

## Оценка концентрации точечных дефектов в никеле после кручения под высоким давлением

Корзникова Е.А.

helenne@yandex.ru

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

## Estimation of point defects concentrations in nickel subjected to high pressure torsion

E.A. Korznikova

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

Методами рентгеноструктурного анализа и резистометрии при криогенных температурах проведено исследование чистого никеля после интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под давлением в широком интервале степеней деформации. Рассчитаны концентрации различных типов дефектов - плотность дислокаций, концентрация моно- и бивакансий, а также вакансий объединенных в комплексы.

**Ключевые слова:** ИПД, чистые металлы, концентрация дефектов.

Pure nickel was subjected to severe plastic deformation by high pressure torsion in a wide interval of strains applied. Investigation was performed by means of x-ray profile analysis and residual electrical resistivity measurements at cryogenic temperatures. Concentrations of different types of defects, namely dislocation density, concentration of single and double vacancies and vacancy agglomerates has been evaluated.

**Keywords:** severe plastic deformation, pure metals, defect concentration.

### 1. Введение

Как известно, в результате ИПД можно получить массивные беспористые материалы с ультрамелкозернистой равномерно распределенной по всему объему структурой. В результате достигаются уникальные физико-механические свойства: в частности, высокая технологическая пластичность таких материалов сочетается с высокой прочностью [1,2]. Получают развитие диффузионные процессы в объеме зерна и по его границам, изменяется температура фазовых переходов. Исследованию формирования наноструктуры при ИПД посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ [1-7]. В большинстве работ в качестве основного механизма деформации рассматривается дислокационно-дислокационная модель деформации, а наиболее изученными дефектами являются дислокации. Между тем, в последние годы появилось много теоретических и экспериментальных работ по изучению роли точечных дефектов в процессах структурообразования при больших деформациях [2]. Известно, что движение и пересечение дислокаций

на начальных стадиях пластической деформации приводят к образованию точечных дефектов, что в свою очередь является причиной повышения диффузионной компоненты движения дислокаций. Повышенная подвижность дефектов вкупе с гидростатическим давлением может быть причиной интенсификации процессов измельчения структуры и реализации некоторых квазивысокотемпературных механизмов деформации [3]. Следует также отметить, что разработанные модели деформации наноструктурных материалов показали, что одним из основных механизмов деформации на развитой стадии является зернограницное проскальзывание, в процессе которого происходит генерация неравновесных вакансий [2]. При этом резко ускоряются диффузионные процессы, которые во многом обуславливают аномальные свойства нанокристаллических материалов.

Ускоренные диффузионные процессы, обеспеченные движением точечных дефектов, по мнению многих исследователей, являются причиной расслоения равновесных твердых растворов, интерметаллидов и обра-

зования твердых растворов в сплавах с ограниченной растворимостью [4]. Необходимо также отметить, что генерацию и накопление точечных дефектов нельзя рассматривать в отдельности от других дефектов структуры, в частности, дислокаций.

Несмотря на важную роль точечных дефектов в структурообразовании при интенсивной деформации, систематических работ по их экспериментальному изучению немного, хотя в последние годы число их неуклонно растет. Отчасти это связано с тем, что для изучения точечных дефектов необходимы прецизионные трудоемкие методы, как например, измерение остаточного электросопротивления при гелиевых температурах или современные сложные методики, такие как позитронная спектроскопия. Последним методом было показано наличие микропор (кластеров вакансий в никеле после ИПД [5,6] и рассчитан их средний размер. В работе [5] по данным дифференциальной дилатометрии была рассчитана концентрация этих кластеров, которая составила  $4,5 \cdot 10^{-4}$ . Как и большинство других методов, использование позитронной спектроскопии требует большого количества допущений, необходимых для оценки концентрации точечных дефектов.

В связи с небольшим количеством работ содержащих количественные оценки концентраций точечных дефектов и их зависимости от степени деформации весьма актуальным представляется оценка концентрации точечных дефектов и плотности дислокаций на разных стадиях пластической деформации.

