (ДУ), а также границы двойников [4, 5, 8–10]. ДУ является планарной областью с измененной кристаллической структурой, и поэтому скопление ДУ может служить зародышем для образования новой фазы. Фазовое превращение мартенситного типа ГПУ (низкотемпературная фаза Co) \leftrightarrow ГЦК (высокотемпературная фаза Co) в крупнокристаллическом кобальте при термодублировании в температурной области мартенситной точки (580–780 К) было объяснено в работе [11] за счет упорядоченного скольжения (в каждой второй плотноупакованной плоскости) частичных дислокаций Шокли с образованием ДУ. Благодаря низкой энергии ДУ Co превращение протекает легко [12]. В ряде работ было показано, что существует тесная связь между размером кристаллитов Co и его структурным состоянием. Согласно Оуэн и Джонс [13], ГЦК-фазу в кобальте можно стабилизировать ниже точки ГПУ–ГЦК-перехода, если размер зерна мал. В обзоре [14] делается вывод, что высокотемпературная фаза может быть стабильной при низких

температурах, когда размер зерна меньше определенного критического размера, оцениваемого около 15 нм. ГПУ–ГЦК-превращения в Co наблюдались при механическом измельчении в шаровой мельнице [15]. Причем показано, что фазовые превращения определяются накоплением структурных дефектов (разупорядоченных границ зерен, дислокаций, ДУ и высокоупорядоченных двойников), а не локальным повышением температуры в образце в процессе измельчения. Такого же типа ГПУ → ГЦК-превращение, вызванное деформационными ДУ, наблюдалось также в работах [16, 17] при механическом измельчении НК-титана в шаровой мельнице в среде жидких углеводородов. В процессе механического сплавления высокоазотистой НК-системы Fe–Cr–Mn–N наблюдается фазовое превращение ОЦК → ГЦК (феррит → аустенит), которое также объясняется накоплением деформационных ДУ [18, 19].

Одной из фундаментальных характеристик кристаллических материалов является энергия ДУ. Величина энергии ДУ связана с электронной структурой кристалла. Она влияет на зарождение и движение дислокаций, тип образующихся дислокационных структур и, следовательно, на механические свойства. Так склонность к деформационному двойникованию отмечается при энергии ДУ менее 50 мДж/м². При 15 мДж/м² и меньше возможны еще и деформационно-индуцированные мартенситные превращения [20]. Однако в НК-материалах нет такой строгой зависимости [5, 20, 21] и в них наблюдаются ДУ с шириной, намного превышающей ширину ДУ в обычных поликристаллах. Тем не менее, энергия ДУ остается одной из важнейших характеристик НК-материалов для объяснения их механических свойств. Таким образом, исследование ДУ и их роли в механизмах пластической деформации НК-металлов является актуальной научной задачей.

В качестве объектов для сравнительного исследования удобно рассматривать металлы с различной энергией ДУ (в мДж/м²): Co (7), Cu (45), Ni (125) [22, 23]. С другой стороны, в экспериментальных исследованиях НК-металлов с использованием просвечивающей электронной микроскопии зачастую трудно отличить частичные дислокации от полных дислокаций [5]. В электронно-микроскопических изображениях о наличии частичных дислокаций судят по ДУ. Достоверную информацию о плотности (вероятности) ДУ дают дифракционные методы исследования, развитые в классических работах Уоррена [24]. Позже были разработаны методы моделирования дифрактограмм кристаллов с ДУ.

В литературе нет систематических сравнительных исследований ДУ в НК-металлах с различной энергией ДУ в связи с нанометрическим разме-

ром зерна и механизмами пластической деформации. Для формирования НК-состояния применяются различные методы интенсивной пластической деформации [1]. Одним из эффективных методов является механическая обработка материалов в высокоэнергетических шаровых планетарных мельницах.

Цель данной работы – исследование эволюции дефектов упаковки в зависимости от размера зерна и в связи с механизмами пластической деформации в нанокристаллических металлах Co, Cu, Ni с плотнейшей упаковкой атомов и с различной энергией дефекта упаковки в процессе механоактивации в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДИКИ

Материалами для исследования служили порошки чистых металлов: Co (99.35 мас. %), Cu (99.79 мас. %) и Ni (99.88 мас. %). Для получения исходного бездефектного состояния порошки отжигали в вакуумной (10⁻⁴ Па) печи типа СГВЭ при температурах выше температуры рекристаллизации: 600, 410 и 610 °С для Co, Cu и Ni соответственно. После 2 ч выдержки при высокой температуре образцы охлаждали с печью. Механоактивацию (МА) проводили в шаровой планетарной мельнице Активатор 2SL с проточным водяным охлаждением. Помольные сосуды были изготовлены из закаленной нержавеющей стали 110Х13, шары диаметром 6 мм – из шарикоподшипниковой стали ШХ15. Скорость вращения платформы мельницы составляла 860 мин⁻¹, масса шаров и порошка в одном барабане – 160 и 30 г соответственно. Энергонапряженность мельницы была 1.5 Вт/г. МА порошков проводили в защитной атмосфере аргона ($P = 0.2$ МПа). Порошки пластичных материалов при обработке в шаровой мельнице склонны к укрупнению (агломерации) из-за того, что из двух процессов (разрушение частиц и холодная сварка) холодная сварка является преобладающей [1]. Обычно для уменьшения агломерации порошков используют поверхностно-активные добавки или “process control agents”. Поэтому, для предотвращения агломерации порошков меди и никеля перед их МА в помольный сосуд заливали 50 мл *n*-гептана. Изучение эволюции структуры и субструктуры порошков проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометров D8 ADVANCE (монохроматизированное CuK_α -излучение) и ДРОН-3 (монохроматизированное FeK_α -излучение). Качественный фазовый анализ выполняли с помощью программного обеспечения EVA (банк фаз PDF-2), количественный анализ – методом полнопрофильного анализа Ритвельда в

программе TOPAS 4.2. Рассматривая экспериментальный профиль линий как свертку инструментального уширения, уширения от дисперсности кристаллитов, микроискажений решетки и ДУ, профиль полного физического уширения определялся с учетом эталона – дифрактограммы отожженных порошков. Разделение влияния дисперсности кристаллитов, микроискажения решетки и концентрации (вероятности) ДУ на уширение линий проводилось на основе различной зависимости ширины от угла 2θ и индексов hkl по Уоррену [24].

