

УДК 669:620.24

ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ АНОМАЛЬНОГО РОСТА ЗЕРЕН В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕ НА ОСНОВАНИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПЕРВОГО РОДА

© 2019 г. А. Н. Алёшин*

Федеральное государственное автономное научное учреждение Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2019 г.

Изложены результаты изучения процесса роста зерен в нанокристаллическом и субмикрокристаллическом никеле, изготовленном с помощью равноканального углового прессования, в условиях неизотермического отжига с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что в обоих типах веществ наблюдается аномальный рост зерен, который может быть описан на основе формализма Джонсона–Мейла–Аврами.

DOI: 10.1134/S036767651910003X

ВВЕДЕНИЕ

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

товленных методами интенсивной пластической деформации [2, 3].

В случае аномального роста зерен достаточно трудно, оставаясь в рамках традиционных подходов, основанных на определении среднего размера зерна структурными методами, охарактеризовать скорость роста зерен как единого ансамбля. Выходом из создавшейся ситуации может быть использование для описания аномального роста зерен формализма Джонсона–Мейла–Аврами в условиях неизотермического отжига, реализуемого дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Такой подход использовался при изучении кристаллизации аморфных сплавов [4], что позволило определить энергию активации процесса и показатель степени в уравнении Аврами. Формальным обоснованием использования формализма Джонсона–Мейла–Аврами для описания аномального роста зерен является тот факт, что в каждый момент времени в материале соседствуют мелкодисперсная и крупнодисперсная фракции зерен, что позволяет их рассматривать как две различные “фазы” и, следовательно, определить долю той и другой. Основой для использования метода ДСК применительно к изучению аномального роста зерен в нанокристаллах является возможность измерения теплоты, выделяемой в процессе эволюции микроструктуры вследствие уменьшения площади границ зерен.

Количество выделенной теплоты можно сопоставить с долей вновь образующейся крупнокристаллической фракции зерен и, таким образом, использовать формализм Джонсона–Мейла–Аврами. При этом тепловой поток \dot{H} , регистрируемый в процессе ДСК-эксперимента, является аналогом скорости структурного превращения \dot{x} , что позволяет представить сигнал ДСК как функцию $\dot{x}(T)$, где T – абсолютная температура.

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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ДСК ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Широко используемый в физическом материаловедении формализм Аврами [5, 6] был разработан для описания кинетики фазового превращения в изотермических условиях

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

где x – доля новой фазы, образовавшейся за время t , K – кинетическая константа, которая определяется скоростью зарождения и скоростью роста частиц второй фазы (для всех рассмотренных Аврами частных случаев размерность константы K обратно пропорциональна размерности t^n), n – константа, отражающая характер зарождения частиц новой фазы и морфологию растущих частиц. Выражение (1) является аппроксимацией полученного Аврами точного решения задачи, описывающей (в рамках сделанных Аврами допущений) формирование зародышей новой фазы и их рост. В случае трехмерных объектов выражение (1) описывает лишь частные случаи фазовых превращений, справедливых для “медленного” или наоборот, “быстрого” превращения, чему соответствуют различные целочисленные значения показателя n . Согласно Аврами, для трехмерных объектов n меняется от 3 (“медленный характер фазового превращения, когда число зародышей новой фазы постоянно, т.е. скорость зарождения частиц новой фазы равна нулю) до 4 (“быстрый” характер фазового превращения, при котором за время протекания фазового превращения скорость образования зародышей отлична от нуля и постоянна во времени). Более подробный анализ вариации значений n для различных типов фазовых превращений был выполнен Кристианом в монографии [7]. Скорость образования зародышей новой фазы и скорость роста вновь образующихся частиц являются температурно-зависимыми величинами, причем каждый из этих кинетических параметров имеет

свою собственную энергию активации. В общем случае кинетическая константа K является некоей эффективной величиной, охватывающей различные по своей природе явления, происходящие в процессе фазообразования.

В своих работах Аврами отметил, что его метод может быть использован и в условиях неизотермического отжига, если в температурном интервале, в котором происходит фазовое превращение, отношение скорости роста новой фазы к вероятности образования зародышей новой фазы в единицу времени остается постоянным. Однако использование выражения (1) применительно к неизотермическому отжигу наталкивается на ряд трудностей. В [8] было показано, что представление температурной зависимости кинетической константы K в виде аррениусовской – наиболее универсальный подход для описания структурных превращений, связанных с переносом вещества, – требует введения так называемой кажущейся энергии активации Q ($Q = U/n$, U – энергия активации, определяющая температурную зависимость константы K), которая в наибольшей степени отражает физический смысл структурного процесса. В частности, в [4] при исследовании кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ методом ДСК было установлено, что величина $Q = 2.5$ эВ и совпадает с энергией активации объемной самодиффузии в железе; $n = 3$.

