

PACS numbers: 68.35.Dv, 68.35.Fx, 68.43.Jk, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 81.65.Ps

## **Зернограничная диффузия и сегрегация в спеченных нанокристаллических материалах с иерархической структурой**

С. В. Дивинский\*, С. М. Захаров, О. А. Шматко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*  
*\*Institut für Materialphysik, Universität Münster,  
Wilhelm-Klemm-Str. 10,  
D-48149 Münster, Germany*

Рассмотрены закономерности диффузии атомов компонентов, а также атомов сильносегрегирующей примеси в нанокристаллическом материале с иерархической структурой. Подобная структура характерна для материалов, изготовленных спеканием молотых порошков оксидов металлов, в результате которого наноразмерные зерна оказываются сгруппированными в агломераты микрометрового размера. В такого типа наноматериалах существует два разномасштабных типа внутренних поверхностей с различными диффузионными характеристиками: границы между нанозернами и между их агломератами, являющиеся элементами иерархической структуры материала. Проанализированы особенности зернограничной диффузии в такой иерархической структуре. Описаны кинетические режимы диффузии и приведены уравнения, позволяющие на основании экспериментальных данных определить параметры диффузионного переноса по обоим типам поверхностей раздела. Изучено сегрегационное поведение сильносегрегирующей примеси в нанокристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe–Ni. Показано, что скорость диффузионного массопереноса вдоль нанокристаллических границ в материале, полученном в процессе спекания, практически подобна таковой в крупнозернистом поликристалле того же состава. Границы между агломератами являются неравновесными поверхностями раздела, характеризующимися коэффициентами диффузии, на порядки величин превосходящими таковые для нанокристаллических границ.

Розглянуто закономірності дифузії атомів компонентів, а також атомів домішки високої сегрегаційної здатності у нанокристалічному матеріалі з ієрархічною структурою. Подібна структура є характерною для матеріалів, виготовлених спіканням молотих порошоків оксидів металів, в результаті якого нанорозмірні зерна групуються в агломерати мікрометро-

вого розміру. У такого типу наноматеріалах існує два різномасштабних типи внутрішніх поверхонь з різними дифузійними характеристиками: межі між нанозернами та між їхніми агломератами, які є елементами ієрархічної структури матеріалу. Проаналізовано особливості дифузії межами зерен у даній ієрархічній структурі. Описано кінетичні режими дифузії і наведено рівняння, за якими на підставі експериментальних даних визначаються параметри дифузійного перенесення обома типами роздільних поверхонь. Вивчено сегрегаційну поведінку домішки, схильної до сильної сегрегації, у нанокристалічному стопі  $\gamma$ -Fe-Ni. Показано, що швидкість дифузійного масоперенесення вздовж нанокристалічних меж у матеріалі, одержаному в процесі спікання, практично подібна до такої у великозернистому полікристалі того ж складу. Межі між агломератами є нерівноважними поверхнями поділу, що характеризуються коефіцієнтами дифузії, які на порядки величин перевищують такі для нанокристалічних меж.

Regularities of the diffusion of component atoms and atoms of highly segregated admixture in nanocrystalline material with a hierarchical structure are considered. Such a structure is characteristic for materials, fabricated from the milled powders of metal oxides by fritting, as a result of which the nanosized grains are grouped into the agglomerates of micrometre size. In such a type of the nanomaterials, there are two different-scale types of internal surfaces with different diffusion characteristics, namely, boundaries between nanograins and between their agglomerates, which are the elements of hierarchical material structure. The salient features of grain-boundary diffusion in such hierarchical structure are analysed. The kinetic regimes of diffusion are described, and presented equations allow determining the parameters of diffusion transfer over both types of separation surfaces on the basis of experimental data. The segregation behaviour of strongly-segregated admixture in the nanocrystalline  $\gamma$ -Fe-Ni alloy is studied. As shown, the rate of diffusion mass transfer along nanocrystalline boundaries in the material obtained by the sintering is practically similar to such one in a coarse-grained polycrystal of the same composition. Boundaries between agglomerates are nonequilibrium separation surfaces characterized by diffusion coefficients, which are high by orders of magnitudes the same for nanocrystalline boundaries.

**Ключевые слова:** спекание, нанокристаллические материалы, иерархическая структура, сегрегация, зернограничная диффузия.

*(Получено 8 ноября 2005 г.)*

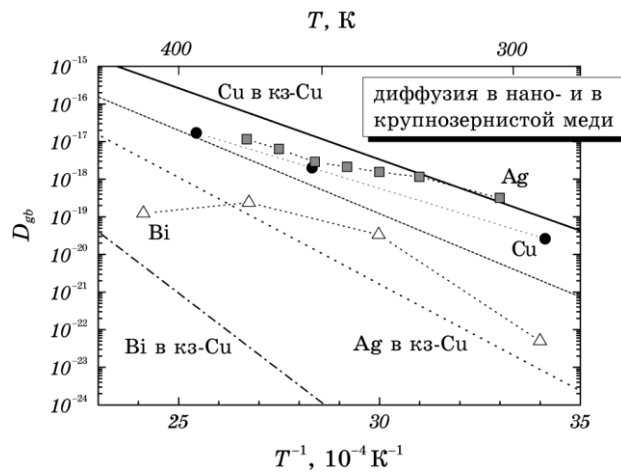
## 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ДИФФУЗИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Изменение комплекса физических свойств металлических материалов вследствие повышения дисперсности кристаллической структуры давно обращает внимание исследователей [1, 2]. Это относится также и к параметрам диффузионных процессов, что было замечено, в част-

ности, на явлении «холодной» гомогенизации в результате взаимной диффузии в дисперсных средах в интервале пониженных температур, когда скорость миграции атомов в объеме кристалла весьма низка [3, 4]. Первое исследование самодиффузии меди в нанокристаллическом материале (НКМ) [5] показало, что ее эффективный коэффициент ( $D_{nc}$ ) превышает величину коэффициента диффузии по границам зерен ( $D_b$ ) на четыре порядка (см. табл. 1). Позже, как видно из табл. 1, было показано, что такое различие наблюдается не всегда.

На рис. 1 приведены скорости диффузии меди [5], серебра [24] и висмута [6] в нанокристаллической меди в сравнении с недавними результатами прямых измерений коэффициентов зернограничной диффузии  $D_{gb}$  в крупнозернистой меди для этих элементов, соответственно [7–9]. Как видно из рис. 1, скорость диффузии атомов меди по границам нанокристаллов, полученных конденсацией и компактированием [5], практически соответствует таковой в границах хорошо отожженной крупнозернистой меди. Авторы [5], однако, сделали вывод о том, что повышенная диффузионная проницаемость границ зерен в НКМ связана с их структурным отличием от границ зерен в обычных поликристаллах.

Это утверждение в обзоре [10] обойдено вниманием и сделана попытка объяснить высокую диффузионную активность дисперсных систем вкладом движущихся межзеренных и межфазных границ. В [11] на основании новых экспериментов вывод [5] получил подтверждение. Однако вскоре в [12] было высказано мнение о необходимости



**Рис. 1.** Самодиффузия меди [5] и диффузия примесей серебра [24] и висмута [6] в нанокристаллической меди в сравнении со скоростью их диффузии в крупнозернистом (кз-Cu) материале [7–9]. Самодиффузия меди в крупнозернистой меди измерена в материале чистоты 5N (штриховая линия) и 5N8 (сплошная линия) [7].

**ТАБЛИЦА 1.** Коэффициенты диффузии по границам зерен наноструктурных материалов ( $D_{nc}$ ), обычных поликристаллов ( $D_b$ ) и в объеме зерен ( $D_v$ ).

НКМ ( $d_{cp}$ зерна, нм)	Диф-фузант	T, К	$D, \text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$			Метод*	Лит-ра
			$D_{nc}$	$D_b$	$D_v$		
TiO <sub>2</sub> (20–25)	<sup>18</sup> O	920	$4,0 \cdot 10^{-12}$	—	$5,0 \cdot 10^{-18}$	1	[31]
	Hf	920	$3,0 \cdot 10^{-15}$	—	$3,0 \cdot 10^{-16}$	2	[31]
Fe (7) (31)	B	298	$3,4 \cdot 10^{-21}$	—	$2,5 \cdot 10^{-20}$	2	[36, 37]
	<sup>59</sup> Fe	452	$2,4 \cdot 10^{-21}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$	—	3	[26]
	<sup>59</sup> Fe	472	$9,4 \cdot 10^{-21}$	$1,3 \cdot 10^{-21}$	—	3	[26]
	<sup>59</sup> Fe	499	$2,9 \cdot 10^{-20}$	$2,9 \cdot 10^{-20}$	—	3	[26]
Fe (150)	<sup>59</sup> Fe	528	$4,0 \cdot 10^{-19}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	—	3	[26]
Ni (30) (70)	Cu	423	$3,8 \cdot 10^{-17}$	$4,31 \cdot 10^{-19}$	—	2	[26]
	<sup>63</sup> Ni	293	$1,14 \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-26}$	$3,4 \cdot 10^{-54}$	3	[26]
	<sup>63</sup> Ni	373	$1,05 \cdot 10^{-18}$	$3,3 \cdot 10^{-22}$	$1,2 \cdot 10^{-43}$	3	[26]
	<sup>63</sup> Ni	423	$4,0 \cdot 10^{-18}$	$2,7 \cdot 10^{-20}$	$4,3 \cdot 10^{-39}$	3	[26]
	<sup>63</sup> Ni	473	$2,0 \cdot 10^{-17}$	$8,4 \cdot 10^{-19}$	$1,7 \cdot 10^{-35}$	3	[26]
	Au	448	$3,3 \cdot 10^{-20}$	$5,6 \cdot 10^{-21}$	$3,1 \cdot 10^{-35}$	1	[26]
	Cu	398	$5,06 \cdot 10^{-15}$	$4,64 \cdot 10^{-20}$	—	2	[26, 32]
	Cu	423	$9,6 \cdot 10^{-15}$	$4,31 \cdot 10^{-19}$	—	2	[26, 32]
Cu (10)	Cu	448	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$2,14 \cdot 10^{-18}$	—	2	[26, 32]
	<sup>67</sup> Cu	293	$2,6 \cdot 10^{-20}$	$4,0 \cdot 10^{-24}$	$4,0 \cdot 10^{-40}$	3	[5, 11]
	Ag	293	$4,8 \cdot 10^{-17}$	$8,1 \cdot 10^{-20}$	$8,0 \cdot 10^{-33}$	4	[28]
	Au	293	$4,7 \cdot 10^{-22}$	$2,6 \cdot 10^{-26}$	$1,6 \cdot 10^{-34}$	5	[37]
	Bi	293	$2,3 \cdot 10^{-19}$	—	$8,8 \cdot 10^{-30}$	1	[37]
Pd (5) (8–11)	H	293	$5,1 \cdot 10^{-12}$	—	$6,1 \cdot 10^{-11}$	6	[29, 30]
	B	393	$3,0 \cdot 10^{-24}$	$3,7 \cdot 10^{-22}$	—	2	[37]
	O	393	$8,5 \cdot 10^{-18}$	—	—	2	[37]
	Cu	393	$1,1 \cdot 10^{-18}$	—	$2,1 \cdot 10^{-36}$	2	[37]
	Ag	393	$3,5 \cdot 10^{-17}$	$1,3 \cdot 10^{-21}$	$5,8 \cdot 10^{-25}$	2	[37]
	Au	393	$8,1 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$	$1,3 \cdot 10^{-29}$	2	[37]
	<sup>59</sup> Fe	473	$4,0 \cdot 10^{-20}$	$1,3 \cdot 10^{-21}$	—	3	[26]
(20) (52)	<sup>59</sup> Fe	523	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	—	3	[26]
	<sup>59</sup> Fe	371	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$8,0 \cdot 10^{-25}$	—	3	[26]
	<sup>59</sup> Fe	401	$3,0 \cdot 10^{-20}$	$1,2 \cdot 10^{-23}$	—	3	[26]
	<sup>59</sup> Fe	473	$5,0 \cdot 10^{-20}$	$6,0 \cdot 10^{-21}$	—	3	[26]
Pd (80–150)	<sup>59</sup> Fe	577	$9,0 \cdot 10^{-20}$	$3,0 \cdot 10^{-18}$	—	3	[26]

\* Методы исследования: 1 — Резерфордско обратное рассеяние; 2 — вторичная ионная масс-спектрометрия; 3 — радиоизотопный анализ; 4 — микрорентгеноспектральный анализ; 5 — Оже-электронная спектроскопия; 6 — измерение ЭДС.

сти его проверки и на основании дальнейших диффузионных экспериментов четкого разграничения физических и технологических причин особых свойств, проявляемых границами зерен в НКМ.

В обширном обзоре [13] рассмотрены современные представления о структуре границ зерен и такие модели зернограничной диффузии

как предложенная Фишером [14] модель изолированной пластины, атомная модель Бенуа–Мартена в бикристалле [15], трубчатая модель Тарнбалла–Гофмана [16, 17], многопластинчатая модель [18], модели поликристалла [19–21]. Автор обзора [13] Л. Н. Лариков на основании обстоятельного анализа модельных представлений, а также экспериментальных данных по диффузии в НКМ приходит к выводу: «Если в бикристаллах можно изучать механизм диффузии вдоль границ одного типа, то уже в обычном поликристалле существуют разные типы границ, и диффузионные потоки распределяются между ними. Диффузия в НКМ осуществляется, преимущественно, за счет наиболее проницаемых границ с наиболее неупорядоченной структурой, которые в НКМ образуют сеть с «открытой топологией». Поэтому задача сводится к построению модели структуры таких границ и атомного механизма переноса в них».