Дефекты упаковки и истинный размер кристаллитов в ГПУ-кристаллах. Согласно Уоррену [24], ДУ, расположенные неупорядочено в ГПУ-кристаллах, приводят к избирательному (зависящему от индексов hkl) дополнительному уширению линий. Причем за счет ДУ уширяются линии, для которых $h - k = 3n \pm 1$ и $l \neq 0$, и не уширяются, если $h - k = 3n$ или $l = 0$, где натуральные числа $n = 0, 1, 2, \dots$. Таким образом, для определения физического уширения за счет ДУ в ГПУ-кристаллах могут быть использованы интенсивные линии, удовлетворяющие первому критерию, такие как (10.2) и (10.1). При этом в качестве стандарта (эталона) можно использовать близлежащие линии (00.2) и (11.0), не чувствительные к ДУ согласно второму критерию. Данные две эталонные линии могут быть использованы также для расчета истинного размера кристаллитов методом Вильямсона–Холла. Расчет вероятностей ДУ в ГПУ α -Со проводили путем решения следующей системы уравнений для линий (10.2) и (10.1):

$$B_{20} = \left(360/\pi^2\right) \text{tg}\theta |l|(d/c)^2 (3\alpha + 3\beta) \quad (1)$$

для линии (10.2) с четным l и

$$B_{20} = \left(360/\pi^2\right) \text{tg}\theta |l|(d/c)^2 (3\alpha + \beta) \quad (2)$$

для линии (10.1) с нечетным l , где B_{20} – вызванная ДУ физическая ширина рентгеновских линий на половине высоты в градусах 2θ , d – межплоскостное расстояние, $c = 2d_{(00.2)}$ – параметр ГПУ-решетки, α и β – вероятности деформационных ДУ и двойников соответственно. Решение системы уравнений (1), (2) дает оба значения α и β .

Дефекты упаковки и истинный размер кристаллитов в ГЦК-кристаллах. Для решения вопроса о ДУ в ГЦК кристаллах следует использовать другой подход, поскольку неупорядоченно расположенные ДУ в ГЦК структуре вызывают анизотропное уширение всех линий на рентгеновских дифрактограммах [24]. Сумму $(1.5\alpha + \beta)$ рассчитывали из уширения рефлексов, путем гармонического анализа дифракционных линий (111) и

(200) методом Уоррена–Авербаха [25]. Решалась следующая система уравнений [24]:

$$\left[-\frac{\partial A_n^s}{\partial L_n} \right]_{(111)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(111)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)\sqrt{3}}{a}; \quad (3)$$

$$\left[-\frac{\partial A_n^s}{\partial L_n} \right]_{(200)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(200)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a}, \quad (4)$$

где A_n^s – коэффициенты Фурье профиля линий; L_n – гармоническая переменная, связанная с межплоскостным расстоянием в кристаллической решетке вдоль нормали к отражающим плоскостям ($L_n = nd_{hkl}$, где d_{hkl} – межплоскостное расстояние для атомных плоскостей с индексами hkl , а n – номер коэффициента Фурье); L_{eff} – эффективный размер кристаллитов; L – истинный размер кристаллитов; a – параметр ГЦК-решетки. Корнями системы являются L и $1.5\alpha + \beta$.

Моделирование дифрактограмм кристаллов с дефектами упаковки. Для моделирования дифрактограмм кристаллов с ДУ использовали расчетный метод DIFFaX [26]. В основе DIFFaX лежит рекурсивная процедура описания дифракции от кристаллов. Исходные данные для программы DIFFaX содержатся в файле структуры, кристалл в котором описывается как последовательность N типов атомных слоев. При этом элементарная ячейка кристалла должна быть представлена в такой кристаллографической системе координат, в которой нормалью к атомной плоскости, где находятся ДУ, является ось c . ДУ задается вектором сдвига r между соседними слоями и вероятностью ДУ. Имеется возможность задания первоначального уширения линий, моделируя тем самым уширение, вызванное дисперсностью зерен и микроискажениями. Выходным файлом программы DIFFaX является дифрактограмма в заданном интервале углов 2θ для заданного рентгеновского излучения.

Кинетика механической активации. МА и механическое сплавление – процессы преимущественно атермические, они являются результатом механического воздействия на исходные компоненты, а не термического воздействия. Атермическая природа процессов МА затрудняет рассмотрение кинетики во временных координатах. Для описания кинетики превращений в планетарных мельницах Бутягиным была предложена более корректная кинетическая переменная D – доза подведенной к системе механической энергии. Основанный на дозе подход получил название энергетического [27]. В этом случае удельная энергонапряженность (J_m) или доза подведенной энергии в единицу времени к единице массы образца является единым параметром для описания условий измельчения в мельницах. Удельная доза подведенной механической энергии D (далее до-

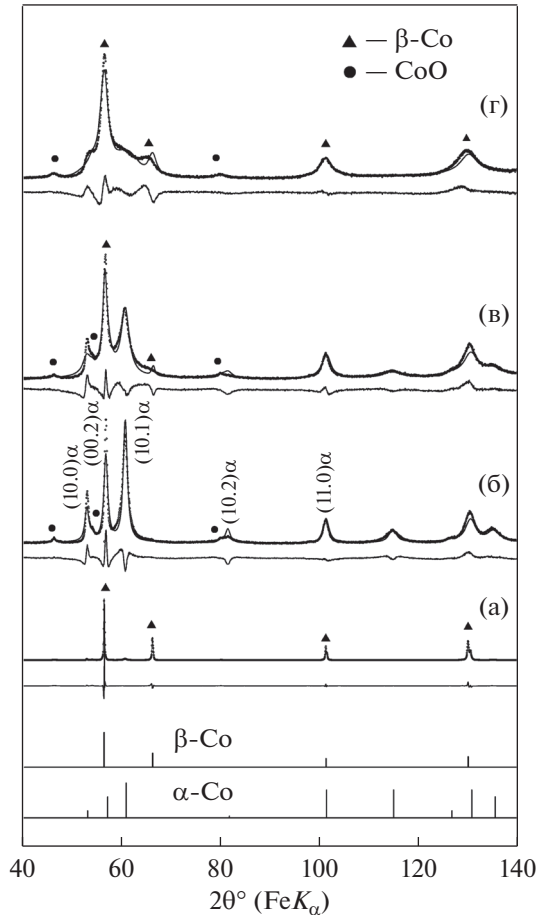


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков кобальта после отжига и механоактивации в зависимости от дозы подведенной механической энергии (в кДж/г): а – 0 (отжиг), б – 1.4, в – 5.4, г – 43.2. Внизу приведены справочные штрих-дифрактограммы α -Co (JCPDS 5-727) и β -Co (JCPDS 15-806).

