

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.29:620.186.8

ЭМИССИОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ГРАНИЦ ЗЕРЕН УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО НИОБИЯ,
ПОЛУЧЕННОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

© 2022 г. В. В. Попов^а, *, Е. В. Осинников^а, Р. М. Фалахутдинов^а

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Co (^{57}Fe) исследовано состояние границ зерен в ультрамелкозернистом ниобии, полученном интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением. Изучена эволюция состояния границ зерен при нагреве. Показано, что после ИПД границы зерен находятся в “неравновесном” (деформационно модифицированном) состоянии, которое характеризуется избыточным свободным объемом. При отжиге состояние границ зерен меняется, приближаясь к состоянию, характерному для крупнозернистых материалов.

Ключевые слова: границы зерен, мессбауэровская спектроскопия, интенсивная пластическая деформация

DOI: 10.31857/S001532302208006X

ВВЕДЕНИЕ

Ультрамелкозернистые (УМЗ) металлы и сплавы с размером зерна в субмикронном диапазоне могут проявлять ряд уникальных свойств, таких как высокая прочность и твердость, низкотемпературная сверхпластичность при высоких скоростях деформации, улучшенные магнитные свойства [1, 2]. Наиболее широко используемым методом формирования ультрамелкозернистой структуры в металлических материалах является интенсивная пластическая деформация (ИПД) [3, 4].

При ИПД наряду с измельчением зерен состояние границ зерен (ГЗ) также модифицируется [5]. В ряде работ показано, что границы зерен в ультрамелкозернистых металлических материалах, полученных ИПД, значительно отличаются от обычных высокоугловых границ зерен [3, 6]. В работе [7] была предложена теоретическая модель, согласно которой изменение структуры и свойств границ зерен при ИПД происходит в результате поглощения решеточных дислокаций. Такие границы зерен часто называют неравновесными [4], хотя в последние годы также используется термин “деформационно модифицированные” [8].

Эти неравновесные ГЗ характеризуются более высокой избыточной энергией, более высокими полями дальнедействующих деформаций и боль-

шим свободным объемом по сравнению с обычными релаксированными высокоугловыми ГЗ [7, 9].

Согласно [3, 5], неравновесные ГЗ отвечают за повышенные свойства материалов, обработанных ИПД, которые превышают свойства, ожидаемые только за счет изменений размера зерна.

Одним из наиболее эффективных методов исследования состояния ГЗ и приграничных областей кристаллитов является эмиссионная мессбауэровская (ядерная гамма-резонансная – ЯГР) спектроскопия на ядрах радиоизотопов, введенных в ГЗ. Этот метод был разработан Кайгородовым и Клоцманом [10] и впоследствии использован для исследования ГЗ в ряде переходных и благородных металлов [11–15].

ЯГР-исследования состояния ГЗ в УМЗ-материалах, полученных ИПД [16–20], показали возможность получения информации о неравновесном состоянии ГЗ и механизме зернограничной диффузии.

Целью настоящей работы является исследование механизма зернограничной диффузии и состояния ГЗ в УМЗ Nb, полученном ИПД кручением под высоким давлением (КВД), методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии.

