

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 620.186.8:544.034

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФфуЗИЯ ^{57}Co В НИОБИИ

© 2023 г. В. В. Попов^{а, *}, А. Ю. Истомина^а, Е. В. Осинников^а, Р. М. Фалахутдинов^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

Методом послойного радиометрического анализа выполнено исследование диффузии Co по границам зерен в Nb для интервала температур 723–873 К. Режимы диффузионных отжигов соответствовали кинетическому режиму типа С, когда диффузия протекает только по границам зерен. На основании полученных диффузионных профилей Co в Nb определены значения коэффициента зернограничной диффузии Co в Nb для нескольких температур. Найдено выражение для аррениусовской зависимости коэффициента диффузии Co по границам зерен Nb. На основании полученной температурной зависимости коэффициента зернограничной диффузии Co в Nb и имеющихся в литературе сведений о температурной зависимости тройного произведения получено выражение для температурной зависимости коэффициента зернограничной сегрегации Co в Nb.

Ключевые слова: ниобий, кобальт, границы зерен, зернограничная диффузия, послойный радиометрический анализ

DOI: 10.31857/S0015323022601672, **EDN:** CMWMBN

ВВЕДЕНИЕ

Ниобий обладает уникальным сочетанием свойств, таких как высокая температура плавления, малое сечение захвата тепловых нейтронов, способность образовывать жаропрочные, сверхпроводящие и др. сплавы, высокая коррозионная стойкость, геттерные свойства, низкая работа выхода электронов, хорошие обрабатываемость давлением и свариваемость. Это обуславливает широкие области его применения: ракетостроение, авиационная и космическая техника, радиотехника, электроника, химическое приборостроение, атомная энергетика. Высокая прочность и хорошая коррозионная стойкость, в том числе и при высоких температурах, позволяют применять ниобий в качестве конструкционного материала для изготовления деталей летательных аппаратов, труб и контейнеров для передачи и хранения жидких металлов, оболочек для радиоактивных тепловыделяющих элементов. Кроме того, ниобий является одной из основных составляющих в высокопрочных и сверхпроводящих композитах. Поэтому ниобий, его сплавы и композиты на его основе привлекают большое внимание исследователей [1–4].

Диффузия по границам зерен играет ключевую роль во многих процессах, таких как развитие зернограничной пластической деформации и межзеренного разрушения, ползучесть Кобла, спекание,

различные прерывистые реакции, рекристаллизация и рост зерен, коалесценция зернограничных фаз и некоторых других, протекающих в металлах и сплавах при повышенных температурах. Поэтому информация о параметрах зернограничной диффузии представляет как научный, так и практический интерес.

К сожалению, имеющаяся на сегодняшний день информация о параметрах зернограничной диффузии в металлах и сплавах крайне ограничена и не всегда надежна. Это, в частности, относится к ниобию. Известно лишь несколько работ, в которых исследована зернограничная диффузия в ниобии [5–7]. При этом в работах [5, 6] вообще не указывали, в каком диффузионно-кинетическом режиме проводили измерения, а в работе [7] измерения проводили только в режиме В, когда диффузия по границе зерна сопровождается объемной диффузией из границы в матрицу, т.е. определяли только тройное произведение и не находили значения коэффициентов зернограничной диффузии и сегрегации.

Целью настоящей работы является исследование зернограничной диффузии кобальта в ниобии. Была поставлена задача провести измерения в температурном диапазоне реализации кинетического режима С, когда диффузия протекает только по границам зерен, и определить температурную зависимость коэффициента зернограничной диффузии, а затем с учетом сопоставления с



Рис. 1. Ориентационная ДОРЭ-карта ниобия, отожженного при 1123 К.

данными, полученными в работе [7], оценить коэффициент зернограничной сегрегации.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на поликристаллическом Nb номинальной чистоты 99.98%. Цилиндрические прутки диаметром 10 мм были нарезаны на электроискровом станке на тонкие диски толщиной 2–3 мм.