за) рассчитывалась путем умножения J_m на продолжительность МА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифрактограмма отожженного порошка кобальта приведена на рис. 1. Порошок кобальта после отжига представлял собой β -фазу (ГЦК) со следами α -Co (ГПУ). ГЦК-фаза β -Co является стабильной при $T > 430^\circ\text{C}$. При комнатной температуре Co обычно представляет собой смесь фаз $\alpha + \beta$ из-за близости энергий Гиббса этих фаз [28]. В нашем случае высокотемпературная фаза β -Co была зафиксирована при охлаждении. Отожженные Cu и Ni представляли собой однофазные чистые ГЦК-металлы. Параметры решеток всех исследованных металлов в отожженном состоянии (табл. 1, 2) согласуются с литературными данными.

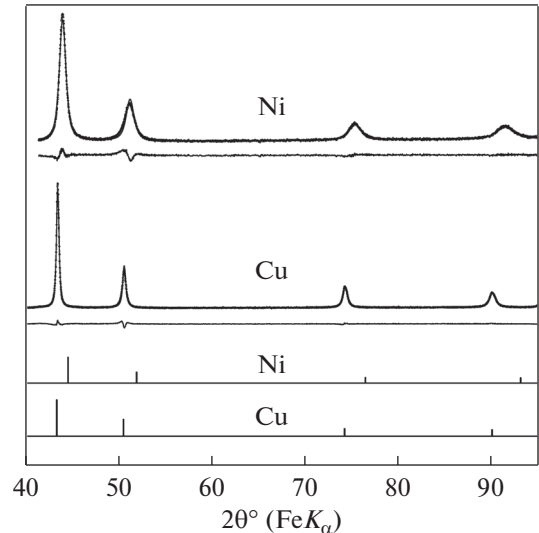


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков меди и никеля после механоактивации с дозой подведенной механической энергии 43.2 кДж/г. Внизу приведены справочные штрих-дифрактограммы Cu (JCPDS 4-836) и Ni (JCPDS 4-850).

Рентгеновские дифрактограммы порошков Co, Cu и Ni после МА представлены на рис. 1, 2. При МА кобальтового порошка уже при начальной дозе 1.4 кДж/г наблюдается полное превращение β -Co в α -Co (см. рис. 1 и табл. 1). Появляются также следы оксида CoO как результат взаимодействия деформированного порошка с атмосферным кислородом. В дальнейшем с увеличением дозы наблюдается уширение рентгеновских линий и частичный обратный фазовый переход α -Co \rightarrow β -Co. В результате МА происходит возрастание параметров решетки ГПУ α -Co a и c на 0.024 ± 0.020 и $0.130 \pm 0.029\%$ соответственно. Отношение параметров c/a в ходе МА увеличивается с 1.6242 до 1.6263. В свою очередь, параметр решетки образованной кубической фазы β -Co в ходе МА не изменяется в пределах погрешности измерения. В работе [29] было отмечено увеличение параметров a и c решетки α -Co в результате МА на 0.12 ± 0.08 и $0.27 \pm 0.05\%$ соответственно и рост отношения c/a с 1.624 до 1.628. Авторами было предположено, что одна из возможных причин изменения параметров решетки α -Co – накопление ДУ и двойников. В нашей работе также наблюдалась тенденция к росту параметров решетки α -Co, но в 2–5 раз слабее чем в работе [29]. Анализ уширения линий α -Co дает возрастание микроискажений кристаллической решетки (e) до 0.2% и понижение эффективного размера кристаллитов до 4 нм при максимальной дозе 43.2 кДж/г. Следует отметить усилившийся с ростом дозы анизотропный, т.е. зависящий от кристаллографического направления, характер уширения линий.

Таблица 1. Структурные и субструктурные параметры порошков кобальта после отжига и механоактивации, а также справочные значения параметров решеток α и β кобальта

Доза, кДж/г	β -Co (ГЦК)			α -Co (ГПУ)				e, %
	мас. %	a, нм	$L_{\text{эфф}}$ нм/e, %	мас. %	a/c, нм	c/a	$L_{\text{эфф}}$ нм	
0 (отжиг)	97.1	0.35438 ₂	>100/0	2.9	0.2506 ₃ /0.4075 ₁	1.626	>100	0
1.4	—	—	—	91*	0.25064 ₂ /0.40710 ₅	1.6242	20 ₁₀	0.1 ₁
2.7	—	—	—	92*	0.25070 ₃ /0.40752 ₆	1.6255	11 ₁₀	0.2 ₁
5.4	23*	0.354 ₁	—	70*	0.25065 ₃ /0.40763 ₇	1.6263	8 ₂	0.2 ₁
10.8	48*	0.354 ₁	—	49*	0.2504 ₃ /0.4057 ₁	1.620	4 ₂	0.1 ₁
43.2	80*	0.3545 ₅	—	18*	0.250 ₁ /0.407 ₁	1.63	—	—
α -Co JCPDS 5-727	—	—	—	—	0.2503/0.4061	1.623	—	—
β -Co JCPDS 15-806	—	0.3545	—	—	—	—	—	—

* Остальное оксид кобальта CoO.

Нижний индекс — погрешность в последней значащей цифре.

Например, на рис. 1 для дозы 1.4 кДж/г отчетливо видно, что линия (10.1) для α -Co значительно шире соседней линии (00.2). Более подробную информацию об анизотропном уширении дает величина отклонения ширины линии от линейной зависимости в построении Вильямсона–Холла на рис. 3. Видно сильное уширение линий (10.1), (10.2), (10.3) по сравнению с линиями (00.2) и (11.0), что указывает на присутствие ДУ [24]. Результаты расчетов вероятности ДУ и истинных размеров кристаллитов в ГПУ-кобальте представлены в табл. 3.