Хотя модель диффузии по границам зерен [14] весьма проста и не отражает реальной структуры границ зерен, она и поныне используется в обработке результатов диффузионных экспериментов. Данная модель описывается системой кинетических уравнений:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \left( \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_v}{\partial y^2} \right), \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial y^2} + \frac{2D_v}{\partial y^2} \frac{\partial C_v}{\partial x} \Big|_{x=\delta/2}. \quad (1.2)$$

Концентрация диффузанта в границе зерна  $C_b$  и в объеме зерна  $C_v$  подчиняется граничному условию  $C_b|_{x=\delta/2} = C_v|_{x=\delta/2}$ . Согласно [14]  $D_b$  и  $D_v$  не зависят от координаты и времени ( $t$ ). Заметим, что в уравнении (2) первым слагаемым дан поток диффузанта вдоль, а вторым — поперек границ зерен в объем зерна. Условиями диффузионного эксперимента определяется вклад этих слагаемых в общую кинетику процесса, для которой классификацией зернограничной диффузии в поликристаллах, предложенной в [18], выделены три кинетических режима **A**, **B** и **C**. Каждый из них характеризуется довольно простым диффузионным профилем и соответствующим соотношением расстояния  $L_v \propto (D_v t)^{0,5}$ , преодолеваемого атомом в ходе диффузии за время  $t$  в теле зерна диаметром  $d$  и  $c$  толщиной границ зерен  $\delta$ .

Режим **A** реализуется при длительной термообработке в объектах с малым размером зерен, скоростями диффузии, сопоставимыми с диффузионной подвижностью атомов по границам зерен. При отсутствии сегрегации (самодиффузия) проникновение диффузанта в материал будет определяться эффективным коэффициентом диф-

фузии [22]

$$D_e = \omega D_b + (1 - \omega) D_v, \quad (1.3)$$

где параметр  $\omega = f$ , а  $f$  — объемная доля материала межзеренной прослойки (МЗП) в поликристалле. В случае примесной диффузии сильноносегрегирующего элемента параметр  $\omega$  модифицируется [35] и  $\omega = sf/(1 - f + sf)$ , где  $s$  — соответствующий коэффициент сегрегации.

В [19] показано, что поликристалл со сферическими зёрнами диаметра  $d$ , где  $D_b > D_v$ , можно считать однородной средой с  $D_e$ , если  $(D_v t)^{0.5} \geq 150d$ . Моделирование методом Монте-Карло позволило установить [42], что уже при соотношении  $(D_v t)^{0.5} \geq 4d$  диффузия происходит в режиме **A** и среда характеризуется эффективным коэффициентом диффузии (1.3) с точностью, приемлемой для обычного диффузионного эксперимента.

Режим **B** характеризуется, как и в режиме **A**, совместным протеканием диффузии в объеме зерен и по границам зерен. Однако диффузионные потоки по границам зерен изолированы, что реализуется при условии  $(D_v t)^{0.5} < d/20$ . Моделирование в работе [42] показало, что выполнение более мягкого условия  $(D_v t)^{0.5} < d/3$  уже достаточно для реализации режима **B**.

Режим **C**, наконец, осуществляется при доминирующем диффузионном перемещении атомов диффузанта по границам зерен, когда диффузией в объеме кристаллитов можно пренебречь, т.е.  $(D_v t)^{0.5} < \delta/2$ . При учете сегрегации это соотношение становится следующим:  $(D_v t)^{0.5} < s\delta/2$ .

Из гауссиановских диффузионных профилей, формирующихся в режимах **A** ( $L_v > d$ ) и **C** ( $L_v < \delta$ ), можно непосредственно определить средние величины  $D_v$  или  $D_b$  (режим **A**, в зависимости от того, какой вклад доминирует, см. уравнение (1.3)) или значение  $D_b$  (режим **C**). В случае режима **B** ( $d > L_v > \delta$ ) наряду с начальной гауссиановской частью диффузионного профиля, характеризующей объемную диффузию, наблюдается фрагмент, соответствующий повышенным глубинам проникновения, из которого можно определить произведение  $s\delta D_b$ , где  $s$  — сегрегационный фактор.

Обычно коэффициент диффузии определяют из профиля проникновения в материал меченых атомов в диффузионных экспериментах. В общем случае межзеренной диффузии в поликристаллическом материале следует учитывать два одновременных диффузионных процесса: быструю диффузию по межзеренным границам с коэффициентом диффузии  $D_b$  и диффузию из межзеренной прослойки в объем кристаллитов с коэффициентом диффузии  $D_v$ .

В результате первого приближенного аналитического решения уравнений (1.1) и (1.2) для источника диффузанта постоянной концентрации [10] было установлено соотношение между  $C_b$ ,  $C_v$  и  $\bar{C}$  —

концентрацией диффузанта в слое, параллельном поверхности образца:

$$\bar{C}(y, t) = C_b(y, t)\delta(y) + \int_{-\infty}^{-\delta/2} C_v dx + \int_{-\delta/2}^{\infty} C_v dx. \quad (1.4)$$

Из линейной зависимости  $\ln C_b$  и  $\ln \bar{C}$  от глубины диффузии  $y$  по наклону  $\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial y}$  для известного  $D_v$  можно определить  $\delta D_b$ . Попытки более точного решения данной системы уравнений для источника постоянной концентрации [19] и мгновенно исчерпывающегося источника [21] дали результаты довольно сложные и неудобные для описания экспериментальных данных. Однако, с учетом зависимости  $\ln \bar{C}(y^{6/5})$ , полученной в [23] для источника постоянной концентрации и «мгновенного» источника [17], установлена связь между наклоном зависимости  $\ln \bar{C}(y^{6/5})$  и  $\delta D_b$ . Отметим, что степень «6/5» является только приближенной в отличие, скажем, от точной степени «2» для решения задачи диффузии в однородной среде из мгновенного источника. В частности, для источника постоянной концентрации

$$\delta D_b = 2(D_v/t)^{1/2} (\partial \ln \bar{C} / \partial y^{6/5})(0,78)^{5/3}. \quad (1.5)$$

На основании решений [19, 23] кинетических уравнений модели [14] в [24, 25] предложена обобщенная классификация кинетических режимов диффузионных процессов.

В данной классификации использованы безразмерные асимптотические параметры  $\varphi = \delta/\sqrt{D_v t}$ ,  $\psi = D_v \sqrt{D_v t} / D_b \delta$  для самодиффузии<sup>1</sup>. Несложно видеть, что величиной  $\varphi$  определяется поток атомов диффузанта из граничной прослойки в объем зерна. Так, например, в случае  $\varphi \gg 1$  этот поток будет пренебрежимо мал. Величина же параметра  $\psi$  обусловлена соотношением потоков диффузанта вдоль границ зерен (перпендикулярно к поверхности образца) и поперек нее, т.е. параллельно этой поверхности. Таким образом, при  $\psi \ll 1$ , будет протекать диффузия, главным образом, из границ зерен в объем зерна. Если же  $\psi \sim 1$  или  $\psi \gg 1$ , преобладает объемная диффузия.

В [24–26] в соответствии с классификацией кинетических режи-

<sup>1</sup> Можно показать, что параметры  $\varphi$  и  $\psi$  связаны тривиальными соотношениями с обычными параметрами  $\alpha$  и  $\beta$ , которые стандартно используются в литературе и равны (с учетом сегрегации):  $\alpha = s\delta/2(D_v t)^{0.5}$  и  $\beta = s\delta D_b/2D_v(D_v t)^{0.5}$ . Видно, что  $\varphi = 2\alpha$ , и  $\psi = 1/(2\beta)$ .

мов диффузии Гаррисона [18] предложена следующая классификация последовательных режимов зернограничной диффузии в бикристалле с учетом соответствующих комбинаций параметров  $\varphi$  и  $\Psi$ :

$$C(\varphi \gg 1, \Psi \ll 1);$$

$$B_1(\varphi \sim 1, \Psi \ll 1); B_2(\varphi \ll 1, \Psi \ll 1); B_3(\varphi \ll 1, \Psi \sim 1); B_4(\varphi \ll 1, \Psi \gg 1).$$

Поскольку при изотермическом отжиге с ростом его продолжительности значение  $\varphi$  снижается, а  $\Psi$  растет, кинетические режимы будут реализовываться именно в такой последовательности с возрастанием времени изотермического отжига или изохронном повышении температуры эксперимента.

Эта последовательность режимов изменяется для случая диффузии в нанокристаллическом материале. Их описание будет более удобным с использованием глубин объемной и зернограничной диффузии:  $L_v$  и  $L_b$ . Величина  $L_v$  имеет простой вид:  $L_v = (D_v t)^{0.5}$ . Величина  $L_b$  зависит от конкретного режима. Для режима  $C$  она имеет похожий вид:  $L_b = (D_b t)^{0.5}$ , а для режимов  $B$  и  $A$  — меняется:  $L_b = (s\delta D_b)^{0.5} / (4D_v/t)^{0.25}$ . Тогда, в случае самодиффузии, следующие режимы будут сменять друг друга при увеличении продолжительности отжига [35]:

$$C(L_v \ll s\delta/2 \ll L_b \ll d); C'(L_v \ll s\delta/2 \ll d \ll L_b);$$

$$B'_2(s\delta/2 \ll L_v \ll d \ll L_b);$$

$$A'(d \ll L_v \approx L_b).$$

В случае диффузии примеси, которая характеризуется значительным коэффициентом сегрегации,  $s \gg 1$ , величина произведения  $s\delta/2$  может превысить размер зерен  $d$ . Тогда, последовательность режимов зернограничной диффузии сильносегрегирующей примеси будет выглядеть следующим образом:

$$C(L_v \ll L_b \ll d < s\delta/2); C'(L_v \ll d < s\delta/2 \ll L_b);$$

$$A_0(d < s\delta/2 \ll L_v \approx L_b).$$

Безусловно, что различные ситуации с набором параметров  $\varphi$  и  $\Psi$  (или параметров  $L_v$ ,  $s\delta/2$ ,  $L_b$  и  $d$  для диффузии в нанокристаллах) в той или иной системе связаны со структурой границ зерен. Так, например, в [27] разница в виде концентрационных профилей в НК-сплавах  $Fe_{90}Zr_{10}$  и  $Fe_{90}Zr_7B_3$  объясняется наличием двух типов границ зерен с быстрой и медленной диффузией в первом сплаве. Имеющиеся в литературе данные по диффузии в НКМ представлены в табл. 2.



**ТАБЛИЦА 2.** Параметры диффузии в наноструктурных материалах.

НКМ ( $d_{cp}$ , нм)	Диффузانت	$\Delta T$ , К	$D_o$ , м <sup>2</sup> ·сек <sup>-1</sup>			$E$ , кДж/моль			Лит-ра
			$D_o^{nb}$	$D_o^b$	$D_o^m$	$E_{nb}$	$E_b$	$E_m$	
Fe (7)	B	298–383	$1,7 \cdot 10^{-11}$	—	$2,3 \cdot 10^{-7}$	56,9	—	79,1	[36]
Cu (10)	<sup>67</sup> Cu	—	$3 \cdot 10^{-9}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	61,8	102	191	[5]
(10)	Ag	353	$3 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	65,6	72,4	170,8	[28]
(10)	Ag	293–343	$1 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	37,6	72,4	170,8	[28]
Pd (8–11)	Ag	293–453	$2 \cdot 10^{-11}$	—	—	42,5	—	—	[37]
(5)	H ( $3 \cdot 10^{-3}$ )*	273–348	$2,5 \cdot 10^{-7}$	—	$2,9 \cdot 10^{-7}$	24,1	—	22,2	[29]
(5)	H ( $< 10^{-3}$ )*	273–348	$1 \cdot 10^{-7}$	—	—	15,4	—	—	[29]
Fe <sub>73,5</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> – Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> (13)	Fe <sup>1</sup>	628–773	—	—	—	183,3	—	—	[59]
Fe <sub>73,5</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> – Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> (13)	Ge <sup>2</sup>	735–783	$1,14 \cdot 10^{-8}$ **	—	—	280,7	—	—	[58]
Fe <sub>90</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>3</sub> (18)	Fe <sup>3</sup>	593–773	$2,78 \cdot 10^{-7}$	—	—	164,0	—	—	[58]
		623–741	$6,84 \cdot 10^{-14}$ **	—	—	158,2	—	—	[58]
Nd <sub>14,2</sub> Fe <sub>80,8</sub> B <sub>5</sub> (100)	Fe <sup>2</sup>	689–951	$1,53 \cdot 10^{-11}$ **	—	—	167,9	—	—	[57]
$\gamma$ -Fe <sub>61,2</sub> Ni <sub>38,8</sub> (80–100)	Fe <sup>4</sup>	636–1013	$4,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	186,2	—	—	[51]
	Fe <sup>2</sup>		$3,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	
	Fe <sup>3</sup>					147,0			[51]
Al <sub>91,9</sub> Ti <sub>7,8</sub> Fe <sub>0,3</sub> (22)	Cu <sup>5</sup>	371–571	$2,4 \cdot 10^{-12}$	—	—	35,1	—	—	[60]

\* Концентрация водорода. Индексы  $nb$ ,  $b$ ,  $m$  — обозначают, соответственно, параметры диффузии по границам зерен в нкм, по границам зерен в поликристаллах и в монокристаллах.