## 2. Материал и методики

В качестве метода ИПД использовали кручение под высоким квазигидростатическим давлением. Несмотря на ограничения по размерам образцов, этот метод дает возможность достичь очень больших степеней деформаций без разрушения [7]. Материалом для исследования был выбран Ni 99,998 % чистоты. Такая высокая чистота материала позволяет избежать влияния примесей. Предварительно отожженные образцы в виде дисков радиусом 8 мм и высотой 0,8 мм деформировали кручением под высоким гидростатическим давлением на гидравлическом прессе в ограниченных условиях. Степень деформации рассчитывали по формуле  $\gamma = 2\pi rN/d$  [6], где  $\gamma$  – степень сдвиговой деформации,  $N$  – число оборотов,  $r$  – средний радиус,  $d$  – толщина образца. Исследуемый интервал степеней деформации составил  $\gamma = 1-125$ , величина давления 4 ГПа.

Для измерения остаточного электросопротивления после отжига использовалась обычная четырехконтактная мостовая схема. Известно, что в случае ИПД кручением, особенно при небольших степенях деформации имеет место неоднородность структуры по радиусу образца [8]. Чтобы избежать этой проблемы, была разработана специальная форма образца, в форме дуги, верхняя часть которой имеет радиус 3 мм от центра образца, что согласно ранее проведенным расчетам соответствует средней степени деформации по образцу [9]. Измерения проводили при температуре жидкого

гелия. Продолжительность отжига составляла 10 мин, интервал температур 50 – 500 °C с шагом 25 °C.

В качестве рабочей характеристики была использована величина  $\rho$ ,  $\rho = \rho_i - \rho_0$ ,  $\rho_0$  – удельное электросопротивление образца после отжига при 500 °C,  $\rho_i = R_i(\text{He})/F$ , где  $\rho_i$  – удельное электросопротивление после  $i$ -того отжига,  $R_i(\text{He})$  – абсолютное сопротивление после  $i$ -того отжига,  $F$  – геометрический фактор.

После окончательного отжига производилось выделение вкладов различных типов дефектов в электросопротивление. Так, плотность дислокаций можно соотнести с падением электросопротивления как  $\Delta\rho = N \cdot \rho_{\text{disl}}$ , где  $N$  – плотность дислокаций, рассчитанная из уширения рентгеновских пиков,  $\rho_{\text{disl}}$  – удельное сопротивление единицы длины дислокации. Для никеля  $\rho_{\text{disl}} = 2,8 \cdot 10^{-25}$  Ом·м<sup>3</sup> [10]. Под удельным сопротивлением вакансий и дислокаций понимается изменение удельного сопротивления материала при уменьшении концентрации дефектов (плотности дислокаций или концентрации вакансий) на единицу концентрации. Если снижение сопротивления  $\Delta\rho$  происходит вследствие отжига дефектов вакансионного типа, их концентрация  $c_v$  определяется как  $c_v = \Delta\rho / \rho_{\text{vac}}$ , где  $\rho_{\text{vac}}$  – удельное сопротивление единицы концентрации вакансий. Для никеля  $\rho_{\text{vac}} = 2,9 \cdot 10^{-6}$  Ом·м [11].

Образцы никеля после ИПД исследовали на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре AXS BRUKER D8 с использованием четырехпозиционных чувствительных детекторов рентгеновских лучей и пучка высокой интенсивности и яркости. Проводили съемку систем {111}, {200}, {220}, {311}, {222} и {400}. Длина волны составляла  $\lambda = 1,54$  нм, размер облучаемого участка – около 100×500 мкм. Для разделения вкладов размера зерна и микродеформации в уширение пиков, а также для расчета плотности дислокаций использовали программное обеспечение «CMWP-fit» [12] на основе модифицированного метода Уоррена-Авербаха.

