## МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ "МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ"

УДК 669.27:543.429.3

# ЭМИССИОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В СПЛАВЕ Ni-34%Сu

© 2020 г. В. В. Попов<sup>1,\*</sup>, А. В. Столбовский<sup>1</sup>, С. А. Мурзинова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\**E-mail: vpopov@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 20.05.2019 г. После доработки 20.09.2019 г. Принята к публикации 15.10.2019 г.

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии выполнено исследование границ зерен в сплаве Ni—34%Cu. Определен механизм зернограничной диффузии Co в исследуемом сплаве и коэффициент зернограничной сегрегации этого элемента. Обнаружена зернограничная сегрегация межузельных примесей при низких температурах отжига.

DOI: 10.31857/S002347612003025X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Мессбауэровская спектроскопия (МС) позволяет получить важную информацию, касающуюся зернограничной диффузии и состояния границ зерен ( $\Gamma$ 3), которую сложно или невозможно получить другими методами. Наиболее широко используемым методом МС является абсорбционная ядерная гамма-резонансная (ЯГР) спектроскопия. Однако ее использование для исследования ГЗ в крупнозернистых материалах практически исключено, поскольку объемная доля ГЗ в таких материалах крайне незначительна. Больше возможностей предоставляет эмиссионная ЯГР-спектроскопия. В [1] был разработан метод исследования ГЗ и приграничных областей, основанный на использовании ускоренной диффузии по ГЗ в сочетании с эмиссионной ЯГР-спектроскопией. К настоящему времени этот метод хорошо апробирован и выполнен большой объем исследований ГЗ в различных металлах [2-7]. Цель настоящей работы исследование ГЗ в поликристаллическом сплаве Ni-34%Си с крупнозернистой структурой.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на образцах поликристаллического сплава Ni-34at.%Cu. Перед приготовлением образцов-источников образцы подвергали стабилизирующему отжигу при 800°C в сверхвысоковакуумной печи Varian. Вследствие такой обработки ГЗ имели рекристаллизационное происхождение, а размер кристаллитов составлял ~150 мкм.

Для получения мессбауэровского образца-источника на одну из поверхностей образца площалью ~1 см<sup>2</sup> методом электролитического осаждения наносили мессбауэровский радионуклид <sup>57</sup>Со в количестве 30–40 МБк. С целью внедрения атомов мессбауэровского изотопа в ГЗ образец с нанесенным радиоизотопом отжигали при 200°С (~0.30 T<sub>пп</sub>) в течение 11 ч. При этой температуре объемная диффузия подавлена, и атомы Со диффундируют только по ГЗ. Последний этап приготовления образца состоит в удалении непродиффундировавшего изотопа с поверхности и снятии тонкого поверхностного слоя, в который атомы радиоизотопа могли проникнуть не в результате диффузии вдоль большеугловых ГЗ, а по дислокациям и малоугловым границам. Снятие поверхностного слоя необходимо еше 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 в [8] при эмиссионных мессбауэровских исследованиях ГЗ в поликристаллической меди.

Наряду с зернограничным мессбауэровским источником в работе был приготовлен объемный (эталонный) мессбауэровский источник с использованием такой же методики. В качестве эталонного источника был взят крупнозернистый образец сплава Ni–34%Сu, на поверхность которого было электролитически осаждено ~20 МБк радионуклида <sup>57</sup>Сo. Диффузионный отжиг этого образца проводили при температуре 750°С.



**Рис. 1.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  ${}^{57}$ Co( ${}^{57}$ Fe) в поликристаллическом сплаве Ni-34%Cu после различных температур отжига. Температуры отжига указаны на рисунках; 1 и 2 — номера компонент спектра.

Эмиссионный ЯГР-спектр снимали на мессбауэровском спектрометре MS-1101E с резонансным детектором БДГРС-2А-Fe при комнатной температуре образца и детектора. Обработку мессбауэровских спектров осуществляли по программе Univem MS. Погрешность в определении изомерного сдвига составляла 0.01–0.02 мм/с.

После измерения зернограничного ЯГР-спектра образца, полученного при самой низкой температуре диффузионного отжига, проводили диффузионные отжиги при более высоких температурах (до 450°С) в течение 2 ч с последующим снятием ЯГР-спектров.

Поскольку в настоящей работе использовали эмиссионную ЯГР-спектроскопию, то образец был источником  $\gamma$ -квантов, а поглотитель находился в резонансном детекторе. В связи с этим измеряли изомерные сдвиги поглотителя по отношению к образцу-источнику. При этом проводили пересчет на поглотитель <sup>57</sup>Fe в  $\alpha$ -Fe. Поэтому далее приводятся значения изомерного сдвига <sup>57</sup>Fe в  $\alpha$ -Fe по отношению к образцу-источнику.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эмиссионный ЯГР-спектр эталонного источника представляет собой одиночную линию, хорошо описываемую лоренцевой формой линий с изомерным сдвигом –0.04 мм/с, что согласуется с литературными данными (изомерный сдвиг для Ni составляет 0.00 [9], для Cu – 0.23 [10]).