\*\* Значения  $\delta D_o^{nb}$  (м<sup>3</sup>/сек)

## 2. ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ НКМ

Именно на основании подхода к НКМ как к двухфазному материалу, состоящему из собственно зерен и МЗП, авторы [33] проанализировали процесс диффузии в нем по аналогии с электропроводностью смеси металлов и поляризации смеси двух диэлектриков в самосогласованном приближении среднего поля. Надежность такой аналогии подтверждается зависимостью указанных характеристик от топологических аспектов смеси. В данном подходе авторы разделяют МЗП, как «быструю» фазу с диффузионной подвижностью  $D_b$  и объемной фракцией  $\omega_b$  и «медленную» фазу — остальную часть объема НКМ  $\omega_v = 1 - \omega_b$  с  $D_v$ . МЗП, занимающий обычно 30–50% объема НКМ, образует непрерывную сеть путей повышенной диффузионной проницаемости. Тогда по аналогии с поляризацией и рассматривая зерна ( $\omega_v$ ) как «пассивные» можно записать:

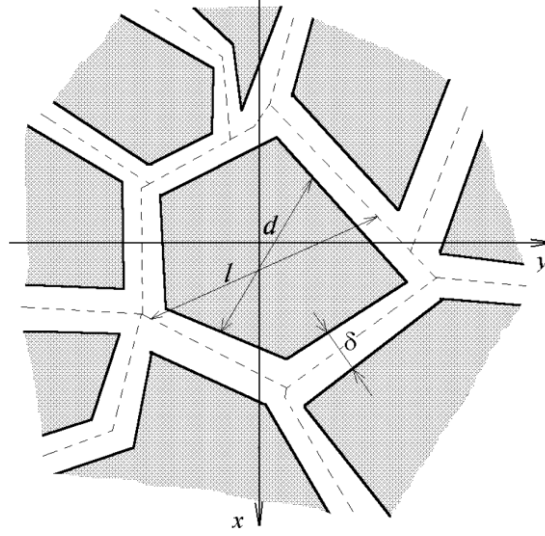
$$D_n / D_b \cong \left[ \left( 1 + \frac{2(1 - \omega_v)}{3\omega_b} \right) \left( 1 + \frac{d^2}{45D_v t} \right) \right]^{-1}. \quad (2.1)$$

Здесь  $D_n = 0,4D_b$ . Данное уравнение справедливо при  $d^2/45D_v t \ll 1$ . Из аналогии с электропроводностью металлической смеси для диффузии в НКМ можно записать

$$\left( \frac{D_b - D_n}{D_b - D_v} \right) \left( \frac{D_v}{D_n} \right)^{1/3} = \omega_b. \quad (2.2)$$

Это выражение приводит к степенной зависимости коэффициента диффузии от объемной фракции МЗП  $D_n/D_b \sim \omega_b^{3/2}$  [34].

Вообще-то достаточно надежные данные существуют лишь о  $D_v$  как о нулевом приближении к диффузионной подвижности в монокристалле.  $D_b$  же в НМ вследствие нерелаксированности структуры МЗП теоретически может существенно отличаться от экспериментальных данных, полученных на бикристаллах или поликристаллах. Кроме того, если фактор структурной разупорядоченности является преобладающим в чистых НКМ, то для НК-сплавов следует учитывать и химическое разупорядочение, которое в значительной мере связано с методом изготовления НКМ [13]. Следовательно, уравнения (2.1) и (2.2) дают лишь качественную оценку, хотя и позволяют оценить степень зависимости диффузионной подвижности атомов в НКМ от размерного фактора. Поэтому в [33] предпринята попытка разработать поликристаллическую модель НКМ. Несмотря на то, что диффузионные процессы в границах зерен поликристаллов изучены довольно обстоятельно и предложено ряд физиче-



**Рис. 2.** Двухмерная модель полиэдрической структуры нанокристаллических зерен.

ских моделей [35], адекватного описания этих процессов пока не существует. Реальную кристаллическую структуру вводили в соответствующие модели сферических [19], полиэдрических [20] и кубических [21] зерен.

Принимая возможность адаптировать модель полиэдрических зерен [20] к НКМ, авторы [33] предложили схему их структуры, представленную на рис. 2. Поскольку ширина граничной прослойки  $\delta$  соизмерима с  $d$ , то  $\langle l \rangle \cong \langle d \rangle + \delta$ . Тогда объемная доля МЗП в НКМ составит  $\varepsilon = 2\delta / \langle l \rangle = 2 / (1 + \langle d \rangle / \delta)$ , а средний секанс угла наклона границы  $\theta$ , как и в [16], описывается соотношением  $\zeta = \langle \sec \theta \rangle = 4 / \pi$ . Общая площадь поверхности границ нанокристаллитов (ГНК) на единицу их объема  $\sigma = 4 / (\langle d \rangle + \delta) - 8\pi\delta / \langle d \rangle$ . Для одномерного случая, когда концентрация диффузанта в ГЗ не зависит от направления  $y$  (см. рис.2),  $C_b = C_b(x, t)$ , а поток диффундирующих атомов через единицу площади

$$F \cong - \frac{\varepsilon D_b}{\zeta} (\langle \cos \theta \rangle + \varepsilon \langle \sin \theta \rangle) \frac{\partial C_b}{\partial x}. \quad (2.3)$$

Подобрав соответствующую функцию распределения для  $\theta$ , найдем:  $\langle \cos \theta \rangle \sim 4/3\pi$ ,  $\langle \sin \theta \rangle \sim 2/3\pi$ ; уравнение диффузии запишем так:

$$\varepsilon \frac{\partial C_b}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_b}{6\pi} (2 + \varepsilon) \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} - \sigma F; \quad (2.4)$$

решаем его в случае  $C_b(0, t) = 1$ ;  $C_b(\infty, t) = 0$  и  $C_b(x, 0) = 0$  при  $x > 0$ .

Поток диффузанта внутри кристаллитов, рассматривавшихся ранее как «пассивные», согласно [20] описывается соотношением:

$$F = \int_0^t \frac{\partial C_b}{\partial \tau} G(t - t') dt', \quad (2.5)$$

где  $\tau = (4D_v/\delta^2)t$  — приведенное время, а  $G(t)$  поток в усредненном зерне с диффузионной подвижностью  $D_v$  и нулевой начальной концентрацией диффузанта на его границах. Вообще  $G$  зависит от формы зерен. В [20] предложена эмпирическая функция

$$G(t) = \frac{2D_v}{\delta\sqrt{\pi t}} \exp(-\varepsilon^2 \tau). \quad (2.6)$$

Введя  $\xi = \left[ \frac{2}{\delta} \sqrt{\frac{6\pi D_v}{D_b(2+\varepsilon)}} \right] x$  — приведенную глубину проникновения диффузанта, авторы [29] получили общее решение уравнения (2.4)

$$C(\xi, \tau) = \varepsilon C_b(\xi, \tau) + \sigma \int_0^\tau C_v(\xi, \nu) G(\tau - \nu) d\nu, \quad (2.7)$$

где  $C$  — усредненная концентрация диффузанта в поперечном сечении НКМ, а  $C_v$  — его концентрация внутри зерен. Применив формализм Лапласа к решению уравнений (2.4)–(2.7), можно записать:

$$\begin{aligned} C(\xi, \tau) &= \frac{\varepsilon^2}{2\pi} \int_{n-i\infty}^{n+i\infty} \tilde{C}(\xi, \tau, p) dp = \\ &= \frac{\varepsilon^2}{2\pi i} \int_{n-i\infty}^{n+i\infty} e^{p\tau} \frac{1 + \sqrt{p + \varepsilon^2}}{p\sqrt{p + \varepsilon^2}} \exp\left(-\xi\sqrt{p} \frac{1 + \sqrt{p + \varepsilon^2}}{\sqrt{p + \varepsilon^2}}\right) dp, \end{aligned} \quad (2.8)$$

где путь интегрирования пролегает правее всех сингулярностей подынтегрального выражения  $\tilde{C}$ . Имеются две точки сингулярности на сложной плоскости (см. рис. 3):  $p = 0$  и  $-\varepsilon^2$ .

Так как подынтегральное выражение не имеет сингулярности внутри области  $R$ , интеграл вдоль  $L$  будет равен 0. Интегралы вдоль  $C_R$  и  $C_\rho$  стремятся к 0 при  $R \rightarrow \infty$  и  $\rho \rightarrow 0$ , соответственно. При

$\rho \rightarrow 0$   $\int_{C_\rho} \tilde{C} d\rho \rightarrow \frac{1 + \varepsilon}{\varepsilon}$ , и сложный интеграл вдоль линии  $\eta \pm i\infty$  пре-

образуется в сумму интегралов вдоль четырех линейных сегментов:

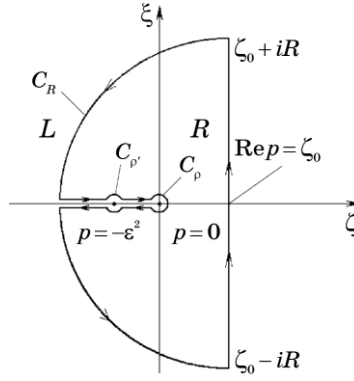


Рис. 3. Схема контура интегрирования уравнения (2.8).

$$C(\xi, \tau) \propto \frac{1 + \varepsilon}{\varepsilon} - \frac{1}{\pi} \int_0^{\varepsilon^2} e^{-\eta\tau} \frac{1 + \sqrt{\varepsilon^2 - \eta}}{\sqrt{\varepsilon^2 - \eta}} \sin \left[ \frac{1 + \sqrt{\varepsilon^2 - \eta}}{\sqrt{\varepsilon^2 - \eta}} \right] d\eta -$$

$$- \frac{1}{\pi} \int_{\varepsilon^2}^{\infty} e^{-\eta\tau} \frac{\exp\left(-\xi\sqrt{\eta} / \sqrt{\eta - \varepsilon^2}\right) \left[ \frac{\cos(\xi\sqrt{\eta})}{\sqrt{\eta - \varepsilon^2}} + \sin(\xi\sqrt{\eta}) \right]}{\eta} d\eta \quad (2.9)$$

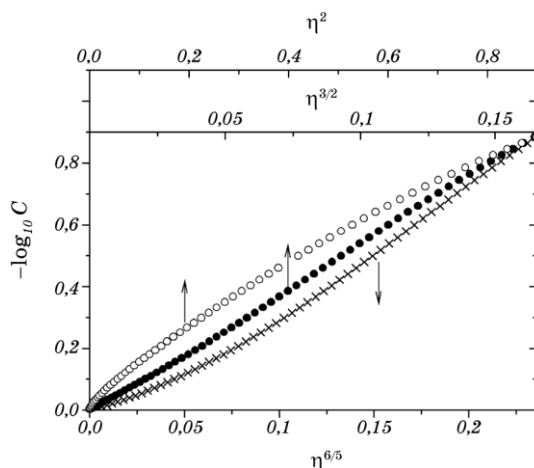
(см. рис. 3). Данное уравнение является окончательным выражением и поддается численной обработке. Параметр, количественно определяющий «эффективное проникновение», дается выражением

$$w = \xi\tau^{-0,45} = \left[ \frac{2}{\delta} \sqrt{\frac{6\pi D_v}{D_v(2 + \varepsilon)}} \left( \frac{\delta^2}{4D_v} \right)^{-0,45} \right] x t^{-0,45}. \quad (2.10)$$

В [33] показано, что при определенных условиях (определеном значении приведенного времени  $\tau$ ) логарифм слоевой концентрации зависит от приведенной глубины  $\eta$  необычным степенным образом:  $\eta^m$ , где  $m \cong 1,5 \pm 0,02$ . Результаты количественных расчетов представлены на рис. 4, где  $\lg C$  дается как функция  $\eta^{1,2}$ ,  $\eta^{1,5}$  и  $\eta^2$  при  $\varepsilon^2\tau = 16$ . Как видно из определения параметров  $\varepsilon$  и  $\tau$ , соотношение  $\varepsilon^2\tau = 16$  соответствует  $D_v t / d^2 = 1$ . Наклон графика  $-(\partial \ln C / \partial \eta^{1,5})$  является «слабой» функцией произведения  $\varepsilon^2\tau$  при  $\varepsilon^2\tau \approx 16$ . Тогда коэффициент диффузии по ГЗ в НКМ определяется выражением [33, 42]:

$$sD_b \cong 16,48 \frac{D_v^{0,1}}{\delta^{0,2} t^{0,9}} \left( -\frac{\partial \ln C}{\partial y^{1,5}} \right)^{-4/3}. \quad (2.11)$$

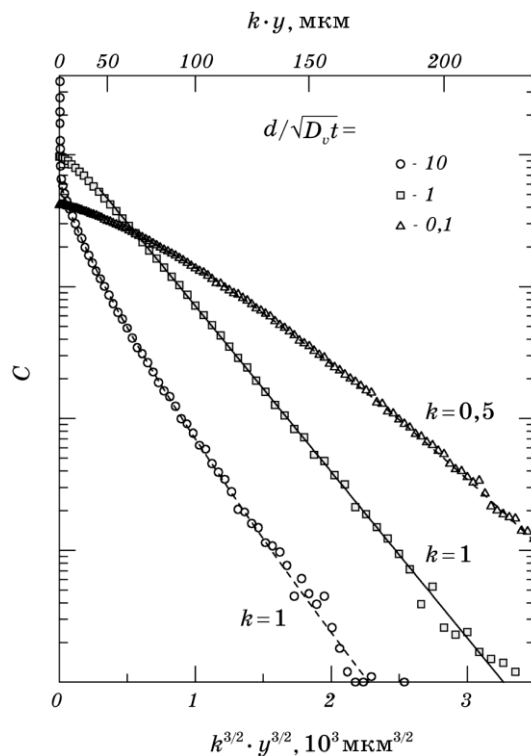
Выводы работы [33] были подтверждены моделированием зерно-



**Рис. 4.** Логарифм средней концентрации  $C$  в зависимости от приведенной глубины  $\eta$  в различных степенях ( $\eta^{6/5}$  ( $\times$ ),  $\eta^{3/2}$  ( $\bullet$ ),  $\eta^2$  ( $\circ$ )) для зернограничной диффузии в промежуточном режиме между режимами **B** и **A** для значений параметров  $\varepsilon = 10^{-1}$  и  $\tau = 10^{-2}$ .

