

# Аномальное поведение микротвердости и электросопротивления нанокристаллического никеля при отжиге

Сафаров И.М.<sup>†</sup>, Хисамов Р.Х., Мулюков Р.Р., Мусабиров И.И.

<sup>†</sup>ilfat@imsp.ru

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

## Abnormal microhardness and electrical resistivity of the nanocrystalline nickel under annealing.

I.M. Safarov, R.H. Hisamov, R.R. Mulyukov, I.I. Musabirov

<sup>†</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

В работе представлены результаты исследования структуры, микротвердости и электросопротивления, полученные для Ni в различных структурных состояниях. После интенсивной пластической деформации на наковальнях Бриджмена под давлением 7 ГПа до деформации  $\epsilon=7$  образец подвергся отжигу в диапазоне температур от 150 °С до 500 °С. Показано аномальное повышение микротвердости нанокристаллического никеля при отжиге при различных температурах.

**Ключевые слова:** нанокристаллическая структура, зернограничные дислокации, температура точки Кюри НК никеля, удельное электросопротивление.

The results of the study of structure, microhardness and electrical resistivity of Ni in different structural states are presented. The sample was subjected to severe plastic deformation up to  $\epsilon=7$  on Bridgman anvils under pressure of 7 GPa followed by annealing at different temperatures in the range from 150 °C to 500 °C. Abnormal growth of the nanocrystalline nickel microhardness after annealing at different temperatures is discussed.

**Keywords:** nanocrystalline structure, nickel, fine structure, microhardness, resistivity constant.

### 1. Введение

Нанокристаллические (НК) материалы обладают комплексом уникальных физико-механических свойств, что связано, в первую очередь, с большой протяженностью межзеренных границ [1]. При этом проявление необычных эффектов в металлах с нанокристаллической структурой часто обусловлено неравновесным состоянием границ зерен. Однако, несмотря на значительное количество публикаций, посвященных нанокристаллическим материалам, влияние неравновесного состояния границ зерен на свойства нанокристаллических материалов до сих пор остается до конца неизученным. Исследование одного из таких эффектов, то есть аномального повышения микротвердости и электросопротивления нанокристаллического никеля при отжиге, и являлось целью данной работы. Несмотря на то, что на никеле ранее уже проводились исследования структуры и микротвердости после интенсивной пластической деформации [2, 3], в этих работах не отмечалось эффекта повышения твердости при температурах ферромагнитного превращения.

### 2. Материал и методы исследования

Образцы никеля (99,98 вес. % Ni) подвергали деформационному наноструктурированию кручением под высоким давлением на наковальнях Бриджмена. Были получены деформированные до истинной логарифмической степени  $\epsilon = 7$  образцы для исследований в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 0,15 мм.

Полученные структурные состояния исследовали электронно-микроскопическими методами на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2000EX. Для изучения термостабильности структуры, полученной после деформационного наноструктурирования, образцы отжигали в течение 30 минут в диапазоне температур от 150 °С до 500 °С.

Измерения микротвердости проводили методом Виккерса на оптическом микроскопе Axiovert 100A, оснащенный приставкой для измерения микротвердости МНТ-10. Для каждого состояния проводили не менее десяти измерений, при этом среднее квадратичное отклонение измерений не превышало 5%.

Исследование температурной зависимости электрического сопротивления проводилось с использованием

четырёх контактной методики. Крепление образцов осуществлялось латунными прижимными контактами. Через образец размерами 7 мм × 2 мм × 0,5 мм пропусклся ток 100 мА. Запись падения напряжения на образце осуществлялась с помощью самописца Н-307/1.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а показана структура никеля, деформированного на наковальне Бриджмена под давлением 7 ГПа до деформации  $\epsilon=7$ . Видно, что структура состоит из фрагментов, представляющих собой различающиеся по контрасту микрообласти с извилистыми нечеткими границами. Из-за сложного дифракционного контраста контуры границ между большинством фрагментов размыты и плохо различимы.

Наблюдаемые в теле фрагментов неоднородный контраст и контура экстинкции свидетельствуют о высокой плотности дефектов, вносящих значительные внутренние напряжения и упругие искажения кристаллической решетки. Предельная насыщенность дефектами фрагментов и границ между ними не позволяет электронно-микроскопически разрешить отдельные дефекты. Средний размер фрагментов, определенный по темнопольным изображениям, составляет 0,1 мкм.