На рис. 1 приведены эмиссионные мессбауэровские спектры, снятые с образца сплава Ni-

34%Си, отожженного при различных температурах. Видно, что вплоть до 400°С в спектре присутствуют две линии – компоненты 1 и 2. Изомерный сдвиг компоненты 1 значительно отличается от изомерного сдвига атомов, локализованных в регулярной решетке. Следовательно, атомы, формирующие эту линию, расположены в ГЗ. Подтверждением является то, что относительная интенсивность этой линии уменьшается с повышением температуры отжига. Изомерный сдвиг второй линии (компоненты 2) близок к изомерному сдвигу атомов в регулярной решетке, показывая, что атомы, формирующие эту линию, расположены в приграничных областях кристаллитов. Интенсивность этой линии увеличивается с повышением температуры отжига.

На основе компьютерного моделирования было показано, что в отличие от объемной диффузии зернограничная диффузия может протекать не только по вакансионному, но и по межузельному механизму [11]. Из сравнения изомерных сдвигов зернограничной (компонента 1) и объемной (компонента 2) линий мессбауэровского спектра можно сделать заключение о механизме зернограничной диффузии [6]. Изомерные сдвиги определяются электронной плотностью на ядрах атомов мессбауэровского изотопа. Если плотность электронов на ядрах в ГЗ выше, чем в объеме кристаллитов, это означает, что диффундирующие атомы находятся в стесненных позициях, т.е. наиболее вероятно в междоузлиях. Следовательно, межкристаллитная диффузия протекает по междоузлиям. Напротив, если плотность элек-



**Рис. 2.** Зависимости относительных интенсивностей (а) и изомерных сдвигов (б) спектральных линий поликристаллического сплава Ni-34%Cu от температуры отжига; *1* и 2 – номера компонент спектра.

тронов на ядрах в ГЗ ниже, чем в объеме, можно сделать вывод, что реализуется вакансионный механизм зернограничной диффузии. Как видно из рис. 1, в случае зернограничной диффузии Со по границам зерен в сплаве Ni–34%Си изомерный сдвиг компоненты 1 меньше, чем компоненты 2, т.е. электронная плотность на ядрах атомов диффундирующей примеси в ГЗ ниже, чем в объеме кристаллитов. Таким образом, зернограничная диффузия в данном случае протекает по вакансионному механизму.

Реализация того или иного механизма зернограничной диффузии определяется соотношением атомных размеров основного металла и диффундирующей примеси [6]. Если размера атомов диффузанта значительно меньше размера атомов основного металла, то зернограничная диффузия протекает по междоузлиям. Наоборот, если радиус диффундирующего атома близок или больше, чем радиус матрицы, то реализуется вакансионный механизм зернограничной диффузии. В рассматриваемом случае реализуется последний вариант ( $r_{Co} = 0.125$ ,  $r_{Ni} = 0.124$ ,  $r_{Cu} = 0.128$  нм [12]).

Присутствие компоненты 2 в спектрах при температурах, когда объемная диффузия подавлена (200–250°С), свидетельствует о переходе части диффундирующих атомов в приграничные области кристаллитов. Подобная картина наблюдалась и для других исследованных металлов [2–7]. Это не согласуется с классической моделью Фишера [13], согласно которой диффундирующие атомы не могут переходить в матрицу, если объемная диффузия подавлена.

Чтобы объяснить полученные результаты, была предложена уточненная модель зернограничной диффузии [14, 15]. В этой модели предполагается, что с ГЗ контактируют тонкие слои, в которых устанавливается равновесная концентрация диффундирующего компонента в результате реакции на поверхности раздела между ГЗ и окружающей матрицей. Предполагается, что эта реакция протекает значительно быстрее объемной диффузии, вследствие чего диффундирующее вещество проникает в приграничные слои даже когда объемная диффузия подавлена. При более высоких температурах становится возможным проникновение вещества в более отдаленные от границы участки матрицы в результате объемной диффузии. На основании мессбауэровских исследований было показано, что ширина приграничных слоев составляет приблизительно половину диффузионной ширины ГЗ [15]. С учетом имеющихся оценок диффузионной ширины ГЗ (0.5-0.7 нм) [16, 17] ширина приграничных слоев равновесного состава близка к моноатомной. Как показано в [18], предложенная модель в равной степени пригодна для обработки данных радиометрического анализа и эмиссионной МС.

На рис. 2 приведены зависимости относительных интенсивностей и изомерных сдвигов спектральных линий от температуры отжига.