Одну поверхность образцов шлифовали, а затем полировали до зеркального качества с помощью стандартных металлографических процедур. После этого образцы электрополировали в растворе серной и плавиковой кислот в соотношении 9 : 1 при напряжении 5 В для снятия поверхностного слоя толщиной ~0.1 мм, в котором могли возникнуть микронапряжения при шлифовке и последующей полировке, и в который могли попасть частицы абразива. После электрополировки образцы отжигали в вакууме 10^{-5} Па при температуре 1123 К в течение 4 ч для снятия напряжений и стабилизации зеренной структуры. По данным оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии образцы после отжига имели мелкокристаллическую структуру с размером зерен от 3.5 до 100 мкм. Средний размер зерен после такой обработки составляет ~25 мкм, и в структуре преобладают большеугловые границы. На рис. 1 показан пример ориентационной карты

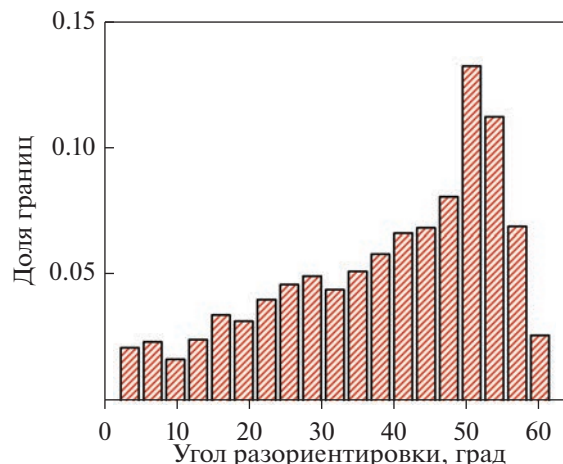


Рис. 2. Распределение границ зерен по углам разориентировки.

ниобия, полученной методом дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ). На рис. 2 представлено распределение границ зерен по углам разориентировки.

Радионуклид ^{57}Co в количестве ~1 МБк был нанесен на одну из поверхностей образцов методом электролитического осаждения. Затем образцы подвергали отжигу в вакууме 10^{-5} Па в высоковакуумной печи Varian в интервале температур 723–873 К. Температуры и длительности отжигов приведены в табл. 1.

Концентрационные профили измеряли путем параллельного снятия слоев методом анодного окисления в концентрированной серной кислоте. Оксидную пленку растворяли в растворе гидроксида калия.

Образцы взвешивали до и после электрополировки на высокоточных аналитических весах ВЛ-120М с точностью 10^{-5} г. Разницу в массе до и после электрополировки использовали для расчета толщины слоев. Остаточную активность на образце измеряли по γ -линии 122 кэВ при помощи цифрового гамма-спектрометра с сцинтилляционным NaI(Tl) детектором. Слоевую активность вычисляли по интегральному остатку по методу Грузина [8].

Таблица 1. Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии Co в Nb

T , К	t , 10^3 с	D_{gb} , $\text{м}^2/\text{с}$	α
723	36	7.13×10^{-17}	120
773	36	4.90×10^{-16}	30
823	36	1.88×10^{-15}	9
873	36	8.00×10^{-15}	3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были проведены исследования в условиях реализации кинетического режима типа С, когда диффузия протекает только по границам зерен.

Реализация того или иного кинетического режима определяется значением параметра α , который в случае примесной зернограницной диффузии равен [9]:

$$\alpha = \frac{s\delta}{2(D_V t)^{1/2}}, \quad (1)$$

где s – коэффициент сегрегации; δ – диффузионная ширина границы зерна; D_V – коэффициент объемной диффузии; t – время.

Согласно [9, 10] режим С реализуется при условии $\alpha > 10$, но согласно [11] на практике достаточным может считаться условие $\alpha > 1$.

