

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОСЛОЙНОГО РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СНЯТИЯ СЛОЕВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ КОБАЛЬТА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕ

**А.Ю. Истомина, Е.В. Осинников**

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург,  
Российская Федерация  
E-mail: osinnikov@imp.uran.ru*

Разработана методика послойного радиометрического анализа с использованием электролитического снятия слоев для определения параметров зернограничной диффузии кобальта в поликристаллическом никеле.

Цель работы заключается в отработке полного технологического цикла послойного радиометрического анализа, выборе оптимального состава электролита для никеля и условий проведения эксперимента для снятия слоев металла толщиной 20–200 нм.

Исследования проводились на никеле номинальной чистоты 99,98 %. Стабилизирующая термообработка образцов проводилась при давлении  $10^{-5}$  Па в течение 2 ч при температуре 1273 К. Диффузионные отжиги выполнялись при давлении  $10^{-9}$  Па в интервале температур 623–1173 К в течение 5–30 ч.

Концентрационные профили измерялись путем параллельного снятия слоев, которые были получены с помощью электролитической полировки в растворе на основе сульфата никеля с последующим взвешиванием образца на высокоточных аналитических весах. Разница в весе до и после снятия слоев использовалась для дальнейшего расчета толщин снятых слоев и, как следствие, глубины проникновения диффузанта. Остаточная активность образца измерялась при помощи цифрового гамма-спектрометра с NaI(Tl) детектором. Перед проведением экспериментов был изготовлен эталонный источник с заранее известной активностью для учета поправочного коэффициента вследствие радиоактивного распада  $^{57}\text{Co}$ .

Удельная слоевая активность была рассчитана по интегральному остатку линии 122,14 кэВ по методу Грузина. На основе предложенной методики возможно определить параметры зернограничной диффузии, такие как коэффициент зернограничной диффузии, тройное произведение и коэффициент сегрегации.

*Ключевые слова: зернограничная диффузия; поликристаллический никель; глубина проникновения; послойный радиометрический анализ.*

### Введение

Всестороннее понимание диффузионных процессов в твердых телах является одним из ключевых вопросов в разработке материалов. В настоящее время много внимания уделяется исследованию процессов зернограничной диффузии, т. к. скорость зернограничной диффузии лимитирует эксплуатационные свойства материала в конкретных условиях.

Существует ряд методик для определения коэффициента зернограничной диффузии для различных образцов [1]. Основным общим признаком таких методик является послойное определение концентрации диффундирующего элемента. За основу была взята методика определения коэффициента зернограничной диффузии – метод послойного радиометрического анализа. Однако заданный способ снятия слоев материала заданной толщины с помощью микротона, примененный в [2, 3], может не давать возможности снизить толщину снятого слоя до размеров, позволяющих определять зависимость концентрации по глубине с требуемым разрешением, так как толщина снятого слоя достигает порядка 1 мкм, что сопоставимо с глубиной проникновения диффузанта внутрь образца.

Поскольку, особенно при низких температурах диффузионного отжига, диффузионные пути могут быть менее толщины снятия единичного слоя, то это может затруднять или приводить к невозможности исследования зернограницной диффузии при температурах ниже, чем  $0,4T_{пл}$ .

Другим методом послойного радиометрического анализа является анодное окисление. Достоинством данной методики является то, что при ее использовании снимаются достаточно тонкие слои (20–200 нм) [1], однако данный метод применим не ко всем материалам и при его использовании необходимо дополнительно растворять образовавшуюся оксидную пленку, тогда как при электролитической полировке удаляется непосредственно слой образца без образования пленки.

Этого недостатка лишена методика снятия слоев никеля электролитическим способом. Ее преимущество состоит в том, что с помощью данного метода возможно снимать слои примерной толщиной 10 нм, тогда, как при использовании других методик [2] снимаются слои порядка 100 нм – 1 мкм, что может быть сопоставимо с глубиной проникновения диффузанта в исходный образец. Также достоинством этой методики является то, что для ее реализации не требуется какого-либо специального дорогостоящего оборудования.

В настоящей работе ставилась задача отработать все стадии послойного радиометрического анализа, подобрать оптимальный состав электролита для чистого Ni и условия проведения эксперимента для снятия слоев металла толщиной порядка 20–200 нм.