Как видно, МА кобальта приводит к увеличению вероятности α деформационных ДУ и β двойников вплоть до значений 57.8×10^{-3} и 33.6×10^{-3} соответственно при дозе 2.7 кДж/г. Значения истинных размеров кристаллитов в ходе МА понижаются до 27 нм (доза 10.8 кДж/г). Сильное отличие эффективных и истинных значений размеров кристаллитов (см. табл. 1 и 3) обусловлено накоплением большого количества ДУ. Расчет вероятности ДУ в ГПУ кобальте по уравнениям (1) и (2) при дозах выше 2.7 кДж/г оказывается невозможным ввиду значительного размытия рентгеновских линий. Оценка вероятности ДУ в этом случае проводилась путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с модельными, рассчитанными в программе DIFFaX. При этом в DIFFaX вероятность ДУ задавалась в виде суммы вероятностей деформационных ДУ (α) и двойников (β). Результаты моделирования дифрактограмм для кобальта представлены на рис. 4. Как видно, модельная дифрактограмма ГПУ-кобальта, не содержащего ДУ, полностью согласуется со справочной штрих-дифрактограммой. Накопление ДУ (увеличение вероятности ДУ) приводит как к анизотропному уширению линий ГПУ-фазы, так и к возникновению линий ГЦК-структуры с одновременным

ослаблением ГПУ-линий. Сравнивая модельные дифрактограммы с экспериментальными на рис. 1, можно отметить следующее. Для $\alpha + \beta$, равных 0.10, 0.30, 0.50 и 0.60, модельные дифрактограммы хорошо согласуются с экспериментальными дифрактограммами для доз $D = 1.4, 5.4, 10.8$ и 43.2 кДж/г соответственно. При $(\alpha + \beta) = 1$ модельная дифрактограмма согласуется со штрих-дифрактограммой ГЦК кобальта.

Таблица 2. Структурные и субструктурные параметры порошков меди и никеля после отжигов и механоактивации, а также справочные значения параметров решеток

Образец	Доза, кДж/г	a, нм	$L_{\text{эфф}}$, нм	e, %
Cu	0 (отжиг)	0.36154 ₁	>100	0
	2.7	0.36161 ₁	52 ₁	0.030 ₁
	5.4	0.36158 ₁	47 ₁	0.017 ₁
	10.8	0.36162 ₁	41 ₁	0.035 ₁
	21.6	0.36161 ₁	35 ₁	0.026 ₁
	43.2	0.36161 ₁	33 ₁	0.046 ₁
Ni	0 (отжиг)	0.35244 ₁	>100	0
	2.7	0.35247 ₁	38 ₂	0.10 ₁
	5.4	0.35289 ₃	23 ₄	0.14 ₅
	10.8	0.35390 ₅	17 ₂	0.19 ₃
	21.6	0.35532 ₆	14 ₁	0.21 ₃
	43.2	0.35743 ₉	10 ₃	0.22 ₂
Cu JCPDS 4-836	—	0.3615	—	—
Ni JCPDS 4-850	—	0.3524	—	—

Нижний индекс — погрешность в последней значащей цифре.

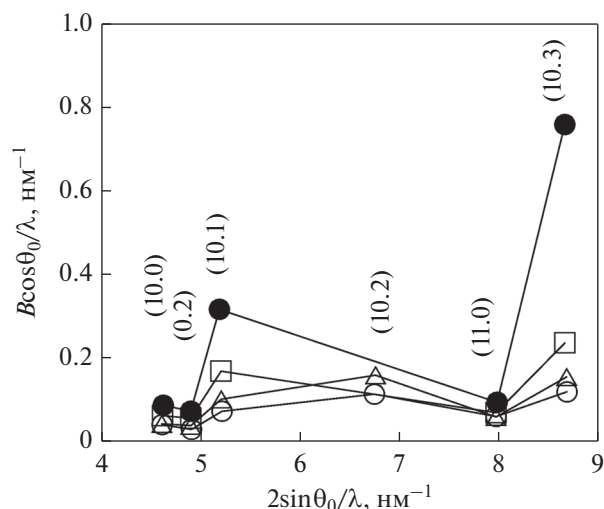


Рис. 3. Построения Вильямсона–Холла для α -Co в зависимости от дозы подведенной механической энергии (в кДж/г): \circ – 1.4, \triangle – 2.7, \square – 5.4, \bullet – 10.8.

Дифрактограммы порошков Cu и Ni после МА с дозой 43.6 кДж/г представлены на рис. 2, а результаты обработки дифрактограмм – в табл. 2.

С ростом дозы наблюдается уширение рентгеновских линий для обоих металлов. Параметр решетки меди в ходе МА изменяется слабо, а параметр никеля заметно возрастает. Изменение параметра решетки при формировании НК состояния было отмечено для многих металлических систем [1]. В работе [30] на примере чистых металлов Cu, Ni, Fe и W было показано, что по мере уменьшения размера зерна в процессе МА в шаровой планетарной мельнице параметр решетки изменяется немонотонно. В случае Cu и Ni при измельчении зерна до 25–30 нм параметр решетки уменьшается, но при дальнейшем уменьшении размера зерна вплоть до достижения предельно малого размера параметр увеличивается. Немонотонный характер поведения параметра решетки авторы объяснили эффектом двух конкурирующих механизмов: сжатия решетки, вызванного межкристаллитными напряжениями, на начальных этапах измельчения и ее расширения из-за увеличения избыточ-

Таблица 3. Вероятность деформационных дефектов упаковки (α) и двойников (β), а также истинный размер кристаллитов (L) для α -Co в зависимости от дозы подведенной механической энергии

Доза, кДж/г	$\alpha \times 10^3$	$\beta \times 10^3$	L , нм
1.4	44.6	14.6	>100
2.7	57.8	33.6	>100
5.4	–	–	30
10.8	–	–	27