При оценке параметра α мы полагали коэффициент сегрегации s равным 100. Это допущение было сделано на основании следующих соображений. Согласно фазовой диаграмме Co–Nb [12], растворимость Co в Nb в твердом состоянии в температурном диапазоне наших измерений составляет около 4 ат. %. Согласно приведенной в работах [13, 14] эмпирической корреляции между растворимостью и зернограницной сегрегацией, значение s должно составлять 10^2 – 10^3 . Мы при оценке параметра α полагали $s = 10^2$.

Следуя работе [15], диффузионную ширину границы зерна δ полагали ~ 0.5 нм.

Коэффициент объемной диффузии Co в Nb рассчитывали по формуле

$$D_V = 3.84 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{256100}{RT}\right), \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}. \quad (2)$$

Это выражение было получено в работе [7] на основании анализа и обработки данных выполненных ранее работ, в которых исследовали объемную диффузию Co в Nb.

Рассчитанные значения параметра α приведены в табл. 1. Видно, что для всех использованных режимов диффузионного отжига соблюдается условие режима С ($\alpha > 1$).

Примеры измеренных концентрационных профилей представлены на рис. 3 как функция квадрата глубины проникновения. Видно, что после резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа профили следуют гауссовскому решению уравнения диффузии.

Коэффициент диффузии Co по границам зерен Nb рассчитывали на основании экспериментальных концентрационных профилей, исполь-

зуя выражение для распределения концентрации в режиме С для мгновенного источника [9]:

$$\bar{C} \propto \exp\left[-\frac{y^2}{4D_{gb}t}\right], \quad (3)$$

где $\bar{C}$ – относительная слоевая концентрация; y – пространственная координата; D_{gb} – коэффициент зернограницной диффузии; t – время диффузионного отжига.

Коэффициенты зернограницной диффузии, D_{gb} , были рассчитаны по наклонам концентрационных профилей как

$$D_{gb} = \frac{1}{4t} \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial y^2} \right)^{-1}, \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}. \quad (4)$$

Определенные коэффициенты зернограницной диффузии Co в Nb представлены в табл. 1, а на рис. 4 показана температурная зависимость коэффициента зернограницной диффузии Co в Nb.

В работе [7] было получено следующее выражение для тройного произведения Co в Nb:

$$s\delta D_{gb} = \left(4.84_{-2.68}^{+5.99}\right) \times 10^{-13} \times \exp\left[-\frac{(149.5 \pm 7.7) \text{ кДж/моль}}{RT}\right], \text{ м}^3/\text{с}. \quad (5)$$

Используя это выражение и предполагая, что диффузионная ширина границы зерна равна 0.5 нм, можно рассчитать коэффициент зернограницной сегрегации на основании найденных значений коэффициента зернограницной диффузии. Такая оценка дает значения даже больше 10^2 . Это подтверждает, что выбранные режимы отжига заведомо соответствуют режиму С, поскольку коэффициент сегрегации в действительности оказывается даже больше, чем предполагалось при оценке параметра α .

Коэффициент зернограницной диффузии Co в Nb может быть экстраполирован следующей аррениусовской зависимостью:

$$D_{gb} = \left(4.49_{-2.40}^{+5.17}\right) \times 10^{-5} \times \exp\left[-\frac{(163.0 \pm 5.0) \text{ кДж/моль}}{RT}\right], \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

Зная температурные зависимости коэффициента зернограницной диффузии Co в Nb, D_{gb} , и тройного произведения, $s\delta D_{gb}$ из выражений (5) и (6), и предполагая, что диффузионная ширина границы зерна $\delta = 0.5$ нм, можно получить температурную зависимость коэффициента зернограницной сегрегации s . В результате было получено

