

УДК 539.219.3: 546.77

И.П. МИШИН, Г.П. ГРАБОВЕЦКАЯ

ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО АНСАМБЛЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА ПРИ ОТЖИГЕ В УСЛОВИЯХ ДИФфуЗИИ НИКЕЛЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН¹

Проведено исследование влияние отжига, в том числе и в условиях диффузии примеси из внешней среды (покрытия) по границам зерен, на эволюцию структуры и зернограничного ансамбля субмикроструктурного молибдена, полученного методом интенсивной пластической деформации (ИПД). Показана зависимость распределения границ зерен по разориентировкам от величины деформации, задаваемой в процессе ИПД. Установлено, что зернограничные диффузионные потоки атомов никеля с поверхности приводят к увеличению в зернограничном ансамбле субмикроструктурного молибдена доли границ зерен специального типа. Предполагается, что это связано с зарождением в результате воздействия зернограничных диффузионных потоков никеля новых зерен.

Ключевые слова: субмикроструктурная структура, спектр разориентировок границ зерен, диффузия, молибден, рост зерен.

Введение

Одним из путей создания материалов, обладающих оптимальным сочетанием свойств в тех или иных условиях эксплуатации, является формирование в них нано- и субмикроструктурного состояния (размер кристаллитов менее 1 мкм). Отличительной особенностью таких материалов является высокая протяженность границ зерен. Границы зерен делятся на мало- и большеугловые, специальные и общие. Сочетание границ зерен разного типа в материале образует зернограничный ансамбль, который во многом определяет характер развития в материале деформационных и диффузионных процессов. Фундаментальной характеристикой зернограничного ансамбля является спектр распределения границ зерен по разориентировкам. В этой связи большое значение имеет изучение эволюции зернограничного ансамбля в рекристаллизационных процессах, а также при взаимодействии границ зерен с диффундирующими по границам зерен примесями.

В настоящей работе на примере субмикроструктурного молибдена исследовано влияние отжига, в том числе и в условиях диффузии примеси из внешней среды (покрытия) по границам зерен, на эволюцию структуры и зернограничного ансамбля, формируемых интенсивной пластической деформацией.

Материал и методы исследования

Для исследования использовали субмикроструктурный молибден и систему Mo(Ni) (в скобках здесь и далее указана примесь-диффузانت). Субмикроструктурная структура в молибдене была получена методом кручения под давлением при температуре 673 К за 5 оборотов при давлении 6 ГПа. Полученные образцы имели форму дисков диаметром 10 мм и толщиной 0,3 мм. Отжики субмикроструктурного молибдена проводили в интервале температур 673–1173 К в рабочей камере установки ПВ-3012М в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Диффузانت никель в виде тонкого слоя толщиной 7–8 мкм наносили на предварительно полированную поверхность дисков субмикроструктурного молибдена электролитическим способом. Никель является горючей примесью в молибдене и при используемой в эксперименте температуре отжига 1023 К системы Mo(Ni) практически не растворяется в объеме зерен молибдена [1]. Используемая температура отжига соответствует условиям режима нестационарной диффузии С (критерий [2]) никеля в границе зерна молибдена, что должно исключить влияние объемной диффузии на возможные изменения зернограничного ансамбля. Еще одной особенностью сис-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-01-00034-а) с использованием научного оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования.

темы Mo(Ni) является склонность молибдена к межкристаллитному разрушению. Это позволяет на поперечном изломе образца после диффузионных отжигов определить глубину проникновения никеля непосредственно по границам зерен молибдена.

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг проводили в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К. Спектр разориентировок границ зерен в молибдене определяли методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на растровом микроскопе Quanta 200 3D с приставкой для EBSD-анализа при ускоряющем напряжении 30 кВ и шагом сканирования 0,1 мкм. Площадь сканирования составляла 20×20 мкм². Разориентировки границ зерен определялись относительно оси [100]. Чувствительность при определении разориентировок границ зерен составляла 1°.