граничной диффузии методом Монте-Карло [42]. На рис. 5 показаны рассчитанные профили проникновения для разных величин соотношения глубины объемной диффузии  $(D_v t)^{0.5}$  и размера зерна  $d$ . Видно, что при  $(D_v t)^{0.5}/d = 1$  (что соответствует  $\varepsilon^2 \tau = 16$  в работе [33]) концентрационные профили являются практически линейными в координатах  $\ln C - y^{1.5}$ . Данный факт не является просто курьезной специфической особенностью диффузии в наноматериалах при «вымышленных» теоретических условиях, а наблюдался экспериментально при диффузии железа в нанокристаллическом сплаве железо–никель [42]. На рис. 6 представлен такой экспериментальный профиль, полученный при температуре отжига 991 К. Тщательный эксперимент с использованием высокочувствительной системы детектирования позволил измерить зернограничную часть профиля на протяжении более трех порядков величины уменьшения радиоактивности и, тем самым, надежно заметить небольшую, но систематическую кривизну профиля для обычных координат типа  $\ln C - y^{1.2}$  или  $\ln C - y^2$ .

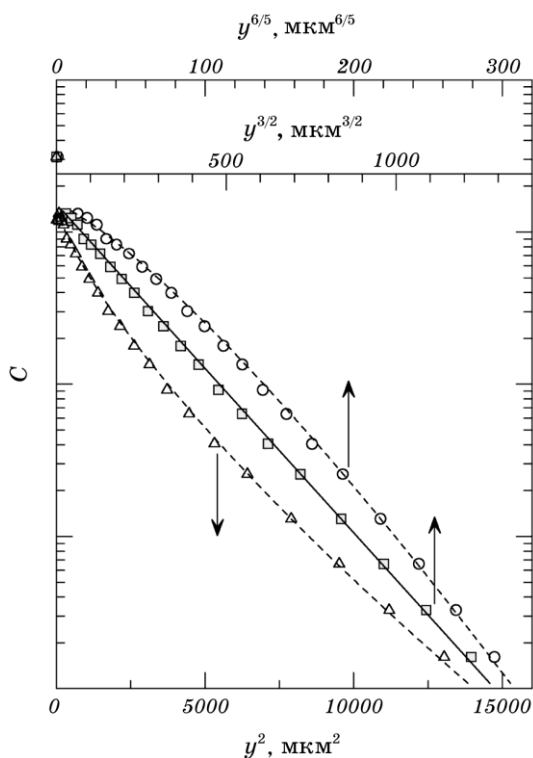
В оригинальной работе по самодиффузии меди [5] сделан вывод, что диффузионная подвижность ее атомов в НКМ выше, чем в объеме и по ГЗ в поликристаллах, а энтальпия активации самодиффузии последовательно понижается при переходе от монокристалла к ГЗ поликристалла и к НКМ [5]. Сравнение результатов работы [5] с новыми данными работы [7] разрешает это кажущееся противоречие (см. рис. 1). Скорость диффузии атомов меди в границах зерен нк-меди и крупнозернистой меди почти одинакова в пределах экс-



**Рис. 5.** Рассчитанные зависимости слоевой концентрации  $C$  от глубины  $y$  для разных соотношений между глубиной объемной диффузии  $(D_v t)^{0,5}$  и размером зерна  $d$ :  $d/(D_v t)^{0,5} = 10$  (режим **B**), 1 (переходный режим) и 0,1 (режим **A**). Параметр  $\beta$  равен 5000.

периментальной ошибки. Таким образом, в данное время отсутствуют прямые экспериментальные данные, что зернограничная самодиффузия в наноматериале протекает иначе, чем в крупнозернистом материале. Можно предположить, что в НКМ не все границы одинаковые. Большинство из них соответствуют релаксированным границам в крупнозернистом материале, что показывают имеющиеся эксперименты. Вклад неравновесных (нерелаксированных) границ, если они есть, является небольшим и его трудно заметить в простом эксперименте. Необходимы последующие, более качественные измерения самодиффузии изотопов в нанокристаллическом материале с целью обнаружения вклада неравновесных границ.

Исследование гетеродиффузии в НКМ [11] показало, что для них эффективная энергия активации диффузии составляет около половины величины для диффузии по ГЗ поликристалла и четверть энthalпии активации объемной диффузии в данной системе. Можно сделать вывод, что сегрегация атомов примеси к внутренним грани-



**Рис. 6.** Экспериментальный профиль зернограничной диффузии железа в нанокристаллическом сплаве железо–никель, представленный в зависимости от глубины  $y$  в различных степенях ( $y^{6/5}$  (○),  $y^{3/2}$  (□) и  $y^2$  (△)) для промежуточного режима между режимами **B** и **A** при температуре 991 К [42].

цам раздела усиливает вклад неравновесных границ в общую диффузионную проницаемость. Использование недостаточно чувствительных методов детектирования атомов примеси (обратное Резерфордское рассеяние, микроанализ, а также в некоторых случаях метод масс-спектропии вторичных ионов) может быть неэффективным для обнаружения существующих вкладов различных границ и привести к большому разбросу результатов. Однако в литературе есть ряд систематических исследований, в которых существование разных типов границ было надежно установлено (см. часть 3).

Данные о диффузии атомов элементов внедрения в НКМ ограничены и противоречивы (табл. 2). Поэтому не представляется возможным предложить некую единую схему. В [30] установлено, что атомы водорода в случае низкой его концентрации диффундируют в нк-Pd значительно медленнее, чем в монокристалле. С повышением концентрации водорода скорость диффузии его атомов в НКМ вначале становится сопоставимой с величиной для монокристалла, а далее



превышает ее [31]. Скорость диффузии  $^{18}\text{O}$  в нк- $\text{TiO}_2$  на 6 порядков выше, чем в монокристаллах [13], тогда как ее величина для бора в нк-Fe на порядок ниже, чем при объемной диффузии [13, 36].

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что в НКМ имеется три диффузионных потока: в объеме кристаллитов, по различным типам ГЗ и (все еще гипотетический) вдоль тройных стыков зерен. Доля последних в НКМ существенно выше, чем в обычных кристаллических материалах. Собственно они могут быть в отдельных случаях основным «строительным» элементом сети путей повышенных скоростей диффузии в НКМ. Отметим, однако, что измерения в работах [43, 51] показали, что если скорость диффузии вдоль границ зерен и повышена в нанокристаллических сплавах железо–никель, то не более чем в 200 раз во всем температурном интервале исследований. Отметим, что критический анализ результатов работы [5] также позволяет установить отсутствие значительного ускорения скорости диффузии по тройным стыкам в нанокристаллической меди. Действительно, поскольку глубина диффузии по ГЗ в нк-меди,  $(D_b t)^{0,5}$ , значительно больше, чем размер зерна  $d \sim 10$  нм, то совместная диффузия по тройным стыкам и границам зерен в нк-меди будет происходить в режиме типа А. Скорость такой самодиффузии будет описываться уравнением типа (1.3),  $D_e = f D_{ij} + (1 - f) D_b$ , где  $f$  — доля тройных стыков в границах зерен и  $D_{ij}$  — коэффициент диффузии по ним. Поскольку экспериментально измеренные величины  $D_e$  практически совпадают с величинами  $D_b$ , измеренными для крупнозернистой меди в работе [7], то получаем оценку  $f D_{ij} < D_b$ . Для  $d \sim 10$  нм величину  $f$  можно оценить как  $f \sim 0,1$ . Тогда  $D_{ij} < 10 D_b$ .

Исследование влияния всестороннего давления [37] на диффузию меди в нк-Pd установило величину активационного объема  $\sim 0,6\Omega$  ( $\Omega$  — атомный объем). Это, несомненно, свидетельствует о вакансионном механизме диффузии.

В [38] методом аннигиляции позитронов показано, что в НКМ имеются пустоты размерами от небольших вакансионных дефектов до субмикроскопических пор и их скоплений. Электронно-микроскопические исследования нк-Cu, -Fe и -Pd подтвердили наличие значительных микропустот в НКМ [39]. Маловероятно, что несколько микропустот могут серьезно повлиять на макродиффузию, но субмикропустоты, как превосходные источники и стоки вакансий, играют решающую роль в ускорении диффузии в НКМ.

Выяснение этого вопроса требует отдельных исследований зависимости скорости диффузии в НКМ от размера кристаллитов. Существование порога перколяции дает прямое подтверждение данной модели. Следует, однако, отметить, что такой переход может подготовить изменение вклада иных физических механизмов в процессы диффузии.

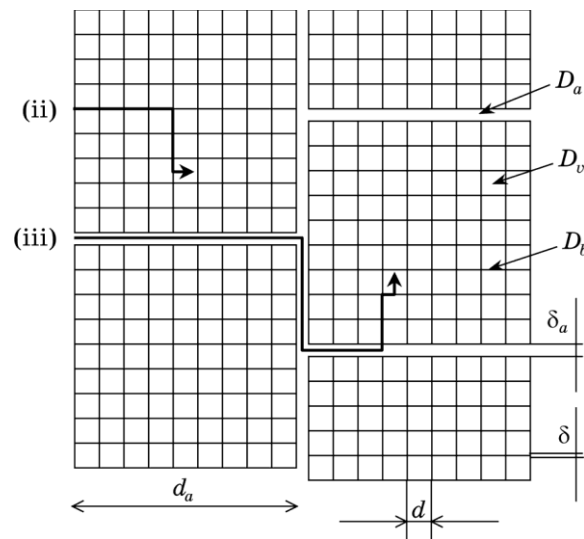
Вообще, как отмечалось выше, на диффузию в НКМ оказывает влияние множество таких параметров как структура, температура, давление, состав НКМ, способы их приготовления и т.д. [13]. С уменьшением размера кристаллитов объемная фракция весьма неравновесных границ, являющихся «короткими путями» диффузии, растет. Тогда как в обычных поликристаллах эти границы распределены в объеме случайно и разделены, в НКМ они объединены и могут образовать конфигурацию непрерывной сети путей ускоренной диффузии. При этом нанокристаллическая структура позволяет «заморозить» такую неравновесную конфигурацию. Заметим, что на основании представления о структуре ГЗ в НКМ как о «газоподобных» объектах [11, 40] не возможно объяснить наблюдаемые в них повышенные скорости диффузии, поскольку диффузия атомов элементов внедрения в аморфных сплавах может быть более медленной, чем по ГЗ в поликристаллах [13]. Наличие «незанятых» связей отвечает не только разупорядоченным областям с повышенной долей свободного объема. Возрастание свободного объема сопряжено с процессом образования растянутых вакансиоподобных каналов. Структура таких путей ускоренной зернограничной диффузии была установлена в работе [43] (см. ниже).

Величина температурной зависимости диффузии в НКМ является лишь эффективной и объединяет кинетические особенности различных релаксационных процессов, протекающих в НКМ во время диффузионного отжига и обусловленных в первую очередь существенными отклонениями структурного состояния ГЗ от равновесного. Поскольку релаксация свободного объема влияет на диффузию, ее параметры будут сильно зависеть от условий изготовления НКМ что, собственно, и наблюдается экспериментально [13].

Таким образом, в [33] были рассмотрены: модель НКМ, связанная с многофазным подходом; поликристаллическая модель и модель, основанная на анализе образования перколяционной сети «открытых» путей ускоренной диффузии. Была предпринята попытка установить зависимость коэффициента диффузии в НКМ от размера зерна. Однако из-за феноменологического характера этих моделей, в общем, невозможно дать предпочтение какому-либо из приближений. Первые две модели позволяют получать формальное математическое описание процесса диффузии в НКМ. Модель перколяционной сети путей ускоренной диффузии дает определенную физическую картину этого довольно непростого процесса.

### **3. ТРАКТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ НА ОСНОВЕ ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ НКМ**

На основании представленных выше аналитических подходов была разработана обсуждаемая ниже довольно простая модель диффузии-



**Рис. 7.** Схема иерархической микроструктуры нанокристаллического сплава. Нанокристаллические зерна (размера  $d$ ) собраны в агломераты размером  $d_a$ .  $\delta$  и  $\delta_a$  — соответственно ширины границ нанозерен и границ раздела между агломератами;  $D_v$ ,  $D_b$  и  $D_a$  — коэффициенты объемной, зернограничной и межагломератной диффузии. Указаны возможные пути меченых атомов, которые дают вклады (см. текст) в потоки (ii) и (iii).

онных путей в НКМ (рис. 7). Естественно, что использование той или иной модели для трактовки результатов эксперимента необходимо, чтобы объект последнего обладал стабильной кристаллической структурой. Таким образом, весьма важным в этом плане является выбор способа изготовления НКМ. В настоящее время задача изготовления массивных НКМ решается методами порошковой металлургии [41]. Спекание компактов заданной формы гарантирует высокое качество конечного продукта без последующей поверхностной обработки.

Примером такого технологического приема является способ изготовления НКМ Fe–Ni спеканием молотых порошков оксидов железа и никеля. Детальная схема изготовления материала полностью описана в работах [41, 42]. Рассмотренные ниже результаты исследования диффузии примесных элементов были получены на нанокристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe–40 Ni. После перемалывания в атриторе порошков оксидов железа и никеля полученную смесь отжигали в атмосфере водорода при 873 К в течение 1 часа. Вследствие этого образуются нанокристаллы фазы  $\gamma$ -Fe–40 Ni со средним размером зерна приблизительно 30 нм. Плотность исходного материала составляет 70% от теоретической. После прессования при комнатной температуре под давлением 1,25 ГПа и спекания в течение 1 часа при 1123 К

была достигнута практически теоретическая плотность (98%). Хотя размер зерна при этом возрос приблизительно до 100 нм, данная нанокристаллическая структура оказалась весьма стабильной даже в ходе отжига при 1100 К в течение 100 часов [41–43].