## 3. Результаты и обсуждение

В целом формирование структуры в процессе ИПД в чистом никеле изучено довольно подробно [1,8]. После деформации на 0,1 оборот наблюдается формирование

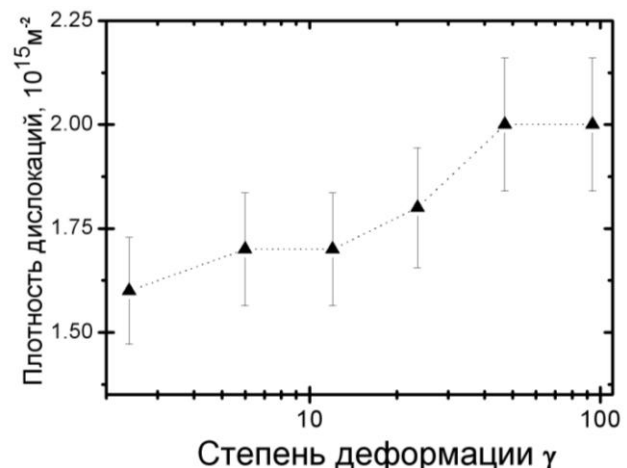


Рис. 1. Зависимость плотности дислокаций, рассчитанной из данных рентгеноструктурного анализа от степени деформации для Ni 99,998% после кручения под давлением 4 ГПа.

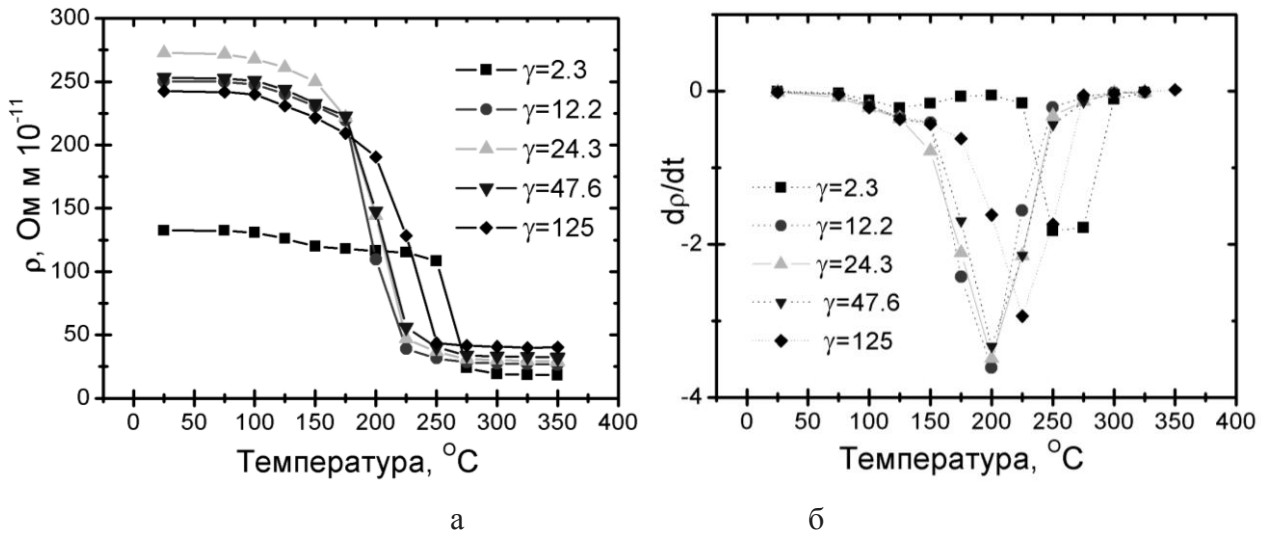


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления Ni 99,998% чистоты после ИПД кручением под давлением 4 ГПа от температуры отжига (а) и производная этого графика (б)

ячеистой структуры, доля большеугловых границ небольшая. С увеличением степени деформации до 0,5 оборота наблюдается усиление неоднородности формирующейся микроструктуры, ячеистый характер при этом сохраняется. В интервале степеней деформации, соответствующем 1-5 оборотов наковальни достигается предельное измельчение, и характер структуры далее не изменяется. Плотности дислокаций, определенные из уширений дифракционных пиков (рис. 1) с увеличением степени деформации растут от  $1,5$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$  [13].

