

05

Зернограничная диффузия никеля в субмикроструктурном молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией

© Г.П. Грабовецкая, И.П. Мишин, И.В. Раточка,
С.Г. Псахье, Ю.Р. Колобов

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
E-mail: grabg@ispms.tsc.ru
Белгородский государственный университет, Белгород

Поступило в Редакцию 5 июня 2007 г.

Методом оже-спектроскопии определены профили распределения концентрации никеля в границах зерен по глубине в субмикроструктурном молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией. Рассчитаны коэффициенты и энергия активации зернограничной диффузии никеля в субмикроструктурном молибдене в интервале температур 973–1123 К. Из полученных результатов следует, что различие коэффициентов зернограничной диффузии никеля в субмикроструктурном и крупнозернистом молибдене связано с неравновесным состоянием границ зерен, формируемым при интенсивной пластической деформации.

PACS: 66.30.Pa

С созданием нового класса материалов — наноструктурных металлов и сплавов, имеющих достаточно большую объемную долю материала, относящегося к границам зерен и приграничным областям, все большее значение приобретает знание закономерностей и параметров зернограничной диффузии. Этот вопрос особенно важен для

объемных наноструктурных и субмикроструктурных (СМК) материалов, получаемых методами интенсивной пластической деформации (ИПД), границы зерен (ГЗ) которых содержат высокую плотность дефектов деформационного происхождения, вследствие чего являются неравновесными [1].

Классическим методом определения параметров зернограницной диффузии (коэффициентов диффузии, энергии активации диффузии, диффузионной ширины границы зерна) является получение экспериментальных профилей распределения по глубине слоевой концентрации или концентрации в ГЗ диффузанта (примеси или изотопа) после диффузионного отжига. Анализ профилей распределения концентрации диффузанта по глубине позволяет в рамках принятых моделей рассчитать значения коэффициентов зернограницной диффузии и определить их зависимость от температуры.

При относительно невысоких температурах до $(0.3-0.4) T_m$ (T_m — температура плавления) в поликристаллическом материале основной диффузионный массоперенос осуществляется по границам зерен: объемная диффузия „заморожена“ (диффузионный путь меньше 1 nm). В указанном интервале температур при небольших временах диффузионных отжигов диффузия в ГЗ проходит либо в режиме диффузии **С** (отток диффузанта из ГЗ в объем зерна отсутствует), либо — в режиме типа **В** (отток диффузанта из ГЗ в объем зерна минимален) [2]. В первом случае глубина проникновения диффузанта по ГЗ в объем поликристалла будет определяться лишь параметрами зернограницной диффузии, во втором — параметрами как зернограницной, так и объемной диффузии. Согласно уточненной классификации режимов зернограницной диффузии для металлов и сплавов с малым размером зерна [3], глубина проникновения диффузанта в ГЗ (L_b) в режиме **С** определяется выражением

$$L_b = (D_b t)^{1/2}, \quad (1)$$

где D_b — коэффициент зернограницной диффузии, t — время диффузионного отжига. Отсюда, по глубине проникновения диффузанта, определенной по экспериментальному профилю распределения концентрации диффузанта в ГЗ в режиме диффузии **С**, можно рассчитать величину D_b .

В данной работе для исследования особенностей зернограницной диффузии в СМК металлах, полученных ИПД, использовали систему Mo(Ni) (в скобках здесь и далее указана примесь — диффузанта).

Субмикроструктурная структура в молибдене со средним размером элементов зеренно-субзеренной структуры $0.45 \mu\text{m}$ была получена ИПД методом кручения под давлением. Система $\text{Mo}(\text{Ni})$ имеет униполярную растворимость (никель практически не растворяется в объеме зерен молибдена и сегрегирует по ГЗ). В такой системе отток примеси из границы в объем зерна даже в режиме диффузии в ГЗ типа **B** будет незначителен. Другой особенностью системы $\text{Mo}(\text{Ni})$ является склонность молибдена к межкристаллитному разрушению. Это позволяет на поперечном изломе образца после диффузионных отжигов определить профиль распределения концентрации никеля (C_{Ni}) по глубине непосредственно в ГЗ молибдена.

Известно [4], что температурный интервал существования режима диффузии **C** никеля в ГЗ крупнозернистого молибдена при временах диффузионного отжига 2–5 h соответствует температурам ниже 1273 К. Поэтому в работе были проведены исследования влияния отжигов в интервале температур 873–1273 К на термостабильность СМК структуры молибдена. Эти исследования показали, что после отжига при температуре 1273 К 1 h в отдельных участках образца наблюдаются частичная рекристаллизация и рост зерен. Отжиги при температуре ниже 1173 К 4–6 h не изменяют размеров элементов зеренно-субзеренной СМК структуры молибдена.