Для экспериментального установления концентрационных профилей в ходе исследования диффузии в металлах и сплавах применяется целый ряд методов: от метода меченых атомов (радиоактивных изотопов), связанного с механическим снятием последовательных параллельных слоев и измерением их радиоактивности до ионного распыления, методов масс-спектропии вторичных ионов и обратного Резерфордского рассеяния. Наиболее надежные данные для наноматериалов можно получить современными методами радиоактивных изотопов с последующим тщательным измерением активности слоев специальными детекторами с весьма низким фоном. При этом распределение меченых атомов усредняется по огромному числу отдельных границ зерен, что дает статистически надежную информацию о значении их средней диффузионной подвижности.

Заметим, что эксперименты по зернограничной диффузии атомов примеси, значительно сегрегирующей в границах зерен, дают также уникальную информацию о закономерностях сегрегации, в том числе в пределе полностью разбавленных растворов. Для пластических материалов, такая информация не может быть получена другими методами (например, методом спектроскопии Оже-электронов). Центральным моментом является комбинация экспериментов по зернограничной диффузии в упоминавшихся выше так называемых кинетических режимах **B** и **C**. В то время как тройное произведение  $P = s\delta D_b$  может быть определено только в условиях режима **B**, коэффициент зернограничной диффузии  $D_b$  может быть непосредственно измерен в условиях режима **C**. Здесь  $s$  — сегрегационный фактор и  $\delta$  — ширина границы зерна. Для обычно принимаемой ширины границы зерна  $\delta = 0,5$  нм [44–46], коэффициент сегрегации примеси  $s$  может быть определен как  $s = P/\delta D_b$  [35].

Этот подход был применен уже в целом ряде случаев для измерения сегрегационного поведения примеси в границах крупнозернистых материалов; см., например, обзоры [35, 47, 48]. С другой стороны, нам известна только одна работа, где сегрегация серебра на границах нанокристаллического железоникелевого сплава была измерена этим методом [49].

Наличие путей ускоренной диффузии усложняет математическое описание экспериментальных концентрационных профилей и методы определения соответствующих диффузионных параметров [18, 35]. Распределение меченых атомов существенно зависит от конкретного кинетического режима, т.е. от соотношения между объемной и зернограничной диффузией. Как уже указывалось выше, для систематического описания проблемы зернограничной

диффузии в поликристаллическом материале Гаррисон [18] ввел описанные выше режимы **A**, **B** и **C**. Такой подход неприменим в случае нанокристаллического материала с более сложной иерархической микроструктурой (рис. 7), в которой существует два независимых семейства путей ускоренной диффузии со значительно отличающимися диффузионными характеристиками.

Частично эта проблема была проанализирована в работе Б. Бокштейна и др. [50]; полное ее решение с учетом явления сегрегации дано в [49]. В общем случае надо принять во внимание следующие потенциальные пути диффузионного переноса атомов (рис. 7):

- ускоренная диффузия вдоль поверхностей раздела между агломератами, каждая из которых рассматривается как однородная прослойка толщины  $\delta_a$  с соответствующим коэффициентом диффузии  $D_a$ ;
- ускоренная диффузия вдоль границ нанозерен, которые также рассматриваются как однородные прослойки толщины  $\delta$  и соответствующим коэффициентом диффузии  $D_b$ ;
- объемная диффузия с коэффициентом диффузии  $D_v$ .

Из общих соображений можно заключить, (и это), что для диффузии в нанокристаллическом материале при относительно низких температурах выполняется соотношение:

$$D_a \gg D_{gb} \gg D_v. \quad (3.1)$$

Это допущение полностью подтверждено экспериментально [42, 43].

В связи с этим следует рассматривать три разных диффузионных потока (в соответствии с глубиной проникновения изотопов), представленных на рис. 7:

- (i) прямая объемная диффузия из поверхности образцов в нанозерна;
- (ii) диффузия по границам нанозерен с последующей диффузией изотопов внутрь зерен;
- (iii) диффузия вдоль поверхностей раздела между агломератами с последующим проникновением атомов к границам нанозерен (где они пересекают границы агломератов) и, наконец, по границам нанозерен с выходом в объем нанозерен, где меченые атомы практически утрачивают подвижность.

Таким образом, реальная систематика зернограничной диффузии в нанокристаллических материалах с иерархической структурой, основываясь на кинетических режимах **C**, **B**, **A**, предложенных Гаррисоном [18], будет включать режимы, представляющие, например, такие их комбинации как **C-B**, **B-B**, **AB-B** и **A-B**. Такое обозначение режимов зернограничной диффузии для процессов (ii) и (iii) было предложено в [42, 51]. Каждая из букв отвечает определенному режиму Гаррисона, характерному для данного типа поверхности раздела: первая буква определяет режим для границ на-

нозерен, а другая — для диффузии по поверхностям разделов агломератов. Поэтому, например, режим **C–B** представляет комбинацию режима **C** для диффузии вдоль границ нанокристаллов (объемная диффузия отсутствует) и сопутствующего квазирежима **B** для диффузии вдоль границ агломератов (быстрый перенос атомов вдоль поверхностей раздела между агломератами с последующей их диффузией в границы нанозерен).

В случае диффузии атомов примесей необходимо учитывать сегрегацию примесей на обоих типах поверхностей раздела, а, следовательно, ввести более чем один коэффициент сегрегации. В общем случае, атомы примесей могут сегрегировать на:

- границах нанокристаллов по отношению к ближайшим объемным слоям;
- поверхностях раздела агломератов по отношению к ближайшим объемным слоям;
- границах агломератов по отношению к ближайшим позициям в нанограницах, пересекающих границы агломератов.

Если неравенство (3.1) выполняется, то для полного описания данной диффузионной проблемы важны два коэффициента сегрегации: коэффициент  $s$ , описывающий превышение концентрации примеси в границах нанозерен по отношению к соседним объемным слоям, и коэффициент  $s_a$ , отвечающий превышению концентрации примеси в поверхностях раздела агломератов по отношению к соседним позициям в границах нанокристаллов. Для них можно записать:

$$s = \frac{c_b}{c_v(0)} \tag{3.2}$$

и

$$s_a = \frac{c_a}{c_b(0)}. \tag{3.3}$$

Здесь  $c_v(0)$ ,  $c_b$ ,  $c_b(0)$  и  $c_a$  — соответственно концентрации примесей в непосредственной близости к границам нанозерен, в самих границах нанозерен, в границах нанозерен вблизи границ агломератов и в границах агломератов. Коэффициент сегрегации  $s_a^v = c_a/c'_v(0)$  не играет никакой роли в данной диффузионной проблеме, поскольку прямой поток атомов из границ агломератов в объем практически отсутствует (здесь  $c'_v(0)$  — концентрация примесей в объеме непосредственно возле границы двух агломератов). Отметим, что коэффициент сегрегации примесей в границах агломератов по отношению к объему ( $s_a^v$ ) можно записать как  $s_a^v = s_a s$ , если сегрегация отвечает условию полностью разбавленного раствора (линейная сегрегация). Коэффициент сегрегации  $s$  определяет поток (ii), и оба коэффициента,  $s$  и  $s_a$ , влияют на поток (iii).

В зависимости от кинетических условий для полного описания диффузии в нанокристаллическом материале с иерархической микроструктурой было введено [43, 49] пять режимов (**C–C**, **C–B**, **B–B**, **A–B** и **A**) и один подрежим (**AB–B**). Условия реализации режимов и диффузионные параметры, определяемые в том или ином режиме, математические зависимости, которые следует использоваться для описания экспериментальных концентрационных профилей, приведены в табл. 3. Такие профили были действительно измерены для диффузии Fe, Ni или Ag в нано- $\gamma$ -Fe–Ni [43, 49].

### 3.1. Режим C–C

Этот режим отвечает довольно низким температурам и/или коротким диффузионным отжигам. В этих условиях диффундирующие атомы не могут покинуть поверхности раздела между агломератами (табл. 3). Условие  $\alpha > 1$  означает, что объемной диффузией можно полностью пренебречь,  $\sqrt{D_b t} \ll s\delta$ . Если атомы оказываются на границах нанокристаллов, они их не покидают. Глубина диффузии вдоль границ нанозерен является весьма малой, поскольку второе условие  $\alpha_a > 1$ , соответствует соотношению  $\sqrt{D_b t} < s_a \delta_a / (2\lambda) \cong s_a d$ .

Коэффициент  $\lambda$  в выражении для  $\alpha_a$ , учитывает то обстоятельство, что диффундирующие атомы могут покинуть поверхность раздела между агломератами только в тех местах, где их пересекают границы нанозерен (толщиной  $\delta$ ). Для кубических зерен:  $\lambda = 2\delta/d$ . Поскольку диффузия по границам нанозерен тоже почти отсутствует, меченые атомы в основном накапливаются в поверхностях раздела между агломератами. Диффузионные профили отвечают функции ошибок или функции Гаусса в зависимости от начальных условий.

Поскольку глубина проникновения по нанограницам очень мала в данном режиме (несколько размеров нанозерен), то коэффициент диффузии по нанограницам,  $D_b$ , не может быть определенным в таком эксперименте.

Сегрегационные факторы  $s$  и  $s_a$  должны быть известными для вычисления  $\alpha$  и  $\alpha_a$ . Поскольку  $s$  и  $s_a$  не известны *a priori*, разумно сначала, как для самодиффузии, принять  $s = s_a = 1$ . Полный и систематический анализ всего набора результатов во всех режимах диффузии, однако, позволяет вычислить сегрегационные факторы  $s$  и  $s_a$  для диффузии примесей.

### 3.2. Режим C–B

С повышением температуры диффузионного отжига, глубина диффузии вдоль границ нанозерен возрастает, и отток атомов из поверхностей раздела между агломератами посредством зерногранич-

ной диффузии становится существенным:  $\sqrt{D_b t} \gg s_a d$ . Это приводит к выполнению условий формального режима **B** для диффузии вдоль поверхностей раздела между агломератами.

**ТАБЛИЦА 3.** Параметры кинетических режимов зернограничной диффузии в нанокристаллическом материале с иерархичной структурой.  $c$  — слоевая концентрация,  $y$  — глубина проникновения,  $q_1$  и  $q_2$  — наклоны соответствующих частей профилей и  $\lambda$  — плотность границ нанозерен, которые пересекают поверхность раздела между агломератами (см. текст).

Режим	Условия	Определяемые параметры
<b>C-C</b>	$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_v t}} > 1;$ $\alpha_a = \frac{s_a \delta_a}{2\lambda \sqrt{D_b t}} > 1$	$D_a = \frac{1}{4t} q_2^{-1}$
<b>C-B</b>	$\alpha > 1;$ $\alpha_a < 0,1, \beta_a = \frac{P_a}{2D_b \sqrt{D_b t}} \geq 2,$ $\sqrt{D_b t} < d_a / 4$	$D_b = \frac{1}{4t} q_1^{-1}$ $P_a = \frac{s_a \delta_a D_a}{\lambda} = 1,31 \sqrt{\frac{D_b}{t}} q_2^{-5/3}$
<b>B-B</b>	$\alpha < 0,1, \beta \geq 2, \sqrt{D_v t} < d / 4;$ $\alpha'_a < 0,1, \beta'_a \geq 2,$ $\sqrt{P} \left( \frac{\pi t}{4D_v} \right)^{1/4} < d_a / 2$	$P = s\delta D_b = 1,31 \sqrt{\frac{D_v}{t}} q_1^{-5/3}$ $P_a = \frac{s_a \delta_a D_a}{\lambda} = 1,80 \sqrt{\frac{D_b}{s\delta}} \left( \frac{D_v}{t} \right)^{1/4} q_2^{-2}$
<b>AB-B</b>	$d / 4 < \sqrt{D_v t} < 3d;$ $\alpha''_a < 0,1, \beta''_a \geq 2, \sqrt{D_{eff}^a t} < d_a / 4$	$sD_b = 16,48 \frac{D_v^{0,1}}{\delta^{0,2} t^{0,9}} q_1^{-4/3}$ $P'_a = s_a \delta_a D_a = 1,31 \sqrt{\frac{D_{eff}^a}{t}} q_2^{-5/3}$
<b>A-B</b>	$\sqrt{D_v t} > 3d, \sqrt{D_{eff}^a t} < d_a / 4;$ $\alpha''_a < 0,1, \beta''_a \geq 2$	$D_{eff}^a \cong \frac{1}{2} \frac{s f_b}{1 + s f_b} D_b = \frac{1}{4t} q_1^{-1}$ $P'_a = s_a \delta_a D_a = 1,31 \sqrt{\frac{D_{eff}^a}{t}} q_2^{-5/3}$
<b>A</b>	$\sqrt{D_{eff}^a t} > 3d_a$	$D_{eff}^M \cong \frac{s f_b / 2}{1 + s f_b} D_{gb} +$ $+ \frac{s s_a f_a / 2}{1 + s s_a f_a} D_a = \frac{1}{4t q_2}$



Однако, так как объемная диффузия все еще заморожена,  $\sqrt{D_b t} \ll s\delta$ , для диффузии по границам нанозерен выполняются условия режима **C**. Эти условия и определяют режим **C–B** для диффузии в материале с иерархической структурой (табл. 3).

В этом режиме величины  $s_a$ ,  $\delta_a$  или  $D_a$  не могут быть получены отдельно из экспериментальных данных, а только в виде их произведения  $P_a = s_a d_a D_a / \lambda$ , определяемого из концентрационного профиля. Особенностью поверхностей раздела между агломератами является то, что поток атомов от этой поверхности не однороден и отличается от нуля только там, где границы нанозерен пересекают поверхность раздела между агломератами. Плотность таких пересечений,  $\lambda$ , входит в произведение  $P_a$  в явном виде.