В монографии [9] Бурке предложил использовать иное представление формализма Аврами, а именно

$$x(t) = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right], \quad (2)$$

где k – кинетическая константа, имеющая размерность с^{-1} и для которой справедливо равенство $k = \sqrt[n]{K}$. Выражение (2) представляет собой запись в обобщенном виде уравнения Джонсона–Мейла [10]; используемый Джонсоном и Мейлом частный случай $n = 4$ был распространен автором [9] на любые значения показателя экспоненты n . Размерность кинетической константы k совпадает с размерностью константы скорости химической реакции, что делает выражение (2) более универсальным по сравнению с выражением (1), расширяя области его применения. Согласно представлениям Бурке, использование выражения (2) по сравнению с выражением (1) имеет предпочтительный характер. Следует отметить, что при изотермическом отжиге выражения (1) и (2) эквивалентны, в связи с чем уравнение Аврами и уравнение Джонсона–Мейла часто рассматривают с одинаковых позиций, объединяя их в одно целое (в англоязычной литературе для такого объединенного подхода используется аббревиатура JMA). Однако в условиях неизотермического отжига используемый для описания процесса фазообразования на основе выражений (1) и (2) математический аппа-

рат различен. В данной работе для решения поставленной задачи мы использовали в силу его универсальности выражение (2).

Выражение (2) может быть преобразовано для его использования в ДСК-экспериментах, путем дифференцирования по времени, получая, таким образом, скорость фазового превращения. Учитывая, что температура в ячейке дифференциального сканирующего (ДС) калориметра изменяется во времени по линейному закону

$$T = T_0 + \beta t, \quad (3)$$

(T_0 – начальная температура ячейки, β – скорость нагрева), скорость образования частиц новой фазы будет иметь вид

$$\dot{x} = (1 - x)n(kt)^{n-1}(k + t\dot{k}). \quad (4)$$

В [11] было получено выражение, позволяющее определить энергию активации E и частотный фактор k_0 для кинетической константы k , подчиняющейся закону Аррениуса

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max} - T_0}\right) = -\frac{E}{RT_{max}} + \ln k_0, \quad (5)$$

где T_{max} – температура, при которой наблюдается максимум сигнала ДСК (и соответственно максимальная скорость структурного превращения \dot{x}_{max}). Следует заметить, что точное выражение для определения энергии активации Q на основании уравнения Аврамы отсутствует. Процедура, разработанная в [8] для определения величины Q , фигурирующей в уравнении Аврамы, имеет умозрительный характер, поскольку базируется на предположении, что подход Киссинжера [12], созданный для использования метода ДСК для химических реакций, и уравнение Аврамы, записанное в виде выражения (1), характеризуются одной и той же энергией активации. Для определения величины E и k_0 ДСК-эксперимент проводят при различных скоростях нагрева, что позволяет сопоставить β и T_{max} , а затем, используя выражение (5), определить искомые величины. Данный подход позволяет также путем генерации сигнала ДСК и сопоставления его с экспериментальным калориметрическим сигналом определить показатель экспоненты n .

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

НК-никель был изготовлен британской коммерческой компанией Goodfellow Metals методом электроосаждения с использованием техники импульсной подачи напряжения. Метод электроосаждения имеет ряд преимуществ в изготовлении нанокристаллов по сравнению с другими методами консолидации наночастиц, в первую очередь благодаря высокой плотности НК-матрицы, достигающей, согласно [13], 99.9%. Компания

Goodfellow Metals производит НК-никель с чистотой 99.95 ат. %; основными примесями являются углерод, сера, вольфрам и хром. Нанокристалл никеля имел квадратную форму со стороной квадрата 2 см и толщиной 0.2 мм, что позволяло использовать при его препарировании стандартные методы резки. СМК-никель (с исходной чистотой материала 99.98 ат. %) был изготовлен методом равноканального углового прессования с использованием направляющих каналов, пересекающихся под углом 90°. При изготовлении СМК-никеля было выполнено 4 прохода со скоростью прессования 5 мм · мин⁻¹ и с поворотом заготовки на угол 90° после каждого прохода. Согласно [14], деформация при таком прессовании металла достигает после каждого прохода величины порядка ~1. Таким образом, суммарная величина деформации равнялась ~4. Эксперименты ДСК были выполнены на ДС-калориметре TA Instruments DS calorimeter 2920 SE в потоке азота в условиях непрерывного охлаждения калориметрической ячейки. Использование непрерывного охлаждения, способствующего подавлению теплового шума, позволяет в процессе ДСК-эксперимента достичь высокой калориметрической чувствительности, порядка 0.2 мВт, что дает возможность использовать метод ДСК при малых скоростях нагрева, т.е. достичь полного разделения различных тепловых эффектов, сопровождающих эволюцию микроструктуры. Кроме того, режим непрерывного охлаждения позволяет зафиксировать структуру, создаваемую в процессе неизотермического отжига. Исследуемые образцы помещались в специальные алюминиевые держатели; в качестве образца-свидетеля использовался пустой держатель. При выполнении ДСК-экспериментов использовали технику второго температурного скана, который можно рассматривать как базовую линию. Перед вторым температурным сканированием образец выдерживали в ячейке ДС-калориметра при температуре 773 К в течение 1 ч. Итоговый сигнал ДСК получался путем вычитания второго сигнала из первого. Калориметрические исследования проводились при скоростях нагрева β , равных 1, 5, 10, 20 и 30 К · мин⁻¹. Электронно-микроскопические фольги были приготовлены методом струйной полировки на установке Teipol-3 jet polisher в электролите, состоящим из 5% хлорной кислоты и 95% метанола при температуре 228 К и постоянном токе 80 мА. Структурные исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе Jeol 2000 FX и на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе FEI Nova 600 nanolab FIB/FEG-SEM, оснащенной системой регистрации и анализа картин дифракции обратно отраженных электронов.

