

# Физическая модель термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах с тремя изотопами двух элементов

В. С. Русаков<sup>1,a</sup>, И. А. Сухоруков<sup>1</sup>, А. М. Жанкадамова<sup>2,b</sup>, К. К. Кадыржанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>2</sup>Институт ядерной физики НЯЦ РК. Казахстан, 050032, Алматы, ул. Ибрагимова, д. 1.

E-mail: <sup>a</sup>vsrusakov@physics.msu.ru, <sup>b</sup>aktorgyn@mail.ru

Статья поступила 06.06.2011, подписана в печать 5.07.2011

На основе сформулированных ранее физических принципов предложена математическая модель термически индуцированных процессов диффузии, фазообразования и стабилизации пространственно неоднородного структурно-фазового состояния в слоистых системах с тремя изотопами двух элементов. Осуществлена программная реализация модели, позволяющая количественно описывать кинетику этих процессов при произвольных режимах отжига. Получено хорошее соответствие результатов теоретических расчетов с результатами экспериментальных исследований с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии и рентгенофазовой дифрактометрии слоистой системы <sup>57</sup>Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe<sub>0.96</sub>Ti<sub>0.04</sub>(13 мкм)–<sup>57</sup>Fe(0.07 мкм).

**Ключевые слова:** слоистая бинарная металлическая система, диффузия, фазообразование, моделирование, мёссбауэровская спектроскопия.

УДК: 539.216.2:543.429.3. PACS: 66.10.cg, 63.22.Np.

## Введение

Одним из методов улучшения характеристик рабочих поверхностей материалов является нанесение на их поверхность тонких покрытий с последующим термическим отжигом. В настоящее время нами проводятся экспериментальные (см., например, [1–6]) и теоретические [7, 8] исследования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования при последовательных изотермических и изохронных отжигах слоистых бинарных металлических систем, полученных методами ионно-плазменного распыления. Результаты теоретических расчетов в рамках предложенной нами модели хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными с помощью мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Для более эффективного использования методов мёссбауэровской спектроскопии при исследовании слоистых бинарных систем с подложкой из  $\alpha$ -железа возможно дополнительное введение мёссбауэровских ядер <sup>57</sup>Fe в образец. Наличие изотопа <sup>57</sup>Fe позволяет получить необходимую информацию непосредственно из тех слоев системы, где наиболее интенсивно происходят термически индуцированные процессы диффузии и фазообразования. Такие слоистые системы являются бинарными с точки зрения химии и физики процессов диффузии и фазообразования, но при этом имеют три изотопных компонента, к которым избирательно чувствительна мёссбауэровская спектроскопия. Поэтому для описания процессов диффузии этих компонентов и участия их в фазообразовании необходимы соответствующие математические модели.

В настоящей работе на основе линейной теории Онзагера (см., например, [9]) в рамках предложенных ранее физических принципов [7, 8], включая механизм взаимной диффузии компонентов бинарной слоистой системы в двухфазных концентрационных областях,

описывается математическая модель термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах с тремя изотопами двух элементов. Для проверки правильности предлагаемой модели проведен сравнительный анализ результатов моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе <sup>57</sup>Fe(0.07 мкм)–Ti(1 мкм)–Fe<sub>0.96</sub>Ti<sub>0.04</sub>(13 мкм)–<sup>57</sup>Fe(0.07 мкм) при последовательном изотермическом отжиге с экспериментальными данными, полученными методами мёссбауэровской спектроскопии на ядрах <sup>57</sup>Fe и методом рентгеновской дифрактометрии.

