

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.29:620.186.8

МЕХАНИЗМ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ
И ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ^{57}Co
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИОБИИ

© 2021 г. В. В. Попов^а, *, Е. В. Осинников^а

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии исследованы механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация ^{57}Co в поликристаллическом ниобии. Показано, что атомы Co диффундируют по границам зерен ниобия по межузельному механизму. Проанализирована температурная зависимость относительных интенсивностей спектральных линий. Определен коэффициент зернограничной сегрегации Co в Nb. Проведено сравнение полученных данных с результатами выполненных ранее исследований зернограничной диффузии и сегрегации Sn в Nb.

Ключевые слова: границы зерен, мессбауэровская спектроскопия, зернограничная диффузия и сегрегация

DOI: 10.31857/S0015323021090102

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы был выполнен большой объем исследований границ зерен и приграничных областей кристаллитов в ряде поли- и нанокристаллических металлов с использованием эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии [1–9].

Метод исследования границ зерен и приграничных областей, основанный на использовании ускоренной диффузии по границам зерен в сочетании с эмиссионной мёссбауэровской спектроскопией, был разработан в лаборатории диффузии ИФМ Кайгородовым и Клоцманом [1].

При использовании этого метода атомы мессбауэровского изотопа вводятся в исследуемый материал диффузионным путем при таких условиях диффузионного отжига, когда объемная диффузия подавлена, и возможна только зернограничная диффузия. Это обеспечивает преимущественную локализацию атомов мессбауэровского изотопа в границах зерен. Регистрируемое γ -излучение дает информацию о состоянии мессбауэровских атомов.

Этот метод исследования границ зерен и приграничных областей кристаллитов позволяет оценить зернограничную сегрегацию, определить механизм зернограничной диффузии и оценить некоторые другие параметры.

Ранее механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация в ниобии были исследованы с использованием мёссбауэровского изо-

топа ^{119}mSn [10, 11].

Целью настоящей работы было исследование механизма зернограничной диффузии и сегрегации в поликристаллическом Nb методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Co и сравнение полученных результатов с данными, полученными ранее при мёссбауэровских исследованиях границ зерен с использованием радиоизотопа ^{119}mSn .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах поликристаллического ниобия номинальной чистоты 99.98%.

Перед приготовлением образцов для последующих мёссбауэровских исследований образцы подвергали стабилизирующему отжигу при температуре 850°C в течение 1 ч. Размер кристаллитов после такого отжига составлял ~150 мкм. Гистограмма распределения зерен по размерам приведена на рис. 1.

При приготовлении образцов-источников на поверхность образца электролитически наносили мессбауэровский радионуклид ^{57}Co . Затем образец отжигали при температуре 300°C ($0.21T_{\text{пл}}$) в течение 10 ч. Оценка с использованием данных [12] о коэффициенте объемной диффузии Co в Nb

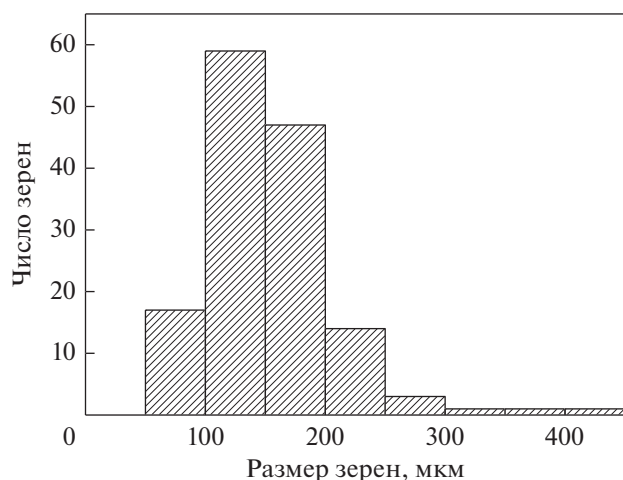


Рис. 1. Гистограмма распределения зерен по размерам в образце Nb.