Диффузионные отжиги СМК молибдена, покрытого пленкой никеля толщиной 5–7 μm , проводили в вакууме 10^{-2} Па в интервале температур 973–1123 К 2–5 h. Проникновение никеля в объем молибдена с поверхности за счет объемной диффузии при температуре 1123 К (коэффициент объемной диффузии $7.1 \cdot 10^{-24} \text{m}^2/\text{s}$) за 5 h не превышает 1 nm, поэтому объемную диффузию при выбранных режимах диффузионных отжигов можно считать „замороженной“. Исследования структуры СМК системы $\text{Mo}(\text{Ni})$ показали, что после указанных диффузионных отжигов размеры элементов зеренно-субзеренной структуры не изменились. Это свидетельствует об отсутствии миграции ГЗ в процессе указанных диффузионных отжигов.

Распределение C_{Ni} по глубине в молибдене после диффузионных отжигов определяли на поперечном изломе образца методом оже-спектроскопии. Измерения C_{Ni} в ГЗ производили на установке „ШХУНА-2“, в сверхвысоковакуумной камере (давление 10^{-7} Па) которой размещен оже-анализатор с разрешением по энергии 0.7%. Запись энергетических спектров оже-электронов осуществлялась в режиме

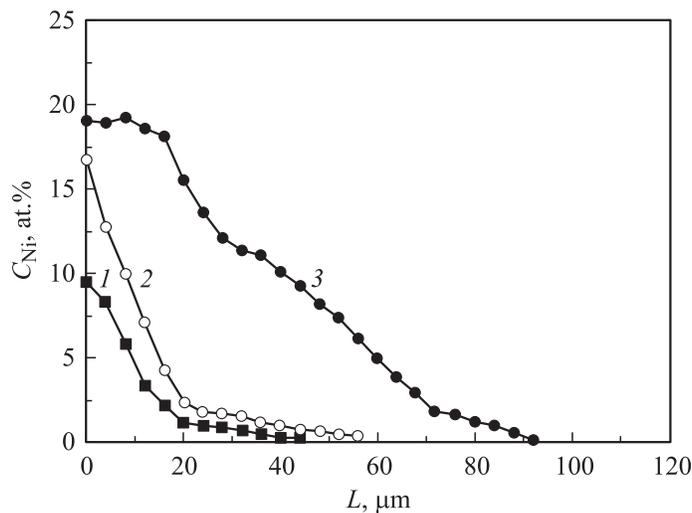


Рис. 1. Профили распределения концентрации никеля по глубине проникновения в СМК молибдена: 1 — диффузионный отжиг при температуре 973 К 5 ч; 2 — 1073 К 2 ч; 3 — 1123 К 3 ч.

зондирования электронным пучком без сканирования. Диаметр пучка составлял 1–1.5 μm. Расчет C_{Ni} в ГЗ проводили исходя из определения концентраций пяти элементов: молибдена, никеля, кислорода, водорода и азота. Ошибка в определении концентрации никеля в ГЗ составляла 20%.

На рис. 1 представлены профили распределения C_{Ni} в ГЗ СМК молибдена после диффузионных отжигов. Для расчета D_b по глубине проникновения никеля в молибден по ГЗ использовалось уравнение (1). За величину L_b (наибольшая глубина проникновения) принималось расстояние от поверхности образца, на котором концентрация никеля составляла 0.5 at.%, что соответствует пределу разрешения метода оже-спектроскопии по концентрации. Результаты расчета D_b представлены в таблице. Здесь же для сравнения приведены значения D_b никеля в крупнозернистом молибдене, определенные в [5] методом оже-спектроскопии. Из таблицы видно, что значения D_b никеля в СМК молибдене в интервале температур 1123–973 К на 2–3 порядка превышают соответствующие в крупнозернистом. При этом разница

Коэффициенты зернограничной диффузии никеля в молибдене

Температура, К	$D_b, \text{m}^2/\text{s}$	
	Крупнозернистый молибден	СМК молибден
1373	$1.0 \cdot 10^{-12}$	
1273	$1.9 \cdot 10^{-13}$	
1123	$*8.7 \cdot 10^{-15}$	$7.8 \cdot 10^{-13}$
1073	$*2.6 \cdot 10^{-15}$	$4.4 \cdot 10^{-13}$
973	$*1.5 \cdot 10^{-16}$	$1.0 \cdot 10^{-13}$

* — значения рассчитаны из экспериментальных данных, полученных при температурах 1373 и 1273 К в предположении, что для коэффициентов зернограничной диффузии выполняется зависимость Аррениуса $D_b = D_{b0} \exp(-Q/RT)$.

в значениях D_b крупнозернистого и СМК молибдена увеличивается с уменьшением температуры диффузионного отжига.

