

# Зернограничная диффузия в нанокристаллах при зависящем от времени коэффициенте диффузии

© А.А. Назаров

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,  
450001 Уфа, Россия

E-mail: Nazarov@anrb.ru

(Поступила в Редакцию 15 октября 2002 г.)

Получено решение уравнения зернограничной диффузии в режиме, который характеризуется отсутствием „отсоса“ диффузанта от границ в зерна, при условиях, когда коэффициент диффузии уменьшается со временем от некоторого повышенного значения до значения, характерного для равновесных границ зерен. На основе этого решения качественно исследованы особенности зернограничной диффузии в нанокристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16083 и грант „Ведущая научная школа“ № 00-15-99093) и Комплексной программы РАН „Нанокристаллы и супрамолекулярные системы“ (грант „Структура и свойства нанокристаллических материалов, полученных интенсивной пластической деформацией“).

Прямые измерения коэффициента зернограничной диффузии  $D_b$  в нанокристаллических материалах приводят к противоречивым результатам. Первые исследования показали, что в нанокристаллах, полученных конденсацией в газе с последующим компактированием порошков,  $D_b$  на много порядков превышает коэффициент зернограничной диффузии в таких материалах с обычным размером зерен [1]. В результате даже усредненный коэффициент диффузии нанокристалла оказывается больше  $D_b$  обычных материалов. Энергия активации зернограничной диффузии в нанокристаллах, как правило, примерно вдвое меньше этой величины в крупнокристаллических материалах и близка к энергии активации поверхностной диффузии [1]. Однако последние исследования показали, что такой эффект, скорее всего, связан с пористостью нанокристаллических образцов, которая составляла 10% и более [2]. В нанокристаллах, плотность которых близка к плотности кристалла, коэффициент диффузии по границам оказался таким же, как и коэффициент диффузии по обычным границам зерен (ГЗ), или немного большим [2,3]. Вместе с тем в субмикрокристаллическом никеле с размером зерен около 300 nm, плотность которого, по-видимому, практически не отличается от плотности кристалла, коэффициент зернограничной диффузии меди в интервале температур 398–448 K оказался на 4–5 порядков выше, чем коэффициент диффузии, полученный путем экстраполяции данных для крупнокристаллического никеля из области высоких температур [4]. Предварительный отжиг субмикрокристаллического никеля при температуре 623 K приводил к полному исчезновению эффекта повышения коэффициента диффузии.

Все это означает, что коэффициент зернограничной диффузии в нанокристаллах зависит не столько от размера зерен, сколько от структуры ГЗ, которые в свежеприготовленных образцах находятся в неравновесном состоянии. В частности, в этом состоянии в ГЗ имеются свободные объемы, на что указывают данные

спектроскопии аннигиляции позитронов [2] и dilatометрические исследования [5]. Благодаря этому неравновесные ГЗ могут обладать более высоким коэффициентом диффузии, чем равновесные. Возможные механизмы, приводящие к данному эффекту, обсуждались, например, в работах [6,7]. Прямые экспериментальные измерения коэффициента диффузии проводятся при достаточно высоких температурах, чтобы проникновения диффузанта в исследуемый материал было заметным. При этих условиях происходит и релаксация неравновесной структуры ГЗ, так как последняя также контролируется зернограничной диффузией [8]. Релаксация приводит к постепенному уменьшению коэффициента зернограничной диффузии. Таким образом, реальный диффузионный эксперимент с нанокристаллами обязательно происходит при зависящем от времени коэффициенте диффузии, и этот факт может существенно повлиять на значение экспериментально измеряемого коэффициента диффузии.

Целью настоящей работы является анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных о коэффициенте зернограничной диффузии в нанокристаллах на основе решения уравнения диффузии при зависящем от времени коэффициенте.

## 1. Решение уравнения диффузии с переменным коэффициентом

Для оценки коэффициента по неравновесным ГЗ, характерным для структуры свежеприготовленных нанокристаллов, воспользуемся соотношением Борисова [9]

$$D_b^{nc} = D_b^{eq} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $D_b^{nc}$  и  $D_b^{eq}$  — коэффициенты диффузии по неравновесной и равновесной границам соответственно,  $\Delta E$  — избыточная энергия неравновесных ГЗ, приходящаяся на один атом.

