

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24:620.186.8

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ ^{57}Co
В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ НИКЕЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

© 2021 г. Е. В. Осинников^а, С. А. Мурзинова^а, А. Ю. Истомина^а,
В. В. Попов^а*, А. В. Столбовский^а, Р. М. Фалахутдинов^а

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: vpopov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 08.05.2021 г.

После доработки 11.06.2021 г.

Принята к публикации 15.06.2021 г.

Методом послыоного радиометрического анализа определены значения коэффициента зернограничной диффузии кобальта в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением. Показано, что в данном случае зернограничная диффузия протекает значительно быстрее, чем в крупнозернистом никеле с границами зерен рекристаллизационного происхождения, что объясняется формированием “неравновесных” границ зерен в процессе интенсивной пластической деформации, которые являются путями сверхбыстрой диффузии. Показано, что при нагреве в границах зерен, сформировавшихся при интенсивной пластической деформации, протекают процессы возврата, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых границ зерен общего типа.

Ключевые слова: никель, кобальт, границы зерен, зернограничная диффузия, ультрамелкозернистые материалы, интенсивная пластическая деформация

DOI: 10.31857/S0015323021100089

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, протекающие на границах зерен (ГЗ), в том числе зернограничная диффузия, играют важную роль в механике и физике материалов, особенно в ультрамелкозернистых (УМЗ) материалах [1]. Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является одним из основных способов получения УМЗ-структуры, и в последние годы она использовалась для получения такой структуры в различных материалах [2–7].

Многие привлекательные свойства УМЗ-материалов, приготовленных различными методами интенсивной пластической деформации, были объяснены как результат особого состояния интерфейсов [8, 9].

В ряде исследований было показано, что в металлах и сплавах, обработанных ИПД, формируются так называемые “неравновесные” ГЗ, структура и свойства которых значительно отличаются от свойств высокоугловых ГЗ общего типа [9–12]. В частности, было продемонстрировано, что такие границы являются путями сверхбыстрой диффузии [13–15]. Однако из-за трудоемкости исследований зернограничной диффузии таких работ на сегодняшний день относительно немного, что не

позволяет сделать однозначных количественных выводов о том, насколько диффузионные свойства неравновесных ГЗ в материалах, полученных ИПД, отличаются от свойств высокоугловых ГЗ общего типа. Следует оговориться, что термин “неравновесные” применительно к ГЗ не очень удачен, поскольку любые ГЗ являются неравновесными дефектами структуры, и в последние годы в некоторых исследованиях предлагается называть такие границы зерен деформационно-модифицированными [13].

Цель настоящей работы – исследование зернограничной диффузии Co в ультрамелкозернистом Ni , подвергнутом ИПД методом кручения под высоким давлением (КВД), и сравнение полученных данных с результатами исследования зернограничной диффузии Co в крупнокристаллическом Ni с ГЗ рекристаллизационного происхождения [16].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходным материалом был крупнозернистый Ni номинальной чистоты 99.6%. Для деформирования методом КВД цилиндрические прутки диа-