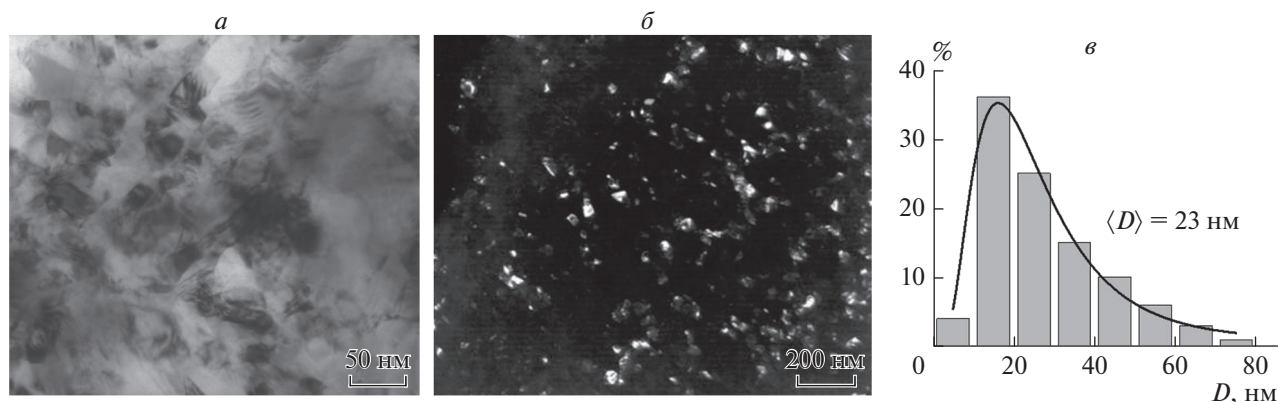


Рис. 1. Результаты структурного анализа НК-никеля, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии: *a* – светлопольное изображение; *b* – темнопольное изображение; *в* – гистограмма распределения зерен по размерам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика исходной микроструктуры НК- и СМК-никеля

Результаты структурной аттестации НК-никеля представлены на рис. 1. На рис. 1*a* показано электронно-микроскопическое светлопольное изображение никелевой НК-матрицы, на котором хорошо видны отдельные структурные фрагменты, имеющие четкие очертания, с размером порядка 10–30 нм, которые можно классифицировать как зерна, разделенные границами с большими углами. Видны также области, характеризующиеся наличием муарового контраста, возникающего в местах, где структурные фрагменты лишь слегка повернуты в пространстве друг относительно друга. Эти структурные фрагменты по аналогии с крупнозернистым материалом можно классифицировать как субзерна. Общее представление о размере зерен никелевой НК-матрицы дает темнопольное изображение (рис. 1*б*). Хорошо видно, что основной массив зерен имеет размер менее 50 нм. На рис. 1*в* показана гистограмма распределения зерен по размерам, построенная на основе обработки серии темнопольных изображений с использованием не менее 200 зерен. Распределение подчиняется логнормальному закону со средним размером зерна 23 нм. Отдельных дислокаций или дислокационных скоплений на электронно-микроскопических изображениях НК-никеля не обнаружено.

Результаты структурной аттестации исходного СМК-никеля показаны на рис. 2. На электронно-микроскопическом изображении (рис. 2*a*) хорошо видна мозаичная структура, соответствующая развитой зеренной микроструктуре. Гистограммы распределения зерен по размерам (рис. 2*б*) и по углам разориентации (рис. 2*в*) получены по результатам исследования СМК-никеля методом построения ориентационной карты дифрагированных об-

ратно отраженных электронов (orientation image map). Построение карты было осуществлено с пространственным шагом 0.1 мкм. Подобно НК-никелю частотное распределение по размерам зерен в СМК-никеле подчиняется логнормальному распределению со средним размером зерен 0.45 мкм. Доля большеугловых зерен в микроструктуре СМК-никеля составляет 47%, что достаточно типично для материалов, подвергнутых интенсивной пластической деформации [15, 16].

Результаты ДСК-экспериментов

Основными параметрами сигнала ДСК являются тепловой эффект (изменение энтальпии вследствие эволюции микроструктуры нанокристалла) ΔH , положение пика сигнала ДСК на температурной оси, T_{max} , а также величина теплового потока \dot{H}_{max} в пике сигнала ДСК. Для НК-никеля сигналы ДСК были получены при скоростях нагрева 1, 5, 10, 20 и 30 К · мин⁻¹. Для СМК-никеля устойчивый сигнал ДСК с максимальной возможной чувствительностью к его форме был получен при скорости нагрева 10 К · мин⁻¹. На рис. 3*a* приведен сигнал ДСК для НК-никеля, полученный при скорости нагрева $\beta = 1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$, позволяющей разделить тепловые эффекты различной природы, а на рис. 3*б* – соответствующая этому сигналу микроструктура, образующаяся при температуре T_{max} ($T_{max} = 524 \text{ К}$). Хорошо видно, что в пике сигнала ДСК наблюдается бимодальная микроструктура. Каких-либо следов субзерен в бимодальной микроструктуре не обнаружено. Показанный на рис. 3*a* сигнал ДСК имеет сложную форму. Он содержит центральный пик и несколько тепловых максимумов, отражающих протекание в НК-никеле структурных процессов, отличных от роста зерен. Полное описание сигналов ДСК, полученных для НК-никеля при раз-