## 1. Модель и ее программная реализация

### 1.1. Диффузия в слоистой системе с тремя изотопами двух элементов

Для описания диффузии в бинарных с точки зрения химии и физики диффузии системах, имеющих при этом три изотопных компонента, рассмотрим сначала процесс диффузии в системе, состоящей из трех существенно различных компонентов. В общем случае процесс взаимной диффузии в трехкомпонентной системе, согласно [9], описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \text{div} (\tilde{D}_{11} \nabla C_1 + \tilde{D}_{12} \nabla C_2), \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \text{div} (\tilde{D}_{21} \nabla C_1 + \tilde{D}_{22} \nabla C_2). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3 = 1 - C_1 - C_2$  — относительные концентрации компонентов в системе. При этом четыре коэффициента взаимной диффузии  $\tilde{D}_{11}$ ,  $\tilde{D}_{12}$ ,  $\tilde{D}_{21}$ , и  $\tilde{D}_{22}$

могут быть записаны в виде

$$\begin{cases} \tilde{D}_{11} = [D_1^* + C_1 (D_3^* - D_1^*)] g_{11} + C_2 (D_3^* - D_2^*) g_{21}, \\ \tilde{D}_{12} = \frac{C_1}{C_2} [D_1^* + C_1 (D_3^* - D_1^*)] g_{12} + C_1 (D_3^* - D_2^*) g_{22}, \\ \tilde{D}_{21} = \frac{C_2}{C_1} [D_2^* + C_2 (D_3^* - D_2^*)] g_{21} + C_2 (D_3^* - D_1^*) g_{11}, \\ \tilde{D}_{22} = [D_2^* + C_2 (D_3^* - D_2^*)] g_{22} + C_1 (D_3^* - D_1^*) g_{12}, \end{cases} \quad (2)$$

где  $D_1^*$ ,  $D_2^*$  и  $D_3^*$  — коэффициенты самодиффузии компонентов и  $g_{ij}$  — термодинамические множители. Поиск решения системы уравнений (1) при заданных граничных и начальных условиях, которого нет в аналитическом виде, представляет собой сложную математическую задачу.

Рассмотрим трехкомпонентную систему, состоящую из атомов двух элементов А и В, но имеющую два изотопа элемента В (компонент 1 и компонент 2 соответственно) и один изотоп элемента А (компонент 3). В случае одномерной диффузии, согласно (1), имеем

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D}_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x} + \tilde{D}_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D}_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x} + \tilde{D}_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right). \end{cases} \quad (3)$$

В рассматриваемом случае коэффициенты самодиффузии  $D_1^*$  и  $D_2^*$ , входящие в выражения (2) для взаимных коэффициентов диффузии  $\tilde{D}_{ij}$ , ввиду одинаковых химических свойств компонентов 1 и 2 равны. Введем обозначения:  $D_A = D_3^*$  и  $D_B = D_1^* = D_2^*$ , тогда для идеальных твердых растворов ( $g_{ij} = \delta_{ij}$ ) получим

$$\begin{cases} \tilde{D}_{11} = D_B + C_1 (D_A - D_B), \\ \tilde{D}_{12} = C_1 (D_A - D_B), \\ \tilde{D}_{21} = C_2 (D_A - D_B), \\ \tilde{D}_{22} = D_B + C_2 (D_A - D_B). \end{cases} \quad (4)$$

Сложим левые и правые части уравнений, входящих в систему (3):

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( (\tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{21}) \frac{\partial C_1}{\partial x} + (\tilde{D}_{12} + \tilde{D}_{22}) \frac{\partial C_2}{\partial x} \right), \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \right). \quad (6)$$

Здесь  $C_B = C_1 + C_2$  — концентрация атомов В, при этом  $C_A = C_3$  — концентрация атомов А. Заметим, что полученное дифференциальное уравнение (6) для концентрации атомов В полностью совпадает с уравнением Даркена для бинарной системы [10], следовательно,  $\tilde{D}$  — коэффициент взаимной диффузии Даркена  $\tilde{D}$ , который равен

$$\tilde{D} = \tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{21} = \tilde{D}_{12} + \tilde{D}_{22} = C_B D_A + C_A D_B. \quad (7)$$

Преобразуем систему уравнений (3) для концентраций компонентов 1 и 2 в систему уравнений для концентраций атомов А и компонента 1 (одного из