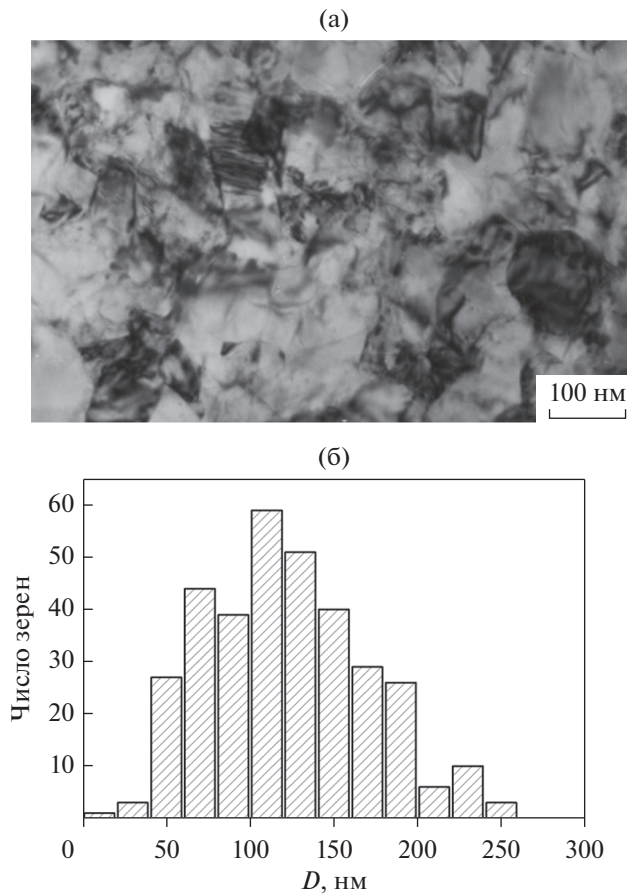


Рис. 1. Микроструктура (а) и распределение зерен по размерам (б) в Ni, продеформированном КВД на 5 оборотов.

метром 10 мм нарежали на тонкие диски толщиной 1.5 мм. Деформирование проводили в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре, на 5 оборотов при давлении 6 ГПа, с угловой скоростью 0.3 об./мин. Истинную деформацию, e , рассчитывали по формуле:

$$e = \ln \left[1 + \left(\frac{\varphi R}{h_k} \right)^2 \right]^{1/2} + \ln \frac{h_0}{h_k}, \quad (1)$$

где φ – угол скручивания в радианах, R – расстояние от оси вращения (мм). h_0 и h_k – толщина образца до и после деформации (мм). Рассчитанная таким образом деформация на середине радиуса образца составила $e = 4.75$.

Структуру изучали в просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ. Эти исследования показали, что после деформации образцы имели однородную по радиусу структуру. Средний размер кристаллитов составлял ~ 110 нм. Микрофотография структуры и распределение зерен по размерам в деформированном состоянии приведены на рис. 1.

С целью изучения термической стабильности полученной структуры образцы после КВД подвергали отжигу при температурах 100–500°C в течение 2 ч с последующим электронно-микроскопическим исследованием их структуры. Эти исследования показали, что вплоть до 300°C структура стабильна и размер зерен практически не меняется по сравнению с размером после деформации. При более высоких температурах наблюдается интенсивный рост зерен и происходит рекристаллизация.

Для проведения диффузионных исследований образцы после деформации готовили следующим образом. Одну поверхность образцов шлифовали, а затем полировали до зеркального качества. После этого образцы подвергали электрополировке в растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте для снятия поверхностного слоя толщиной ~ 0.1 мм, поскольку в нем могли возникнуть дополнительные микронапряжения при шлифовке и последующей полировке, а также могли попасть частицы образива.

Радионуклид ^{57}Co в количестве ~ 1 МБк был нанесен на одну из поверхностей образцов площадью ~ 1 см² методом электролитического осаждения. Затем образцы подвергали отжигу в вакууме 10^{-9} Па в сверхвысоковакуумной печи Varian в интервале температур 120–300°C. Нижняя граница температурного интервала исследования была выбрана, исходя из возможностей имеющегося оборудования получить надежное распределение концентрации Co, поскольку при более низких температурах сделать этого не удалось. Верхняя граница температурного интервала была выбрана, чтобы исключить возможность миграции ГЗ. Температуры и длительности отжигов приведены в табл. 1.