Исследования кинетики возврата неравновесных ГЗ показали, что релаксация их избыточной энергии происходит по экспоненциальному закону [8]

$$\Delta E = \Delta E_0 \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right), \quad (2)$$

где  $t_0$  составляет половину характерного времени уменьшения плотности внесенных зернограничных дислокаций, так как избыточная энергия пропорциональна квадрату плотности дислокаций,

$$t_0 \approx \frac{d^3 kT}{200 \delta D_{bs}^{eq} G V_a}. \quad (3)$$

В формуле (3)  $d$  — размер зерен,  $\delta D_{bs}^{eq}$  — приведение коэффициента зернограничной самодиффузии на диффузионную ширину для равновесных ГЗ,  $G$  — модуль сдвига,  $V_a$  — атомный объем.

Если градиент концентрации диффузанта направлен вдоль оси  $x$ , лежащей в плоскости границы, с учетом формул (1)–(3) уравнение диффузии может быть записано в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_b^{eq} \exp\left(\frac{\Delta E_0}{kT} e^{-t/t_0}\right) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Это уравнение может быть решено путем замены переменных

$$\tau = \int_0^t \exp\left(\frac{\Delta E_0}{kT} e^{-t/t_0}\right) dt = t_0 \int_0^{t/t_0} \exp\left(\frac{\Delta E_0}{kT} e^{-z}\right) dz, \quad (5)$$

в результате которой оно приобретает вид обычного уравнения диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_b^{eq} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (6)$$

Для диффузии в режиме  $c$ , который характеризуется отсутствием „отсоса“ диффузанта от границ в зерна и наиболее часто используется для измерения коэффициента зернограничной диффузии в нанокристаллах [1–4], решение уравнения (6) имеет вид

$$c(x, \tau) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_b^{eq}\tau}}\right). \quad (7)$$

С учетом выражения (5) это решение может быть преобразовано в функцию от координаты  $x$  и времени  $t$ .

## 2. Анализ особенностей диффузии в нанокристаллах

При экспериментальном определении коэффициента диффузии обычно строят концентрационные профили-зависимости концентрации диффузанта от глубины в момент времени, равный времени диффузионного от-

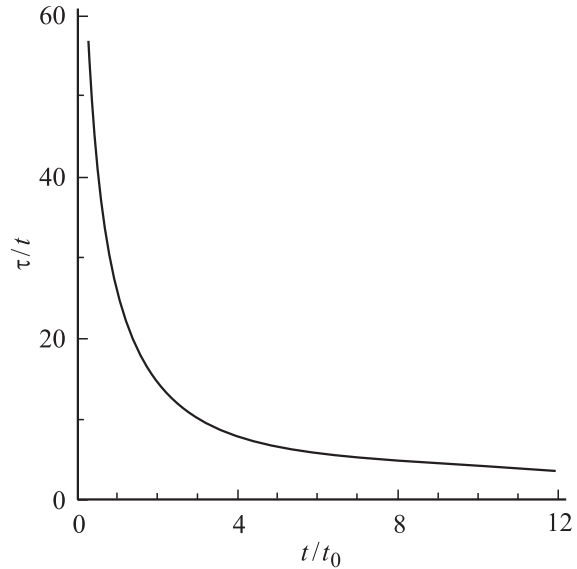


Рис. 1. Зависимость отношения времен  $\tau$  и  $t$ , показывающего относительное повышение коэффициента диффузии, от времени.

жига. Из формулы (7) видно, что характер зависимости концентрации от глубины при переходе от переменной  $\tau$  к  $t$  не меняется. Следовательно, зависимость коэффициента диффузии от времени не меняет функциональной формы концентрационных профилей. Однако из анализа экспериментальных профилей, построенных в координатах  $c-t$ , может быть определен эффективный коэффициент диффузии, удовлетворяющий условию  $D_b^{eq} = D_{ef}t$ , т. е.

$$D_{ef}/D_b^{eq} = \tau(t)/t. \quad (8)$$

График зависимости отношения  $\tau(t)/t$  от  $t$  приведен на рис. 1. В качестве примера в начальный момент времени отношение  $D_b^{ne}/D_b^{eq}$  выбрано равным 100.