Распределение концентрации никеля (C_{Ni}) в границах зерен по глубине в молибдене после диффузионных отжигов определяли на поперечном изломе образца методом оже-спектроскопии на установке «ШХУНА-2», в сверхвысоковакуумной камере (давление 10^{-7} Па) которой размещен оже-анализатор с разрешением по энергии 0,7 %. Диаметр электронного пучка составлял 1–1,5 мкм. Ошибка в определении концентрации никеля в границах зерен не превышала 20 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг показали, что в результате ИПД по указанному выше режиму в молибдене формируется структура с субмикронным размером элементов. На электронограммах такой структуры, снятой с площади 1,4 мкм², наблюдается значительное количество рефлексов, равномерно расположенных по окружности, что свидетельствует о наличии в структуре большого числа элементов в единице объема и существенной разориентации между ними. Подробные исследования структуры позволили установить, что средний размер элементов структуры, определенный по темнопольному изображению, уменьшается с увеличением расстояния от центра диска к его краю. В центральной части образца (~ 1 мм от центра) среднее значение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры составляет ~ 0,45 мкм (рис. 1). Основной объем занимают элементы с размером 0,2–0,6 мкм. На периферии образца (расстояние от центра ~ 3,5 мм) средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет 0,26 мкм (рис. 2). По толщине диска средний размер элементов структуры практически не изменяется.