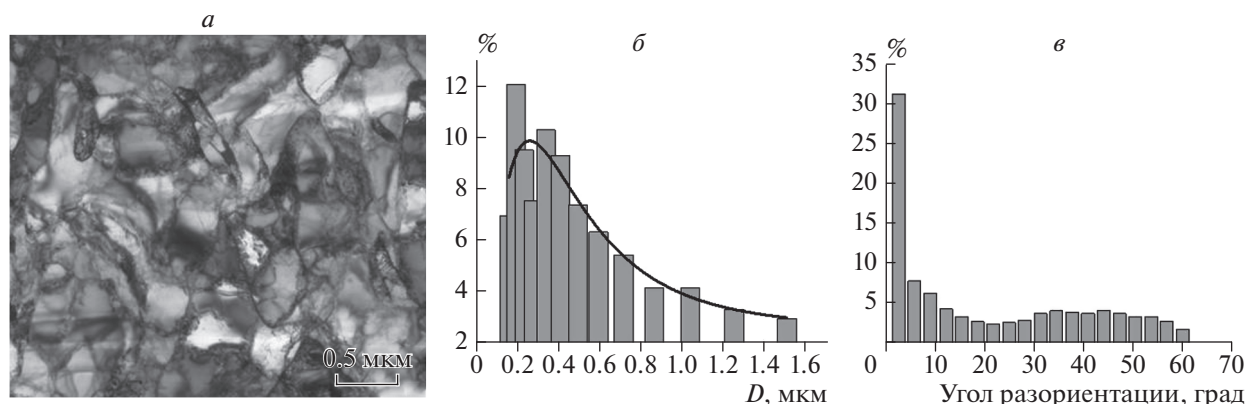


Рис. 2. Результаты структурного анализа СМК-никеля: *a* – светлпольное электронномикроскопическое изображение *б* – гистограммы распределения зерен по размерам и *в* – по угловой разориентации. Гистограммы получены на основе построения ориентационной карты дифрагированных обратно отраженных электронов.

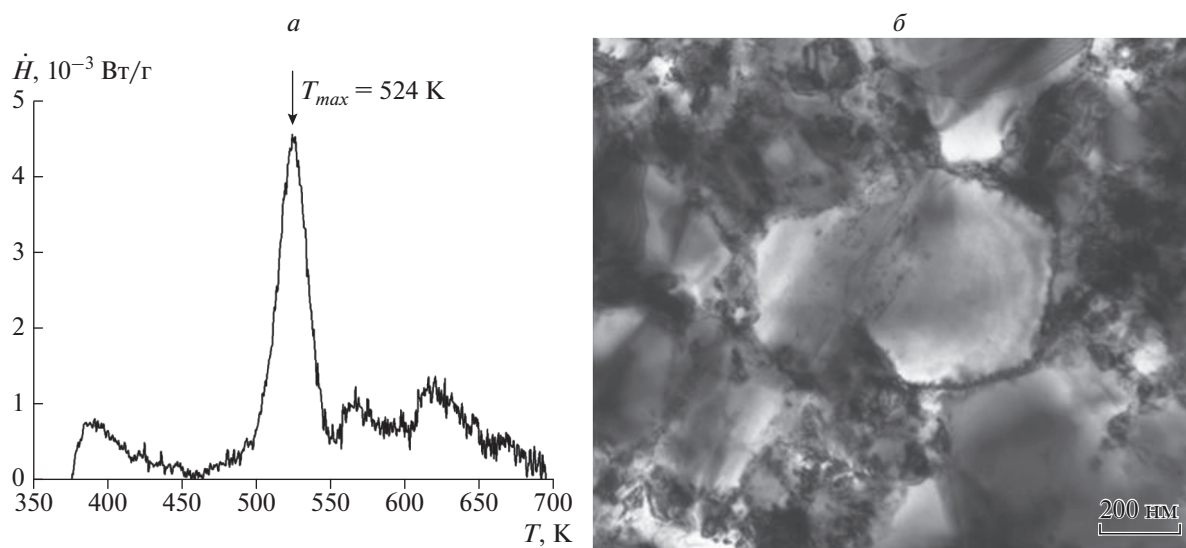


Рис. 3. *a* – сигнал ДСК, полученный для НК-никеля при скорости нагрева $1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, *б* – наблюдающаяся в пике сигнала зеренная микроструктура.

личных скоростях нагрева, приведено в [17]. Параметры сигналов ДСК (величина теплового эффекта ΔH , значения \dot{H}_{max} и T_{max}) для НК-никеля представлены в таблице. Из таблицы видно: 1) по мере увеличения скорости нагрева положение центрального теплового пика смещается в сторону высоких температур; 2) величина суммарного теплового эффекта при всех скоростях нагрева приблизительно одна и та же и в среднем составляет $14.5\text{--}15.5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Сигнал ДСК, полученный при скорости нагрева $1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ благодаря высокому термическому разрешению, позволяет, в отличие от сигналов ДСК, полученных при более высоких скоростях нагрева, определить тепловой эффект, вызванный ростом зерен. Описание процедуры определения теплового эффекта,

обусловленного ростом зерен, приведено ниже. В [17] приведена также зависимость Аррениуса, построенная в соответствии с выражением (5). Кинетические константы, описывающие аномальный рост зерен в НК-никеле, имеют следующие значения: $k_0 = 1.44 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $E^{nc} = 133.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1.385 эВ).