Электроннограммы, полученные с участка образца площадью 0,5 мкм<sup>2</sup>, образованы множеством рефлексов, расположенных вдоль концентрических окружностей. Дифракционная картина такого типа формируется от значительного числа микроструктур, располагающихся в ограничиваемой селекторной диафрагмой области. Кольцевой тип электроннограммы указывает на большие углы разориентировок между кристаллитами, находящимися в данной области. На темнопольном изображении, полученном с части рефлексов любого кольца светятся отдельные фрагменты, равномерно разбросанные по площади кадра (рис.1 б). Все это свидетельствует о большеугловых разориентировках между соседними кристаллитами, и, соответственно, на образование большеугловых границ в процессе интенсивной пластической деформации.

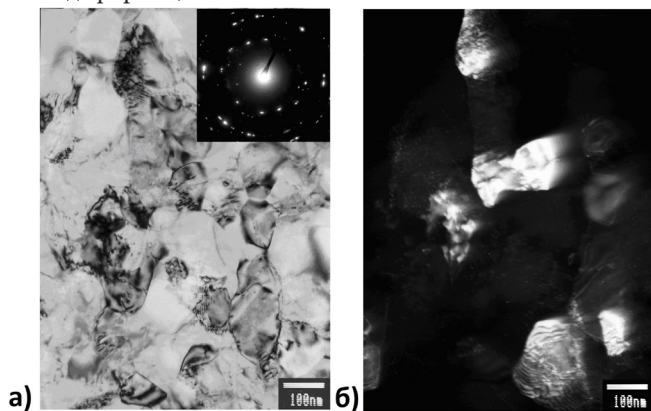


Рис. 1. Структура никеля после деформации  $\epsilon=7$ : (а) - светопольное изображение; (б) - темнопольное изображение в рефлексе  $\langle 111 \rangle$ .

Таким образом, в деформированном состоянии структура Ni может быть определена как нанокристаллическая, в которой присутствуют значительные внутрен-

ние напряжения в теле зерен и в их границах вследствие высокой плотности дислокаций. Такое структурное состояние принято характеризовать как неравновесное.

С целью определения термической стабильности полученного неравновесного НК состояния была исследована эволюция структуры и микротвердости никеля в процессе отжига в диапазоне температур от 150°C до 500°C.

После отжига при температуре 150°C фрагментированная структура сохраняется, вид фрагментов и их границ не отличается от деформированного состояния (рис. 2). Размер фрагментов незначительно увеличивается и в среднем составляет 120 нм.

После отжига при 250°C в деформированном никеле появляются участки с рекристаллизованной структурой, в которых наблюдаются зерна с равноосной формой и четкими тонкими границами (рис. 2 б). В теле зерен практически не наблюдаются дислокации. На некоторых границах кристаллитов присутствует полосчатый контраст, характерный для равновесных границ зерен. Размер новых зерен в среднем равен 1,5 мкм. В нерекристаллизованных областях сохраняется фрагментированная структура с размером фрагментов около 100-150 нм (рис. 2в). Объемная доля рекристаллизованных областей составляет около 50%.

Аналогичный аномальный рост отдельных зерен на начальной стадии рекристаллизации металлов после интенсивной пластической деформации методом РКУ прессования наблюдали в работе [2] на меди и никеле.

Отжиг при 300°C приводит к еще более интенсивному процессу рекристаллизации. Доля рекристаллизованных областей увеличивается и составляет около 70% (рис. 3а). Средний размер зерен в рекристаллизованных областях составляет 1,8 мкм. В теле рекристал-