## Экспериментальная часть

### А. Материал

Исследования проводились на Ni номинальной чистоты 99,98 %. Содержание примесей в образце приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание примесей в Ni образце

Элемент примеси	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mg	P	Si	Ti	V
Содержание, $10^{-4}$ % вес	61	35	< 3	17	4	< 1	13	< 30	10	7	7

Подготовка образцов для послойного радиометрического анализа включает следующие этапы:

- 1) нарезка образцов заданной геометрии на электроэрозионном станке в виде дисков;
- 2) шлифовку образца до зеркального блеска для создания чистой и ровной поверхности (удаление рисок, рельефа, ямок и деформации);
- 3) очистка поверхности образца электрохимическим способом после шлифовки для удаления напряженного слоя, который образуется в процессе шлифовки образца.

Образцы в форме диска с толщиной 5 мм и диаметром 12 мм были приготовлены с помощью электроэрозионного станка. Далее образцы подвергались травлению в концентрированной азотной кислоте  $\text{HNO}_3$ . После чего проводилась механическая шлифовка и полировка с использованием алмазной пасты 1,0 мк для создания зеркально чистой поверхности. Контроль чистоты поверхности проводился на микроскопе Carlzeiss Jena при увеличении  $\times 80$ .

Заключительный этап состоял в электрополировке образцов в растворе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты, состав которого приведен в табл. 2, при постоянном напряжении 12 В в течение 2 мин, с целью формирования более гладкого рельефа, чем при механической обработке.

Таблица 2

Состав электролита для электрополировки никеля

Компонент	Концентрация компонента, г/л
Хромовый ангидрид $\text{CrO}_3$	100
Ортофосфорная кислота $\text{H}_3\text{PO}_4$	860

Поскольку особое внимание при изучении диффузии уделяется структуре зерен металла, т. к. миграция границ может существенно ускорить диффузию в материале, особенно важно это учитывать в чистых металлах, т. к. рост зерен в Ni может происходить при небольшом нагревании образца. Предложенная методика предполагает, что образцы с нанесенным радионуклидом подвергаются отжигам, поэтому необходимо, чтобы исследуемая структура была стабильной. Образцы перед нанесением радиоизотопа подвергались стабилизирующему отжигу при температурах, существенно более высоких, чем температуры диффузионных отжигов. Это позволяет исключить миграцию границ зерен в процессе приготовления образцов с изотопом  $^{57}\text{Co}$  при последующих отжигках.

Образцы, полученные после электролитической полировки, отжигались при температуре 1237 К, в течение двух часов в кварцевой трубе в условиях динамического вакуума  $10^{-5}$  Па, создаваемом турбомолекулярным насосом. Нагрев образцов осуществлялся стандартной трубчатой печью сопротивления, которая надвигалась на трубу с образцами после достижения номинального вакуума. Заданная температура поддерживалась автоматическим регулятором ТРМ251 и определялась по Pt-Pt5%Rh-термопаре с погрешностью  $\pm 0,1$  К.

Для удаления возможной оксидной пленки, которая могла образоваться при такой высокой температуре, образец снова подвергался электрохимической обработке в том же электролите, что и до проведения стабилизирующего отжига.

Для определения среднего размера зерна были проведены металлографические исследования, включающие в себя фотографию травленного шлифа поверхности образца с увеличением  $\times 50$ . На рис. 1 приведена гистограмма распределения зерен, из которой видно, что размер кристаллитов после отжига составил  $160 \pm 50$  мкм.

Согласно рис. 1, размер зерна находится в интервале от 50 до 350 мкм, что свидетельствует о том, что после проведения рекристаллизационного отжига уменьшилось количество различных структурных дефектов и прошла рекристаллизация, о чем свидетельствует увеличение максимального размера зерна от 100 мкм до 350 мкм для образца с содержанием никеля 99,98 %.