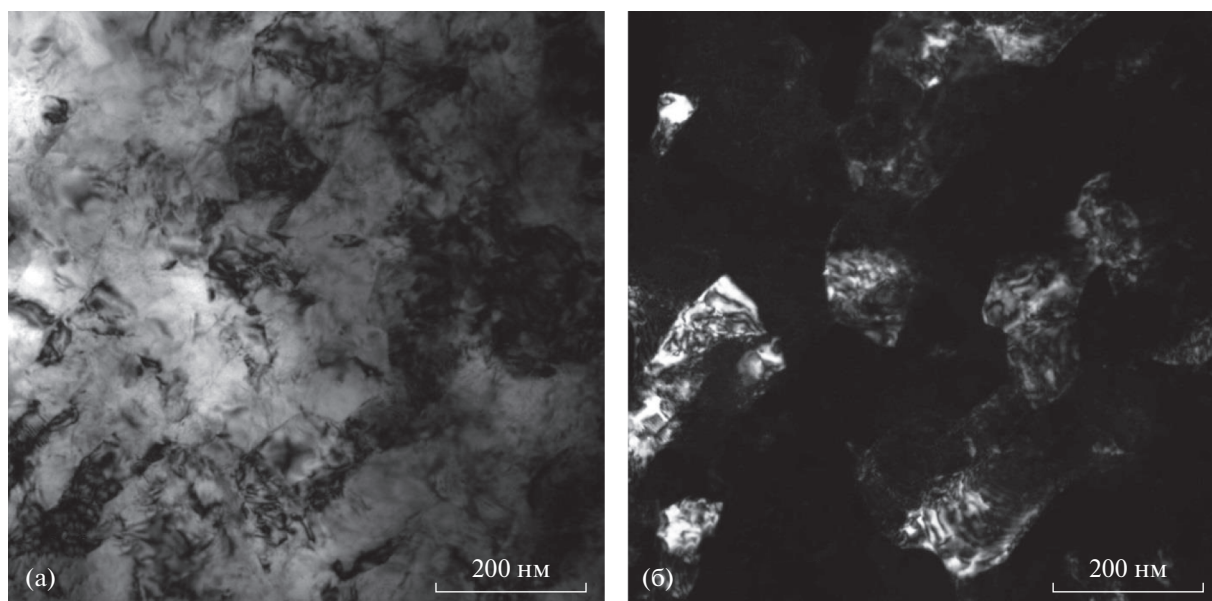


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения Nb после КВД на 5 оборотов. а – светлое поле; б – темное поле в рефлексе (110).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах УМЗ Nb. Исходным материалом был монокристаллический Nb номинальной чистоты 99.98%. Для деформирования методом КВД цилиндрические прутки диаметром 10 мм были нарезаны на диски толщиной 1.5 мм.

Деформирование проводили в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре, на 5 оборотов при давлении 4 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. Рассчитанная таким образом деформация на середине радиуса образца составила 4.7.

Структуру образцов после ИПД изучали в просвечивающем электронном микроскопе Теспаи G-30 Twin. Исследования показали, что после КВД на 5 оборотов образцы имеют однородную по радиусу структуру со средним размером кристаллитов ~ 120 нм. Электронные микрофотографии структуры приведены на рис. 1.

Образцы для мессбауэровских исследований готовили следующим образом. Поверхность образцов шлифовали, а затем полировали до зеркального качества с помощью стандартных ме-

таллографических процедур. После этого образцы подвергали электрополировке для снятия поверхностного слоя толщиной ~ 0.1 мм.

Для получения мессбауэровских образцов-источников на одну из поверхностей образцов площадью ~ 1 см² методом электролитического осаждения наносили мессбауэровский радионуклид ⁵⁷Со в количестве 30–40 МБк.

С целью внедрения мессбауэровских атомов в границы зерен образец отжигали при температуре 400°С в течение 10 ч. Режим отжига был выбран так, чтобы обеспечить диффузию атомов Со по ГЗ Nb, но не допустить диффузию Со в объем кристаллитов.

Коэффициент объемной диффузии кобальта в ниобии равен [21]:

$$D_{\text{Co}}^{\text{Nb}} = 0.11 \times 10^{-4} \exp \left(-\frac{274100}{RT} \right), \text{ м}^2/\text{с}, \quad (2)$$

где T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная.

Используя это выражение, можно оценить, что при таком режиме отжига глубина проникновения атомов Со в Nb составляет ~ 0.015 нм. Следовательно, в рассматриваемом случае объемная диффузия Со в Nb подавлена и возможна только диффузия по границам зерен.

После отжига с поверхности образца удаляли остаточный непродиффундировавший радиоизотоп ⁵⁷Со, а также тонкий слой металла, в который атомы Со могли проникнуть не в результате диф-