Сигнал ДСК для СМК-никеля, полученный при скорости нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, приведен на рис. 4*a*. Для данного сигнала ДСК $T_{max} = 608 \text{ K}$, $\Delta H = 1.44 \text{ Вт} \cdot \text{г}^{-1}$. На рис. 4*б* приведена бимодальная микроструктура, образующаяся в пике данного сигнала ДСК. Сигнал ДСК сдвинут по температурной шкале в область более высоких температур по сравнению с центральным пиком аналогичного (т.е. полученного при скорости на-

Таблица 1. Влияние скорости нагрева на основные параметры сигналов ДСК, полученных для НК-никеля

Параметр	Значение параметра при β , $\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$				
	1	5	10	20	30
T_{max} , К	524	552	563.8	577.1	584.6
ΔH , Дж \cdot г $^{-1}$	14.58	15.45	16.94	13.05	14.78
\dot{H}_{max} , Вт \cdot г $^{-1}$	$4.48 \cdot 10^{-3}$	$2.52 \cdot 10^{-2}$	$5.22 \cdot 10^{-2}$	$9.24 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-1}$

грева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) сигнала ДСК для НК-никеля. Сдвиг по температурной шкале ΔT_{max} составляет 44.2 К. При температуре 623 К форма сигнала ДСК для СМК-никеля искажается: при этой температуре наблюдается излом, приводящий к увеличению температурного интервала сигнала. Данному излому соответствует тепловой эффект, вызванный процессом полигонизации: образование дислокационных ячеек с последующим формированием субзерен, который дает вклад в суммарный тепловой эффект. Соответствующие стадии эволюции микроструктуры, зафиксированные при неизотермическом отжиге со скоростью нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ в СМК-никеле до температур 623 и 648 К, показаны на рис. 5. Согласно известному определению энергии активации, гласящему, что под этим понятием следует понимать тепловую энергию, которую необходимо затратить, чтобы вызвать тот или иной кинетический процесс [18], отмеченный температурный сдвиг сигнала ДСК в СМК-никеле можно интерпретировать как увеличение энергии активации роста зерен в этом материале по сравнению с НК-никелем. При равенстве предэкспоненциальных множителей k_0 в уравнении Аррениуса–Бурке для НК- и СМК-ни-

келя (величина k_0 определяется свойствами кристаллической решетки) энергия активации аномального роста зерен в СМК- (наноструктурированном) никеле $E^{ns} = 144.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1.50 эВ). Оба полученных значения энергии активации аномального роста зерен, для НК- и СМК-никеля, лежат в интервале (или близки к верхнему пределу интервала) значений энергии активации миграции вакансий E_v^m в никеле, приведенных в [19] (согласно [19] E_v^m в никеле лежит в интервале значений 0.92–1.46 эВ). Роль вакансий в процессе аномального роста зерен обсуждается ниже.

Моделирование сигналов ДСК

Как указывалось выше, определение величины показателя экспоненты n в выражении (2) возможно путем генерации (моделирования) сигнала ДСК, при использовании для этой цели выражения (4). Для этого экспериментальные данные необходимо представить в виде

$$\dot{x} = \frac{\dot{H}}{\Delta H_{gg}}, \quad (6)$$

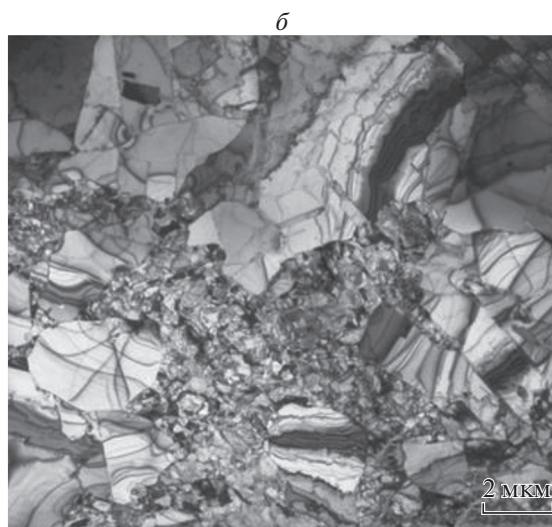
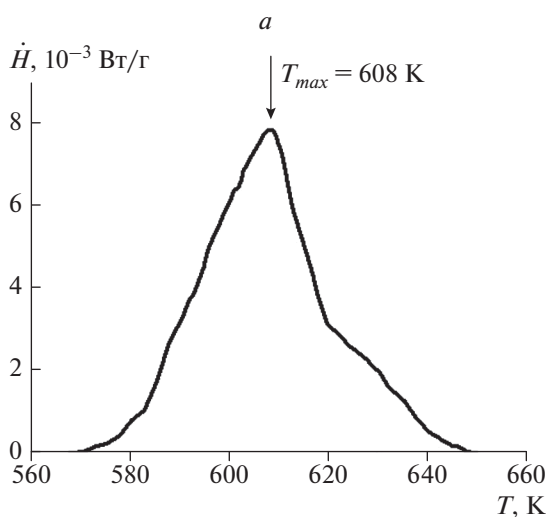


Рис. 4. *a* – Сигнал ДСК, полученный для СМК-никеля при скорости нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$; *б* – наблюдаемая в пике сигнала зеренная микроструктура.