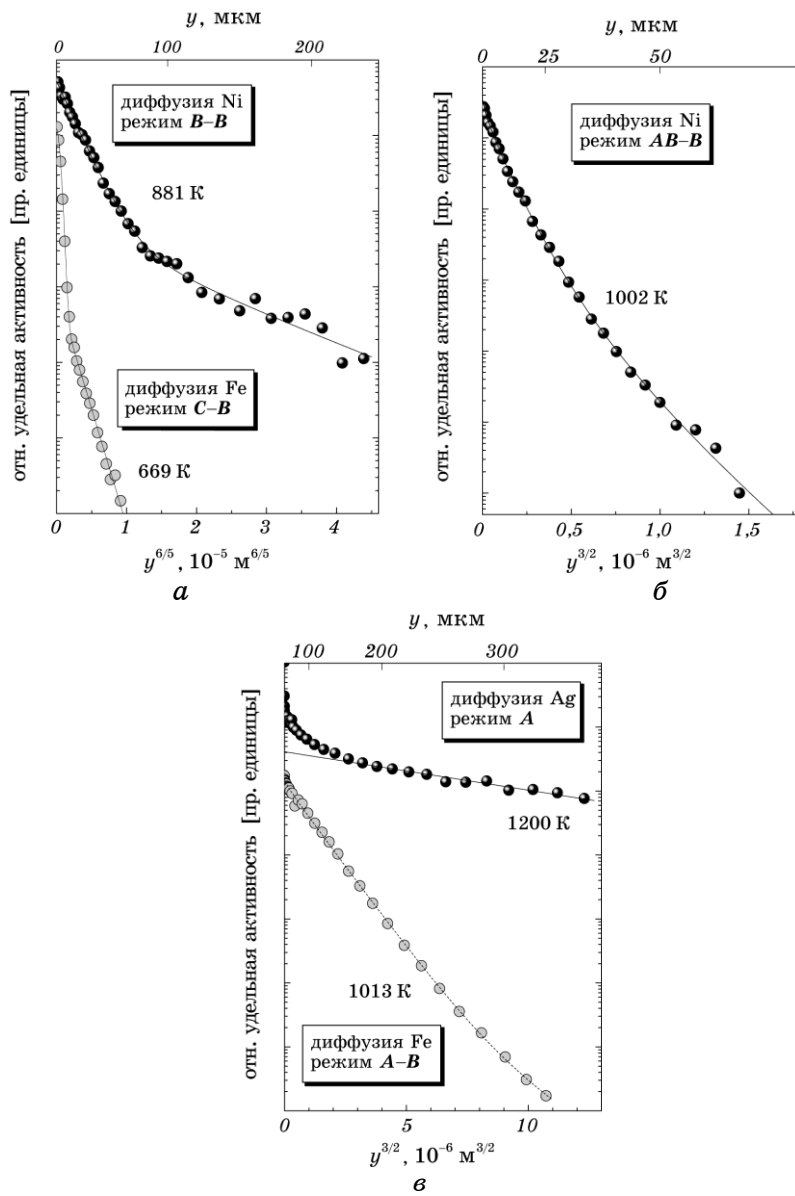
Глубина диффузии вдоль границ нанозерен,  $\sqrt{D_b t}$ , должна быть меньше размера агломератов  $d_a$ . Иначе диффузионные потоки от разных поверхностей раздела между агломератами, перекрываясь, будут формально имитировать условия режима **A**. Поскольку в режиме **C–B** параметр  $\alpha$  должен быть большим единицы, меченые атомы не проникают в объем. Процесс диффузии ограничивается границами нанозерен и поверхностями раздела между агломератами.

На рис. 8, *a* представлен пример концентрационных профилей для диффузии Fe в нано- $\gamma$ -Fe–Ni типичной двухступенчатой формы [51]. Первая часть, характеризующаяся зависимостью  $\ln C \sim y^2$  ( $C$  — концентрация атомов в слое,  $y$  — глубина диффузии), отвечает диффузии по границам нанозерен в режиме **C**. В результате, из этой части профиля можно прямо определить коэффициент диффузии по этим границам  $D_b$  (табл. 1). Вторая часть профиля на рис. 8, *a* (круги) отвечает более быстрой диффузии из поверхности образца в поверхности раздела между агломератами с последующим проникновением в соседние границы нанозерен.

Так как реализуются формальные условия режима **B** [46], должно выполняться уравнение Сузуоки [52] (табл. 3). Сплошная линия на рис. 8, *a*, отвечает теоретическому описанию профиля; данные эксперимента вполне удовлетворительно отвечают теории. Параметры диффузии  $P_a$  для поверхностей раздела между агломератами были определены в этом режиме для Fe, Ni и Ag [43, 49, 51].

### 3.3. Режим **B–B**

Если температура и/или время диффузионного отжига еще более возрастает, объемной диффузией уже нельзя пренебречь. Тогда диффузионный процесс будет определяться двумя потоками: диффузия по границам нанокристаллов с последующей диффузией в объем зерна и быстрая диффузия вдоль поверхностей раздела между агломератами с последующей диффузией в границы нанозерен, а затем в объем зерен.



**Рис. 8.** Примеры концентрационных профилей, которые были получены для диффузии Ag, Fe или Ni в нанокристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe-40Ni в режимах C-B и B-B (а), AB-B (б), A-B и A (в).  $y$  — глубина проникновения. Сплошные линии соответствуют теоретическому описанию экспериментальных профилей (см. табл. 1).

Глубина объемной диффузии,  $\sqrt{D_v t}$ , должна быть меньше разме-

ра нанозерен для того, чтобы удовлетворить условия режима **B–B** (табл. 3). Тогда можно пренебречь общим вкладом прямой объемной диффузии из поверхности образца в нанозерна. Следовательно, должны наблюдаться двухступенчатые концентрационные профили. Пример такого профиля, измеренного для диффузии Ni в нано- $\gamma$ -Fe–Ni [43], показан на рис. 8, *a* (шары).

Для потока (I) удовлетворяются условия режима **B**. Соответственно, применимо решение Сузуоки для проблемы зернограничной диффузии [52]. В результате, первая часть профиля должна быть линейной в координатах  $\ln C$  vs.  $y^{6/5}$ . Значит, экспериментально можно определить только тройное произведение  $P = s\delta D_b$ , но не сам коэффициент диффузии по границам нанозерен  $D_b$  (см. табл. 3). Параметр диффузии  $\beta = P / 2D_v \sqrt{D_v t}$  должен быть достаточно большим для того, чтобы вклад зернограничной диффузии можно было наблюдать отдельно от объемной диффузии. Влияние значения  $\beta$  на определение величины произведения  $P$  из эксперимента было проанализировано в работе [38] моделированием диффузии по границам зерен методом Монте-Карло. Значение  $\beta \geq 2$  может надежно использоваться в качестве самой низкой оценки условий режима **B**.

Диффузионный поток (II) описывает абсолютно новую ситуацию, впервые всесторонне проанализированную в работах [43] и [49] для соответственно самодиффузии и диффузии примеси. Простая модель Фишера для зернограничной диффузии [14] доработана с учетом особенностей иерархической структуры [43]. Анализ показал, что логарифм концентрации  $C$  должен приблизительно линейно зависеть от глубины проникновения  $y$ . Точный анализ ситуации численными методами показал, что показательная функция точнее описывает эту зависимость,  $\ln C \sim y^n$ , где  $n \approx 1,05$  [43]. Однако приближенное решение диффузионной проблемы имеет то преимущество, что можно получить приближенные выражения для скорости диффузии. Описывая экспериментальные профили модельными функциями, можно определить тройное произведение  $P_a$  для диффузии по границам агломератов в режиме **B–B**:  $P_a = s_a \delta_a D_a / \lambda$ . В [43] показано, что приближенное уравнение для  $P_a$ , приведенное в табл. 3, является достаточно точным, чтобы его применять для анализа диффузионного эксперимента. Параметры  $\alpha'_a$  и  $\beta'_a$ , которые задают условия режима **B–B** (табл. 3), определяются таким образом:

$$\alpha'_a = \frac{s_a \delta_a}{\lambda \sqrt{s \delta D_{gb}}} \left( \frac{4D_v}{\pi t} \right)^{1/4} \quad (3.4)$$

и

$$\beta'_a = \frac{P_a}{D_{gb} \sqrt{s \delta D_{gb}}} \left( \frac{4D_v}{\pi t} \right)^{1/4}. \quad (3.5)$$

Теоретические кривые на рис. 8, *a* четко описывают экспериментальные точки на протяжении четырех–пяти порядков по концентрации, что подтверждает надежность теоретического анализа данных по диффузионным свойствам границ нанозерен и поверхностей раздела между агломератами.

### 3.4. Режим *AB–B*

Как было показано выше, температурный интервал для режима *B–B* ограничен сверху условием, что отдельные потоки диффузанта из разных границ нанокристаллов в объем зерен не налагаются. С повышением температуры это условие перестанет выполняться. Для зернограничной диффузии в обычном поликристалле известно, что кинетический режим *A* будет выполняться, если глубина объемной диффузии значительно больше размера зерна  $d$ . В промежуточном случае, будет ожидать переход от кинетики типа *B* к типа *A*. Недавно в работе [42] было показано, что в относительно узком интервале величин объемной диффузии,  $d/4 < \sqrt{D_v t} < 3d$ , возможно ввести новый подрежим со своей особой кинетикой диффузии: это подрежим *AB* [33, 42, 53]. Главной чертой данного подрежима является нетипичная зависимость концентрации от глубины:  $\ln C - y^{3/2}$ . Такие профили действительно наблюдались в экспериментах по диффузии Fe в нано- $\gamma$ -Fe–Ni [42]. Экспериментально полученные профили позволили надежно исключить гипотетические режимы *B* ( $\ln C - y^{6/5}$ ) или *A* ( $\ln C - y^2$ ) в этих условиях [42].

В случае наноматериала с иерархической структурой поверхностей раздела, был введен подрежим *AB–B* [43, 49]. Пример соответствующего профиля, измеренного для диффузии Ni в нано- $\gamma$ -Fe–Ni, показан на рис. 8, *б*. Первая часть этого двухстадийного профиля является линейной в координатах  $\ln C - y^{3/2}$  (диффузия по нанограницам), а вторая часть — линейной в координатах  $\ln C - y^{6/5}$  (диффузия по границам между агломератами). Теоретическая зависимость (сплошная линия на рис. 8, *б*) вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные в интервале пяти порядков концентрации.

Произведение  $sD_{gb}$  можно определить только из первой части подобных профилей (см. табл. 3). Тройное же произведение  $P''_a = s_a \delta_a D_a$  определяется из более глубокой части концентрационного профиля. Проблема диффузии по поверхностям раздела между агломератами для этих условий была решена приближенно. В работе [43] предложено описывать поток атомов из поверхностей раздела между агломератами с помощью эффективного коэффициента диффузии  $D_{eff}^a$ , имеющего в случае самодиффузии следующий вид [35, 43]:

$$D_{eff}^a = f_b D_b + (1 - f_b) D_v \cong f_b D_b. \quad (3.6)$$

В этом выражении  $f_b$  — объемная доля границ нанозерен, пересекающих поверхности раздела агломератов, определяемая как  $f_b = q\delta/d$  ( $q$  — численный фактор). В уравнении (3.6) вкладом объемной диффузии пренебрегается, поскольку обычно в наноматериалах выполняются неравенства  $D_v \ll D_b$  и  $f_b \ll 1$ . Тогда диффузия по поверхностям раздела между агломератами может быть описана формальным решением Сузуоки с эффективным коэффициентом диффузии  $D_{eff}^a$ , который подставляется вместо коэффициента диффузии по границам зерен  $D_b$  (см. табл. 1) [43].

В режиме **AB–B** важны следующие параметры:

$$\alpha_a'' = \frac{s_a \delta_a}{2\sqrt{D_{eff}^a t}} \quad (3.7)$$

и

$$\beta_a'' = \frac{P_a''}{2D_{eff}^a \sqrt{D_{eff}^a t}}. \quad (3.8)$$

### 3.5. Режим **A–B**

Если глубина объемной диффузии становится значительно больше размера зерна ( $\sqrt{D_v t} > 3d$ ) выполняется кинетический режим **A** для диффузии меченых атомов по границам нанозерен. В этом случае агломераты характеризуются эффективным коэффициентом диффузии  $D_{eff}^a$ , который можно описать модифицированным уравнением Гарта–Моттлока [22] для диффузии примесей [35], уравнение (1.3).

Поскольку здесь  $D_v \ll D_b$  и  $f_b \ll 1$ , важным оказывается только вклад диффузии по границам нанозерен в уравнении (1.3) и оно сводится к форме, приведенной в табл. 3. Дополнительный коэффициент  $S$  предложен на основании моделирования методом Монте-Карло [54] для случая кубических зерен. Разумно предположить, что эта модель лучше описывает диффузию по границам зерен в реальном наноматериале для системы параллельных границ зерен, принятой в оригинальной работе [22].

Если результирующая глубина диффузии в агломератах ( $\sqrt{D_{eff}^a t}$ ) оказывается все же меньше размера самих агломератов ( $\sqrt{D_{eff}^a t} < d_a/4$ ), потоки из разных поверхностей раздела между агломератами не перекрываются, и кинетический режим будет отвечать режиму **A–B** в данной иерархической структуре.