График изменения остаточного электрического сопротивления полученных образцов после ИПД имеет вид обычной S - кривой (рис. 2,а) Для разделения вклада вакансий и дислокаций, зависимость остаточного электрического сопротивления от температуры отжига  $\Delta\rho(T_{\text{отж}})$  была продифференцирована. На полученной кривой для небольших деформаций наблюдалось 2 пика ( $\gamma = 2,3$  на рис. 2,б). Первый пик (первый этап падения сопротивления) при этих же температурах наблюдали в работе [14] на образцах никеля после закалки с  $1000^{\circ}C$  и авторы отнесли его к отжигу закалочных вакансий. Кроме того, температура этого пика ( $125^{\circ}C$ ) соответствует температуре вакансионного пика на калориметрической зависимости теплового потока от температуры нагрева образца [13]. Это позволяет предположить, что плавное снижение сопротивления в интервале температур  $100 - 175^{\circ}C$  соответствует отжигу моно- и бивакансий. Температура второго пика близка к температуре отжига дислокаций.

Падение электросопротивления, также как и выделение энергии в процессе калориметрического нагрева, является результатом перераспределения и отжига дефектов. Согласно правилу аддитивности удельное сопротивление можно представить как сумму

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_{\text{вак}} + \Delta\rho_{\text{дискл}} + \Delta\rho_{\text{ГЗ}},$$

где  $\rho_0 = \rho_{500}$  сопротивление идеального кристалла;  $\Delta\rho_{\text{вак}}$  – сопротивление моно- и бивакансий (рис. 3);  $\Delta\rho_{\text{дискл}} = N \times \rho_{\text{дискл}}$ ,  $N$  – плотность дислокаций, рассчитан-

ная из уширений рентгеновских пиков;  $\Delta\rho_{\text{ГЗ}} = K_{\text{ГЗ}} \cdot S_{\text{ГЗ}}$ , где  $K_{\text{ГЗ}}$  – удельное сопротивление границ зерен, для Ni 99,998% измеренное значение  $K_{\text{ГЗ}}$  составило  $K_{\text{ГЗ}} = 2,37 \cdot 10^{-17} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$ ,  $S_{\text{ГЗ}}$  удельная площадь всех границ зерен в единице объема образца [ $\text{м}^2/\text{м}^3$ ]. При минимально достижимом размере зерен в  $0,2 \text{ мкм}$  вклад от равновесной составляющей границ зерен – не более 5 % от общего сопротивления.

При сопоставлении общего сопротивления  $\rho$  и суммы вышеописанных вкладов  $\rho_0 + \Delta\rho_{\text{вак}} + \Delta\rho_{\text{дискл}} + \Delta\rho_{\text{ГЗ}}$  (рис. 4,а) видно, что присутствует довольно большая разница  $\Delta\rho$ . Исходя из литературных данных [2-4], предположено, что эта разница обусловлена отжигом стабильных комплексов точечных дефектов (линейным размером менее  $5 \text{ нм}$ ), которые не определяются методом PCA [12]. Из соотношения  $C_v = \Delta\rho / \rho_{\text{вак}}$  рассчитана концентрация вакансионных комплексов, которая представлена на рис. 4,б. Концентрация вакансий, объединенных в комплексы составляет  $1,5 \cdot 10^{-4}$ . Нужно отметить, что для степени деформации  $\gamma \approx 35$  использованной для аналогичного материала в работе [5] наблюдается совпадение значений  $C_v$  в пределах погрешности. На данной зависимости можно выделить 2 стадии – первая стадия в интервале степеней деформации  $\gamma \approx 2-23$  – интенсив-