показывает, что при таком режиме отжига глубина проникновения атомов Co в объем Nb составляет ~ 0.0002 нм. Следовательно, при таком режиме отжига объемная диффузия Co в Nb подавлена и возможна только диффузия по границам зерен.

Помимо зернограничного источника, был приготовлен объемный (эталонный) мёссбауэровский источник. Отличие состояло в том, что в качестве образца в этом случае был взят монокристалл Nb. Диффузионный отжиг монокристалла ниобия с нанесенным на его поверхность радионуклидом ^{57}Co проводили при температуре 1000°C в течение 4 ч.

Последний этап приготовления образцов-источников состоял в удалении непродиффундировавшего изотопа с поверхности и снятии тонкого поверхностного слоя, в который атомы радиоиотопа могли проникнуть не в результате диффузии вдоль высокоугловых границ зерен, а по дислокациям и малоугловым границам. Снятие поверхностного слоя необходимо еще и потому, что при электролитическом нанесении радионуклида и последующем отжиге на поверхности возможно образование новых фаз, что затрудняет разложение спектра и его интерпретацию. С этой проблемой сталкивались авторы работы [13] при эмиссионных мёссбауэровских исследованиях границ зерен в поликристаллической меди.

Измерение мёссбауэровских спектров осуществляли на мёссбауэровском спектрометре MS-1101E с резонансным детектором БДГРС-2A-Fe. После измерения спектра образца поликристаллического Nb, подвергнутого диффузионному отжигу при температуре 300°C , проводили диффузионные отжиги при более высоких температурах (до 650°C) в течение 2 ч с последующим снятием спектров.

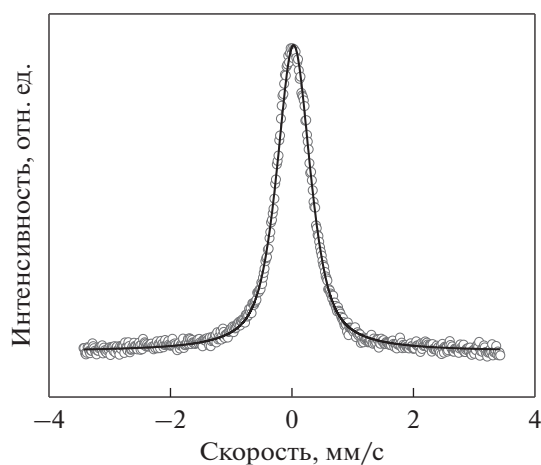


Рис. 2. Эмиссионный мёссбауэровский спектр эталонного источника ^{57}Co (^{57}Fe) в монокристалле Nb.

Обработку результатов мёссбауэровских исследований проводили с помощью программы обработки мессбауэровских спектров “Univem MS”.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эмиссионный мёссбауэровский спектр эталонного источника, снятый с образца монокристаллического Nb, приведен на рис. 2. Этот спектр представляет собой монолинию с изомерным сдвигом 0.01 мм/с, что согласуется с литературными данными [14, 15].

Примеры эмиссионных мёссбауэровских спектров ^{57}Co (^{57}Fe), снятых с образцов поликристаллического Nb после диффузионного отжига при различных температурах, представлены на рис. 3. Видно, что при всех температурах отжига в эмиссионных спектрах присутствует две компоненты. Причина появления двух линий в зернограничных мёссбауэровских спектрах была установлена в предыдущих исследованиях [8].

Изомерный сдвиг одной из компонент (компоненты 1) значительно отличается от значений изомерного сдвига для атомов мёссбауэровского изотопа, расположенных в регулярной решетке ниобия. Это свидетельствует о том, что атомы, формирующие эту линию, расположены в сильно искаженных областях границ зерен. Относительная интенсивность этой линии уменьшается с по-