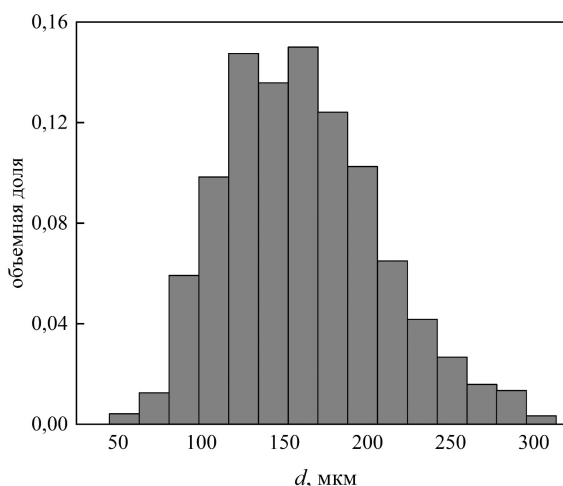


Рис. 1. Размер зерна Ni после стабилизирующего отжига 1273 К в течение 2 ч

### Б. Методика послойного радиометрического анализа

Радиоизотоп на исследуемый металл можно нанести двумя способами. Первый описан подробно в работах [2, 4, 5], когда  $^{57}\text{Co}$  наносился в виде капли на поверхность образца с последующей сушкой поверхности образца. Другой способ нанесения диффузанта – методом электролиза. В настоящей работе использовался второй способ – электролитический. Достоинством данного метода является то, что радионуклид наносится равномерно на всю поверхность образца, тогда как при нанесении методом капли радионуклид растекается по поверхности образца неравномерно.

Процесс осаждения радионуклида в количестве 1,5 МБк, осуществлялся электролизом на подготовленный образец из раствора  $^{57}\text{Co}$ , на одну из поверхностей Ni, примерной площадью  $1 \text{ см}^2$ . Количество нанесённого радиоактивного материала контролировалось при помощи дозиметра УИМ-2Д.

Далее образец с радиоизотопом подвергался диффузионному отжигу. Выбор температуры для диффузионного отжига определялся в зависимости от того какую температурную зависимость необходимо исследовать, обычно начинают с самых низких. Продолжительность отжига зависит от глубины проникновения атома  $^{57}\text{Co}$  в структуру поликристалла.

Для расчета времени отжига необходимо было определить режим диффузии. Согласно [6] для определения режима необходимо вычислить значение параметра  $\alpha$ , в зависимости от величины которого и определялся режим зернограничной диффузии.

Величину параметра  $\alpha$  можно вычислить по соотношению:

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

где  $s$  – коэффициент сегрегации;  $\delta$  – ширина границы зерна, м;  $D_V$  – коэффициент объемной диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $t$  – время диффузионного отжига, с.

Диффузионные отжики проводились в высоковакуумной печи Varian при температурах ниже 1100 К в динамическом вакууме  $10^{-9}$  Па, создаваемом турбомолекулярным насосом. В качестве

системы охлаждения турбомолекулярных насосов выступали сосуды с жидким азотом ( $T_{\text{кип}} = 77 \text{ K}$ ). Заданная температура поддерживалась автоматическим регулятором ТРМ251 и определялась по Pt-Pt5%Rh-термопаре с погрешностью  $\pm 0,1 \text{ K}$ .

После проведенной термообработки образец Ni ( $^{57}\text{Co}$ ) химически травился в разбавленной соляной кислоте HCl (1:4) при комнатной температуре с целью удаления с поверхности образца остатков  $^{57}\text{Co}$ , который не продиффундировал вглубь образца.

В научном мире существует ряд методов для определения коэффициента зернограничной диффузии для различных материалов [3]. Основным общим признаком таких методов является послойное определение концентрации диффундирующего элемента. Однако способ снятия слоев материала заданной толщины, применяемых в настоящее время в исследованиях с помощью микротона [4, 5], может не давать возможности снизить толщину снятого слоя до размеров, позволяющих определять зависимость концентрации по глубине с требуемым разрешением, т. к. толщина слоя, снятого с помощью данного метода, сопоставима с глубиной проникновения диффузанта вглубь образца.

В предложенной методике послойный радиометрический анализ проводился с помощью электрохимической полировки.

Электролит для электрохимической полировки выбирался исходя из следующих условий:

- 1) подходящие рабочие условия и состав раствора электролита в рамках простой радиохимической лаборатории;
- 2) количество удаляемого металла за определенное время в определенных рабочих условиях при нахождении в электролите образца должно было быть минимальным;
- 3) в рабочих условиях не портит поверхность образца.

Повышение плотности тока ведет к увеличению объема снимаемого металла. Для рабочих условий обработки имеет место оптимальная плотность тока, обеспечивающая получение наилучшей поверхности. Чрезмерное увеличение плотности тока может вызывать бурное газообразование, перегрев поверхности, интенсивное и неравномерное травление.

Повышение температуры электролита прямо пропорционально увеличивает количество растворенного металла, так как оно ведет к уменьшению его вязкости и облегчению диффузионных процессов. Однако чрезмерно сильный перегрев вызывает повышенное газообразование. Поэтому так же, как и для плотности тока, имеет значение оптимальная температура электролита, обеспечивающая получение наилучшей поверхности.