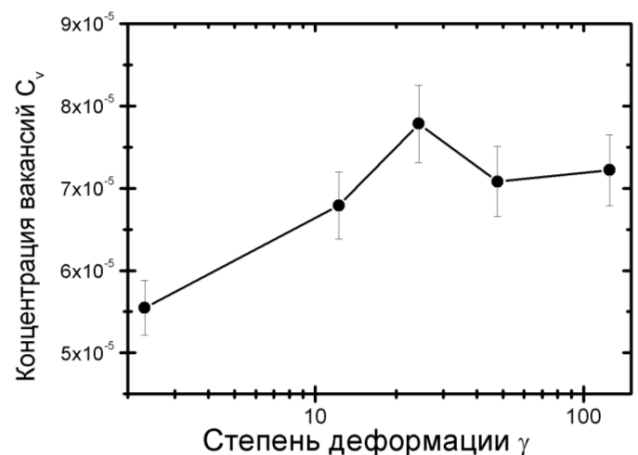


Рис. 3. Зависимость концентрации моно- и бивакансий от величины сдвиговой деформации.

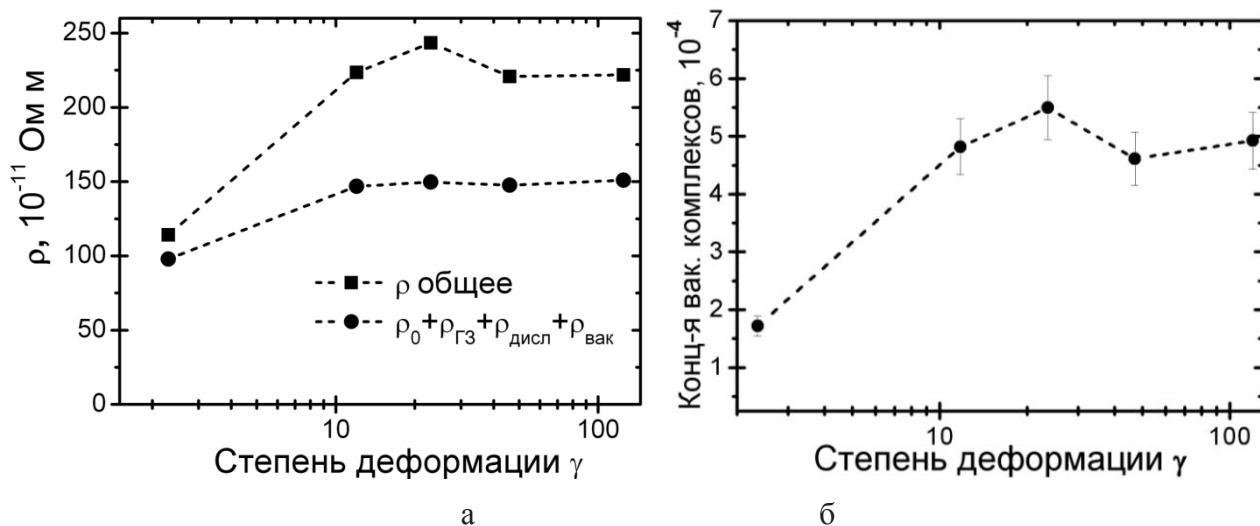


Рис. 4. Зависимость общего электросопротивления и вкладов рдисл+рГЗ (в), концентрации вакансионных комплексов, рассчитанная из данных остаточного электросопротивления и РСА (г), от степени деформации в никеле после ИПД кручением.

ный рост концентраций комплексов точечных дефектов. На втором этапе ( $\gamma \geq 23$ ) – выход на насыщение. Такое поведение вышеописанной зависимости обусловлено трансформациями в микроструктуре, которые материал претерпевает в процессе деформации. Наибольшие структурные изменения материал претерпевает на начальных стадиях деформации, когда дислокации, как известно, распределены однородно в объеме материала (при использовании методов ИПД даже при небольших степенях эта стадия не выявляется). Продолжение деформации ведет к росту плотности дислокаций, они начинают пересекаться образуя в результате точечные дефекты – вакансии либо межузельные атомы [3].

При достижении определенной концентрации вакансий начинается интенсивное взаимодействие их с дислокациями, последние при этом получают возможность движения и образования дислокационных стенок. При этом формируется ячеистая структура. Дальнейший рост  $N$  и  $C_v$  ведет к перестройке структуры, в присутствии высокой концентрации вакансий разориентация дислокационных стенок увеличивается за счет включения в них новых дислокаций. Структура при этом из ячеистой трансформируется во фрагментированную. Описанные структурные превращения имеют место в интервале деформаций  $\gamma \approx 11-23$ . в указанном интервале продолжается рост плотности дислокаций и концентрации вакансий.