Концентрационные профили должны состоять из двух частей. Первая отвечает объемной диффузии в однородном материале (внутренняя часть агломератов) и характеризуется эффективным коэффициентом диффузии  $D_{eff}^a$ . Пример такого профиля показан на

рис. 8, в для случая диффузии Fe в нано- $\gamma$ -Fe-Ni [42]. Видно, что концентрационный профиль указывает на наличие дополнительного пути диффузии при больших глубинах (рис. 8, в, круги). Однако число экспериментальных точек в этой части профиля является слишком малым для надежного определения коэффициента диффузии по поверхностям раздела между агломератами. Отклонение от линейности заметно только за счет высокой чувствительности метода меченых атомов, который позволил надежно определить концентрацию изотопов на протяжении пяти порядков величины ее падения.

### 3.6. Режим А

С дальнейшим повышением температуры возрастает эффективный коэффициент диффузии в агломератах,  $D_{eff}^a$ , и соответствующая глубина диффузии становится значительно больше размера агломератов ( $\sqrt{D_{eff}^a t} > 3d_a$ ). Тогда выполняются условия кинетики А для диффузии в данном материале. Нанокристаллический сплав в целом может рассматриваться как однородный материал с эффективным коэффициентом диффузии  $D_{eff}^M$ . Это значит, что концентрационный профиль должен удовлетворять решению типа Гаусса для уравнения диффузии, а наклон соответствующих теоретических линий в координатах  $\ln C - y^2$  определять коэффициент диффузии  $D_{eff}^M$ .

Пример подобного профиля, измеренного для диффузии серебра в нанокристаллическом сплаве Fe-Ni при  $T = 1200$  К [49], показан на рис. 8, в (шары). Вклад диффузии по границам между агломератами ( $D_a$ ) в эффективный коэффициент диффузии  $D_{eff}^M$  ниже, чем 10%. Соответствующее выражение из табл. 3 позволяет определить коэффициент диффузии по нанограницам ( $D_b$ ). Знание коэффициента сегрегации  $s$  является необходимым для такого вычисления, и оно было получено с помощью итеративного метода (см. ниже).

## 4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИИ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Fe-Ni С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

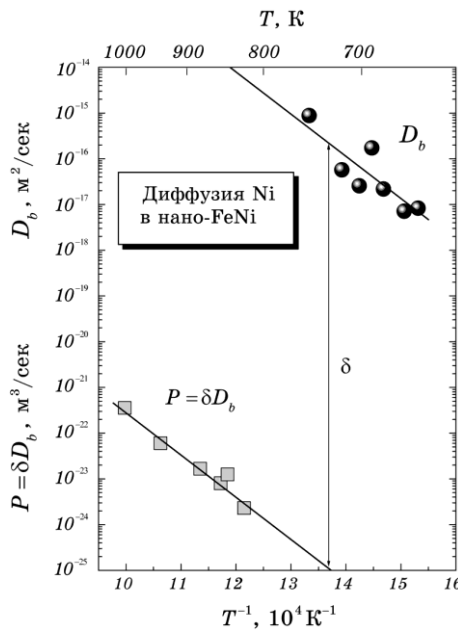
В [42, 43, 49, 51] в широком температурном интервале от (500–1200 К) систематически исследована диффузия Fe, Ni и Ag в нанокристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe-Ni с иерархической микроструктурой. Концентрационные профили проанализированы с помощью описанных выше теоретических представлений о диффузии в нанокристаллическом материале с иерархической структурой в зависимости от данного кинетического режима.

При анализе диффузии Fe и Ni принималось, что соответствующий

шие коэффициенты сегрегации  $s_{Fe}$  и  $s_{Ni}$  близки к единице. Fe и Ni проявляют полную взаимную растворимость в  $\gamma$ -фазе. Потому можно ожидать незначительную (если и отличную от единицы) сегрегацию как для Fe, так и Ni на внутренних поверхностях раздела в сплаве  $\gamma$ -Fe–Ni. С другой стороны, серебро практически нерастворимо в Fe–Ni и поэтому должно быть склонно к значительной сегрегации на границах [55].

#### 4.1. Самодиффузия в сплаве $\gamma$ -Fe–Ni

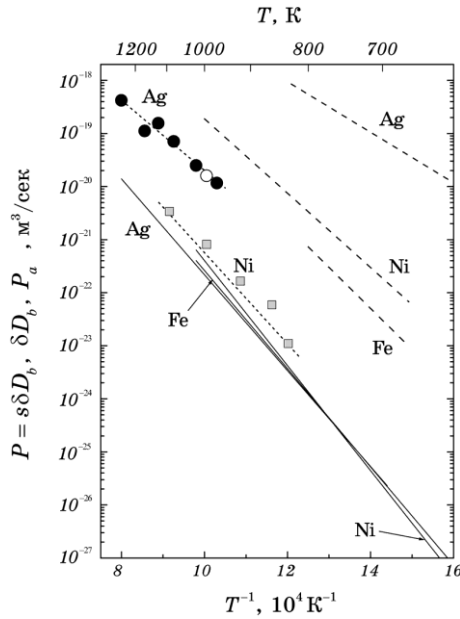
Поскольку, как отмечалось выше, можно принять  $s = s_a = 1$ , то в случае самодиффузии относительно легко идентифицировать соответствующий кинетический режим. Диффузия Fe в нано- $\gamma$ -Fe–Ni измерена в режимах *C–B*, *B–B*, *AB–B* и *A–B*, тогда как диффузия Ni — в режимах *C–B*, *B–B*, и *AB–B*. Коэффициент диффузии по границам нанозерен,  $D_b$ , напрямую измерен в режимах *C–B* и *AB–B*, а в режиме *B–B* — диффузионный параметр  $P$ . В отсутствие сегрегации тройное произведение  $P$  сводится к двойному:  $P = \delta D_b$ . На рис. 9 эти



**Рис. 9.** Температурные зависимости параметров диффузии  $D_b$  (шары) и  $P = \delta D_b$  (квадраты), измеренных для диффузии никеля в нанокристаллическом сплаве железо–никель в режимах, соответственно, *C–B* и *B–B*. Указан способ определения диффузионной ширины нанокристаллической границы  $\delta$ .

величины показаны в зависимости от обратной температуры. Видно, что значения  $P$  систематически ложатся ниже величин  $D_b$ . Отношение  $P/D_b$  дает значение диффузионной ширины границы. Для диффузии никеля установлено  $\delta = (5,5 \pm 4,3) \cdot 10^{-10}$  м. Это значение весьма близко к типичной величине диффузионной ширины границы, принятой в литературе,  $\delta = 0,5$  нм. В дальнейшем мы примем именно эту оценку для систематического описания зернограничной диффузии различных элементов и сравнения наших результатов с литературными данными.

Используя величину  $\delta = 0,5$  нм, можно определить коэффициент диффузии по границам нанозерен при высоких температурах из экспериментальных значений двойного произведения  $P$  в режиме  $B-B$  ( $D_b = P/\delta$ ). Наконец, коэффициент диффузии  $D_{eff}^a$ , измеренный в режиме  $A-B$ , дает возможность определить коэффициент диффузии по границам нанозерен как  $D_b = 2D_{eff}^a/f_b$ . Записывая объемную долю нанограниц как  $f_b = \delta/d$  и используя то же значение ширины границ зерен  $\delta = 0,5$  нм, коэффициент диффузии  $D_b$  определим из соотношения  $D_b = 2dD_{eff}^a/\delta$ .



**Рис. 10.** Температурная зависимость диффузии Ag, Fe и Ni в границах нанозерен (сплошные линии) и в границах между агломератами (штриховые линии) в нано- $\gamma$ -Fe-Ni в сравнении со скоростью диффузии серебра (сплошные круги) и никеля (квадраты) в крупнозернистом  $\gamma$ -Fe-Ni того же состава. Указано значение  $P$  для диффузии серебра в наноматериале, измеренное в режиме  $AB-B$  (открытый круг).



Температурные зависимости коэффициентов диффузии Fe и Ni,  $D_b$ , даны на рис. 10. Хотя диффузия Fe и Ni изучена в принципиально различных кинетических режимах с применением разных математических аппаратов для ее описания и определения коэффициентов диффузии, полученные результаты проявляют удовлетворительную систематику. Температурная зависимость скорости диффузии по границам нанозерен описывается уравнением Аррениуса в достаточно широком температурном диапазоне.

На рис. 10 коэффициенты диффузии Ni в крупнозернистом поликристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe–Ni [56], имеющем одинаковый состав с нанокристаллическим материалом, исследованным выше, сопоставлены со скоростью диффузии никеля в нано- $\gamma$ -Fe–Ni. Видно, что коэффициенты диффузии Ni в обоих материалах практически одинаковы. Таким образом, можно заключить, что в данном нанокристаллическом материале (размер зерна  $d \sim 100$  нм) структура границ зерен подобна структуре границ зерен в поликристаллическом материале (размер зерна  $d \sim 500$  мкм).

Диффузия в границах между агломератами изучена в кинетическом режиме  $C-B$  для атомов Fe и в режимах  $C-B$ ,  $B-B$ , и  $AB-B$  для атомов Ni. Коэффициенты диффузии для поверхностей раздела между агломератами на несколько порядков величины выше, чем для границ нанозерен, а соответствующая энергия активации  $Q_a$  значительно ниже. Величина  $Q_a$  (особенно для диффузии Ni) приближается к величинам, отвечающим поверхностной диффузии. Это свидетельствует о повышенной доле свободного объема в данных поверхностях раздела [43, 51].

#### 4.2. Примесная диффузия Ag в нанокристаллическом сплаве $\gamma$ -Fe–Ni

Диффузия атомов серебра в нанокристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe–Ni была исследована в различных температурных режимах [49], последовательно в режимах  $C-C$ ,  $C-B$ ,  $AB-B$  и, наконец,  $A$ . Определены коэффициенты диффузии по границам нанозерен и по поверхностям раздела между агломератами.

Коэффициенты диффузии по границам нанозерен  $D_b$  получены из экспериментальных результатов для кинетического режима  $C-B$ . Для того чтобы установить границы соответствующих кинетических режимов и проанализировать экспериментальные данные, необходимо располагать значениями коэффициента сегрегации  $s$ . Данные по сегрегации серебра в сплавах никель–железо отсутствуют. Поскольку сегрегация диффузанта по-разному влияет на разные режимы, коэффициент сегрегации  $s$  может быть определен методом радиоактивных изотопов при комбинировании разных кинетических режимов зернограничной диффузии.

Кинетика типа  $B-B$ , наблюдаемая как для диффузии Fe, так и Ni,

не может быть реализована для диффузии Ag в нанокристаллическом сплаве Fe–Ni из-за значительной сегрегации. В случае самодиффузии  $s=1$  условия  $\alpha = \delta/2\sqrt{D_v t} < 0,1$  и  $2\sqrt{D_v t} < d/2$  могут реализовываться одновременно в некотором температурном интервале даже для такого малого размера зерна как  $d=100$  нм. Однако эти соотношения не могут одновременно удовлетворяться для случая диффузии такой сильно сегрегирующей примеси как серебро, и должны быть переписаны, соответственно, как  $\sqrt{D_v t} > 5s\delta$  и  $\sqrt{D_v t} < d/4$ . Принимая во внимание, что  $d=100$  нм и  $\delta=0,5$  нм, становится очевидным, что эти соотношения не могут одновременно выполняться, если  $s > 10$ . Поэтому с повышением температуры режим типа **C–B** ( $\sqrt{D_v t} < s\delta/2$ ) переходит в режим **A–B** ( $\sqrt{D_v t} > 3d$ ).

Эту принципиальную проблему можно решить исследованием диффузии примеси в режиме типа **B** на крупнозернистом материале того же состава со значительно большим размером зерна  $d$ . Принципиальным является то, что практически одинаковые результаты были получены по диффузии Ni в крупнозернистом и нанокристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe–Ni одинакового состава, что говорит о подобии структур этих релаксированных границ зерен. Исследования диффузии Ag в крупнозернистом сплаве  $\gamma$ -Fe–Ni дали возможность определить температурную зависимость тройного произведения  $P = s\delta D_b$  (круги на рис. 10). Таким образом, данные по величинам  $P$  для диффузии Ag, полученные для крупнозернистого материала, могут быть скомбинированы с результатами прямых измерений коэффициентов диффузии  $D_b$ , полученных для нанокристаллического материала. В результате, можно получить температурную зависимость коэффициента сегрегации  $s$  как  $P/\delta D_b$ . Полагая  $\delta \approx 0,5$  нм, запишем [49]:

$$s = 0,35 \exp \left\{ - \frac{47 \text{ кДж/моль}}{RT} \right\}. \quad (3.9)$$

Соответственно, серебро значительно сегрегирует на границах зерен в сплаве  $\gamma$ -Fe–40 Ni. Например, при  $T=700$  К  $s=1000$ . В работе [49] был применен метод итераций для вычисления  $s$ . Определив несколько величин  $D_b$  (принимая, что низкотемпературные измерения проведены в режиме **C**), первая оценка величины  $s$  может быть получена комбинированием этих значений  $D_b$  и величин  $P$  для крупнозернистого материала. Эта оценка  $s$  позволяет выполнить более точное вычисление параметра  $\alpha$  и лучше оценить границы режима **C–B**. Это в свою очередь дает возможность точнее определить коэффициенты диффузии  $D_b$ . Процедура повторяется до самосогласования.

Таким образом, нанокристаллический материал со стабильной и релаксированной структурой границ зерен представляет собой пре-

красный объект для диффузионных экспериментов в режиме типа **C**, особенно для случая диффузии сильно сегрегирующих примесей. Измерения зернограничной диффузии в поликристаллическом материале в режиме **C** обычно связаны с принципиальными экспериментальными трудностями и нуждаются в высокой чувствительности детекторов, поскольку радиоизотопы в крупнозернистом материале диффундируют только по относительно небольшому числу отдельных границ зерен. Подобные эксперименты в нанокристаллическом материале решают эту проблему, поскольку диффузия протекает одновременно по огромному числу путей ускоренной диффузии.