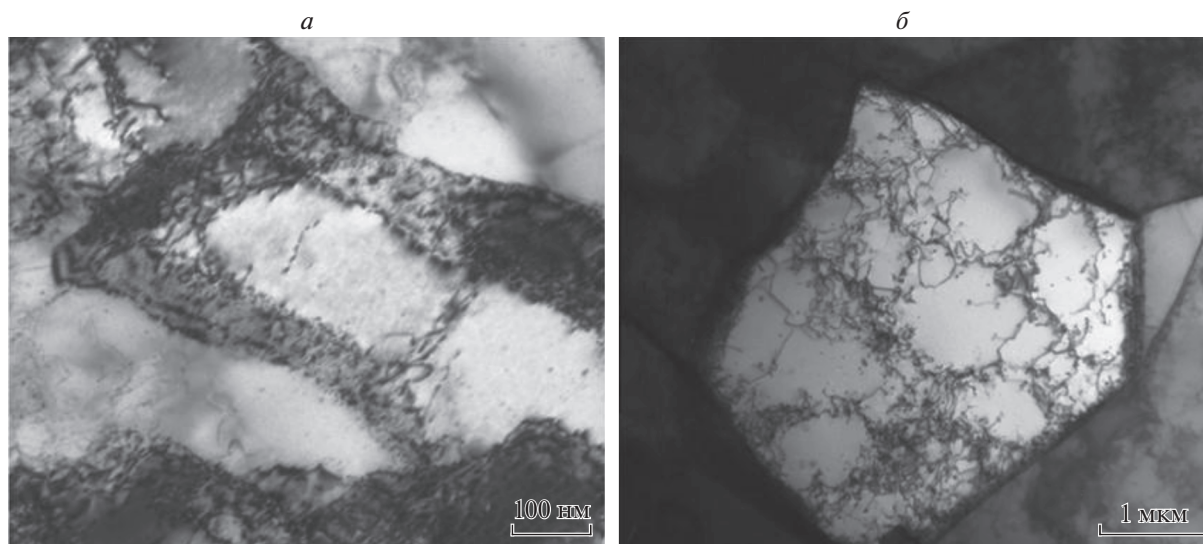


Рис. 5. Наблюдаемые в процессе неизотермического отжига со скоростью нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ изменения в микро-структуре СМК-никеля, связанные с процессом полигонизации, при нагреве до 623 (а) и 648 К (б).

где ΔH_{gg} – тепловой эффект, связанный непосредственно с ростом зерен. Из рис. 3а видно, что восходящая ветвь центрального пика сигнала ДСК, полученного для НК-никеля при скорости нагрева $1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, не искажена; последующий тепловой пик начинается не ранее положения максимума центрального пика сигнала ДСК на температурной шкале. Аналогичное утверждение справедливо и для сигнала ДСК, полученного для СМК-никеля, поскольку существенные структурные изменения, связанные с перестройкой дислокаций в этом материале, обнаружены при $T > T_{max}$ (температурный сдвиг составляет 15 К). Для этого сигнала ДСК также справедливо положение, что тепловой эффект, вызванный процессом полигонизации, начинает себя проявлять не ранее температуры T_{max} , что позволяет определить величину ΔH_{gg} . Для нахождения ΔH_{gg} воспользоваться тем обстоятельством, что для выражения (4) при его максимальном значении \dot{x}_{max} (реализуемом при $T = T_{max}$) справедливо равенство [11]

$$k_{max} t_{max} \approx 1, \quad (7)$$

где k_{max} – значение кинетической константы в пике сигнала ДСК, t_{max} – время, за которое тепловой поток \dot{H} достигает своего максимального значения \dot{H}_{max} . Из выражения (4) с учетом (7) следует, что в пике сигнала ДСК доля вновь образованной фазы (в нашем случае доля крупнокристаллической фракции зерен) достигает 63%, и, следовательно, площадь, ограниченная восходящей ветвью сигнала ДСК и значением \dot{H}_{max} , составляет 63% от ΔH_{gg} . Обработка сигналов ДСК для обоих исследуемых веществ показала, что для НК-никеля величина $\Delta H_{gg} = 6.45 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, а для СМК-никеля $\Delta H_{gg} = 1.21 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Данный результат позволяет промоделировать сигналы ДСК, преобразовав их в соответствии с выражением (6). При моделировании были использованы значения E (соответственно E^{nc} и E^{ns}) и k_0 , приведенные выше. Варьируемым параметром моделирования было значение n . Результаты моделирования приведены на рис. 6. Наилучшее совпадение модельного и экспериментального (после соответствующего преобразования) сигналов ДСК было получено для НК-никеля при $n = 1.8$ (рис. 6а) и для СМК-никеля при $n = 2.1$ (рис. 6б). Из рис. 6 видно, что при данных значениях n удается получить полное совпадение экспериментального и модельного сигналов ДСК в достаточно широком интервале температур как для НК-никеля, так и для СМК-никеля.