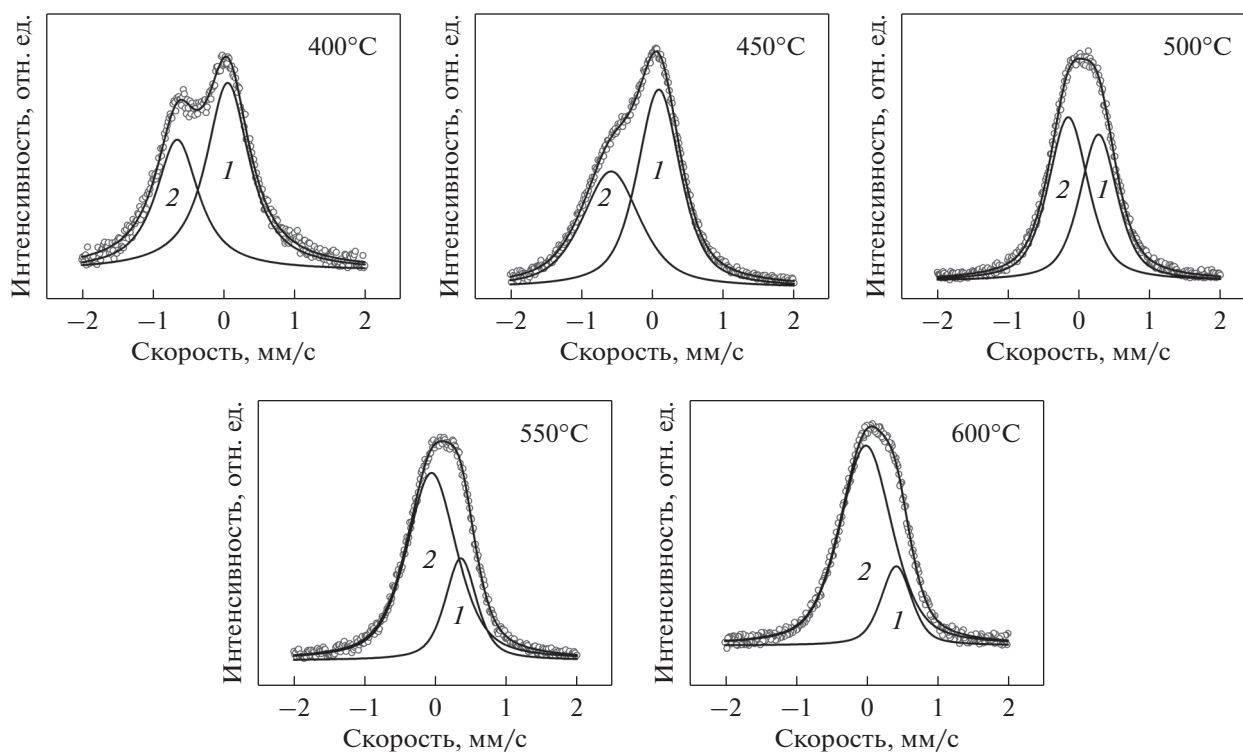


Рис. 2. Эмиссионные ЯГР-спектры $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$, снятые с образца УМЗ Nb после отжига при температурах 400–600°C. Цифры у спектральных линий указывают номер компоненты.

фузии вдоль высокоугловых границ зерен, а по дислокациям и малоугловым ГЗ.

Измерение мессбауэровских спектров выполнено на мессбауэровском спектрометре MS-1101E с резонансным детектором БДГРС-2А-Fe. Получив ЯГР-спектр образца Nb, отожженного при 400°C, проводили отжиги при более высоких температурах с интервалом 25°C в течение 2 ч, и после каждого отжига снимали спектр. Верхняя граница температур была выбрана 600°C, поскольку предыдущие наши исследования показали, что вплоть до этой температуры в Nb, подвергнутом деформации КВД на 5 проходов, не наблюдается роста зерен [22].

Обработку результатов ЯГР-исследований проводили с использованием программы “Univem MS”.

В случае эмиссионной мессбауэровской спектроскопии образец является источником γ -квантов. Поэтому в экспериментах измеряли изомерный сдвиг поглотителя, который находился в резонансном детекторе, по отношению к источнику. После этого производили пересчет на поглотитель ^{57}Fe в α -Fe. Далее везде приводятся значения изомерного сдвига ^{57}Fe в α -Fe по отношению к образцу-источнику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры эмиссионных ЯГР-спектров ^{57}Co (^{57}Fe), снятых с образцов УМЗ Nb после отжига при различных температурах, представлены на рис. 3. Из рисунков видно, что при всех температурах отжига в эмиссионных спектрах присутствуют две компоненты.