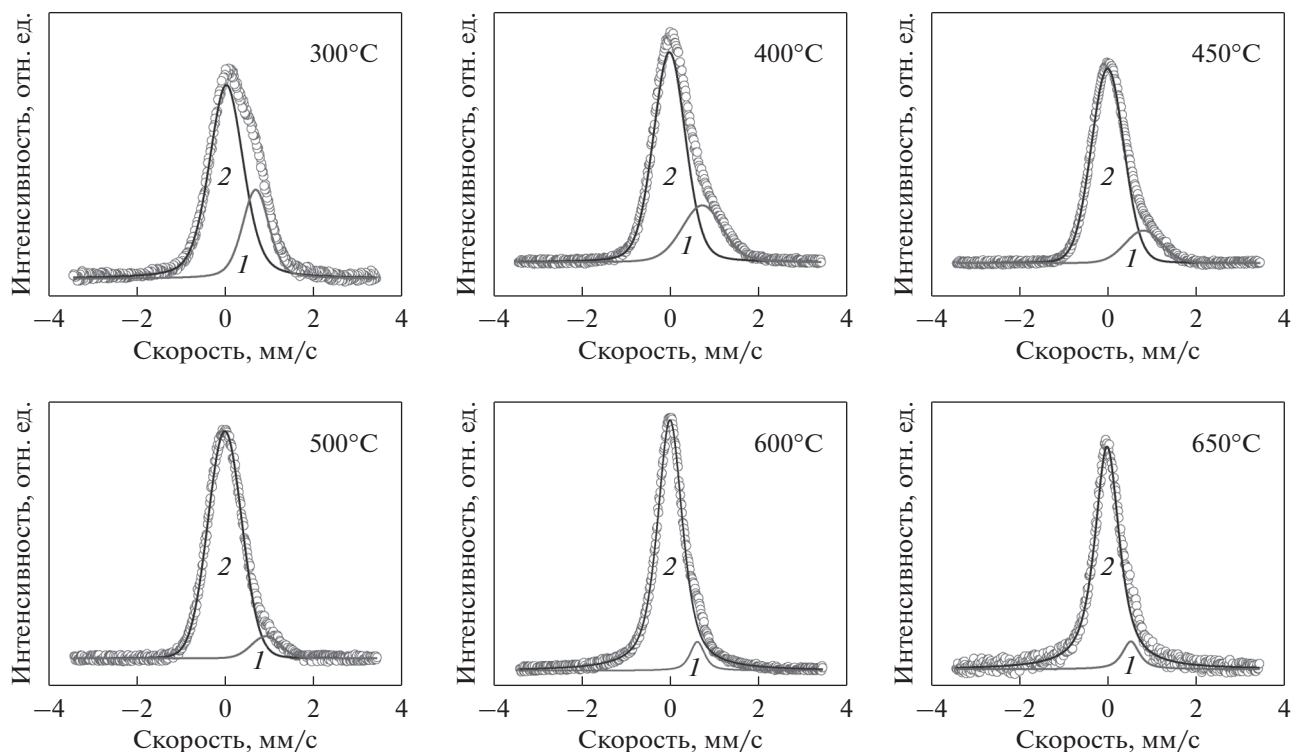


Рис. 3. Эмиссионные мёссбауэровские спектры $^{57}\text{Co}(^{57}\text{Fe})$ в поликристаллическом Nb после различных температур отжига. Цифры у спектральных линий указывают номер компоненты.

вышением температуры. Это объясняется диффузией атомов Co из границ зерен в объем кристаллитов.

Изомерный сдвиг второй линии (компонента 2) близок к изомерному сдвигу атомов мёссбауэровского изотопа в регулярной решетке Nb. Эту линию формируют атомы мёссбауэровского изотопа, локализованные в приграничных областях кристаллитов.

Результаты атомистического моделирования зернограничной диффузии показывают, что в отличие от объемной диффузии, при диффузии элементов замещения по границам зерен может реализовываться не только вакансионный, но и междоузельный механизм диффузии [16].

В работе [8] было показано, что на основании эмиссионных мёссбауэровских исследований можно определить механизм зернограничной диффузии.