Концентрационные профили измеряли путем параллельного снятия слоев с помощью электролитической полировки. Для снятия слоев методом электрополировки использовали водный раствор следующего состава: сульфат никеля(II) тетрагидрат ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 400 г/л; борная кислота (H_3BO_3) 30 г/л; додецилсульфат натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) 0.1 г/л. Образцы взвешивали до и после электрополировки на высокоточных аналитических весах ВЛ-120М с точностью 10^{-5} г. Разницу в массе до и после электрополировки использовали для расчета толщины слоев. Остаточную активность на образце измеряли по γ -линии 122 кэВ при помощи цифрового гамма-спектрометра со сцинтилляционным NaI(Tl) детектором. Слоевую активность вычисляли по интегральному остатку по методу Грузина [17].

Таблица 1. Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии Со в Ni

| <i>T</i> , °С | <i>t</i> , 10 ³ с | $\sqrt{D_V t}$, мкм | α | <i>D_{gb}</i> |
|---------------|------------------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| 120 | 172.8 | 7.81×10^{-13} | 3.2×10^8 | 8.41×10^{-18} |
| 145 | 172.8 | 1.06×10^{-11} | 2.36×10^7 | 1.17×10^{-16} |
| 150 | 172.8 | 1.72×10^{-11} | 1.45×10^7 | 2.02×10^{-16} |
| 170 | 172.8 | 1.07×10^{-10} | 2.33×10^7 | 6.63×10^{-16} |
| 200 | 86.4 | 8.85×10^{-10} | 2.83×10^5 | 1.02×10^{-15} |
| 220 | 36.0 | 2.48×10^{-9} | 1.01×10^5 | 3.77×10^{-16} |
| 250 | 36.0 | 1.83×10^{-8} | 1.37×10^4 | 1.41×10^{-16} |
| 300 | 36.0 | 3.19×10^{-7} | 783.19 | 1.06×10^{-16} |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведены исследования в условиях реализации режима С, когда диффузия протекает только по границам зерен.

Реализация того или иного кинетического режима определяется значением параметра α , который в случае примесной зернограничной диффузии равен [18]

$$\alpha = \frac{s\delta}{2(D_V t)^{1/2}}, \tag{2}$$

где *s* – коэффициент сегрегации; δ – диффузионная ширина границы зерна; *D_V* – коэффициент объемной диффузии; *t* – время.

Согласно [18], режим С реализуется при условии $\alpha > 10$.

При оценке параметра α мы полагали коэффициент сегрегации *s* равным единице, как это было показано в работе [16] на основании результатов исследований зернограничной диффузии Со в крупнокристаллическом Ni с границами зерен рекристаллизационного происхождения.

В работах [19, 20] продемонстрировано, что диффузионная ширина границы зерна в никеле независимо от его чистоты близка к 0.5 нм. Исходя из этого, мы также полагали, что диффузионная ширина границы зерна, δ , равна 0.5 нм.

Коэффициент объемной диффузии Со в Ni, необходимый для дальнейших расчетов, был взят из работы [21]:

$$D_V = 2.77 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{285100}{RT}\right), \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}. \tag{3}$$

Расчитанные значения параметра α приведены в табл. 1. Видно, что для всех использовавшихся режимов диффузионного отжига соблюдается условие режима С ($\alpha > 10$).

Примеры измеренных концентрационных профилей представлены на рис. 2 как функция квадрата глубины проникновения. Видно, что после резкого приповерхностного уменьшения

концентрации радиоизотопа профили следуют гауссовскому решению уравнения диффузии.

Коэффициент зернограничной диффузии Со в Ni рассчитывали на основании концентрационных профилей, используя следующее выражение для распределения концентрации в режиме С для мгновенного источника [18]:

$$\bar{C} \propto \exp\left[-\frac{y^2}{4D_{gb}t}\right], \tag{4}$$

где \bar{C} – относительная слоевая концентрация; *y* – пространственная координата; *D_{gb}* – коэффициент зернограничной диффузии; *t* – время диффузионного отжига.