По данным таблицы была построена кривая зависимости D_b никеля в СМК молибдене от температуры (рис. 2). Из наклона этой кривой следует, что энергия активации зернограничной диффузии никеля в СМК молибдене ($Q_b = 121.3 \text{ kJ/mol}$) составляет примерно половину от

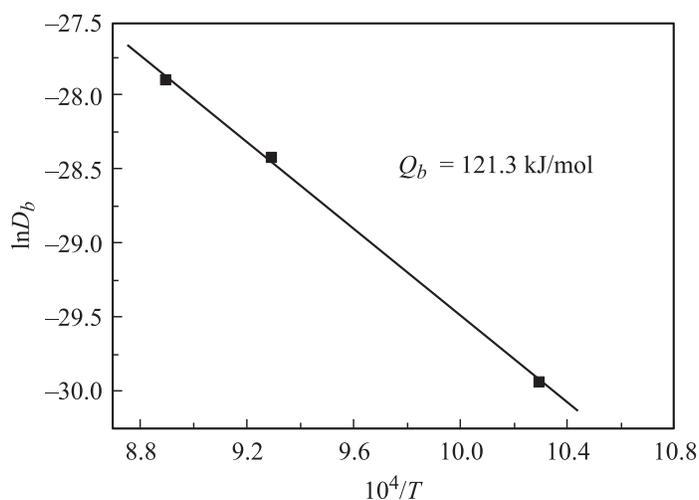


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии никеля в СМК молибдене.

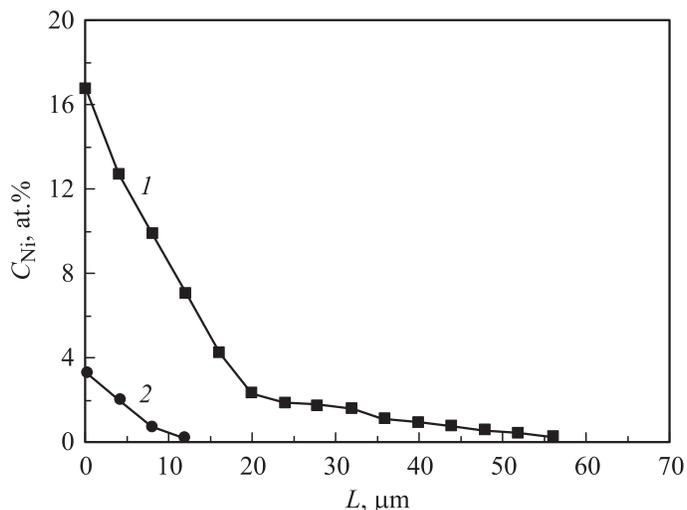


Рис. 3. Профили распределения концентрации никеля по глубине проникновения в СМК молибдена после диффузионного отжига при температуре 1073 К 2 ч: 1 — СМК молибден в состоянии после ИПД; 2 — СМК молибден в состоянии после ИПД + отжиг при 1073 К 2 ч.

энергии активации зернограничной диффузии никеля в крупнозернистом молибдене (245 kJ/mol [5]).

Особенностью ГЗ в СМК материалах, полученных методами ИПД, является их неравновесное состояние. Можно предполагать, что повышение значений D_b никеля в СМК молибдене по сравнению с соответствующими значениями для крупнозернистого связано с изменением состояния ГЗ молибдена в процессе ИПД. Известно [6], что дорекристаллизационные отжики переводят ГЗ СМК молибдена, полученного методами ИПД, в равновесное состояние. Поэтому для выяснения влияния состояния ГЗ на величину D_b никеля в СМК молибдене в данной работе состояние ГЗ изменяли предварительным перед нанесением никеля на поверхность образца отжигом при 1073 К 2 ч. На рис. 3 представлены профили распределения C_{Ni} в ГЗ исходного (после ИПД) и предварительно отожженного СМК молибдена после диффузионного отжига при температуре 1073 К 2 ч. Видно, что глубина проникновения никеля по ГЗ в предварительно отожженном СМК молибдене уменьшилась в ~ 4.5 раза по сравнению с исходным состо-

янием. При этом величина D_b снизилась до значения $6.8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$, близкого к соответствующему значению крупнозернистого молибдена $3.3 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, результаты, полученные на примере системы Mo(Ni), показывают, что коэффициенты зернограничной диффузии в субмикроструктурных металлах, полученных методами интенсивной пластической деформации, в интервале температур $0.3-0.4 T_m$ увеличены на несколько порядков по сравнению с соответствующими для крупнозернистого состояния. При этом величина энергии активации зернограничной диффузии металлов в субмикроструктурном состоянии примерно в 2 раза ниже величины энергии активации зернограничной диффузии для крупнозернистого состояния. Увеличение коэффициентов зернограничной диффузии в рассматриваемых субмикроструктурных металлах связано с неравновесным состоянием границ зерен, формируемым в металлах в процессе интенсивной пластической деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума РАН (проект СО РАН № 2.7) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-17336).

Список литературы

- [1] Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 213 с.
- [2] Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах / Под ред. Б.С. Бокштейна, Ч.В. Копецкого, Л.С. Швиндлермана и др. М.: Наука, 1988. 272 с.
- [3] Kaur I., Mishin Yu., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1995. 512 p.
- [4] Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.
- [5] Раточка И.В., Марвин В.Б., Зверев И.К. и др. // Изв. вузов. Физика. 1992. № 7. С. 28–31.
- [6] Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 278 с.