Если изомерный сдвиг зернограничной линии (компоненты 1) превышает изомерный сдвиг объемной линии (компоненты 2), это означает, что электронная плотность на ядрах атомов мёссбауэровского изотопа, расположенных в границах зерен, больше, чем на ядрах атомов в объеме. Это показывает, что диффузия по границам зерен протекает по междоузельному механизму. Напротив, если изомерный сдвиг зерногранич-

ной линии меньше, чем объемной, т.е. электронная плотность на ядрах атомов в границах зерен меньше, чем в объеме, то это свидетельствует о вакансионном механизме зернограничной диффузии.

В работе [8] было показано, что междоузельный механизм зернограничной диффузии реализуется, если размер диффундирующих атомов заметно меньше размеров атомов матрицы. Если же размер диффундирующих атомов больше или близок к размеру атомов матрицы, то реализуется вакансионный механизм зернограничной диффузии.

Радиус атомов Co (0.125 нм) существенно меньше радиуса атомов Nb (0.145 нм) [17]. Поэтому можно было ожидать, что зернограничная диффузия Co в Nb протекает по междоузельному механизму. Как видно из рис. 3, изомерный сдвиг зернограничной линии (компоненты 1) больше, чем объемной (компоненты 2). Это доказывает, что зернограничная диффузия Co в Nb протекает по междоузельному механизму.

Противоположная ситуация имеет место в случае зернограничной диффузии олова в ниобии: радиус атомов олова (0.158 нм) больше, чем ниобия (0.145 нм) [17]. Поэтому можно было ожидать, что в этом случае зернограничная диффузия олова в ниобии будет протекать по вакансионному механизму. В работах [10, 11] это предположение было подтверждено на основании проведен-

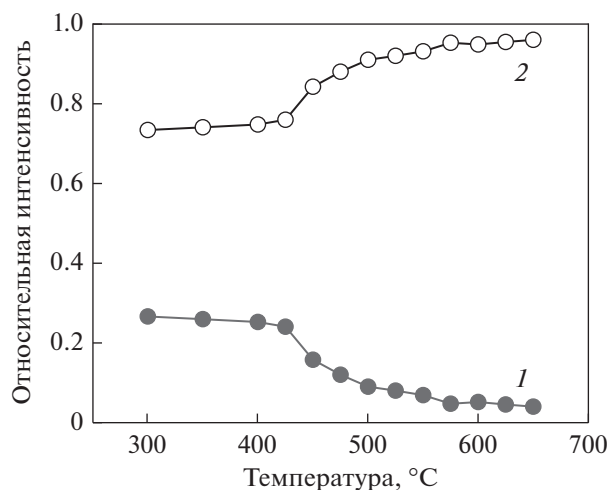


Рис. 4. Зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига. Цифры у кривых обозначают номер компоненты спектра.

ных мессбауэровских исследований. При анализе результатов мессбауэровских исследований мы будем опираться на уточненную модель зернограничной диффузии, учитывающую наличие приграничных слоев равновесного состава, предложенную в работах [18, 19]. Согласно этой модели, при низких температурах, когда объемная диффузия заморожена, атомы, диффундирующие по границам зерен, частично переходят в приграничный моноатомный слой равновесного состава в результате протекания реакции на поверхности раздела между границей зерна и окружающей матрицей. Этим, в частности, объясняется наличие двух линий в зернограничных мессбауэровских спектрах. При более высоких температурах возможна объемная диффузия из границы в приграничные области кристаллитов.

На рис. 4 приведены зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига. На этих зависимостях обнаруживаются два участка. На низкотемпературном участке относительные интенсивности спектральных линий меняются относительно слабо. По-видимому, это объясняется тем, что при этих температурах возможно только перераспределение диффундирующих атомов между границей зерна и приграничными слоями равновесного состава, а диффузия из границы зерна в объем кристаллитов отсутствует.

Согласно [17, 18], на этой стадии коэффициент зернограничной сегрегации связан с относительными интенсивностями спектральных линий следующим соотношением:

$$s = \frac{I_1}{I_2}, \quad (1)$$

где s — коэффициент зернограничной сегрегации, а I_1 и I_2 — относительные интенсивности компоненты 1 и 2 соответственно.