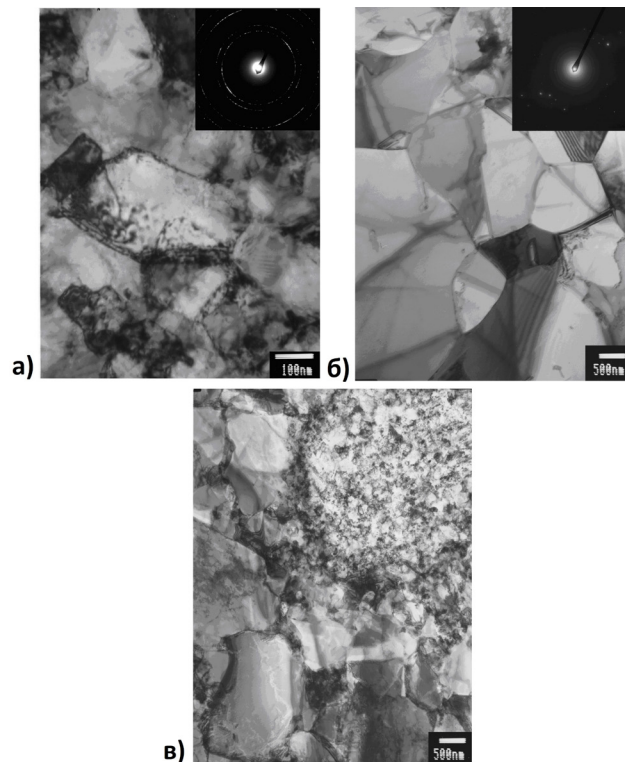
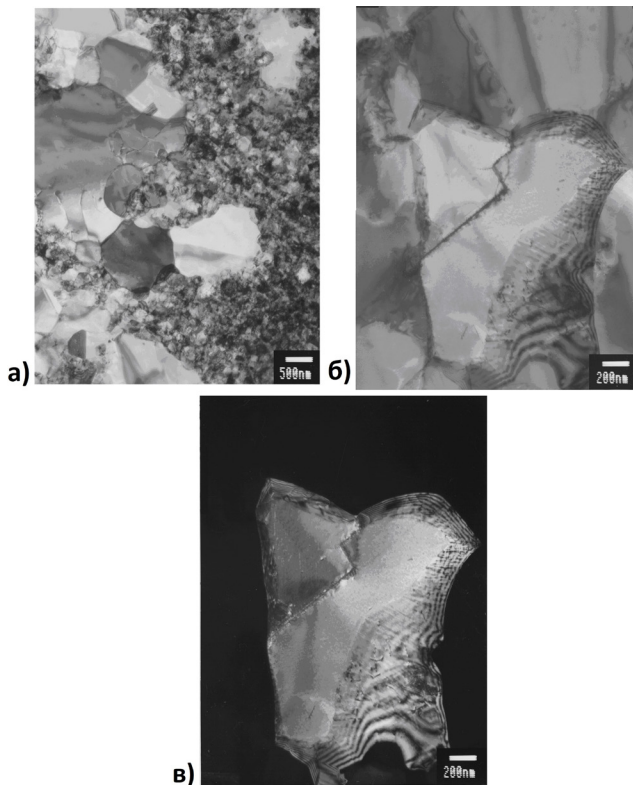


Рис. 2. Структура никеля после деформации  $\epsilon=7$  и последующего отжига: (а) -  $T = 150^\circ\text{C}$ ; (б), (в) -  $T = 250^\circ\text{C}$ .

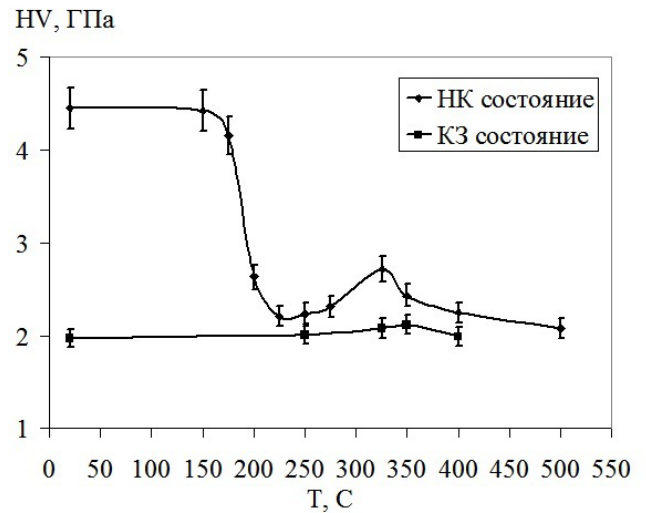


**Рис. 3.** Структура никеля после деформации на наковальне Бриджмена под давлением 7 ГПа до деформации  $\epsilon=7$  и отжига при  $T = 300^\circ\text{C}$ : (а), (б) - светловое изображение; (г) - темнопольное изображение.