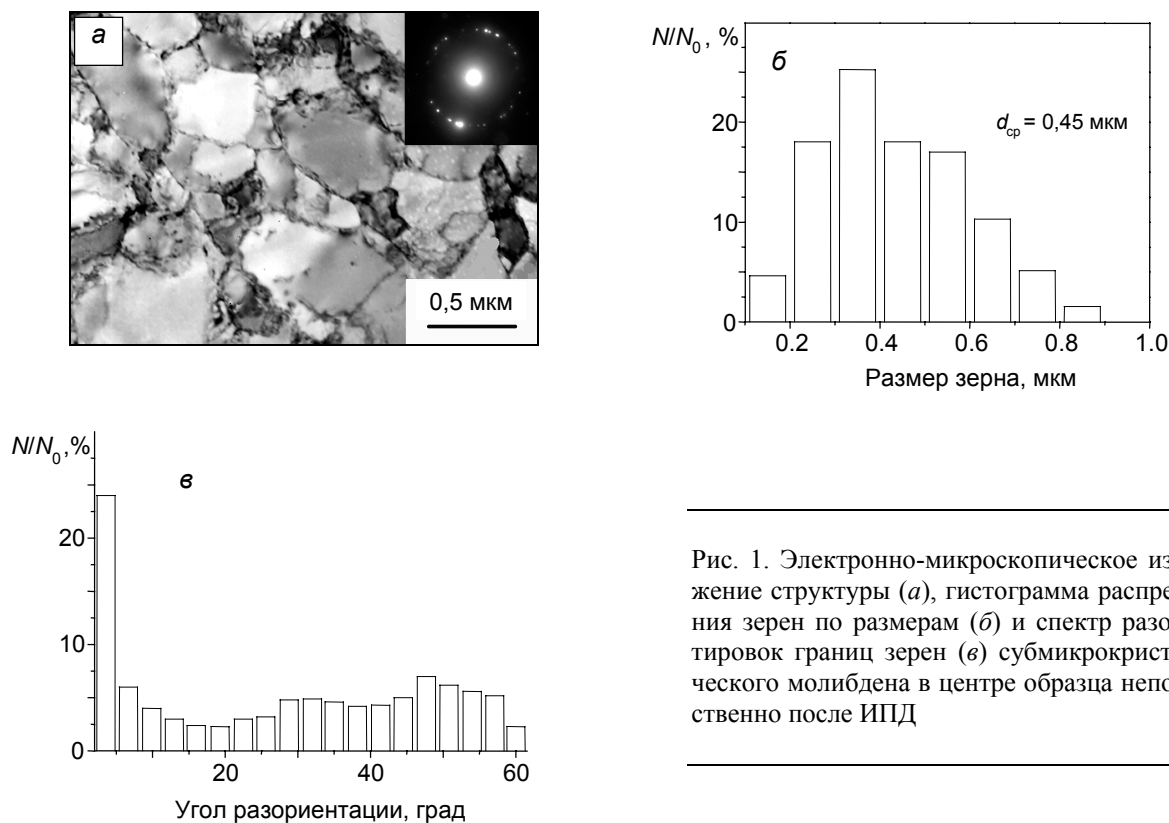


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры (а), гистограмма распределения зерен по размерам (б) и спектр разориентировок границ зерен (в) субмикрокристаллического молибдена в центре образца непосредственно после ИПД

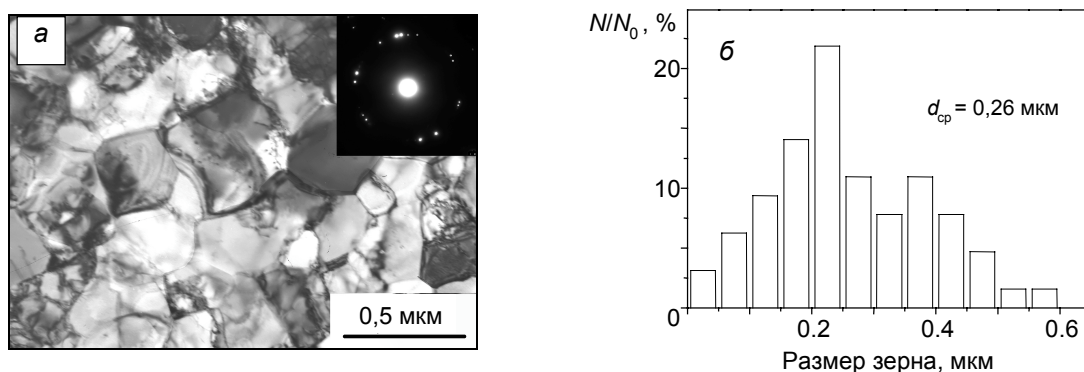


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры (а) и гистограмма распределения зерен по размерам (б) субмикrokристаллического молибдена на периферии образца непосредственно после ИПД

Наблюдаемое изменение среднего размера элементов зеренно-субзеренной структуры вдоль радиуса диска связано, по-видимому, с используемым методом формирования субмикrokристаллической структуры. Известно, что размер элементов субмикrokристаллической структуры, формируемой методами ИПД, зависит от величины задаваемой деформации. Величину деформации, задаваемой образцу в условиях метода кручения под давлением, можно рассчитать по формуле [3]

$$\varepsilon = \ln[1 + (\varphi \cdot r / p)^2]^{1/2} + \ln p_0 / p, \quad (1)$$

где φ – угол вращения в радианах; r – радиус диска; p_0 и p – исходная и конечная толщина диска соответственно.

Отсюда, чем больше r , тем больше деформация, задаваемая образцу, и тем меньше средний размер элементов формируемой субмикrokристаллической структуры. Расчеты по формуле (1) показали, что в исследуемых образцах на расстоянии от центра диска 1 мм истинная степень деформации составляет примерно 5, тогда как на расстоянии 3,5 мм – примерно 6,5.

Определить полный спектр разориентировок границ зерен в структуре субмикrokристаллического молибдена в состоянии непосредственно после ИПД методом EBSD удастся только в центре диска (рис. 1, в). (Высокие внутренние напряжения не позволяют получить кикучи-картины уже на расстоянии более 1 мм от центра диска.) На рис. 1, в видно, что в центре диска спектр разориентировок границ зерен имеет один максимум в области малоугловых границ с разориентацией $\theta < 4^\circ$. Общая доля малоугловых границ ($\theta < 15^\circ$) в спектре разориентировок границ зерен достигает $\sim 40\%$. Распределение границ зерен в спектре по большеугловым разориентировкам практически однородно (рис. 1, в).