Во всех предыдущих ЯГР-исследованиях ГЗ как крупнокристаллических, так и УМЗ-металлов, в мессбауэровских спектрах также наблюдали две линии [11–20]. Причина этого была объяснена на основе уточненной модели зернограничной диффузии, учитывающей наличие моноатомных приграничных слоев [23, 24]. Согласно модели, при низких температурах, когда объемная диффузия заморожена, атомы, диффундирующие по границам зерен, частично переходят в приграничный моноатомный слой в результате протекания реакции на поверхности раздела между границей зерна и окружающей матрицей.

Проанализируем полученные мессбауэровские спектры. Отметим, что изомерный сдвиг компоненты 1 значительно отличается от табличного значения изомерного сдвига для атомов $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$ в идеальной решетке Nb [25, 26]. Это позволяет заключить, что данная линия сформирована атомами

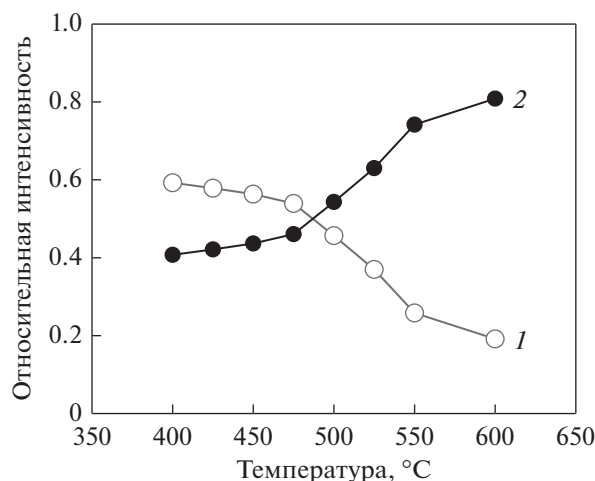


Рис. 3. Зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига. Цифры у кривых обозначают номер компоненты спектра.

мессбауэровского изотопа, локализованными в сильно искаженных областях границ зерен.

Изомерный сдвиг компоненты 2 близок к значению изомерного сдвига атомов ^{57}Co (^{57}Fe) в регулярной решетке Nb. Это свидетельствует о том, что атомы, формирующие данную линию, расположены в приграничных областях кристаллитов.

Изомерный сдвиг зернограничной линии (компоненты 1) больше значения изомерного сдвига атомов ^{57}Co (^{57}Fe) в совершенной решетке. Это свидетельствует о том, что электронная плотность на ядрах мессбауэровского изотопа в границах зерен больше, чем в объеме кристаллитов. На основании этого результата можно заключить, что зернограничная диффузия Co в УМЗ Nb протекает по межузельному механизму.

Аналогичный результат был получен в предыдущей нашей работе для диффузии Co в крупнокристаллическом Nb [20].

В работе [19] было показано, что реализация того или иного механизма зернограничной диффузии определяется соотношением размеров атомов матрицы и диффундирующего элемента. Если размер диффундирующих атомов заметно меньше размеров атомов матрицы, то диффузия по границам зерен протекает по межузельному механизму. Именно этот случай реализуется при зернограничной диффузии Co как в крупнокристаллическом, так и в УМЗ Nb, поскольку радиус атомов Co (0.125 нм) существенно меньше радиуса атомов Nb (0.145 нм) [27].

Напротив, в случае диффузии атомов Sn, имеющих относительно большой радиус (0.158 нм [27]), и в крупнокристаллическом, и в УМЗ Nb

зернограничная диффузия протекала по вакансионному механизму [13, 16].

На рис. 3 приведены зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига, на которых можно выделить два участка: низкотемпературный и высокотемпературный.

На низкотемпературном участке (вплоть до 475°C) относительные интенсивности спектральных линий меняются очень слабо.

Глубину проникновения диффундирующего элемента в матрицу можно оценить из выражения:

$$x = \sqrt{Dt}, \quad (3)$$

где D — коэффициент объемной диффузии, t — время отжига.