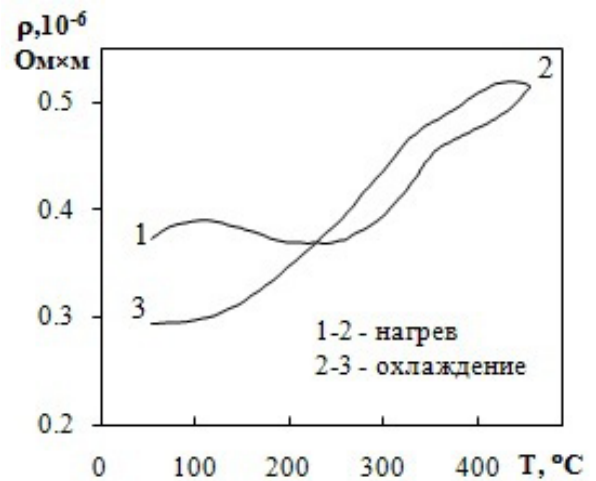
лизированных зерен наблюдаются отдельные дислокации, но в целом плотность решеточных дислокаций невысокая, соответствующая плотности дислокаций в хорошо отожженном состоянии (рис. 3б). При этом, в отличие от состояния после отжига при  $250^\circ\text{C}$ , в границах зерен границы зерен наблюдается значительное количество внесенных зернограницных дислокаций (рис. 3 в).

Результаты проведенных измерений микротвердости никеля после деформации и последующих отжигов представлены на графике зависимости микротвердости от температуры отжига (рис. 4). Изменение микротвердости коррелирует с эволюцией структуры, монотонно снижаясь с ростом температуры отжига. При этом после деформации уровень микротвердости никеля достиг 4400 МПа и не изменился после отжига при  $150^\circ\text{C}$ . Отжиг в интервале температур  $175 - 225^\circ\text{C}$  привел к резкому снижению микротвердости до 2200 МПа. При дальнейшем увеличении температуры от  $225^\circ\text{C}$  до  $275^\circ\text{C}$  микротвердость оставалась на уровне 2200 МПа. Отжиг при  $300^\circ\text{C}$  приводит к нарушению монотонного изменения микротвердости и увеличению ее значения до 2700 МПа. То есть уровень при этой температуре возрастает на 20%. Дальнейшее повышение температуры отжига выше  $300^\circ\text{C}$  приводит к возвращению уровня микротвердости до 2200 – 2300 МПа. При отжиге  $500^\circ\text{C}$  значение микротвердости монотонно приближается к величине 2000 МПа, характерной для исходного крупнокристаллического состояния.

Для сравнения был проведен отжиг недеформированного крупнозернистого (КЗ) никеля при тех же тем-



**Рис. 4.** Зависимость микротвердости никеля в КЗ (не-деформированном) и НК (деформированном на наковальне Бриджмена под давлением 7 ГПа до деформации  $\epsilon=7$ ) состояниях от температуры отжига.



**Рис. 5.** Температурная зависимость удельного электросопротивления никеля, записанная при нагреве и охлаждении образца.

пературах. На графике зависимости микротвердости от температуры отжига для КЗ никеля (рис. 4), при температуре  $300^\circ\text{C}$  наблюдался незначительный рост микротвердости.

На рис. 5 представлена температурная зависимость электросопротивления никеля при монотонном нагреве до  $450^\circ\text{C}$  и последующем охлаждении со скоростью около 5 К/мин. Из рисунка видно, что при нагреве образца от комнатной температуры до  $100^\circ\text{C}$  сопротивление образца монотонно возрастает, что характерно для металлов. Далее в интервале температур от  $100^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$  удельное сопротивление снижается, что связано с процессами возврата дефектов, накопленных при ИПД. Нагрев образца выше температуры  $250^\circ\text{C}$  приводит к тому, что электросопротивление никеля начинает резко увеличивается. При достижении точки Кюри материала, интенсивность роста сопротивления падает, что обусловлено аномальной температурной зависимостью ферромагнетиков [4]. Вплоть до температуры  $450^\circ\text{C}$  скорость роста удельного сопротивления никеля остается постоянной.