В результате обработки полученных экспериментальных результатов было получено следующее выражение для температурной зависимости коэффициента зернограничной сегрегации Co в Nb:

$$s = 0.18_{\pm 0.03} \times \exp\left(\frac{3300 \pm 100}{RT}\right), \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, а T — абсолютная температура.

Высокотемпературный участок, для которого характерна более резкая зависимость относительных интенсивностей спектральных линий от температуры, соответствует началу диффузии примесных атомов в объем кристаллитов.

Коэффициент объемной диффузии кобальта в ниобии равен [12]:

$$D_{Co}^{Nb} = 0.11 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{274100}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (3)$$

Глубину проникновения Co в объем Nb можно оценить с помощью выражения

$$x = \sqrt{Dt}, \quad (4)$$

где t — время отжига.

С помощью этого выражения была рассчитана глубина проникновения Co в Nb в процессе диффузионного отжига (табл. 1).

Как видно из таблицы, при температурах 300–575°C объемная диффузия кобальта в ниобии подавлена: расчетная глубина проникновения не превышает 1 нм. В то же время данные мессбауэровских исследований показывают, что уже начиная с 450°C имеет место диффузия атомов Co в объем кристаллитов. Подобный эффект наблюдался в предыдущих мессбауэровских исследованиях зернограничной диффузии [2–4, 9–11]. В работе [20] этот эффект был объяснен наличием приграничных зон ускоренной диффузии, ширина которых составляет ~1 нм. На примере диффузии Co в W было показано, что эффективный коэффициент диффузии в этих зонах значительно

Таблица 1. Расчетная глубина проникновения Co в Nb в результате объемной диффузии за время диффузионного отжига при исследуемых температурах

$T, ^\circ\text{C}$	300	350	400	425	450	475	500	525	550	575	600	625	650
$x, \text{ нм}$	0.0002	0.001	0.006	0.015	0.03	0.07	0.15	0.29	0,54	0.97	1.7	2.8	4.7

превышает коэффициент объемной диффузии, но при этом более, чем на 10 порядков меньше коэффициента зернограничной диффузии. Поэтому, несмотря на высокие значения коэффициента диффузии в этих зонах, мы склонны полагать, что диффузия в них протекает по вакансионному механизму. В пользу этого говорят и данные мессбауэровских исследований, которые показывают, что атомы, диффундирующие в эти области, находятся в позициях, аналогичных позициям замещения в регулярной решетке.

С этой точки зрения наблюдаемую температурную зависимость относительных интенсивностей спектральных линий можно объяснить следующим образом. При отжиге вплоть до температуры 425°C имеет место только перераспределение атомов Co между границей зерна и приграничными слоями равновесного состава. Начиная с температуры 450°C становится возможной диффузия в приграничных зонах ускоренной диффузии. Следствием этого является уменьшение относительной интенсивности зернограничной линии (компоненты 1) и увеличение относительной интенсивности объемной линии (компоненты 2). Выше 550°C относительные интенсивности спектральных линий уже почти не меняются. Это объясняется тем, что приграничные области уже насыщены кобальтом, а обычная объемная диффузия все еще в значительной степени подавлена.

Представляет интерес сравнить результаты настоящего исследования и изучения зернограничной диффузии и сегрегации ^{119}mSn в поликристаллическом ниобии, выполненного в работах [10, 11]. Это сравнение показывает, что коэффициент зернограничной сегрегации Sn в Nb значительно больше, чем Co, и резко зависит от температуры. Отметим также, что диффузия Co из границ зерен Nb в приграничные области фиксируется уже при 450°C, тогда как диффузия Sn из границ зерен Nb наблюдалась только начиная с 601°C. Это объясняется более медленной скоростью диффузии Sn в Nb по сравнению с Co. Это видно из сравнения коэффициентов объемной диффузии Co и Sn.