При исследовании влияния отжигов в интервале температур 293–1373 К, 1–3 ч на размеры элементов структуры было установлено, что заметные изменения в структуре субмикrokристаллического молибдена наблюдаются лишь после отжигов при температурах 973 К и выше [4]. Однако уже после отжига при 673 К, 1 ч метод EBSD позволяет определить в субмикrokристаллическом молибдене полный спектр разориентировок границ зерен как в центре диска, так и на периферии (рис. 3).

На рис. 3, а видно, что в центре диска ($\varepsilon \simeq 5$) спектр разориентировок границ зерен после указанного отжига практически не отличается от спектра разориентировок границ зерен для исходного состояния (рис. 1, в). По мере удаления от центра диска доля малоугловых границ зерен в субмикrokристаллическом молибдене уменьшается и на расстоянии примерно 3–3,5 мм ($\varepsilon = 6$ –6,5) от центра диска составляет $\sim 20\%$ (рис. 3, б). Распределение границ зерен по разориентировкам в этой области диска имеет ярко выраженный бимодальный характер. Первый пик находится в области разориентировок $\theta < 4^\circ$, второй размыт в пределах углов 30 – 60° . Следует отметить, что спектры разориентировок границ зерен, снятые с продольного и поперечного сечения диска, в пределах ошибки измерения угла разориентации практически совпадают. (Далее по тексту при рассмотрении эволюции зернограницного ансамбля субмикrokристаллического молибдена в про-

цессе отжига все данные будут приведены для структуры, соответствующей расстоянию 3–3,5 мм ($\varepsilon = 6\text{--}6,5$) от центра диска.)

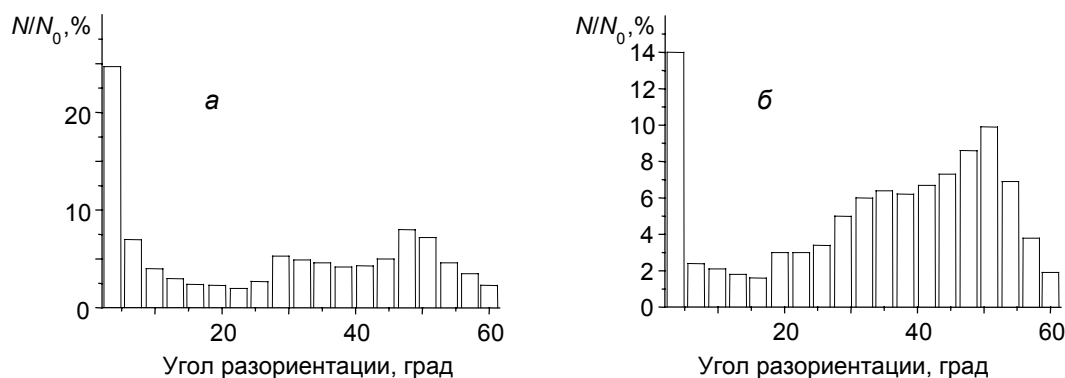


Рис. 3. Спектры разориентировок границ зерен субмикросталлического молибдена после отжига при температуре 673 К, 1 ч: *а* – центр образца; *б* – периферия образца

На рис. 4 представлены структура и спектр разориентировок границ зерен в субмикросталлическом молибдене после отжига при температуре 973 К, 1 ч. Видно, что после указанного отжига в субмикросталлическом молибдене при неизменном среднем размере элементов зеренно-субзеренной структуры наблюдается уменьшение плотности дислокаций в зернах и появление границ зерен с полосчатым контрастом, характерным для равновесных границ зерен (рис. 4, *а*). Это свидетельствует о снижении внутренних напряжений и переходе части границ зерен в равновесное состояние. Однако спектр разориентировок границ зерен субмикросталлического молибдена после отжига при температуре 973 К, 1 ч (рис. 4, *б*) практически идентичен таковому после отжига при температуре 673 К, 1 ч.