Комбинация диффузионных экспериментов в поликристаллическом материале в режиме **B** и нанокристаллическом материале в режиме **C** дает уникальную информацию о величине равновесного коэффициента сегрегации. Необходимыми условиями являются термическая стабильность и отсутствие релаксационных процессов в структуре границ зерен нанокристаллического материала в процессе диффузионных отжигов. Это значит, что размер зерна в наноматериале не должен быть слишком малым, скажем несколько нанометров. В этом случае нельзя избежать процессов релаксации во время диффузионных отжигов. Нанокристаллические сплавы Fe–Ni с  $d \sim 100$  нм, полученные спеканием молотых порошков, хорошо подходят для таких экспериментов. Причина относительно высокой термической стабильности — рост зерна от 30 до 100 нм на этапе спекания [42]. Кроме того, во время этого роста структура границ нанозерен стала практически такой, как в соответствующем крупнозернистом поликристаллическом материале, на что указывают близость скоростей диффузии Fe или Ni в обоих материалах [42, 51].

Располагая коэффициентом сегрегации  $s$ , авторы [13] поставили специальный эксперимент по зернограничной диффузии Ag в нанокристаллическом материале в режиме **AB–B**, поскольку кинетический режим типа **B–B** не может реализоваться по формальным причинам. С этой целью пришлось подобрать температуру и время диффузионного отжига. Экспериментально полученная величина произведения  $sD_b$ , умноженная на величину диффузионной ширины границы  $\delta$ , дана на рис. 10 (открытый круг). Получено практически идеальное совпадение этого результата для наноматериала с данными по  $P = s\delta D_b$  для крупнозернистого материала (рис. 10, сплошные круги). Этот факт дополнительно подтверждает вывод, что диффузионные свойства нанокристаллического ( $d \sim 100$  нм) и крупнозернистого ( $d \sim 0,5$  мкм) материалов практически одинаковы.

Диффузия Ag по поверхностям раздела между агломератами протекает значительно быстрее, чем по границам нанозерен (рис. 10). Определив отдельно величины  $P_a = s_a \delta_a D_a / \lambda$  и  $D_a$  в режимах **C–B** и **C–C**, соответственно, можно оценить значение произведения  $s_a \delta_a / \lambda$ . Принимая  $\lambda = 2\delta / d$  ( $\delta = 0,5$  нм и  $d = 100$  нм), можно получить

верхнюю оценку произведения  $s_a \delta_a$ ,  $s_a \delta_a \sim 1$  нм. Поскольку поверхности раздела между агломератами имеют более открытую структуру по сравнению с границами нанозерен, было принято  $\delta_a \approx 1$  нм [49]. Таким образом, коэффициент сегрегации  $s_a$  для атомов Ag порядка единицы. Это значит, что концентрация атомов серебра в поверхностях раздела между агломератами является практически такой же, как и в границах между нанозернами. То есть сегрегационное поведение этих двух поверхностей по отношению к объему зерен является похожим.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В работе выполнен анализ самодиффузии (Fe, Ni) и диффузии примесей (Ag) в нанокристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe-40 Ni в широком температурном диапазоне. Исследования выполнены в кинетических режимах зернограничной диффузии:  $C-B \rightarrow B-B \rightarrow AB-B \rightarrow A-B$  для диффузии Fe и Ni и  $C-C \rightarrow C-B \rightarrow A-B \rightarrow A$  для диффузии Ag.

Экспериментальные концентрационные профили проанализированы соответственно разработанной модели примесной диффузии в нанокристаллическом материале с иерархической структурой. Несмотря на различие математических подходов для анализа разных кинетических режимов, получены систематические диффузионные характеристики и надежные параметры температурной зависимости Аррениусовского типа как для границ нанозерен, так и отдельных агломератов. Установлено, что диффузионная ширина границ составляет около 0,5 нм.

Скорость диффузии по поверхностям раздела между агломератами на порядки величин превышает таковую для границ нанозерен, а соответствующие энергии активации являются значительно ниже, чем энергии активации диффузии по границам нанозерен.

Температурная зависимость сегрегации серебра в железоникелевом сплаве получена из параметров диффузии, определенных в разных кинетических режимах в поликристаллическом ( $P = s\delta D_b$ ) и нанокристаллическом ( $D_b$ ) сплавах одного состава. Найдено, что Ag сильно сегрегирует в сплавах Fe-Ni с энтальпией сегрегации  $H_s = -47$  кДж/мол.

На рис. 10 представлены полные данные по само- (Fe [42,51], Ni [28]) и примесной (Ag [49]) диффузии в нанокристаллическом сплаве  $\gamma$ -Fe-Ni. Поверхности раздела между агломератами проявляют наиболее высокую диффузионную проницаемость в данном материале. Установлено, что  $P_a^{Ag} \gg P_a^{Ni} \gg P_a^{Fe}$ . Поскольку коэффициент сегрегации Ag между агломератами и между нанозернами,  $s_a^{Ag}$ , равняется приблизительно единице, подобное соотношение выполняется также между коэффициентами диффузии по границам агломератов.

Скорость диффузии всех трех элементов вдоль границ нанозерен в нано- $\gamma$ -Fe–Ni является приблизительно одинаковой:  $D_b^{\text{Ag}} \approx D_b^{\text{Ni}} \approx D_b^{\text{Fe}}$  (рис. 10). Таким образом, значительно более высокие значения тройного произведения  $P$  для Ag по отношению к соответствующим величинам для диффузии Fe и Ni в границах нанозерен можно напрямую связать с высоким уровнем сегрегации Ag на границах нанозерен в нано- $\gamma$ -Fe–Ni.

Диффузионные данные указывают, что скорость диффузии по границам нанозерен в нанокристаллическом материале, полученном в процессе спекания порошков (размер зерна  $d \sim 100$  нм), подобна скоростям диффузии в крупнозернистом материале. Это обстоятельство обусловлено ростом зерен в процессе спекания наноматериала (с 30 до  $\sim 100$  нм) чем обусловлена полная релаксация структуры нанограниц.

Наличие поверхностей раздела между агломератами в данном материале значительно влияет на диффузионный процесс и полностью меняет кинетические режимы диффузии в материале. Эти поверхности раздела являются путями самой быстрой диффузии и таким образом их необходимо принимать во внимание для анализа и оптимизации процесса спекания в наносплавах, изготавливаемых методом порошковой металлургии.

Наличие иерархической структуры и поверхностей раздела между агломератами позволяет получить стабильную структуру нанокристаллического материала с очень малой остаточной пористостью.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Ларииков, *Металлофизика*, **14**, № 7: 3 (1992).
2. H. Gleiter, *Zs. Metallkde*, **86**, No. 2: 78 (1995).
3. Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, Л. Н. Парицкая, *ФММ*, **54**, № 1: 137 (1982).
4. Л. Н. Парицкая, *Порошковая металлургия*, № 6: 28 (1984).
5. J. Horváth, R. Birringer, and H. Gleiter, *Solid State Communs*, **62**, No. 5: 319 (1987).
6. H. J. Höfler, R. S. Averbach, H. Hahn, and H. Gleiter, *J. Appl. Phys.*, **74**, No. 6: 3832 (1993).
7. T. Surholt and Chr. Herzig, *Acta mater.*, **45**, No. 9: 3817 (1997).
8. S. Divinski, M. Lohmann, and Chr. Herzig, *Acta mater.*, **49**, No. 2: 249 (2001).
9. S. Divinski, M. Lohmann, and Chr. Herzig, *Acta mater.*, **52**, No. 12: 3973 (2004).
10. Л. Н. Парицкая, *Порошковая металлургия*, № 11: 44 (1990).
11. H. Gleiter, *Physica status solidi*, **B172**, No. 1: 41 (1992).
12. С. М. Клоцман, *ФММ*, **75**, № 4: 5 (1993).
13. Л. Н. Ларииков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **17**, № 1: 3 (1995).
14. J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, **22**, No. 1: 74 (1951).
15. P. Benoist and G. Martin, *Thin Solid Films*, **25**, No. 1: 181 (1975).
16. D. Turnbull and R. E. Hoffman, *Acta met.*, **2**, No. 3: 419 (1954).

17. R. E. Hoffman, *Acta met.*, **4**, No. 1: 97 (1956).
18. L. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.*, **A57**, No. 8: 1191 (1961).
19. Б. С. Бокштейн, И. А. Магидсон, И. А. Светлов, *ФММ*, **6**, № 6: 1040 (1958).
20. H. C. Levine and C. J. McCallum, *J. Appl. Phys.*, **31**, No. 1: 595 (1960).
21. T. Suzuoka, *Trans. Jap. Inst. Metals*, **2**, No. 1: 25 (1961).
22. E. W. Hart, *Acta met.*, **5**, No. 10: 597 (1957).
23. R. T. P. Whipple, *Phil. Mag.*, **45**, No. 371: 1225 (1954).
24. Ю. М. Мишин, *Поверхность*, № 6: 22 (1983).
25. Ю. М. Мишин, Н. М. Разумовский, *Поверхность*, № 7: 5 (1983).
26. *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов* (Ред. Ю. Р. Колобов и Р. З. Валиев) (Новосибирск: Наука: 2001).
27. S. Herth, T. Michel, H. Tanimoto, M. Eggersmann, R. Dittmar, H.-E. Schaefer, W. Frank, and R. Würschum, *Defects and Diffusion Forum*, **194–199**: 1199 (2001).
28. S. Schumacher, R. Birringer, R. Strauss, and H. Gleiter, *Acta met.*, **37**, No. 9: 2485 (1989).
29. T. Mütschele and R. Kirchheim, *Scr. Met.*, **21**, No. 2: 135 (1987).
30. R. Kirchheim, T. Mütschele, W. Kieninger, H. Gleiter, R. Birringer, and T. D. Koblé, *Mater. Sci. and Eng.*, **99**: 457 (1988).
31. H. J. Höfler, H. Hahn, and R. S. Averback, *Defect and Diffusion Forum*, **75**: 195 (1991).
32. Yu. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, M. B. Ivanov, A. P. Zhilyaev, and R. Z. Valiev, *Scr. Mater.*, **44**, No. 6: 873 (2001).
33. S. V. Divinski and L. N. Larikov, *Defects and Diffusion Forum*, **143–147**: 1469 (1997).
34. S. V. Divinski and L. N. Larikov, *Met. Phys. Adv. Tech.*, **15**, No. 6: 631 (1995).
35. I. Kaur, Y. Mishin, and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion* (Chichester: John Wiley: 1995).
36. H. J. Höfler, R. S. Averback, and H. Gleiter, *Phil. Mag. Letts.*, **68**, No. 2: 99 (1993).
37. H. J. Höfler (Ph. D. Thesis) (Saarbrücken: Universität des Saarlandes: 1991).
38. H. E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer et al., *Physical Research* (Ed. K. Henning) (Berlin: Akademie-Verlag: 1988).
39. J. Horváth, *Defects and Diffusion Forum*, **66–69**, Pt I: 207 (1989).
40. R. Birringer, H. Gleiter, H.-R. Klein, and P. Marquardt, *Phys. Lett.*, **A102**, No. 8: 365 (1984).
41. P. Knorr, J. G. Nam, and J. S. Lee, *Metall. Mater. Trans.*, **A31**, No. 2: 503 (2000).
42. S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and Chr. Herzig, *Z. Metallkd.*, **93**, No. 4: 256 (2002).
43. S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and Chr. Herzig, *Interface Science*, **11**, No. 1: 67 (2003).
44. A. Atkinson and R. I. Taylor, *Phil. Mag.*, **A43**, No. 4: 979 (1981).
45. J. Sommer and Chr. Herzig, *J. Appl. Phys.*, **72**, No. 7: 2758 (1992).
46. P. Gas, D. L. Beke, and J. Bernardini, *Phil. Mag. Lett.*, **65**, No. 3: 133 (1992).
47. Y. Mishin, Chr. Herzig, J. Bernardini, and W. Gust, *Int. Mater. Reviews*, **42**, No. 4: 155 (1997).
48. Chr. Herzig and S. V. Divinski, *Materials Transactions*, **44**: 14 (2003).
49. S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and Chr. Herzig, *Acta Mater.*, **52**, No. 3: 631 (2004).
50. I. L. Balandin, B. S. Bokstein, V. K. Egorov, and V. Kurkin, *Nanostr. Mater.*, **8**, No. 1: 37 (1997).

51. S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and Chr. Herzig, *Z. Metallkd.*, **93**, No. 4: 265 (2002).
52. T. Suzuoka, *J. Phys. Soc. Jap.*, **19**, No. 6: 839 (1964).
53. S. V. Divinski, *Defect Diffusion Forum*, **156**: 35 (1998).
54. I. V. Belova and G. E. Murch, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, No. 5: 873 (2003).
55. S. V. Divinski, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and Chr. Herzig, *Z. Metallkd.*, **94**, No. 9: 949 (2003).
56. Y.-S. Kang, J.-S. Lee, S. V. Divinski, and Chr. Herzig, *Z. Metallkd.*, **95**, No. 2: 76 (2004).
57. M. Egersmann, S. Herth, O. Gutfleisch, and R. Würschum, *Interface Sci.*, **9**: 337 (2001).
58. R. Würschum, S. Herth, and U. Brossmann, *Advanced Engineering Materials*, **5**, No. 5: 365 (2003).
59. R. Würschum, P. Faber, R. Dittmar, P. Scharwaechter, W. Frank, and H.-E. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, No. 24: 4918 (1997).
60. Y. Minamoto, S. Saji, K. Hirao, K. Ogawa, H. Araki, Y. Miyamoto, and T. Yamate, *Mater. Trans. Jap. Inst. Metals (JIM)*, **37**: 130 (1996).