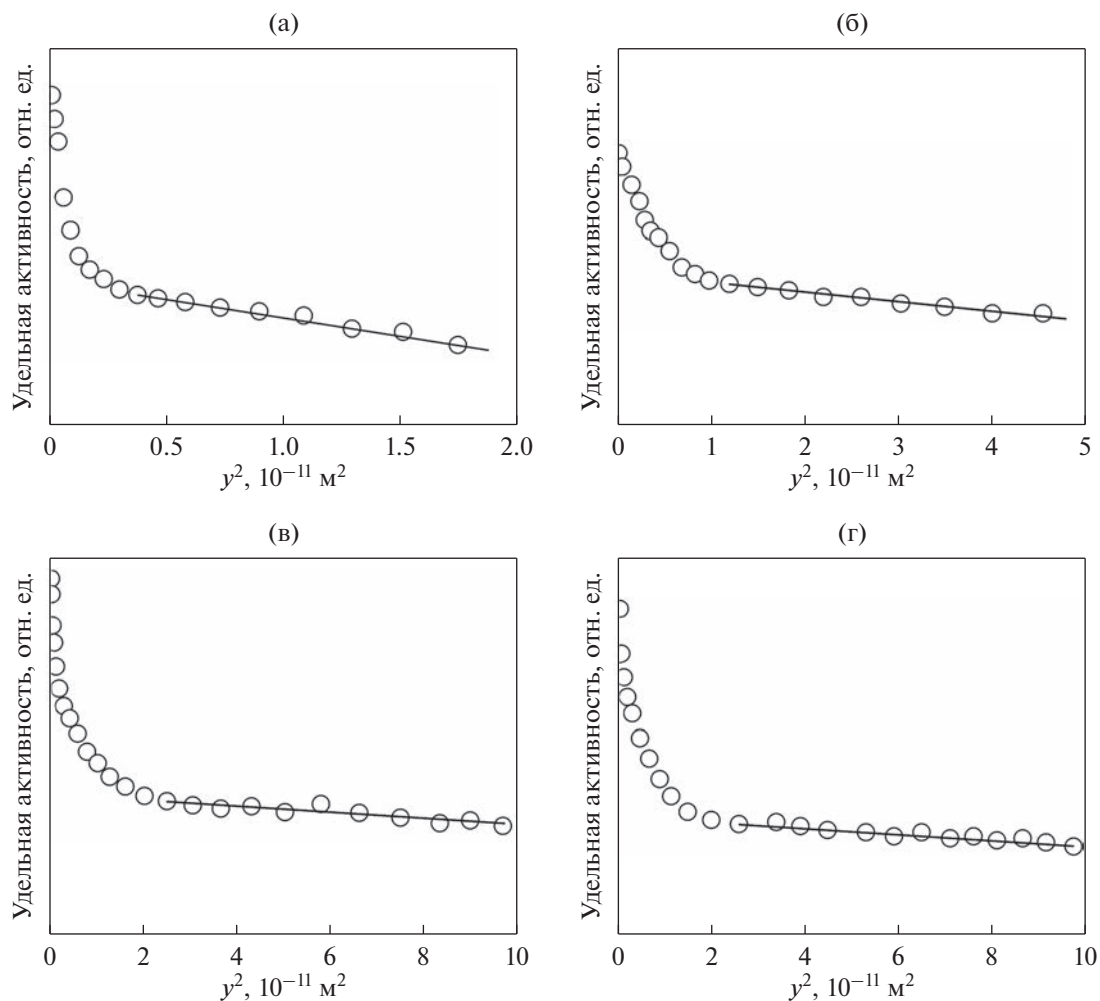


Рис. 3. Профили проникновения для диффузии Co в Nb для температур диффузионного отжига 723 (а), 773 (б), 823 (в) и 873 К (г). Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно уравнению (3).

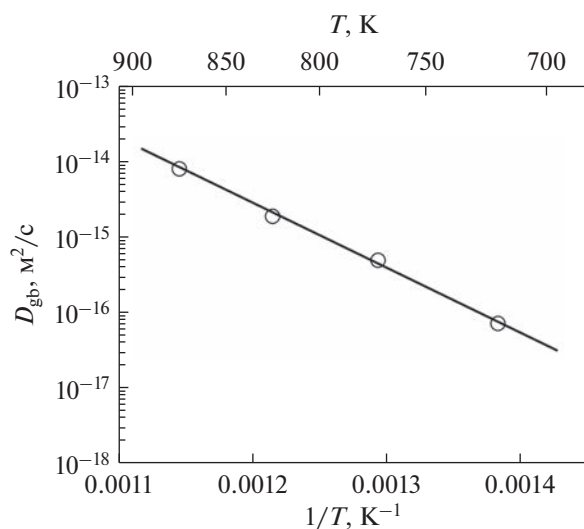


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии Co в Nb.