двух веществ показала, что для НК-никеля величина $\Delta H_{gg} = 6.45 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, а для СМК-никеля $\Delta H_{gg} = 1.21 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Данный результат позволяет промоделировать сигналы ДСК, преобразовав их в соответствии с выражением (6). При моделировании были использованы значения E (соответственно E^{nc} и E^{ns}) и k_0 , приведенные выше. Варьируемым параметром моделирования было значение n . Результаты моделирования приведены на рис. 6. Наилучшее совпадение модельного и экспериментального (после соответствующего преобразования) сигналов ДСК было получено для НК-никеля при $n = 1.8$ (рис. 6а) и для СМК-никеля при $n = 2.1$ (рис. 6б). Из рис. 6 видно, что при данных значениях n удается получить полное совпадение экспериментального и модельного сигналов ДСК в достаточно широком интервале температур как для НК-никеля, так и для СМК-никеля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные значения энергии активации роста зерен в НК- и СМК-никеле значительно меньше как энергии активации роста зерен в крупнокристаллическом никеле (согласно [20] эта величина для электролитического никеля равна $296.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), так и энергии активации объемной самодиффузии в никеле, равной $291.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [21]), и, следовательно, аномальный рост зерен в НК-никеле контролируется иным процессом, чем объемная диффузия, как это имеет место при кристаллизации аморфных сплавов (кажущаяся энергия активации кристаллизации аморфных сплавов Q , фигурирующая в работе [4], в математическом отношении

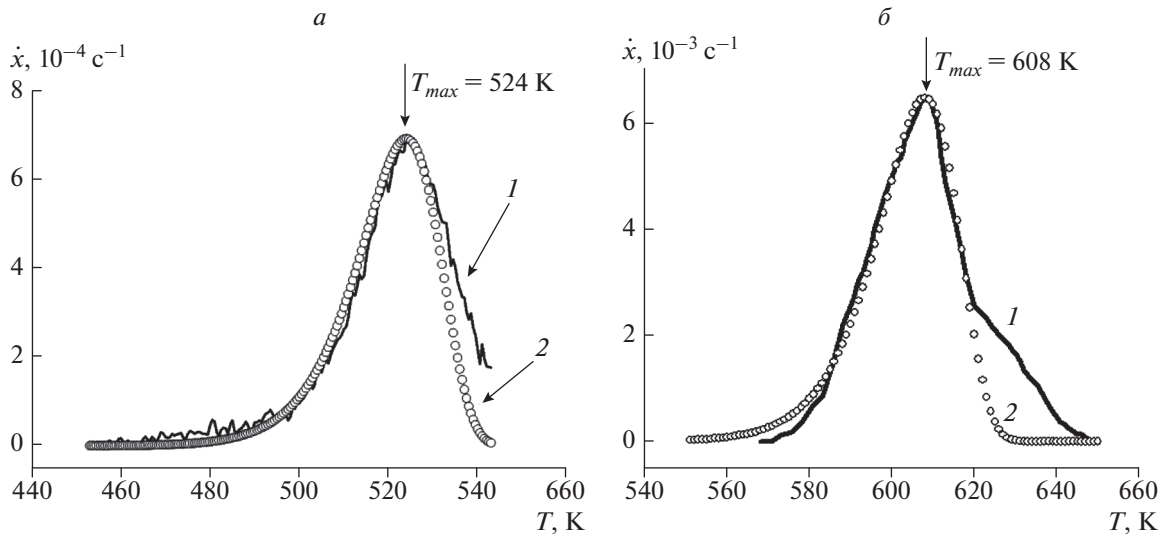


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных сигналов ДСК, представленных в виде скорости структурного превращения $\dot{x}(T)$ (1) и их модельного описания (2) для НК-никеля (а) и СМК-никеля (б). Константы моделирования сигналов ДСК: E , k_0 и n , приведены в тексте статьи.

эквивалентна энергии активации E , однако существенно превышает последнюю). Основываясь на значениях E^{nc} и E^{ns} можно предположить, что в наноструктурированных материалах определяющую роль в процессе переноса вещества играют вакансии.

Известно, что границы зерен обладают по сравнению с телом зерна избыточным свободным объемом [22]. Сокращение площади границ зерен (явление, сопутствующее росту зерен) приводит к “растворению” избыточного свободного объема исчезающих границ в теле зерна, что в первом приближении можно рассматривать как образование неравновесных одиночных вакансий, которые мигрируют к стокам. Концентрацию вакансий, заключенную в границах зерен n_v^b , можно оценить как

$$n_v^b = f\alpha, \quad (8)$$

где α — избыточный свободный объем границ зерен, связанный с меньшей атомной плотностью границ, f — доля границ зерен в поликристалле. Конечное выражение для зерен сферической формы имеет вид

$$n_v^b \approx \frac{6\delta\alpha}{D}, \quad (9)$$

где D — диаметр зерна, δ — ширина границы. При $D = 25$ нм, $\delta = 0.5$ нм (общепринятое в теории зернограничной диффузии значение ширины границ) и $\alpha = 10^{-2}$ [22] $n_v^b \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$, что на порядок превышает равновесную концентрацию вакансий при плавлении металла. В работе [23] была

разработана модель роста зерен в нанокристаллах, базирующаяся на представлении о растворении избыточного свободного объема границ зерен в процессе миграции границ. В ней было показано, что уже на начальных стадиях роста (при этом выполняется линейный закон увеличения концентрации вакансий во времени), темп эмиссии вакансий столь высок, что начиная с некоторой их неравновесной концентрации вакансионные стоки не успевают эффективно поглощать эмитируемые вакансии и не поддерживают в области стоков в каждую единицу времени концентрацию вакансий равновесной. Данное обстоятельство приводит к задержке процесса миграции границ зерен (и, следовательно, прекращению эмиссии вакансий) на время, требуемое для восстановления в системе равновесной концентрации вакансий. Время, необходимое для того, чтобы вакансионная подсистема достигла своего равновесия, значительно превышает время, при котором выполняется линейный (во времени) закон эмиссии вакансий. Рост зерен приобретает прерывистый толчковый характер.