Увеличение времени нахождения образца в электролите в рабочих условиях ведет почти к прямо пропорциональному увеличению количества снимаемого металла.

Режим электрохимической полировки для никеля определялся плотностью тока и уровнем напряжения, приходящегося на единицу обрабатываемой поверхности, температурой электролита и временем нахождения исследуемого образца в рабочих условиях.

В качестве электролита для проведения эксперимента был выбран электролит, состав которого указан в табл. 3 [6]:

Таблица 3

Состав электролита для послойного радиометрического анализа никеля

Компонент	Концентрация компонента, г/л
Сульфат никеля $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	400
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	30
Додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	0,1

Для определения оптимальной (около 20–200 нм) толщины снятого слоя были проведены градуировочные измерения при различных условиях (напряжение в цепи, плотность тока, температура электролита).

Самым оптимальным вариантом оказался режим, при котором электролит помещается в ледяную баню, так как при пониженной температуре скорость реакции ниже, чем при комнатной, следовательно, толщина снятого слоя будет меньше. Из табл. 4 следует, что необходимо подобрать источник питания со стабилизацией по току, так как все снятия слоев проходят при постоянном напряжении в зависимости от силы тока, а напряжение не контролируется.

Для определения толщины снятого слоя предварительно требовалось измерить геометрию образца с помощью микрометра (диаметр и высоту), причем диаметр образца измерялся в двух

перпендикулярных направлениях, так как образец имел несколько овальную форму и для расчета необходимо было усредненное значение диаметра. Далее вычислялась площадь полной поверхности цилиндра:

$$S = \pi d \left( h + \frac{d}{2} \right), \quad (2)$$

где  $d$  – усредненное значение диаметра, м;  $h$  – высота образца, м.

Таблица 4

Режимы подбора электролита		
$U, В (I, мА)$	Разница в весе образца до и после снятия слоя, мг	Толщина снятого слоя, мкм
2 (4)	0,045	0,02
3 (40)	0,200	0,10
4 (110)	0,400	0,20
5 (410)	0,650	0,30
6 (480)	0,850	0,40
7 (650)	1,050	0,50
8 (970)	1,450	0,60
9 (1200)	1,700	0,70

Усредненное значение диаметра в (2) вычислялось как среднее арифметическое двух взаимно перпендикулярных измерений диаметра образца, т. к. образец имел несколько овальную форму в сечении.

Концентрационные профили измерялись путем параллельного снятия слоев с помощью электролитической полировки и взвешиванием на высокоточных аналитических весах ВЛ-120М с точностью  $10^{-5}$  г. Разница в весе до и после снятия слоев использовалась для дальнейшего расчета толщины снятого слоя и, как следствие, глубины проникновения. Остаточную активность на образце измеряли при помощи цифрового гамма-спектрометра с NaI(Tl) детектором. Перед проведением экспериментов был изготовлен эталонный источник с заранее известной активностью для учета поправочного коэффициент ввиду распада  $^{57}\text{Co}$ .

Затем делался пересчет из разницы масс образца до и после снятия слоев, в результате чего толщина снятого слоя  $x_i$ , м вычислялась по формуле:

$$x_i = \frac{\Delta m}{\rho S}, \quad (3)$$

где  $\Delta m$  – разница в весе образца до и после снятия слоя, кг;  $\rho$  – плотность образца, кг/м<sup>3</sup>.

Удельную слоевую активность вычисляли по интегральному остатку линии 122,14 кэВ по методу Грузина [7]. Для этого измерялась суммарная активность до и после снятия слоев, затем по разнице активностей с учетом поправочного множителя вычислялась активность снятого слоя.