При охлаждении образца наблюдается снижение его удельного электросопротивления. До температуры 300°C ход кривой охлаждения  $\rho(T)$  совпадает с кривой нагрева, однако величина удельного электросопротивления больше на 10% по сравнению с ее значением при нагреве образца. Это, как и эффект упрочнения, связано с накоплением дефектов решетки при ферромагнитном превращении. Дальнейшее монотонное снижение электросопротивления происходит до температуры 150°C. Затем вплоть до комнатной температуры происходит снижение скорости уменьшения электросопротивления образца.

После охлаждения до комнатной температуры удельное электрическое сопротивление образца оказывается на 0,06 мкОм\*м меньше по сравнению с ее значением перед нагревом образца. Это связано с тем, что после нагрева образца до температуры 500°C произошло совершенствование структуры образца, уменьшилась протяженность межзеренных границ. Это привело к уменьшению сопротивления движения электронов в кристалле.

Температуры, при которых наблюдается эффекты повышения твердости и электросопротивления, совпадают с температурным интервалом ферромагнитного превращения для нанокристаллического никеля [4]. Возникающая при охлаждении ниже точки Кюри магнитострикция парапроцесса и технического намагничивания [4] вносит упругие напряжения, что приводит, как было показано в [5] к накоплению внесенных зернограницных дислокаций. Повышение плотности зернограницных дислокаций ведет к возрастанию полей упругих напряжений в границах зерен, в результате чего происходит деформационное упрочнение никеля. Этот процесс также сопровождается увеличением электрического сопротивления никеля.

Следовательно, резкое повышение микротвердости (рис. 4) никеля в результате отжига при 300°C обусловлено процессом упрочнения за счет внесенных зернограницных дислокаций, образующихся при ферромагнитном превращении. Отожженный при 300°C нанокристаллический никель имеет существенно разнотернистую структуру, которая содержит как области со средним размером зерен 1,8 мкм, так и не рекристаллизованные области с размером зерен около 100 нм. Этот материал имеет значительную повышенную объемную плотность границ зерен по сравнению с крупнозернистым материалом. Поэтому обнаруженный эффект упрочнения материала становится заметным в металле с нанокристаллической структурой.

#### 4. Выводы

1. В результате деформационного наноструктурирования в никеле формируется фрагментированная структура, состоящая из кристаллитов размерами менее 0,1 мкм.
2. Полученная нанокристаллическая структура стабильна до температур отжига 150-175°C. При более высоких температурах в деформированном никеле начинается процесс рекристаллизации, сопровождающийся значительным ростом зерен.
3. При 300°C наблюдается аномальный рост микротвердости никеля и удельного электросопротивления, обусловленный появлением в границах внесенных зернограницных дислокаций под воздействием магнитострикционных напряжений при ферромагнитном превращении.

#### Литература

1. Noskova N.I., Mulyukov R.R. Submicron and nanocrystalline metals and alloys. Ekaterinburg: UrD RAS (2003) 279 p. (in Russian) [ Носкова Н.И., Мulyukov Р.Р., Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.].
2. Smirnova N.A., Levit V.A. Feature of low-temperature recrystallization of nickel and copper. The Physics of Metals and Metallography **62**(3), 566 (1986) (in Russian) [Смирнова Н.А., Левит В.А. и др., Особенности низкотемпературной рекристаллизации никеля и меди. Физика металлов и металловедение, 1986, Т. 62, №. 3, С. 566-570].
3. Levit V., Smirnova N. Severe plastic deformation of single crystals. Nova Science Pub. Inc., Severe Plastic Deformation: Towards Bulk Production of Nanostructured Materials, 2006, pp. 73-94.
4. Lifshiz B.G., Karposhin V.S., Lineckii Ya.L. Physical properties of metals and alloys. M.: Metallurgy (1980) 320 p. (in Russian) [Лифшиц Б.Г., Карпошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.].
5. Imaev M.F. The structural changes of the grain boundaries of nickel at heating near the Curie point. The Physics of Metals and Metallography **64** (4), 823 (1987) (in Russian) [Имаев М.Ф., Структурные изменения на границах зерен никеля при нагревах вблизи точки Кюри. Физика металлов и металловедение. **64** (4), 823 (1987)].