Можно рассмотреть два предельных случая. В первом случае условия диффузионного эксперимента таковы, что время отжига намного превышает время релаксации ( $t \gg t_0$ ). Это возможно при достаточно высокой температуре отжига. Тогда  $\tau \approx t$ , и измеренный коэффициент диффузии совпадает с коэффициентом диффузии по равновесным ГЗ:  $D_{ef} \approx D_b^{eq}$ . Во втором случае  $t \ll t_0$  и  $\tau \approx \exp(\Delta E_0/kT)t \gg t$ . Это может реализоваться при кратковременном отжиге при низких температурах. Тогда эффективный коэффициент диффузии превысит коэффициент диффузии по равновесным ГЗ на несколько порядков. В промежутке между этими предельными случаями время отжига имеет тот же порядок, что и время релаксации, и с повышением температуры или увеличением времени отжига диффузии отношение  $D_b^{ne}/D_b^{eq}$  постепенно уменьшается.

Из рис. 1 видно, что при  $D_b^{ne}/D_b^{eq} = 100$  даже по истечении времени  $t \approx 3t_0$  эффективный коэффициент диффузии примерно на порядок превышает  $D_b^{eq}$ . Таким образом, измеренный коэффициент диффузии сильно зависит от времени диффузионного отжига: чем меньше

это время, тем больше эффективный коэффициент диффузии. Для того чтобы определить  $D_b^{\text{eq}}$ , диффузионный отжиг необходимо проводить в течение времени, намного более длительного, чем  $t_0$ .

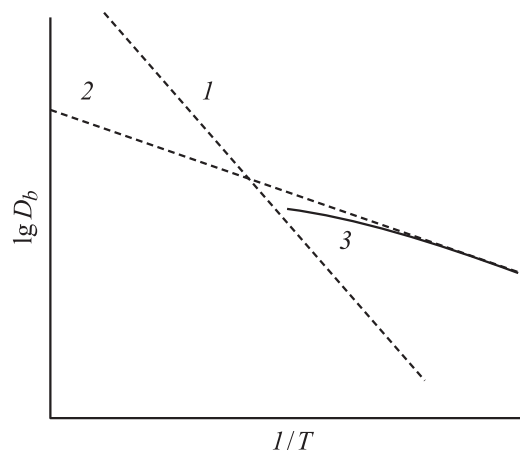
Рассмотренное поведение коэффициента диффузии подтверждается экспериментальными данными. Так, измеренный коэффициент зернограничной самодиффузии в нанокристаллическом железе с размером зерен  $d = 19\text{--}38\text{ nm}$  уменьшается на порядок, когда время диффузионного отжига при одной и той же температуре 473 К увеличивается от 1.5 h до 3 суток [10]. В субмикронкристаллическом никеле коэффициент диффузии меди уменьшается на три порядка после отжига при температуре 523 К [4].

Противоречия между имеющимися экспериментальными данными также в определенной степени могут быть объяснены рассмотренной зависимостью эффективного коэффициента диффузии от времени. В таблице приведены результаты расчета времени релаксации неравновесной структуры ГЗ  $t_0$  в сравнении со временами диффузионного отжига, использованными в экспериментах. Из таблицы видно, что при измерениях на нанокристаллических Pd и Fe диффузионный отжиг во всем исследованном интервале температур проводился в течение времени, намного превышающего время релаксации. При этих условиях эффективный коэффициент диффузии близок к  $D_b^{\text{eq}}$ , что и наблюдается экспериментально. С другой стороны, трехчасового отжига явно недостаточно для релаксации ГЗ в никеле, и эффективный коэффициент диффузии в субмикронкристаллическом никеле существенно превышает  $D_b^{\text{eq}}$ .