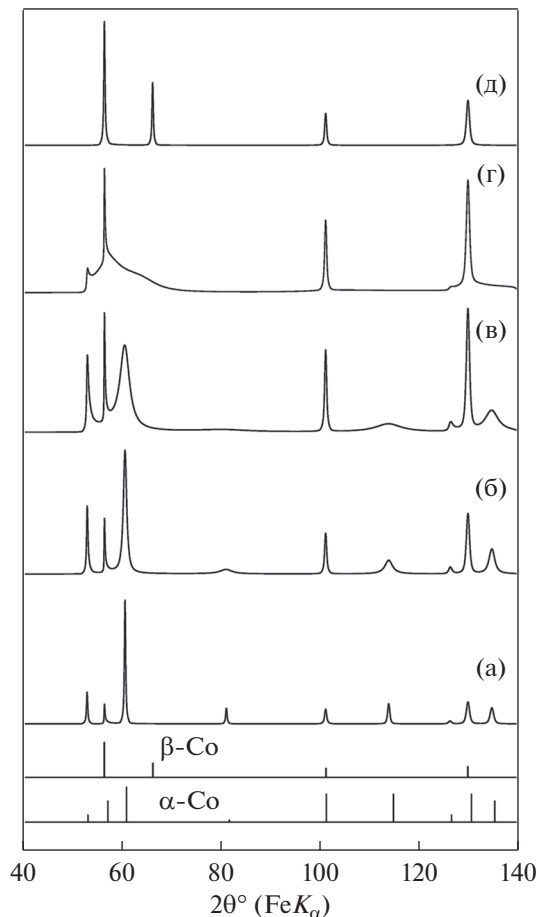


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы α -Co в зависимости от вероятности дефектов упаковки, полученные моделированием с помощью программы DIFFaX: а – 0, б – 0.1, в – 0.3, г – 0.6, д – 1. Снизу приведены справочные штрих-дифрактограммы α -Co (JCPDS 5-727) и β -Co (JCPDS 15-806).

ного свободного объема на последующих этапах. Сопоставим наши результаты по изменению параметра решетки с результатами, полученными в [30]. Для меди при конечном (доза 43.2 кДж/г) значении размера зерна 33 нм параметр решетки возрос на $0.019 \pm 0.006\%$. Для Ni при конечном значении размера зерна 10 нм имеем увеличение параметра решетки на $1.4 \pm 0.1\%$. В работе [30] для тех же размеров зерен было получено уменьшение параметра решетки для Cu на $0.004 \pm 0.002\%$ и увеличение параметра решетки для Ni на $0.013 \pm 0.002\%$. Из этого сравнения можно сделать вывод, что наши результаты отличаются от результатов работы [30] на 0.023% для Cu и почти на 1.4% для Ni. Т.е. для меди результаты почти совпадают в пределах погрешности, в то время как для никеля увеличение параметра решетки значительно больше.

Следовательно, если наблюдающееся изменение параметра решетки меди можно объяснить размерным фактором (измельчением зерна во вре-

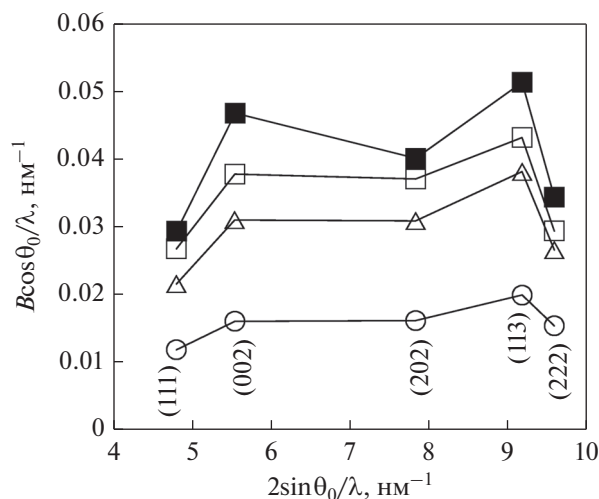


Рис. 5. Построения Вильямсона–Холла для меди в зависимости от дозы подведенной механической энергии (в кДж/г): ○ – 0 (отжиг), △ – 2.7, □ – 5.4, ● – 10.8, ■ – 43.2.

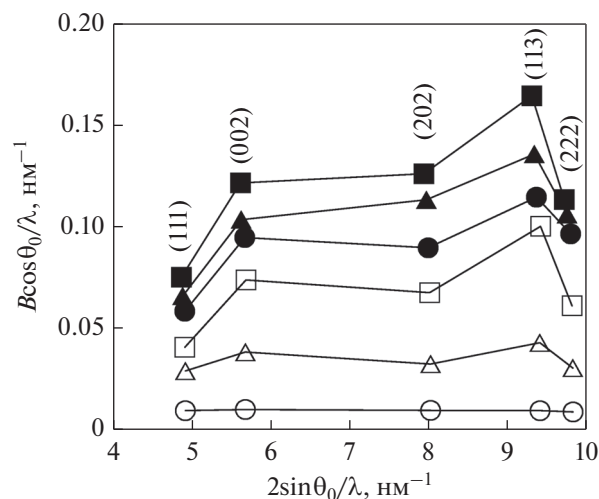


Рис. 6. Построения Вильямсона–Холла для никеля в зависимости от дозы подведенной механической энергии (в кДж/г): ○ – 0 (отжиг), △ – 2.7, □ – 5.4, ● – 10.8, ▲ – 21.6, ■ – 43.2.

мя МА) как в работе [30], то в случае никеля этого сделать нельзя. Результат, полученный при исследовании Ni, можно объяснить, если принять во внимание возможное загрязнение никеля продуктами механически-индуцированной деструкции гептана с образованием атомарного водорода и углерода во время МА. Действительно, имеется много свидетельств того, что МА металлов в среде жидких углеводородов приводит к насыщению металла углеродом и водородом вплоть до образования соединений – карбидов, гидридов или карбогидридов (см. например [17, 31]). Естественно, что значительного увеличения параметра решетки никеля можно ожидать прежде всего от растворения в нем углерода, а не водорода. Используя правило Вегарда [32]

$$a_{Ni} = 0.3524 + 0.0008C, \quad (5)$$

где a_{Ni} – параметр решетки Ni (твердого раствора внедрения углерода в никеле) в нм, C – ат. % углерода, можно оценить концентрацию углерода. Рассчитанные значения составили 0.09, 0.61, 1.9, 3.7 и 6.3 ат. % C при дозах МА 2.7, 5.4, 10.8, 21.6 и 43.2 кДж/г соответственно. Отметим, что максимальная равновесная концентрация углерода в Ni составляет 2.7 ат. % при 1319°C [33]. Повышенная растворимость углерода в Ni при механическом сплавлении Ni и графита наблюдалась в работе [34], где отмечено образование метастабильного пересыщенного твердого раствора Ni(C), стабильного до 591 К.