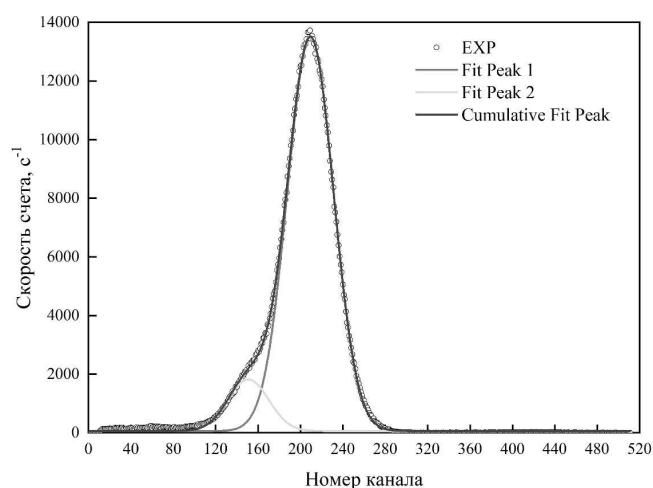


Рис. 2. Пример разложения спектра для выделения линии 122 кэВ

Затем с учетом формы спектра выделялась искомая линия. Для этого спектр раскладывался на 2 компоненты:  $\gamma$ -линия 122,14 кэВ и «пик вылета» кристалла сцинтиллятора. Полученное разложение представлено на рис. 2, где EXP – экспериментальный спектр; Fit Peak 1, 2 – компоненты спектра, Cumulative Fit Peak – суммарный модельный спектр.

В результате получалась зависимость вида  $\ln C_{y0} = f(y^k)$ , где параметр  $k$  выбирается в зависимости от режима проведения эксперимента [4]. В случае режима С  $k = 2$ , в режиме В  $k = 6/5$ .

После проведения эксперимента строились концентрационные профили в зависимости от режима проведения эксперимента, которые приведены на рис. 3.

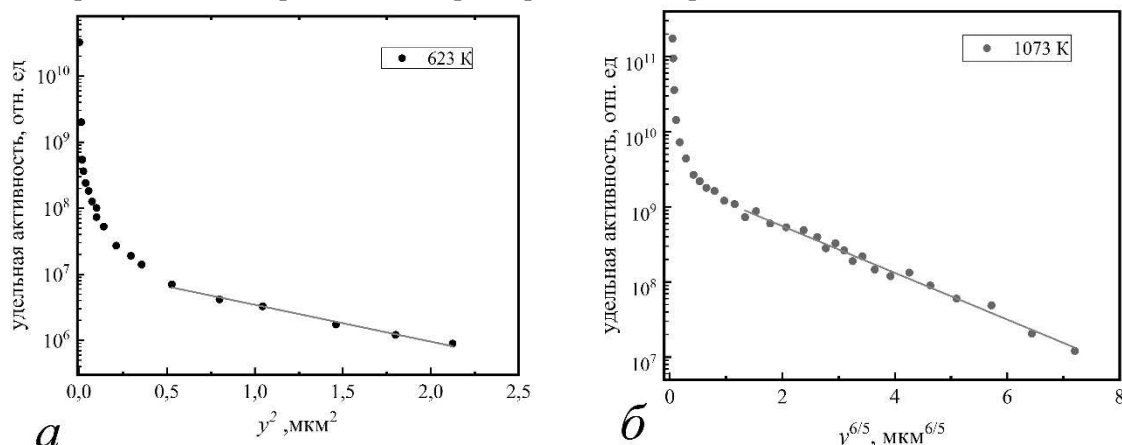


Рис. 3. Концентрационные профили для диффузии Co-57 в Ni в режиме С (а) и режиме В (б) ( $y$  – глубина проникновения)

### Заключение

Разработанная методика позволила подобрать оптимальный электролит, который позволяет снимать слои, обеспечивающие исследование узких диффузионных зон при исследовании зернограницной диффузии  $^{57}\text{Co}$  в поликристаллическом никеле при температурах ниже, чем  $0,4T_{\text{пл}}$ .

### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Функция» номер госрегистрации АААА-А19-119012990095-0), при частичной поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект 18–10–2–37).

Авторы выражают благодарность за помощь в обсуждении результатов к-ф.м-н, с.н.с лаборатории диффузии И.В. Блинову.

### Литература

1. Arora, M.R. Radiochemical Technique for Determining Depth Distributions in Mo / M.R. Arora, R.A. Kelly // Journal of The Electrochemical Society. – 1972. – Vol. 119, no. 2. – P. 270–274.
2. Бокштейн, Б.С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах: учебник / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. – М.: МИСИС, 2005. – 362 с.
3. Divinsky, S.V. Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion / S.V. Divinsky, B.S. Bokstein // Defect and Diffusion Forum. – 2011. – Vol. 309–310. – P. 1–8.
4. Ultra-fast Diffusion Channels in Pure Ni Severely Deformed by Equal-Channel Angular Pressing / S.V. Divinski, G. Reglitz, H. Rösner, Y. Estrin, G. Wilde // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59, Iss. 5. – P. 1974–1985.
5. Harrison, L.G. Influence of Dislocations on Diffusion Kinetics in Solids with Particular Reference Alkali Halides / L.G. Harrison // Transactions of the Faraday Society. – 1961. – Vol. 57. – P. 1191–1199.
6. Исаев, А.В. Анодное окисление никеля в сульфатных электролитах никелирования в области потенциалов, предшествующей «основной» пассивации / А.В. Исаев, М.Г. Михаленко // Изв. вузов. Хим. Хим. Технология. – 2009. – Т. 52, № 11. – С. 66–70.
7. Грузин, П.Л. Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии / П.Л. Грузин // ДАН СССР. – 1952. – Т. 86, № 2. – С. 289–292.