Коэффициенты зернограничной диффузии, *D_{gb}*, были рассчитаны по наклонам концентрационных профилей как

$$D_{gb} = \frac{1}{4t} \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial y^2}\right)^{-1}, \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}. \tag{5}$$

Расчитанные значения коэффициентов зернограничной диффузии Со в УМЗ-никеле приведены в табл. 1. На рис. 3 представлены определенные значения коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ-Ni в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии в крупнозернистом никеле с высокоугловыми границами зерен общего типа.

Видно, что коэффициент зернограничной диффузии в УМЗ-Ni, полученном интенсивной пластической деформацией, на несколько порядков превышает коэффициент зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni.

По-видимому, это связано с образованием при ИПД деформационно-модифицированных ГЗ, которые являются путями сверхбыстрой диффузии. Подобный эффект наблюдался для ряда металлов, подвергнутых ИПД [14, 15, 22].

Обращает на себя внимание отсутствие аррениусовской зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со в УМЗ-Ni, т. е. отсутствие линей-

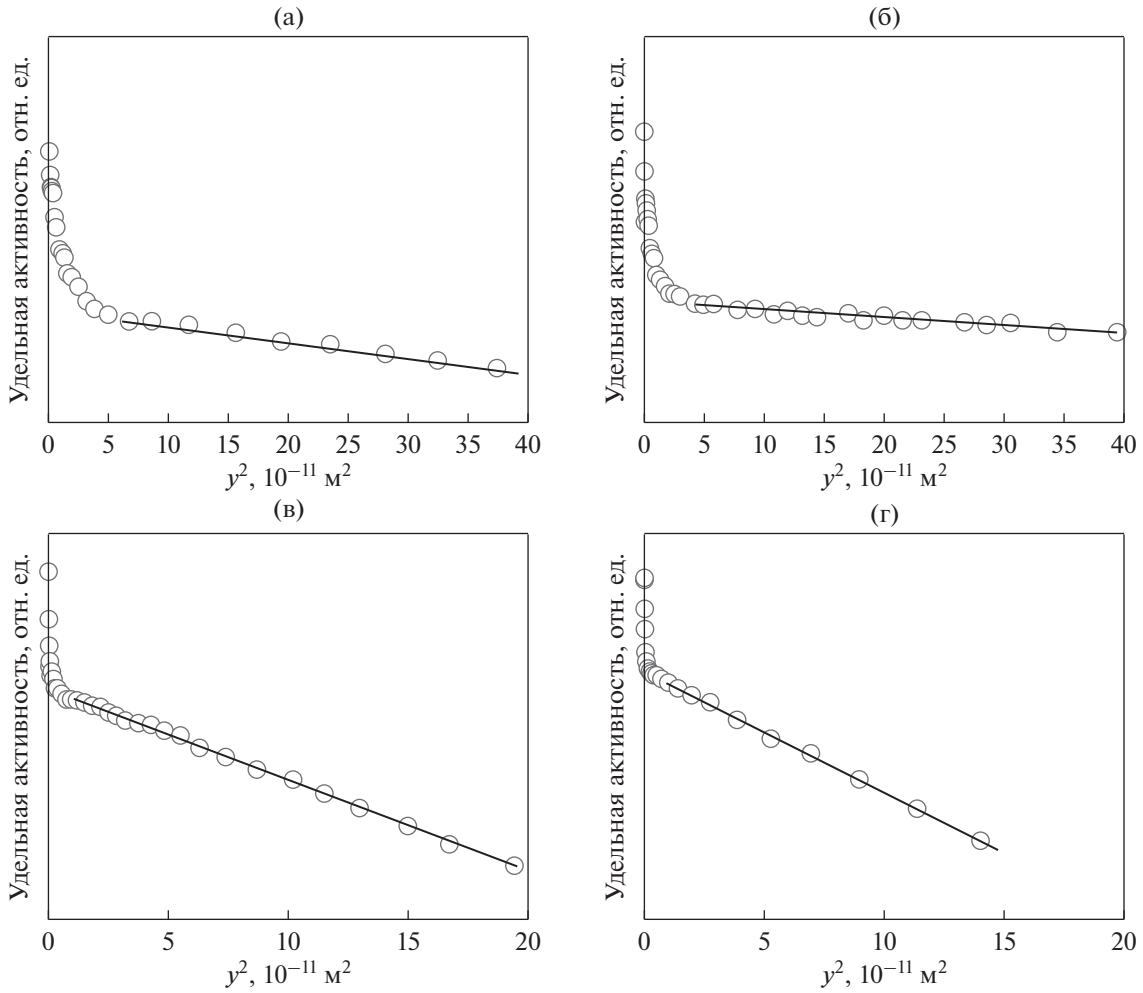


Рис. 2. Профили проникновения для диффузии Co в УМЗ–Ni для температур диффузионного отжига 150 (а), 200 (б), 250 (в) и 300°C (г). Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно уравнению (4).

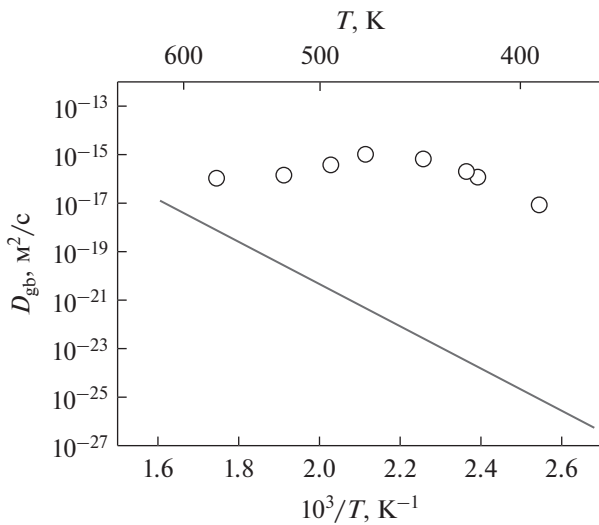


Рис. 3. Измеренные коэффициенты зернограничной диффузии Co в УМЗ–Ni (маркеры) в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии по высокоугловым границам общего типа в крупнозернистом Ni [—] (линия).

ной зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной абсолютной температуры. Это не позволяет оценить энергию активации диффузии.

С повышением температуры скорость увеличения коэффициента зернограничной диффузии замедляется, а выше 200°C повышение температуры приводит даже к снижению коэффициента зернограничной диффузии. По мере повышения температуры коэффициент зернограничной диффузии Co в УМЗ–Ni приближается к значению коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа. По-видимому, это обусловлено протеканием процессов возврата в неравновесных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых ГЗ общего типа.

Аналогичный эффект наблюдался при исследовании самодиффузии в Ni, полученном ИПД методом равноканального углового прессования [23]. При отжигах выше 400 К наблюдалось отклонение температурной зависимости коэффициента зернограничной самодиффузии от закона Аррениуса

и приближение его значений к значениям коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом послойного радиометрического анализа с использованием радиоизотопа ⁵⁷Co исследована зернограничная диффузия Co в ультрамелкозернистом Ni, полученном интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением.

Обнаружено, что значения коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ-Ni на несколько порядков больше значений коэффициента зернограничной диффузии Co в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа. По-видимому, это обусловлено формированием деформационно-модифицированных ГЗ при интенсивной пластической деформации. Такие ГЗ являются путями сверхбыстрой диффузии.