следующее выражение для коэффициента зернограничной сегрегации Co в Nb:

$$s = 21.5 \exp \left[\frac{13.5 \text{ кДж/моль}}{RT} \right]. \quad (7)$$

Выражение (7) показывает, что коэффициент сегрегации уменьшается с повышением температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом послыоного радиометрического анализа выполнено исследование зернограничной диффузии Co в Nb в температурном интервале, соответствующем кинетическому режиму типа С, при котором диффузия протекает только по границам зерен, и определены значения коэффициента зернограничной диффузии для ряда температур.

В результате обработки полученных данных получено выражение для температурной зависимости коэффициента зернограницной диффузии.

На основании сопоставления найденной температурной зависимости коэффициента зернограницной диффузии и температурной зависимости тройного произведения, определенной в работе Копперса и др. [7], получено выражение для температурной зависимости коэффициента зернограницной сегрегации Co в Nb.

Показано, что коэффициент зернограницной сегрегации Co в Nb уменьшается с повышением температуры.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И. Кинетика рекристаллизации ниобия с субмикроструктурной структурой // ФММ. 2019. Т. 120. № 10. С. 1036–1042.
2. Попова Е.Н., Дерягина И.Л. Эволюция структуры композита Cu–Nb при кручении под высоким давлением и последующем отжиге // ФММ. 2020. Т. 121. № 12. С. 1285–1291.
3. Новосилова Д.С., Поликарпова М.В., Абдюханов И.М., Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Патраков Е.И., Цаплева А.С., Алексеев М.В. Влияние диффузионного отжига сверхпроводников на основе Nb₃Sn с внутренним источником олова на электропроводность стабилизирующей меди // ФММ. 2021. Т. 122. № 1. С. 38–44.
4. Попов В.В., Осинников Е.В., Фалахутдинов Р.М. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен ультрамелкозернистого ниобия, полученного интенсивной пластической деформацией // ФММ. 2022. Т. 123. № 8. С. 881–887.
5. Борисов Е.В., Сенчуков А.Д., Шлыков В.И. Диффузия вольфрама в W, Mo и Nb // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 2. С. 277–281.
6. Гедговд К.Н., Красовский А.И., Новиков С.М. Диффузия цезия в переходные металлы V и VI групп // ФММ. 1980. Т. 50. № 2. С. 137–139.
7. Koppers M., Mishin Yu., Herzig Chr. Fast diffusion of cobalt along stationary and moving grain boundaries in niobium // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42. № 8. P. 2859–2868.
8. Грузин П.Л. Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии // ДАН СССР. 1952. Т. 86. № 2. С. 289–292.
9. Mishin Y., Herzig Chr., Bernardini J., Gust W. Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments. // Int. Mater. Rev. 1997. V. 42. № 4. P. 155–178.
10. Kaur I., Mishin Y., Gust W. Fundamentals of grain and interface boundary diffusion. Wiley & Sons LTD, Chichester, 1995.
11. Divinski S., Lee J.-S., Herzig Chr. Grain boundary diffusion and segregation in compacted and sintered nanocrystalline alloys. // J. Metastable Nanocryst. Mater. 2004. V. 19. P. 55–68.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т. 2 / Под общей редакцией Н.П. Лакишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
13. Hondros E.D., Seah M.P. Segregation to interfaces // Int. Metall. Rev. 1977. V. 22. P. 262–301.
14. Gupta D. Influence of Solute Segregation on Grain-Boundary Energy and Self-Diffusion // Metall. Trans. A. 1977. V. 8A. P. 1431–1438.
15. Divinski S.V., Bokstein B.S. Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion // Defect and Diffusion Forum 2011. V. 309–310. P. 1–8.