Поступила в редакцию 6 октября 2020 г.

## ANALYSIS USING ELECTROLYTIC LAYER STRIPPING TO DETERMINE THE PARAMETERS OF GRAIN-BOUNDARY DIFFUSION OF COBALT IN POLYCRYSTALLINE NICKEL

**A.Yu. Istomina, E.V. Osinnikov**

*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation*

*E-mail: osinnikov@imp.uran.ru*

A technique for layer-by-layer radiometric analysis using electrolytic layer stripping to determine the parameters of grain-boundary diffusion of cobalt in polycrystalline nickel has been developed.

The aim of the work is to develop a complete technological cycle of layer-by-layer radiometric analysis, to select the optimal electrolyte composition for nickel and the conditions for conducting an experiment to remove metal layers with their thickness of 20–200 nm.

The studies have been carried out on nickel of nominal purity of 99,98 %. The stabilizing heat treatment of the samples is carried out at a pressure of  $10^{-5}$  Pa for 2 hours at a temperature of 1273 K. Diffusion annealing is carried out at a pressure of  $10^{-9}$  Pa in the temperature range of 623–1173 K for 5–30 hours.

Concentration profiles have been measured by parallel stripping of layers, which are obtained by electrolytic polishing in a solution based on nickel sulfamate, followed by weighing the sample on a high-precision analytical balance. The difference in weight before and after removal of the layers is used to further calculate the thickness of the removed layers and, as a consequence, the penetration depth of the diffusing. The residual activity of the sample is measured using a digital gamma spectrometer with a NaI (Tl) detector. Before carrying out the experiments, a reference source with a previously known activity has been made to take into account the correction factor due to the radioactive decay of  $^{57}\text{Co}$ .

The specific layer activity is calculated from the integral remainder of the 122,14 keV line using the Gruzin method. Based on the proposed technique, it is possible to determine the parameters of grain boundary diffusion, such as the diffusion coefficient of grain boundary, triple product and segregation coefficient.

*Keywords: grain boundary diffusion; polycrystalline nickel; penetration depth; layer-by-layer radiometric analysis.*

### References

1. Arora M.R., Kelly R.A. Radiochemical technique for determining depth distributions in Mo. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, Vol. 119, no. 2, pp. 270–274. DOI: 10.1149/1.2404173
2. Bokshteyn B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov i ionov v tverdykh telakh: uchebnyk* (Diffusion of Atoms and Ions in Solids: a textbook). Moscow, MISIS, 2005, 362 p. (in Russ.).
3. Divinsky S.V., Bokstein B.S. Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion. *Defect and Diffusion Forum*, 2011, Vol. 309–310, pp. 1–8. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.1
4. Divinski S.V., Reglitz G., Rösner H., Estrin Y., Wilde G. Ultra-fast Diffusion Channels in Pure Ni Severely Deformed by Equal-Channel Angular Pressing. *Acta Materialia*, 2011, Vol. 59, Iss. 5, pp. 1974–1985. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.063
5. Harrison L.G. Influence of Dislocations on Diffusion Kinetics in Solids with Particular Reference Alkali Halides. *Transactions of the Faraday Society*, 1961, Vol. 57, pp. 1191–1199. DOI: 10.1039/TF9615701191
6. Isaev A.V., Mikhaleenko M.G. Nickel Anode Oxidation in Sulfamate Electrolyte of Nickel-Plating in Range of Potentials Preceding "basic" Passivation. *Russian Journal Of Chemistry And Chemi-*

*cal Technology* (Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya), 2009, Vol. 52, no. 11, pp. 66–70. (in Russ.).

7. Gruzin P.L. Application of Artificially Radioactive Indicators for the Study of Diffusion and Self-Diffusion Processes. *Proc. of the Academy of Sciences USSR*, 1952, Vol. 86, no. 2, pp. 289–292. (in Russ.).

*Received October 6, 2020*