На рис. 5 и 6 представлены построения Вильямсона–Холла для порошков меди и никеля. С ростом дозы подведенной механической энергии наблюдается закономерное отклонение некоторых точек от линейной зависимости, в частности

для линий (002) и (113). Данное закономерное анизотропное уширение рентгеновских линий указывает на присутствие ДУ [24]. Результаты расчета вероятности ДУ в Cu и Ni и истинных размеров кристаллитов данных металлов в зависимости от дозы представлены в табл. 4. Видно, что МА меди и никеля приводит к увеличению вероятности ДУ вплоть до значений 11.5×10^{-3} и 25.7×10^{-3} соответственно. При этом истинный размер кристаллитов снижается до 67 нм для Cu и до 16 нм для Ni. Таким образом, в результате МА Co, Ni и Cu наблюдается понижение размеров кристаллитов до наноуровня и формирование ДУ, причем вероятность (плотность) накопленных ДУ повышается в ряду Cu–Ni–Co. При образовании ДУ происходит разрыв атомных связей идеального кристалла

Таблица 4. Сумма вероятности деформационных дефектов упаковки и двойников ($1.5\alpha + \beta$), а также истинный размер кристаллитов (L) для меди и никеля в зависимости от дозы подведенной механической энергии

Образец	Доза, кДж/г	$(1.5\alpha + \beta) \times 10^3$	L , нм
Cu	2.7	5.34	80
	5.4	5.61	71
	10.8	7.44	77
	21.6	8.99	78
	43.2	11.5	67
Ni	2.7	9.84	60
	5.4	16.1	57
	10.8	17.8	36
	21.6	24.9	27
	43.2	25.7	16

Таблица 5. Энергетические выходы дефектов упаковки $G(1.5\alpha + \beta)$ при механоактивации кобальта, меди и никеля в зависимости от дозы подведенной механической энергии

Доза, кДж/г	$G(1.5\alpha + \beta)$, г/МДж		
	Co	Cu	Ni
1.4	30	–	–
2.7	48	0.10	2.3
5.4	52	0.22	1.3
10.8	20	0.24	0.48
21.6	–	0.13	0.35
43.2	3.1	0.12	0.04

и образование новых связей, что требует затрат энергии. Величину энергии ДУ γ можно записать в виде [35]:

$$\gamma = \frac{E_{\text{ДУ}} - E_0}{A}, \quad (6)$$

где $E_{\text{ДУ}}$ – энергия структуры с ДУ, E_0 – энергия совершенной структуры и A – площадь поверхности ДУ. Ширина ДУ – это расстояние между частичными дислокациями, связывающими ДУ. В крупнокристаллических материалах частичные дислокации образуются в результате расщепления полных дислокаций. В НК-материалах частичные дислокации генерируются границами зерен. Частичная дислокация, зарождающаяся в границе, под действием напряжений скользит в зерне до встречи с противоположной границей.

Следовательно, ширина ДУ в НК-материалах должна быть приблизительно равна размеру зерна. Уменьшение размера нанозерна, а значит и площади поверхности ДУ (A) приведет к снижению γ и облегчению накопления ДУ. Т.е. повышение плотности накопленных ДУ в ряду Cu–Ni–Co можно связать с величиной γ , чувствительной к размерам нанозерен и присутствию примесей.

В работе [36] Бутягиным с соавторами был предложен энергетический подход к анализу кинетики механохимических реакций. Формально в качестве движущей силы механохимических реакций рассматривается механическая энергия или доза D механической энергии, подведенной к системе. Продуктом механохимической реакции является новая фаза, образующаяся в процессе МА: например, аморфная фаза или новая кристаллическая фаза. Важной характеристикой деформационно-индуцированного процесса является энергетический выход продукта реакции. Рассматривая в качестве продукта МА деформационные ДУ и пренебрегая тепловыделением, для

энергетического выхода ДУ в единицах г/МДж можно записать выражение

$$G(1.5\alpha + \beta) = \partial(1.5\alpha + \beta)/\partial D. \quad (7)$$

На основе результатов анализа образования ДУ в Co, Cu и Ni при МА были получены значения G , представленные в табл. 5. Как видно, энергетические выходы ДУ, в целом, уменьшаются в ряду $G_{\text{Co}} - G_{\text{Ni}} - G_{\text{Cu}}$. Среди металлов Co, Ni и Cu кобальт имеет наименьшее значение энергии ДУ, поэтому для генерации в нем ДУ затрачивается минимальное количество механической энергии, энергетический выход ДУ для Co максимален. Однако, такая закономерность не наблюдается в случае Ni и Cu, для которых энергия ДУ составляет 125 и 45 Дж/м² соответственно. Полученный результат можно объяснить следующим образом. Как было отмечено выше, в ходе МА никеля вследствие его взаимодействия с гептаном происходит формирование твердого раствора внедрения Ni(C). Известно, что наличие примесей внедрения, увеличивающих параметр решетки, приводит к понижению энергии ДУ, а значит, и к облегчению формирования ДУ [22]. Следовательно, повышенный G_{Ni} связан с влиянием углеродной примеси. Как видно из табл. 3–5 зависимости G_{Co} и G_{Cu} от дозы имеют максимум при размерах кристаллитов близких к минимальным (30 и 77 нм соответственно), G_{Ni} при наращивании дозы и понижении размера кристаллитов меньше 60 нм монотонно убывает. Энергетические выходы ДУ в НК кобальте, меди и никеле связаны с механизмом деформации, а именно с генерацией частичных дислокаций Шокли границами зерен и их скольжением в теле зерна с образованием ДУ. Увеличение G с ростом дозы обусловлено ростом объемной доли границ зерен, а понижение G – с затруднением прохождения частичных дислокаций и формирования ДУ в нанозернах малого размера. Снижение G_{Ni} при наращивании дозы можно объяснить ускоренным понижением размера зерна в присутствии атомов углерода.

Рассмотрим фазовые превращения в кобальте, наблюдаемые при МА. Как было показано выше, при МА порошка кобальта (β -Co-фаза) наблюдалось полное β -Co \rightarrow α -Co, а затем частичное обратное α -Co \rightarrow β -Co-фазовое превращение. Заметим, что индуцированное теплом аллотропное фазовое превращение в кобальте, наблюдаемое при 417°C, было тщательно изучено с помощью разных методов, включая рентгеновскую дифракцию, дифракцию электронов, акустические измерения, теоретические расчеты и твердотельный ЯМР [5]. Протекание фазового превращения мартенситного типа в крупнокристаллическом кобальте при термоциклировании в температурной области мартенситной точки (580–780 К) было объяснено за счет упорядоченного скольжения