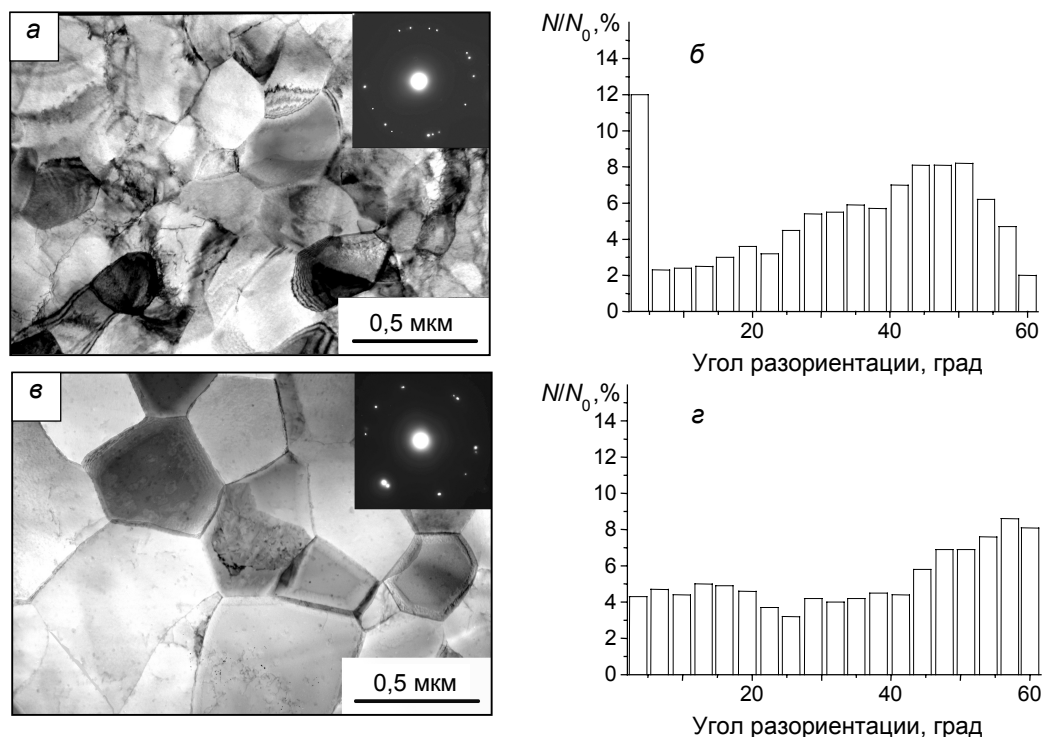


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры (*а*, *в*) и спектры разориентировок границ зерен (*б*, *г*) субмикросталлического молибдена после отжига при температурах 973 К, 1 ч (*а*, *б*) и 1223 К, 1 ч (*в*, *г*)

Повышение температуры отжига до 1023 К при одновременном увеличении времени отжига до 3 ч приводит к дальнейшему уменьшению плотности дислокаций и увеличению числа границ зерен с полосчатым контрастом в структуре субмикросталлического молибдена. Средний раз-

мер элементов зеренно-субзеренной структуры и спектр разориентировок границ зерен при этом практически не изменяются. После отжига при температуре 1223 К, 1 ч в молибдене субмикrokристаллическая структура сохраняется, но средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры увеличивается до 0,59 мкм (рис. 4, в). На рис. 4, г видно, что в спектре разориентировок границ зерен такой субмикrokристаллической структуры примерно в 3 раза уменьшается доля малоугловых границ зерен с разориентировками $\theta < 4^\circ$ по сравнению с исходной структурой. В то же время доля малоугловых границ зерен с разориентировками $4 < \theta < 15^\circ$ увеличивается. Общая доля малоугловых границ после отжига при температуре 1173 К, 1 ч уменьшается незначительно. В области большеугловых разориентировок наблюдается увеличение числа границ зерен с разориентировками $55\text{--}60^\circ$.