Коэффициент объемной диффузии Sn в Nb равен [21]:

$$D_{\text{Sn}}^{\text{Nb}} = 0.14 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{330300}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (5)$$

Используя выражения (3) и (5) для коэффициентов объемной диффузии Co и Sn в Nb, можно показать, что значение коэффициента диффузии Co в Nb при 450°C очень близко к значению коэффициента диффузии Sn в Nb при температуре 600°C. Естественно ожидать, что подобное соотношение будет справедливо и для эффективных коэффициентов диффузии в приграничных областях кристаллитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Co (^{57}Fe) исследован механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация Co в Nb. Показано, что Co диффундирует по границам зерен Nb по межузельному механизму.

Установлена температурная зависимость коэффициента зернограничной сегрегации Co в Nb.

Показано, что диффузия Co из границ зерен в приграничные области кристаллитов начинается при температурах, когда объемная диффузия еще подавлена. Это объясняется наличием узких приграничных зон ускоренной диффузии.

Проведено сравнение зернограничной диффузии и сегрегации Co и Sn в Nb. Продемонстрировано, что они диффундируют по границам зерен Nb по разным механизмам, что объясняется различием их атомных размеров. Показано, что Sn более склонно к зернограничной сегрегации в Nb, чем Co.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *Kaigorodov V.N., Klotsman S.M.* Impurity states in the grain boundaries and adjacent to them crystalline regions // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 14. P. 9374–9399.
3. *Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Жеребцов Д.В.* Типы и свойства состояний, локализованных вне ядра областей сопряжения кристаллитов и заселяемых при межкристаллитной диффузии ^{57}Co в поликристаллическом хrome // ФММ. 1998. Т. 85. № 3. С. 142–151.
4. *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.
5. *Попов В.В., Грабовецкая Г.П., Сергеев А.В., Мишин И.П.* ЯГР-спектроскопия границ зерен субмикрористаллического молибдена, полученного интенсивной пластической деформацией // ФММ. 2008. Т. 106. № 5. С. 507–511.
6. *Popov V.V., Popova E.N., Sergeev A.V., Stolbovsky A.V., Valiev R.Z., Kazhanov 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.
7. *Попов В.В.* Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поликристаллической меди // ФММ. 2012. Т. 113. № 9. С. 930–934.

8. *Popov V.V.* Mössbauer spectroscopy of interfaces in metals // *Phys. Met. Metallogr.* 2012. V. 113. № 13. P. 1257–1289.
9. *Попов В.В., Сергеев А.В.* Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поликристаллического молибдена // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 4. С. 400–407.
10. *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.
11. *Попов В.В., Кайгородов В.Н., Попова Е.Н., Столбовский А.В.* Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поли- и нанокристаллического ниобия // *РАН. Сер. физическая.* 2007. Т. 71. № 9. С. 1280–1284.
12. *Ablitzee D.* Diffusion of niobium, iron, cobalt, nickel and copper in niobium // *Philosoph. Magazine.* 1977. V. 35. № 5. P. 1239–1256.
13. *Schnetweiss O, Čermák J., Turek I., Lejček P.* Investigations of grain boundaries in copper using emission Mössbauer spectroscopy // *Hyperfine Interactions.* 2000. V. 126. P. 215–218.
14. *Ingalls R., Drickamer H.G., De Pasqualki G.* Isomer shift of Fe^{57} under pressure // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. № 2. P. 165–170.
15. *Mossbauer Effect Data Center* (www.unca.edu/medc).
16. *Suzuki A., Mishin Y.* Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries // *Interface Sci.* 2003. V. 11. P. 131–148.
17. *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
18. *Попов В.В.* Модель зернограничной диффузии, учитывающая наличие приграничных слоев равновесного состава // *ФММ.* 2006. Т. 102. № 5. С. 485–493.
19. *Popov V.V.* Analysis of possibilities of Fisher's model development // *Solid State Phenomena.* 2008. V. 138. С. 133–144.
20. *Попов В.В., Сергеев А.В., Архипова Н.К., Истомина А.Ю.* Определение параметров зернограничной диффузии и сегрегации Со в W с использованием уточненной модели зернограничной диффузии // *ФММ.* 2011. Т. 112. № 3. С. 273–284.
21. *Askill J.* Tracer Diffusion of Sn113 in Niobium // *Phys. Status Solidi.* 1965. V. 9. P. K167–K168.