Процессы релаксации, происходящие во время диффузионного эксперимента, приводят к еще одному важному эффекту — сильному уменьшению кажущейся энергии активации диффузии. Согласно соотношению (1), энергия активации диффузии уменьшается на  $\Delta E$ , так что энергия активации диффузии по неравновесным ГЗ равна  $E_b - \Delta E$ . На рис. 2 изображены графики зависимости  $\lg D_b - 1/T$  с энергией активации  $E_b$  (прямая 1) и  $E_b - \Delta E$  (прямая 2). При повышении температуры график зависимости коэффициента диффузии от температуры сначала следует ветви 2, затем (после полной релаксации ГЗ) ветви 1. При промежуточных температурах и временах отжига релаксация уменьшает коэффициент диффузии неравновесных ГЗ по сравнению

Характерное время релаксации неравновесных границ зерен и его сравнение со временем отжига при измерениях коэффициента диффузии нанокристаллов

Металл	$d, \text{nm}$	$T, \text{K}$	$D_b, \text{m}^2/\text{s}$	$t_0, \text{h}$	$t_d, \text{h}$
Pd	100	430	$2 \cdot 10^{-21}$	15	240
		577	$1 \cdot 10^{-18}$	0.04	48
Ni	300	398	$6 \cdot 10^{-21}$	80	3
		448	$3 \cdot 10^{-19}$	1.8	3
Fe	25	450	$1 \cdot 10^{-22}$	3	386
		500	$1 \cdot 10^{-20}$	0.03	1.5–69



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента диффузии от температуры. 1 — для равновесных границ при высоких температурах, 2 — для неравновесных границ при низких температурах, 3 — для неравновесных границ при промежуточных температурах.

с ветвью 2, реальная зависимость будет отклоняться вниз по кривой 3. Наклон этой ветви меньше, чем наклон ветви 2. Следовательно, экспериментально измеряемая энергия активации диффузии будет меньше, чем  $E_b - \Delta E$ . Этим можно объяснить тот факт, что измеренная энергия активации зернограничной самодиффузии в нанокристаллах примерно в 2 раза меньше таковой для обычных поликристаллов [4].

Если время диффузионного отжига выбрано без учета времени релаксации  $t_0$  и одинаковым для всех исследуемых температур, то нельзя исключить возможность наблюдения аномального поведения коэффициента диффузии, когда участок 3 на рис. 2 имеет отрицательный наклон, т.е. кажущаяся энергия активации диффузии отрицательна.

## Список литературы

- [1] H. Gleiter. Phys. Stat. Sol. (b) **172**, 1, 41 (1992).
- [2] R. Würschum, U. Brossmann, H.-E. Schaefer. In: Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Potential Applications / Ed. C.C. Koch et al. William Andrew, N.Y. (1998). Ch. 7.
- [3] R. Würschum, K. Reimann, S. Qruß, A. Kübler, P. Schwarwaechter, W. Frank, O. Kruse, H.D. Carstanjen, H.-E. Schaefer. Phil. Mag. B **76**, 4, 401 (1997).
- [4] Yu.R. Kolobov, G.P. Grabovetskaya, M.B. Ivanov, A.P. Zhi-lyayev, R.Z. Valiev. Scripta Mater. **44**, 873 (2001).
- [5] P.Ш. Мусалимов, P.З. Валиев. ФММ **9**, 95 (1992).
- [6] А.А. Назаров. Phil. Mag. Lett. **80**, 4, 221 (2000).
- [7] И.А. Овидько, А.Б. Рейзис. ФТТ **43**, 1, 35 (2001).
- [8] А.А. Назаров. Interface Sci. **8**, 4, 315 (2000).
- [9] В.Т. Борисов, В.М. Голиков, Г.В. Щербединский. ФММ **17**, 881 (1964).
- [10] S. Herth, T. Michel, H. Tanimoto, M. Egersmann, R. Dittmar, H.-E. Schaefer, W. Frank, R. Würschum. Def. Diff. Forum **194–199**, 1199 (2001).