С повышением температуры величина коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ-Ni приближается к значениям коэффициента зернограничной диффузии Co в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа. Это объясняется протеканием процессов возврата в неравновесных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых ГЗ общего типа.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Функция” номер госрегистрации АААА-А19-119012990095-0) при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutton A.P., Balluffi R.W.* Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford, 1995. 819 p.
2. *Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T.* Fundamentals of Superior Properties in Bulk NanoSPD Materials // Mater. Research Letters. 2016. V. 4. № 1. P. 1–21.
3. *Ikoma Y.* Severe Plastic Deformation of Semiconductor Materials Using High-Pressure Torsion // Mater. Trans. 2019. V. 60. № 7. P. 1168–1176.
4. *Калетина Ю.В., Грешинова Е.Д., Калетин А.Ю., Фролова Н.Ю., Пилюгин В.П.* Структура и свойства сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ после интенсивной пластической деформации // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 183–189.
5. *Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Чашухина Т.И., Воронова Л.М.* Структура железа, деформированного кручением под давлением при 250°C // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1292–1298.
6. *Попова Е.Н., Дерягина И.Л.* Эволюция структуры композита Cu–Nb при кручении под высоким давлением и последующем отжиге // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 12. С. 1285–1291.
7. *Gapontseva T.M., Degtyarev M.V., Voronova L.M., Chashchukhina T.I., Pilyugin V.P.* Structural evolution and hardness of molybdenum deformed by high pressure torsion at 573 K // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2021. V. 94. P. 105389.
8. *Valiev R.* Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // Nature mater. 2004. V. 3. № 8. P. 511–516.
9. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные материалы. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
10. *Horita Z., Smith D.J., Furukawa M., Nemoto M., Valiev R.Z., Langdon T.G.* An investigation of grain boundaries in submicrometer-grained Al–Mg solid solution alloys using high-resolution electron microscopy // J. Mater. Research. 1996. V. 11. № 8. P. 1880–1890.
11. *Popov V.V.* Mössbauer Spectroscopy of Interfaces in Metals // Phys. Met. Metal. 2012. V. 113. № 13. P. 1257–1289.
12. *Sauvage X., Wilde G., Divinski S.V., Horita Z., Valiev R.Z.* Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena // Mater. Sci. Eng. 2012. V. A 540. P. 1–12.
13. *Wilde G., Divinski S.* Grain Boundaries and Diffusion Phenomena in Severely Deformed Materials // Mater. Trans. 2019. V. 60. № 7. P. 1302–1315.
14. *Понов В.В., Сергеев А.В.* Зернограничная диффузия кобальта в субмикрористаллическом молибдене, полученном кручением под высоким давлением // ФММ. 2017. Т. 118. № 11. С. 1149–1154.
15. *Ribbe J., Schmitz G., Amouyal Y., Estrin Y., Divinski S.V.* Grain boundary radiotracer diffusion of Ni in ultrafine grained Cu and Cu–1 wt % Pb alloy produced by equal channel angular pressing // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 584–586. P. 380–386.
16. *Popov V.V., Osinnikov E.V., Murzinova S.A., Stolbovsky A.V., Falahutdinov R.M.* Grain Boundary Diffusion of ⁵⁷Co in Nickel // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2020. V. 41. № 2. P. 132–137.
17. *Грузин П.Л.* Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии // ДАН СССР. 1952. Т. 86. № 2. С. 289–292.
18. *Mishin Y., Herzig Chr., Bernardini J., Gust W.* Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments // Int. Mater. Rev. 1997. V. 42. № 4. P. 155–178.
19. *Divinski S.V., Reglitz G., Wilde G.* Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels // Acta Mater. 2010. V. 58. № 2. P. 386–395.
20. *Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V.* Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: effect of material purity. // J. Appl. Phys. 2013. V. 61. № 14. P. 5188–5197.
21. *Владимиров А.Б., Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Трахтенберг И.Ш.* Объемная диффузия кобальта и вольфрама в никеле. // ФММ. 1978. Т. 46. № 6. С. 1232–1239.
22. *Divinski S.V.* Grain-boundary diffusion in severely deformed metals: State of the art and unresolved issues // Diffusion Foundations. 2015. V. 5. P. 57–73.
23. *Divinski S.V., Reglitz G., Roösner G., Estrin Y., Wilde G.* Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 1974–1985.