Используя это выражение и выражение (1) для коэффициента объемной диффузии Co в Nb, можно оценить, что глубина проникновения Co в Nb при температурах 475°C и ниже не превышает 0.1 нм, т.е. объемная диффузия подавлена. Следовательно, некоторое изменение относительных интенсивностей спектральных линий в этом температурном диапазоне можно объяснить только перераспределением атомов Co между границей зерна и моноатомным приграничным слоем, которое оказывает относительно слабое влияние.

Для высокотемпературного участка характерна более резкая зависимость относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига.

Оценка с использованием выражения (3) показывает, что при температурах отжига вплоть до 575°C глубина проникновения Co в Nb не превышает 1 нм. В то же время резкое увеличение относительной интенсивности объемной линии (компонента 2) и уменьшение относительной интенсивности зернограничной линии (компонента 1) свидетельствует о развитии объемной диффузии в приграничных областях кристаллитов.

Этот эффект можно объяснить двумя причинами. Во-первых, наличием приграничной зоны ускоренной диффузии, о существовании которой сообщали в работе [28]. Согласно [28], эффективный коэффициент диффузии в этой зоне значительно превышает коэффициент объемной диффузии, а ее ширина составляет ~1 нм. Другая возможная причина состоит в том, что интенсивная пластическая деформация вносит в материал большое количество дефектов кристаллического строения, что также могло способствовать ускорению диффузионных процессов в объеме кристаллитов.

Как уже отмечали ранее, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов, позволяющих выявить

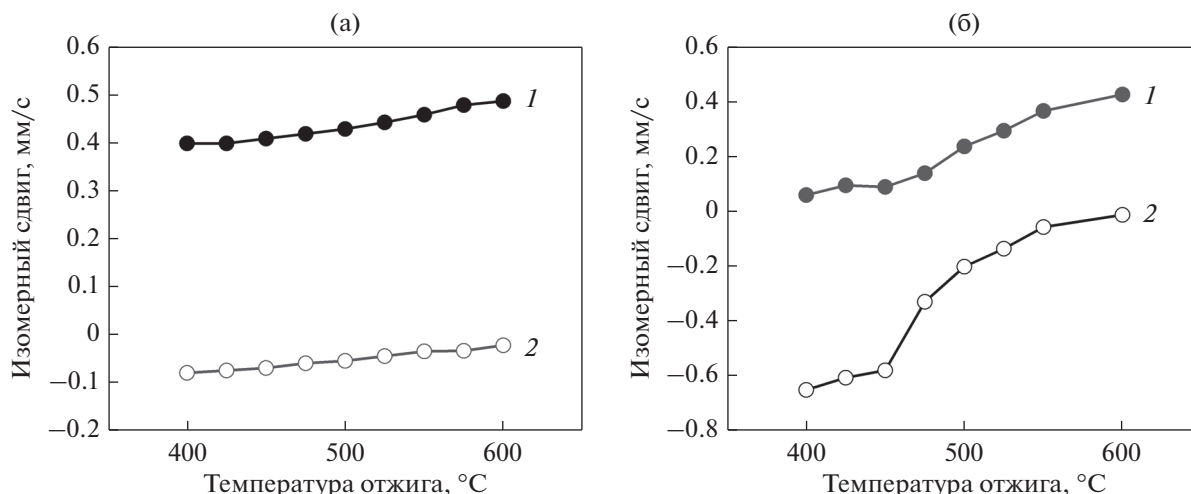


Рис. 4. Зависимости изомерных сдвигов спектральных линий $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$, снятых с образцов крупнозернистого (а) и УМЗ (б) Nb, от температуры отжига. Цифрами обозначены компоненты спектра.

“неравновесное” (деформационно-модифицированное) состояние границ зерен.

Это можно сделать на основании сравнения параметров мессбауэровских спектров, снятых с образцов, подвергнутых ИПД и содержащих деформационно-модифицированные ГЗ, и образцов, имеющих обычные высокоугловые ГЗ общего типа.

Мы провели сравнение изомерных сдвигов спектральных линий, снятых с образца УМЗ Nb, исследованного в настоящей работе, и образца крупнозернистого Nb, исследованного ранее [20]. Результаты сравнения приведены на рис. 4.