Применительно к аномальному росту зерен в нанокристаллах и субмикроструктурных материалах пересыщение системы неравновесными вакансиями приводит не к одновременному росту зерен из уже существующих центров роста (как это происходит при кристаллизации аморфных сплавов), а к растянутому во времени процессу зарождения отдельных купных зерен, который согласован с временем релаксации вакансионной подсистемы нанокристалла. Низкое значение энергии активации приводит к “мгновенному” росту от-

дельных зерен, мешающих росту соседних зерен. Появление способности к росту у следующего зародыша крупного зерна может появиться только по завершении стадии релаксации вакансионной подсистемы. В терминах формализма Джонсон–Мейла–Аврами такой толчковый характер “зарождения” крупных зерен находит свое выражение в более низком значении показателя экспоненты n по сравнению с процессом кристаллизации аморфных сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами ДСК и просвечивающей электронной микроскопии изучен рост зерен в НК0- и СМК-никеле. Установлено, что в ходе неизотермического отжига происходит аномальный рост зерен, приводящий к образованию в пике сигнала ДСК бимодальной зеренной микроструктуры: сосуществованию мелкокристаллической и крупнокристаллической фракции зерен в НК-матрице. Кинетика аномального роста зерен может быть описана на основе формализма Джонсонма–Мейла–Аврами, модифицированного для неизотермического отжига.

2. Определены кинетические константы: энергия активации аномального роста зерен, которая оказалась равной для НК-никеля $133.50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и СМК-никеля – $144.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, частотный фактор k_0 ($k_0 = 1.44 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$) и показатель экспоненты n (1.8 для НК- и 2.1 для СМК-никеля соответственно).

3. Энергия активации аномального роста зерен в НК- и СМК-никеле по своему значению близка к энергии активации миграции вакансий в никеле, что позволило связать процесс образования отдельных крупнокристаллических зерен (характерная черта формирующейся при аномальном росте зеренной микроструктуры) со свойствами вакансионной подсистемы.

4. Источником неравновесных вакансий в НК-материале могут быть движущиеся границы зерен, которые в процессе движения сокращают свою площадь и вследствие этого эмитируют вакансии в тело зерна. Оценки показывают, что концентрация неравновесных вакансий в НК-матрице в процессе роста зерен превышает концентрацию вакансий при температуре плавления. Причиной формирования специфической зеренной микроструктуры при аномальном росте зерен является недостаточная мощность вакансионных стоков, что приводит к толчковому механизму зарождения крупных зерен и, следовательно,

но, к более низкому значению показателя экспоненты n в уравнении Джонсона–Мейла–Аврами по сравнению с классическим фазовым переходом первого рода, для которого $n = 3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klement U., Erb U., Aust K.T.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 581.
2. *Neishi K., Horita Z., Langdon T.G.* // Mater. Sci. Eng. 2002. V. A325. P. 54.
3. *Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В. и др.* // ФММ. 2003. Т. 96. № 5. С. 51.
4. *Greer A.L.* // Acta Metallurgica. 1982. V. 30. P. 171.
5. *Avrami M.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1103.
6. *Avrami M.* // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 212.
7. *Кристуан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. Часть I. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978. 750 с.
8. *Henderson D.W.* // J. Non-Cryst. Sol. 1979. V. 30. P. 301.
9. *Burke J.* The Kinetics of Phase Transformations in Metals. Oxford: Pergamon Press, 1965. P. 46.
10. *Johnson W.A., Mehl R.F.* // Trans. AIME. 1939. V. 135. P. 416.
11. *Augis J.A., Bennet J.E.* // J. Therm. Analysis. 1978. V. 13. P. 283.
12. *Kissinger H.E.* // Analyt. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 17002.
13. *Erb U.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 533.
14. *Iwahashi Y., Wang J., Horita Z. et al.* // Scr. Mater. 1996. V. 35. P. 143.
15. *McNelly T.R., Swisher D.L., Horita Z., Langdon T.G.* Ultrafine grained mater. II (Eds. *Zhu Y.T., Langdon T.G., Mishra R.S.*). Seattle: TMS, 2002. P. 15.
16. *Mishin O.V., Jensen D.J., Hansen N.* // Mater. Sci. Eng. 2003. V. A343. P. 320.
17. *Алешин А.Н.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 2. С. 401; *Aleshin A.N.* // Phys. Sol. St. 2016. V. 58. № 2. P. 413.
18. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. С. 99.
19. *Волленбергер Г.Й.* В сб.: Физическое металловедение. Т. 3. (Под ред. Кана Р.У., Хаазена П.). М.: Металлургия, 1987. С. 5.
20. *Новиков И.И., Рогельберг И.Л.* // ФММ. 1958. Т. 6. № 6. С. 1132.
21. *Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1986. С. 92.
22. *Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. С. 28.
23. *Estrin Y., Gottstein G., Shvindlerman L.S.* // Acta Mater. 1999. V. 47. № 13. P. 3541.