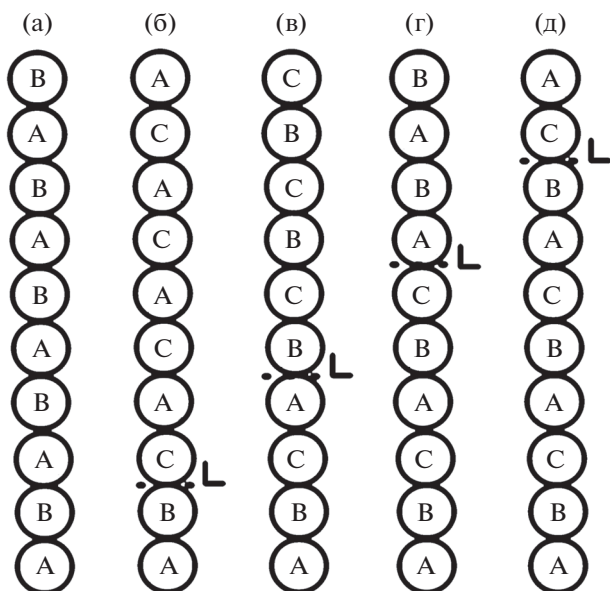


Рис. 7. Механизм деформационно-индуцированного фазового превращения в кобальте – скольжение в теле нанозерна параллельных равноотстоящих друг от друга частичных дислокаций Шокли: а – ГПУ; б, в и г – ГПУ после прохождения частичных дислокаций, д – финальная ГЦК-фаза.

(в каждой второй плотноупакованной плоскости) частичных дислокаций Шокли с образованием ДУ [11]. Было установлено, что хотя при комнатной температуре объемный Co должен быть ГПУ, существует тесная связь между размером кристаллитов Co и кристаллической фазой. Обычно при комнатной температуре ГПУ является доминирующей фазой для кристаллитов с диаметром $d > 40$ нм, ГЦК – для $d = 20$ нм и смесь фаз ГПУ и ГЦК для $d = 20–40$ нм. Помимо теплового подхода, с помощью рентгеновских и магнитных измерений было показано, что фазовое превращение также может быть осуществлено с помощью холодной деформации путем шарового измельчения [5]. Было показано, что превращение β -Co \rightarrow α -Co при холодной деформации реализуются путем образования и скольжения частичных дислокаций с образованием деформационных ДУ [29]. В работе [15] при измельчении в шаровой мельнице были обнаружены фазовые превращения в кобальте. В зависимости от интенсивности измельчения из исходной смеси фаз ГПУ + ГЦК были получены либо единственная ГПУ-фаза, либо единственная ГЦК-фаза или смесь этих фаз в другой пропорции. Показано, что фазовые превращения определяются не локальным повышением температуры в образце в процессе измельчения, а накоплением дефектов кристаллического строения (разупорядоченных границ зерен, дислокаций, ДУ и высокоупорядоченных двойников). В обзоре [14] сделан вывод, что высокотемпературная фаза мо-

жет быть стабильной при низких температурах при размере зерна меньше 15 нм. Таким образом, имеющиеся в литературе данные показывают преимущественно деформационный характер фазовых превращений кобальта при шаровом измельчении, важную роль в котором играют наноструктура и высокая плотность дефектов кристаллического строения. В нашей работе показано, что для нанокристаллического кобальта в области размеров кристаллитов 30 нм при деформации усиливается накопление неупорядоченно расположенных ДУ, что можно объяснить генерацией частичных дислокаций границами нанозерен и их скольжением в теле нанозерна. В предположении, что ДУ, формирующиеся в НК α -Co, проходят через все нанозерно, а также что при высокой концентрации ДУ дальнейшее их накопление становится упорядоченным, механизм фазового превращения α -Co \rightarrow β -Co, происходящего при МА, можно представить как скольжение в теле нанозерна параллельных равноотстоящих друг от друга частичных дислокаций Шокли (рис. 7).

ВЫВОДЫ

Методом рентгеновской дифракции с применением комплекса обработки дифрактограмм (полнопрофильный анализ Ритвельда, анализ дефектов упаковки (ДУ) по Уоррену, метод Вильямсона–Холла, метод Уоррена–Авербаха) и моделированием дифрактограмм кристаллов (DIFFaX) изучена эволюция ДУ в ходе механоактивации металлов с различной энергией ДУ Co (7 мДж/м²), Cu (45 мДж/м²), Ni (125 мДж/м²) в связи с механизмами пластической деформации и в зависимости от размера зерна. Показано, что:

1. При МА Co, Cu и Ni наблюдается понижение размеров кристаллитов до 27, 67 и 16 нм, рост энергетических выходов ДУ (G) до 52, 0.24, 2.3 г/МДж и увеличение вероятностей ДУ ($1.5\alpha + \beta$) до 0.60, 0.012 и 0.026 соответственно. Кроме того, при МА кобальта (β -Co) отмечены деформационно-индуцированные сдвиговые превращения: сначала полное β -Co \rightarrow α -Co, а затем частичное α -Co \rightarrow β -Co. МА никеля с применением гептана приводит к насыщению никеля углеродом – продуктом механически-индуцированной деструкции гептана, и образованию твердого раствора внедрения.

2. Значения энергетических выходов ДУ (G) для нанокристаллических Co и Cu согласуются со значениями энергии ДУ для данных металлов в крупнокристаллическом состоянии (чем ниже энергия ДУ, тем выше G при МА). Наблюдаемый для нанокристаллического никеля повышенный G обусловлен влиянием примеси – растворенно углерода.

3. При снижении размеров кристаллитов Co, Cu и Ni в ходе МА до 30, 77 и 60 нм соответственно наблюдаются максимальные энергетические выходы ДУ, что связано с деформацией данных металлов по механизму, включающему генерацию границами нанозерен частичных дислокаций Шокли и их скольжение в теле зерна с образованием ДУ.

4. Деформационно-индуцированное сдвиговое превращение нанокристаллического кобальта (30 нм) α -Co \rightarrow β -Co, наблюдаемое при МА, схематично может быть представлено как скольжение в теле нанозерна параллельных равноотстоящих друг от друга частичных дислокаций.