На рис. 4а приведена температурная зависимость изомерного сдвига спектральных линий $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$, снятых с образца крупнокристаллического Nb. Видно, что с повышением температуры отжига изомерные сдвиги обеих линий несколько увеличиваются, приближаясь к табличному значению изомерного сдвига $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$ в совершенной решетке Nb.

Основной причиной изменений изомерных сдвигов компонент в мессбауэровских спектрах чистых металлов являются происходящие в них объемные изменения, приводящие к изменению плотности электронов на ядрах атомов мессбауэровского изотопа [11].

Увеличение объема, приходящегося на атом, приводит к понижению плотности *s*-электронов на ядрах атомов радиоизотопа и как следствие, уменьшению изомерного сдвига соответствующей компоненты эмиссионного ЯГР-спектра. Наиболее вероятной причиной пониженных значений изомерного сдвига спектральных линий при низких температурах отжига является образование сегре-

гаций примесей внедрения, что приводит к увеличению межатомных расстояний. Подобный эффект наблюдали ранее для многих металлов [11, 12, 15]. При повышении температуры отжига происходит увеличение изомерных сдвигов обеих линий, что, вероятно, объясняется уходом атомов примесей внедрения из ГЗ и приграничных областей кристаллитов, и после отжига при 600°C значение изомерного сдвига объемной линии (компоненты 2) практически не отличается от значения, приводимого в литературе для $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$ в идеальной решетке Nb [25, 26].

На рис. 4б приведены зависимости изомерного сдвига спектральных линий $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$, снятых с образца УМЗ Nb.

Видно, что изомерные сдвиги обеих линий значительно ниже, чем для образца крупнокристаллического Nb. Различие особенно велико при относительно низких температурах (400–450°C). Это различие, по-видимому, объясняется особым деформационно-модифицированным состоянием ГЗ, сформировавшимся в результате ИПД. Одним из основных признаков деформационно-модифицированного состояния ГЗ является избыточный свободный объем, следствием которого являются пониженные значения изомерного сдвига. При температурах отжига 400–450°C изомерный сдвиг обеих линий почти не меняется. По-видимому, это объясняется тем, что при этих температурах не происходит заметных изменений состояния ГЗ и приграничных областей кристаллитов. С повышением температуры отжига выше 450°C изомерные сдвиги обеих линий резко увеличиваются, и после отжига при 600°C изомерный сдвиг объемной линии УМЗ образца приближается к значению для крупнозернистого

образца. Рост изомерного сдвига при повышении температуры отжига объясняется протеканием процессов возврата в ГЗ и приграничных областях кристаллитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Co (^{57}Fe) исследованы механизм зернограничной диффузии и состояние границ зерен в УМЗ Nb, полученном интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением.

Показано, что атомы Co диффундируют по границам зерен как крупнокристаллического, так и УМЗ Nb по межузельному механизму.

Установлено, что границы зерен в Nb после ИПД находятся в неравновесном (деформационно модифицированном) состоянии. Об этом свидетельствуют низкие значения изомерного сдвига, которые являются следствием повышенного свободного объема.