Как отмечалось ранее, с повышением температуры отжига относительная интенсивность компоненты 1 уменьшается вплоть до ее полного исчезновения, а относительная интенсивность компоненты 2 увеличивается. При этом на температурных зависимостях относительных интенсивностей компонентов наблюдаются два участка. На низкотемпературном участке относительные интенсивности компонентов практически не меняются с температурой. С точки зрения уточненной модели зернограничной диффузии в объеме кристаллитов на низкотемпературном участке диффузия отсутствует. На основании относительных интенсивностей спектральных линий на этой стадии можно определить коэффициент зернограничной сегрегации. Согласно [6] коэффициент сегрегации равен

$$s = \frac{I_1}{I_2},\tag{1}$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — относительные интенсивности компонент 1 и 2.

В данном случае коэффициент сегрегации близок к единице и практически не зависит от температуры. На высокотемпературном участке относительные интенсивности спектральных линий резко изменяются — относительная интенсивность компоненты 1 уменьшается, а компоненты 2 — увеличивается. Этот участок соответствует диффузии Со в объем кристаллитов.

Проанализируем температурные зависимости изомерных сдвигов (рис. 2б). Видно, что изомерный сдвиг компоненты 2 с температурой почти не меняется, тогда как изомерный сдвиг компоненты 1 изменяется значительно. Согласно [2, 6] основной причиной изменений изомерных сдвигов компонент в ЯГР-спектрах чистых металлов являются происходящие в них объемные изменения, приводяшие к изменению плотности *s*-электронов на ядрах мессбауэровских атомов. Увеличение объема, приходящегося на атом, приводит к понижению плотности *s*-электронов на ядрах мессбауэровских атомов и уменьшению изомерного сдвига соответствующей компоненты эмиссионного ЯГР-спектра. Объемные изменения могут быть вызваны сегрегацией межузельных примесей или избыточным свободным объемом. В случае ГЗ рекристаллизационного происхождения избыточный свободный объем отсутствует. Поэтому изменения изомерных сдвигов могут быть обусловлены только сегрегацией межузельных примесей. Отсутствие изменений изомерного сдвига компоненты 2 свидетельствует об отсутствии сегрегации межузельных примесей в приграничных областях кристаллитов. Изомерный сдвиг компоненты 1 заметно изменяется с температурой отжига. Низкие значения изомерного сдвига при температурах отжига 200-250°C, повидимому, свидетельствуют о наличии зернограничной сегрегации межузельных примесей. С повышением температуры отжига изомерный сдвиг увеличивается и при 350°С выходит на некоторое постоянное значение, что позволяет утверждать, что с повышением температуры зернограничная сегрегация межузельных примесей уменьшается и при 350°С исчезает.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии выполнены исследования границ

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 3 2020

зерен в сплаве Ni-34%Cu с крупнозернистой структурой и границами зерен рекристаллизационного происхождения.

Показано, что зернограничная диффузия Со в исследуемом сплаве протекает по вакансионному механизму.

Определен коэффициент зернограничной сегрегации Со и показано, что для данного сплава он близок к единице.

Зафиксировано наличие зернограничной сегрегации межузельных примесей при температурах отжига ниже 300°С.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема "Функция", Г.р. № АААА-А19-119012990095-0) при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18–10–2–37).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кайгородов В.Н., Клоцман С.М. //* Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. № 6. С. 386.
- Kaigorodov V.N., Klotsman S.M. // Phys. Rev. B. 1994.
  V. 49. № 14. P. 9374.
- Kaigorodov V.N., Popov V.V., Popova E.N. et al. // J. Phase Equilibria Diffusion. 2005. V. 26. № 5. P. 510.
- 4. Попов В.В., Кайгородов В.Н., Попова Е.Н., Столбовский А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 9. С. 1280.
- 5. *Попов В.В.* // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 9. С. 930.
- Popov V.V. // Phys. Met. Metallogr. 2012. V. 113. № 13. P. 1257.
- 7. Попов В.В., Сергеев А.В. // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 4. С. 400.
- 8. Schnetweiss O., Čermák J., Turekaand I., Lejček P. // Hyperfine Interactions. 2000. V. 126. P. 215.
- Ingalls R., Drickamer H.G., De Pasquali G. // Phys. Rev. 1967. V. 155. № 2. P. 165.
- 10. Mossbauer Effect Data Center (www.unca.edu/medc).
- 11. Suzuki A., Mishin Y. J. // Metastable Nanocryst. Mater. 2004. V. 19. P. 1.
- Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова И.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 13. Fisher J.C. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. № 1. P. 74.
- Попов В.В. // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 102. № 5. С. 485.
- Popov V.V. // Solid State Phenomena. 2008. V. 138. C. 133.
- Atkihson A., Teylor R.I. // Philos. Mag. 1981. V. 43. № 4. P. 979.
- 17. Sommer J., Herzig C.J. // Appl. Phys. 1992. V. 72. № 7. P. 2758.
- Popov V.V., Sergeev A.V. // Diffusion Foundations. 2015. V. 5. C. 21.