Авторы выражают благодарность В.В. Мухгалину и С.А. Терешкиной за съемку рентгеновских дифрактограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling // *Progress in Mater. Sci.* 2001. V. 46. P. 1–184.
2. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 398 с.
3. *Андриевский Р. А., Глезер А.М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II Механические и физические свойства // *ФММ.* 2000. Т. 89. № 1. С. 91–112.
4. *Gubicza J.* Defect structure in nanomaterials. Woodhead Publishing Limited, 2012. 358 p.
5. *Zhu Y.T., Liao X.Z., Wu X.L.* Deformation twinning in nanocrystalline materials // *Progress in Mat. Sci.* 2012. V. 57. P. 1–62.
6. *Shan Z., Stach E.A., Wieszorek J.M.K., Knapp J.A., Follstaedt D.M., Mao S.X.* Grain Boundary-Mediated Plasticity in Nanocrystalline Nickel // *Science.* 2004. V. 305. P. 654–657.
7. *Zhu Y.T.* Deformation Mechanisms of Nanocrystalline Materials // *Mat. Sci. Forum.* 2007. V. 539–543. P. 270–277.
8. *Van Swygenhoven H., Derlet P.M., Hasnaoui A.* Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 66. P. 24101.
9. *Бобылев С.В., Гуткин М.Ю., Овидько И.А.* Генерация скользящих полупетель расщепленных дислокаций границами зерен в нанокристаллическом Al // *ФТТ.* 2006. Т. 48. Вып. 6. С. 1410–1420.
10. *Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Ganeev A.V., Enikeev N.A.* Superstrength of nanostructured metals and alloys produced by severe plastic deformation // *Phys. Met. Metal.* 2012. V. 113. P. 1193–1201.
11. *Bauer R., Jagle E.A., Baumann W., Mittemeijer E.J.* Kinetics of the allotropic hcp–fcc phase transformation in cobalt // *Phil. Mag.* 2011. V. 91. № 3. P. 437–457.
12. *Betteridge W.* The properties of metallic cobalt // *Prog. Mater. Sci.* 1980. V. 24. P. 51–142.
13. *Owen E.A., Jones D.M.* Effect of grain size on the crystal structure of cobalt // *Proc. Phys. Soc. B.* 1954. V. 67. P. 456–466.
14. *Rong Y.* Phase transformations and phase stability in nanocrystalline materials // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2005. V. 9. P. 287–295.
15. *Huang J.Y., Wu Y.K., Ye H.Q.* Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling // *Acta Mater.* 1996. V. 44, No. 3. P. 1201–1209.
16. *Dorofeev G.A., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N., Mukhgalin V.V., Kanunnikova O.M., Mikhailova S.S., Aksenova V.V.* Mechanochemical interaction of titanium powder with organic liquids // *International Journal of Hydrogen Energy.* 2014. V. 32. P. 9690–9699.
17. *Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М., Мухгалин В.В., Ладьянов В.И.* Дефекты упаковки и механизмы деформационно-индуцированных превращений ГПУ-металлов (Ti, Mg) при механоактивации в жидких углеводородах // *ФТТ.* 2017. Т. 59. Вып. 11. С. 2206–2217.
18. *Dorofeev G.A., Lubnin A.N., Ulyanov A.L., Kamaeva L.V., Lad'yanov V.I., Pushkarev E.S., Shabashov V.A.* XRD characterization of mechanically alloyed high-nitrogen nanocrystalline Fe–Cr system // *Materials Letters.* 2015. V. 159. P. 493–497.
19. *Дорофеев Г.А., Лубнин А.Н., Ульянов А.Л., Мухгалин В.В.* Ускоренный механосинтез высокоазотистой нержавеющей стали: мессбауэровские и рентгеновские дифракционные исследования // *Изв. РАН. Сер. Физическая.* 2017. Т. 81. № 7. С. 887–891.
20. *El-Danaf E., Kalidindi S.R., Doherty R.D.* Influence of grain size and stacking-fault energy on deformation twinning in fcc metals // *Metal. Mat. Trans. A.* 1999. V. 30. P. 1224–1230.
21. *Liao X.Z., Srinivasan S.G., Zhao Y.H., Baskes M.I., Zhu Y.T., Zhou F., Lavernia E.J., Xu H.F.* Formation mechanism of wide stacking faults in nanocrystalline Al // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. № 18. P. 3564–3566.
22. *Hirth J.P., Lothe J.* Theory of dislocations. N.Y.: Wiley, 1982. 858 p.
23. *Howie A., Swann P.R.* Direct measurements of stacking-fault energies from observations of dislocation nodes // *Phil. Mag.* 1961. V. 6. P. 1215–1226.
24. *Warren B.E.* X-ray diffraction. N.Y.: Dover Publications, 1990. 381 p.
25. *Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П.* Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции. // *Коллоидный журн.* 2012. Т. 74. № 6. С. 710–720.
26. *Treacy M.M.J., Newsam J.M., Deem M.W.* A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities From Crystals Containing Planar Faults // *Proc. Roy. Soc. Lond.* 1991. V. A433. P. 499–520.
27. *Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях // *ФТТ.* 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 830–836.
28. *Toledano P., Krexner G., Prem M., Weber H.-P., Dmitriev V.P.* Theory of the martensitic transformation in

- cobalt // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2001. V. 64. P. 144104 (1–17).
29. *Sort J., Nogués J., Suriñach J., Muñoz J.S., Baró M.D.* Microstructural aspects of the hcp-fcc allotropic phase transformation induced in cobalt by ball milling // Phil. Mag. 2003. V. 83. № 4. P. 439–455.
30. *Rane G.K., Welzel U., Meka S.R., Mittemeijer E.J.* Non-monotonic lattice parameter variation with crystallite size in nanocrystalline solids // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 4524–4533.
31. *Ломаева С.Ф.* Структурно-фазовые превращения, термическая стабильность, магнитные и коррозионные свойства нанокристаллических систем на основе железа, полученных механоактивацией в органических средах // ФММ. 2007. Т. 104. № 4. С. 403–422.
32. *Ruhl R.C., Cohen M.* Metastable extensions of carbon solubility in nickel and cobalt // Scripta Metall. 1967. V. 1. P. 73–74.
33. Binary alloy phase diagrams / by ed. T.B. Massalski. American Society for Metals, Metals Park. Ohio, 1986. V. 1, 2. 2224 p.
34. *Tanaka T., Ishihara K.N., Shingu P.H.* Formation of metastable phases of Ni–C // Metal. Trans. A. 1992. V. 23. P. 2431–2435.
35. *Chou M.Y., Cohen M.L., Louie S.G.*, Theoretical study of stacking faults in silicon // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 12. P. 7979–7987.
36. *Бутягин П.Ю., Жерновенкова Ю.В., Повстугар И.В.* Работа, затрачиваемая на образование межзеренных границ при пластической деформации металлов // Коллоидный журн. 2003. Т. 65. № 2. С. 141–144.