С повышением температуры отжига изомерные сдвиги обеих линий, снятых с УМЗ Nb, увеличиваются, что свидетельствует о протекании процессов возврата в ГЗ и приграничных областях кристаллитов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00063, <https://rscf.ru/project/21-13-00063>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глезер А.М.* Структурная классификация наноматериалов // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 2. С. 1–8.
2. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 416 с.
3. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
4. *Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikeev N.A., Estrin Y., Faraji G., Figueiredo R.B., Fuji M., Furuta T., Grosdidier T., Gubicza J., Hohenwarter A., Horita Z., Huot J., Ikoma Y., Janeček M., Kawasaki M., Král P., Kuramoto S., Langdon T.G., Leiva D.R., Levitas V.I., Mazilkin A., Mito M., Miyamoto H., Nishizaki T., Pippan R., Popov V.V., Popova E.N., Purcek G., Renk O., Révész Á., Sauvage X., Sklenicka V., Skrotzki W., Straumal B.B., Suwas S., Toth L.S., Tsuji N., Valiev R.Z., Wilde G., Zehetbauer M.J., Zhu X.* Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // Materials Research Letters. 2022. V. 10. № 4. P. 163–256.
5. *Valiev R., Islamgaliev R., Alexandrov I.* Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. № 2. P. 103–189.
6. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Под ред. *Ю.Р. Колобова и Р.З. Валиева.* Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
7. *Nazarov A., Romanov A., Valiev R.Z.* On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries // Acta Metall. Mater. 1993. V. 41. № 4. P. 1033–1040.
8. *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.
9. *Nazarov A.A.* Nonequilibrium grain boundaries in bulk nanostructured metals and their recovery under the influences of heating and cyclic deformation. Review // Letters on Materials. 2018. V. 8. № 3. P. 372–381.
10. *Кайгородов В.Н., Клоцман С.М.* Ядерный гамма-резонанс на ядрах железа-57, находящихся на границах зерен меди // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. № 6. С. 386–388.
11. *Kaigorodov V.N., Klotzman S.M.* Impurity states in the grain boundaries and adjacent to them crystalline regions // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 14. P. 9374–9399.
12. *Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Жеребцов Д.В.* Сегрегации комплексов вакансия – примесь внедрения в поликристаллическом тантале // ФММ. 1998. Т. 86. № 1. С. 100–114.
13. *Kaigorodov V.N., Popov V.V., Popova E.N., Pavlov T.N., Efremova S.V.* Mössbauer investigation of Sn diffusion and segregation in grain boundaries of polycrystalline Nb // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2005. V. 26. № 5. P. 510–515.
14. *Попов В.В.* Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поликристаллической меди // ФММ. 2012. Т. 113. № 9. С. 930–934.
15. *Попов В.В., Сергеев А.В.* Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поликристаллического молибдена // ФММ. 2015. Т. 116. № 4. С. 400–407.
16. *Popov V.V., Kaigorodov V.N., Popova E.N., Stolbovsky A.V.* Investigation of Grain-Boundary Diffusion in Poly- and Nanocrystalline Nb // Defect and Diffusion Forum. 2007. V. 263. P. 69–74.
17. *Попов В.В., Грабовецкая Г.П., Сергеев А.В., Мушин И.П.* ЯГР-спектроскопия границ зерен субмикроскопического молибдена, полученного интенсивной пластической деформацией // ФММ. 2008. Т. 106. № 5. С. 507–511.
18. *Popov V.V., Popova E.N., Sergeev A.V., Stolbovsky A.V., Valiev R.Z., Kazihanov V.U.* Structure and properties of grain boundaries in submicrocrystalline W obtained by severe plastic deformation // Defect and Diffusion Forum. 2009. V. 283–286. P. 629–638.
19. *Popov V.V.* Mössbauer spectroscopy of interfaces in metals // Phys. Met. Metallogr. 2012. V. 113. № 13. P. 1257–1289.
20. *Попов В.В., Осинников Е.В.* Механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация ^{57}Co в поликристаллическом ниобии // ФММ 2021. Т. 122. № 9. P. 957–962.
21. *Ablitzee D.* Diffusion of niobium, iron, cobalt, nickel and copper in niobium // Philosophical Magazine. 1977. V. 35. № 5. P. 1239–1256.

22. *Попова Е.Н., Попов В.В., Романов Е.П., Пилюгин В.П.* Влияние степени деформации на структуру и термическую стабильность нанокристаллического ниобия, полученного сдвигом под давлением // *ФММ*. 2007. Т. 103. № 4. С. 426–432.
23. *Попов В.В.* Модель зернограничной диффузии, учитывающая наличие приграничных слоев равновесного состава // *ФММ*. 2006. Т. 102. № 5. С. 485–493.
24. *Popov V.V.* Analysis of possibilities of Fisher's model development // *Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena*. 2008. V. 138. С. 133–144.
25. *Ingalls R., Drickamer H.G., De Pasqualki G.* Isomer shift of Fe^{57} under pressure // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. № 2. P. 165–170.
26. *Mossbauer Effect Data Center* (www.unca.edu/medc).
27. *Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
28. *Попов В.В., Сергеев А.В., Архипова Н.К., Истомина А.Ю.* Определение параметров зернограничной диффузии и сегрегации Co в W с использованием уточненной модели зернограничной диффузии // *ФММ*. 2011. Т. 112. № 3. С. 273–284.