Спектры разориентировок границ зерен в субмикrokристаллическом молибдене после отжига при температуре 1023 К, 3 ч в условиях диффузии никеля с поверхности по границам зерен представлены на рис. 5. Спектры разориентировок границ зерен были определены для структур, соответствующих расстояниям ~ 20 , 80 и 150 мкм от поверхности диска, покрытой никелем. Спектры разориентировок границ зерен, соответствующие структурам на расстояниях 80 и 150 мм от покрытой никелем поверхности диска, статистически одинаковы и практически совпадают со спектром разориентировок границ зерен субмикrokристаллического молибдена после обычного отжига при температуре 973 К, 1 ч (рис. 5, а и б). В то же время в спектре разориентировок границ зерен, соответствующем структуре субмикrokристаллического молибдена на расстоянии 20 мкм от покрытой никелем поверхности диска, почти в 2 раза увеличивается доля границ зерен, имеющих разориентировку $\theta \sim 28\text{--}30^\circ$ (рис. 5, в и г). При этом доля малоугловых границ зерен изменяется незначительно.

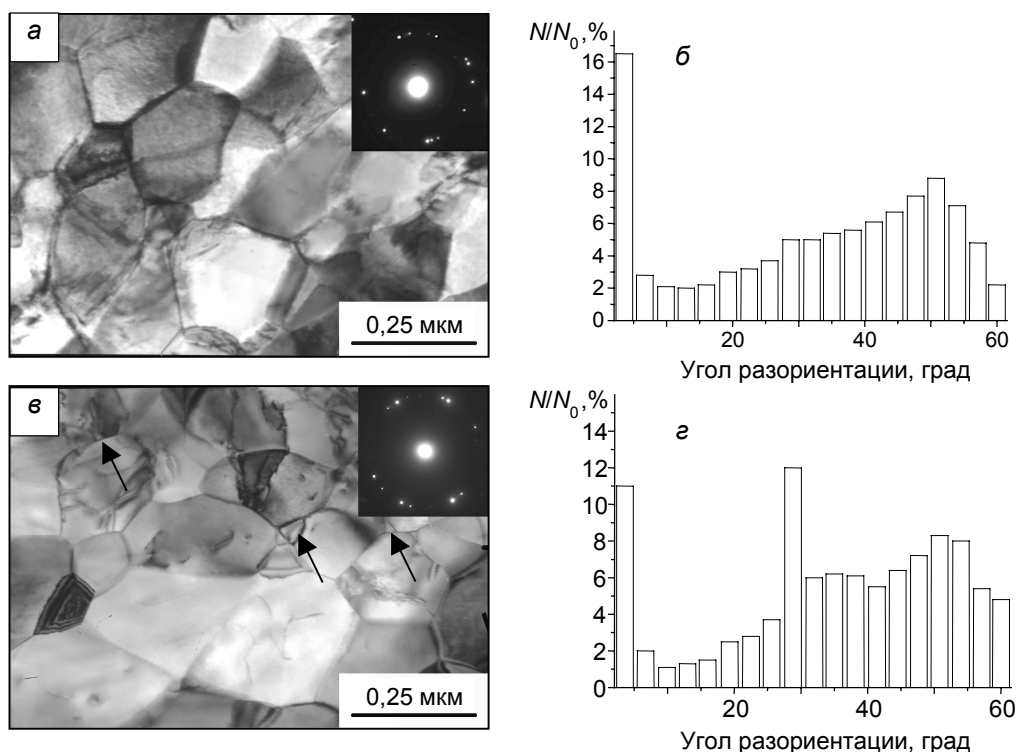


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры (а, в) и спектры разориентировок границ зерен (б, г) субмикrokристаллического молибдена после отжига при температуре 1023 К, 3 ч в условиях диффузии никеля с поверхности: а, б – расстояние ~ 150 мкм от покрытой никелем поверхности образца; в, г – расстояние ~ 20 мкм от покрытой никелем поверхности образца. Стрелками указаны зародыши новых зерен в тройных стыках