Дальнейший рост плотности дислокаций и концентрации точечных дефектов ведет к интенсификации процесса фрагментации. Этому способствует интенсивный массоперенос обусловленный высокими концентрациями вакансий [4] и повышенным значением коэффициента диффузии. При этом наблюдается достижение значений насыщения  $N$  и  $C_v$ .

#### 4. Выводы

Выполнено исследование образцов никеля после кручения под высоким квазигидростатическим давлением в широком интервале степеней деформации методами

рентгеноструктурного анализа и резистометрии при криогенных температурах. Проведена количественная оценка концентраций точечных и линейных дефектов в материале после ИПД.

Концентрация моно- и бивакансий имеет порядок  $C_v \sim 10^{-5}$ , температура их отжига не зависит от степени деформации и составляет около  $120^\circ\text{C}$ . Рассчитанная концентрация вакансионных комплексов составляет  $1,5-5,5 \cdot 10^{-4}$ , что по порядку величины близко к концентрациям точечных дефектов при предплавильных температурах. Плотность дислокаций в никеле после ИПД составила  $1-2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ .

Зависимости концентрации вакансий и плотности дислокаций от степени деформации в никеле имеют двухстадийный характер. На первой стадии (при  $\gamma \leq 23$ ) наблюдается интенсивный рост концентраций дефектов, а на второй (при  $\gamma \geq 23$ ) концентрации дефектов незначительно снижаются, что обусловлено появлением большого количества зеренных и субзеренных границ, которые могут быть стоками для дефектов.

#### Литература

1. N.I. Noskova and R.R. Mulyukov. Submicrocrystalline and Nanocrystalline Metals and Alloys. Ekaterinburg, UrD RAS (2003) 279 p. (in Russian).
2. A.I. Lotkov, A.A. Baturin, V.N. Grishkov, V.I. Kopylov. Physical Mesomechanics **10**(3), 64 (2007). (in Russian).
3. V.M. Farber. Metal Science and Heat Treatment. **8**, 3 (2002) (in Russian).
4. V.L. Gapontsev, V.M. Koloskov. Metal Science and Heat Treatment. **629**(11), 3 (2007) (in Russian).
5. B. Oberdorfer, E.-M. Steyskal, W. Sprengel, W. Puff, M. Zehetbauer, R. Pippan, R. Wurschum. Phys. Rev. Lett. **105**, 146101 (2010).
6. J. Cizek, I. Prochazka, M. Cieslar, I. Stulikova, F. Chmelik, R.K. Islamgaliev. Phys. Stat. Sol. (a) **191**(2), 391 (2002).
7. M.V. Markushev. Letters on materials **1**(1), 36 (2011) (in Russian) [Маркушев М.В. Письма о материалах **1**(1), 36 (2011)].

8. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. *Progr. Mat. Sci.* **53**, 893 (2008).
9. M. Zehetbauer, H.P. Stüwe, A. Vorhauer, E. Schafler, J. Kohout. *Nanomaterials by SPD: Fundamentals. Proc. 2nd Int. Conf. Vienna: J.Wiley VCH.* 435 (2004).
10. F.R.N. Nabarro. *Dislocation in Solids.* V.8. Amsterdam :Elsevier, (1989) 497 p.
11. H.J. Wollenberger. *Point Defects. Physical Metalurgy.* ed. R.W. Cahn, P. Haasen. **9**, 1189 (1983).
12. G. Ribarik, T. Ungar and J. Gubicza. *Applied Crystallography* **34**, 669 (2001).
13. D. Setman, E. Schafler, E. Korznikova, M. Zehetbauer. *Mat. Sci. Eng. A***493**, 116 (2008).
14. B. Mukulowski, V. Groger, G. Krexner, M. Hewarth. *Archives of Metallurgy* **45**(3), 237 (2000).