Исследование распределения концентрации никеля в границах зерен по глубине в субмикrokристаллическом молибдене методом оже-спектроскопии показало, что за время отжига при температуре 1023 К, 3 ч никель проникает по границам зерен в молибден на глубину ~ 60 мкм. Следовательно, можно предполагать, что наблюдаемые изменения в спектре разориентировок гра-

ниц зерен в субмикrokристаллическом молибдене на расстоянии ~ 20 мкм от покрытой никелем поверхности после указанного отжига связаны с диффузией никеля по границам зерен.

В литературе имеются данные [5–7], согласно которым зернограницные диффузионные потоки атомов примеси по границам зерен могут инициировать в металлических поликристаллах при отжигах не только миграцию границ и рост зерен, но и зарождение на мигрирующих границах и в тройных стыках новых зерен. Одним из возможных механизмов зарождения новых зерен в указанных условиях, по мнению авторов [5], является расщепление границы зерна с образованием малоподвижной и высокоподвижной границ. В качестве малоподвижных границ новых зерен в [5] рассматриваются специальные границы типа $\Sigma 3$. Высокоподвижная граница, обеспечивающая дальнейший рост образовавшегося зерна, может быть произвольной.

В кубической решетке угол разориентировки $28,07^\circ$ относительно оси $[100]$ соответствует специальной границе с $\Sigma 17a$ [8]. Поэтому можно предполагать, что увеличение в зернограницном ансамбле субмикrokристаллического молибдена в процессе отжига при наличии зернограницных диффузионных потоков никеля с поверхности границ зерен с углом разориентировки $28\text{--}30^\circ$, в пределах ошибки измерения совпадающим с углом разориентировки $28,07^\circ$, может быть связано с зарождением новых зерен путем расщепления границ существующих зерен.

Сравнительные электронно-микроскопические исследования структуры субмикrokристаллического молибдена на глубинах ~ 20 и ~ 150 мкм показали (рис. 5, *a* и *в*), что на глубине, соответствующей проникновению никеля в молибден, в отдельных тройных стыках и на границах наблюдаются зерна, более мелкие, чем исходные (рис. 5, *в*). Однако из-за малого размера этих зерен прямыми методами электронной микроскопии определить разориентировки их границ не удастся.

Программное обеспечение метода EBSD позволяет на карте границ зерен выделить границы с любой заданной разориентацией. На рис. 6 представлены карты границ зерен субмикrokристаллического молибдена с выделенными границами, имеющими разориентацию $28,07^\circ$. Видно, что на карте границ зерен, соответствующей структуре субмикrokристаллического молибдена на расстоянии ~ 20 мкм от поверхности, покрытой никелем (рис. 6, *a*), наблюдается существенно больше границ зерен с разориентацией $28,07^\circ$, чем на карте границ зерен, соответствующей структуре молибдена на расстоянии ~ 150 мкм от поверхности, покрытой никелем (рис. 6, *б*). Эти границы являются, как правило, границами мелких зерен, расположенных в тройных стыках или на границах более крупных зерен.

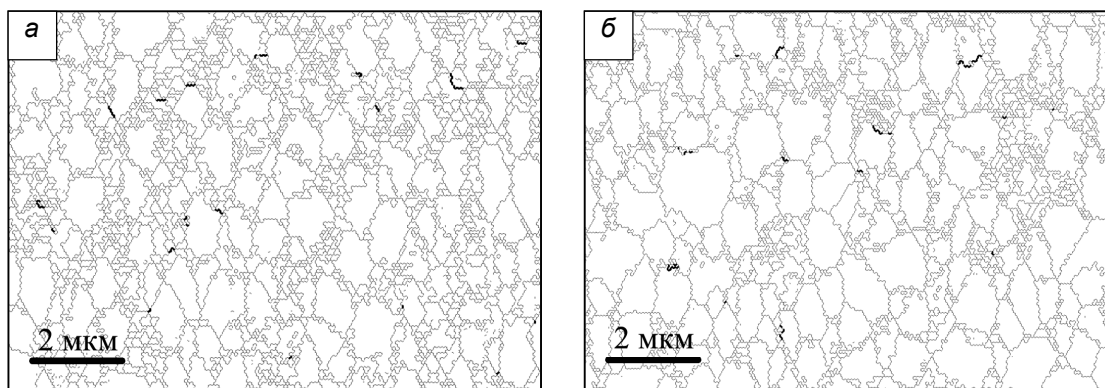


Рис. 6. Карты границ зерен субмикrokристаллического молибдена, соответствующие структуре на расстоянии ~ 20 мкм (*a*) и ~ 150 мкм (*б*) от поверхности, покрытой никелем. Жирным шрифтом выделены границы зерен с разориентацией $28,07^\circ$

Заключение

Таким образом, распределение границ зерен по разориентировкам и соотношение между количеством мало- и большеугловых границ зерен в зернограницном ансамбле субмикrokристаллического молибдена существенно зависят от величины деформации, задаваемой в процессе ИПД. Переход границ зерен в процессе отжига в равновесное состояние при условии отсутствия роста зерен не изменяет характер зернограницного ансамбля субмикrokристаллической структуры молибдена. Рост зерен при нагреве субмикrokристаллической структуры молибдена приводит к уве-

личению в зернограничном ансамбле доли большеугловых границ зерен с разориентировками $\theta \sim 60^\circ$.

Зернограничные диффузионные потоки атомов никеля с поверхности приводят к увеличению в зернограничном ансамбле субмикrokристаллического молибдена доли границ зерен, имеющих разориентировку относительно оси [001], близкую к специальной разориентировки ($\theta = 28,07^\circ$). Предполагается, что это связано с зарождением в результате воздействия зернограничных диффузионных потоков никеля новых зерен путем расщепления границ зерен с образованием малоподвижной (специальной с $\theta = 28,07^\circ$) и высокоподвижной границ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hein K. and Buhrig E. Kristallisation aus Schmelzen: Eisenmetalle. Bundmetalle. Hochschmelzende Metalle. Halbleiterelemente. Elementelle. Radioactive Eisenmete. – Leipzig: Dtsch. Verl. Grundstoffind, 1983. – 344 s.
2. Мишин Ю.М., Разумовский И.И. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 3. – С. 119–129.
3. Efros B.M., Pilyugin V.P., Patselov A.M., et al. // Proceedings of Symposium «Ultrafine Grained Materials II», Warrendale, 2002 / eds. by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, R.Z. Valiev, S.L. Semiatin, D.H. Shin, and T.C. Lowe. PA // Minerals, Metals and Materials Society. – 2002. – P. 193–197.
4. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Колобов Ю.Р. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 5. – С. 37–42.
5. Meyrick G., Siger V., and Shewmon P.G. // Acta Met. – 1985. – V. 33. – No. 2. – P. 273–279.
6. Hackney S.A. // Scripta Met. – 1988. – V. 22. – No. 8. – P. 1255–1260.
7. Коротаев А.Д., Почивалов Ю.И. // Изв. вузов. Физика. – 1992. – Т. 35. – № 5. – С. 34–57.
8. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 213 с.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
г. Томск, Россия
E-mail: mishinv1@yandex.ru; grabg@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 18.07.11.