изотопов элемента В), воспользовавшись очевидным соотношением для концентраций  $C_1 + C_2 + C_A = 1$ :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( (\tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{12}) \frac{\partial C_1}{\partial x} - \tilde{D}_{12} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right). \end{cases} \quad (8)$$

В результате мы получили систему дифференциальных уравнений, в которой уравнение для концентрации атомов А независимо и полностью совпадает с уравнением Даркена для случая бинарной системы, а второе с учетом концентрационного профиля компонента А описывает кинетику компонента 1, которым является один из изотопов атома В. При этом коэффициенты взаимной диффузии  $\tilde{D}_{11}$  и  $\tilde{D}_{12}$ , а также  $\tilde{D}_{21}$  и  $\tilde{D}_{22}$  являются «составляющими частями» взаимного коэффициента диффузии Даркена  $\tilde{D}$ .

## 1.2. Модель диффузии и фазообразования

Для описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах с тремя изотопами двух элементов воспользуемся физической моделью [7, 8], обобщенной на этот случай. Сформулируем ее основные принципы.

**1.** Процессы диффузии и фазообразования являются квазистационарными.

**2.** Результат фазообразования определяется локальной концентрацией компонентов и диаграммой равновесных состояний бинарной системы. Локальная концентрация компонентов  $C_{1,2,3}(x, t)$  на глубине образца с координатой  $x$  в произвольный момент времени  $t$  определяется процессом их взаимной диффузии.

**3.** Различие в объемах, приходящихся на атомы компонентов А и В, учитывается путем пересчета исходных толщин слоев в многослойных системах на некоторые эффективные толщины, соответствующие одинаковому эффективному объему для атомов всех компонентов. Если исходить из того, что количество атомов компонентов и общая толщина слоистой системы при таком пересчете (как и в процессе диффузии) остаются неизменными, то эффективная толщина  $i$ -го слоя многослойной системы  $d_{\text{eff}}^i$  будет равна

$$d_{\text{eff}}^i = d \frac{d^i / \left( \frac{M_A}{\rho_A} C_A^i + \frac{M_B}{\rho_B} C_B^i \right)}{\sum_i \left( d^i / \left( \frac{M_A}{\rho_A} C_A^i + \frac{M_B}{\rho_B} C_B^i \right) \right)}, \quad (9)$$

где  $d^i$  — толщина  $i$ -го слоя многослойной системы,  $d = \sum_i d^i$  — толщина всей слоистой системы,  $C_{A,B}^i$  —

концентрации компонентов А и В в  $i$ -м слое,  $\rho_{A,B}$  и  $M_{A,B}$  — плотности и молярные массы элементов А и В.

**4.** В однофазных областях слоистой системы диффузия компонентов в бинарных сплавах описывается в соответствии с системой уравнений (8), где коэффициенты взаимной диффузии определяются в соответствии с (4) и (7).

**5.** В двухфазных областях слоистой системы диффузия компонентов проходит в соответствии с предложенным нами в работах [7, 8] механизмом взаимной диффузии по непрерывным каналам, образованным последовательно расположенными соприкасающимися части-

цами одной фазы. В двухфазной области ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы) слоистой системы имеются межфазные границы, на которых даже в случае термодинамического равновесия происходит скачок концентрации компонентов от предельной концентрации в одной фазе ( $C^\beta$ ) до предельной концентрации в другой фазе ( $C^\alpha$ ). В результате процесса диффузии нарушается условие термодинамического равновесия на границе фаз и происходит перераспределение фазового состава в соответствии с диаграммой равновесных состояний. Если предположить, что в двухфазной области слоистой системы образуются частицы обеих фаз одинакового линейного размера  $\lambda$ , то в  $j$ -м слое двухфазной области с координатой  $x_j = x^\alpha + j\lambda$  ( $x^\alpha$  — координата границы однофазной области, содержащей  $\alpha$ -фазу) эффективные коэффициенты взаимной диффузии определяются следующим образом [7, 8]:

$$\tilde{D}(x_j) = D^\alpha(x_j) + D^\beta(x_j) = \quad (10)$$

$$= (D_A(1 - C^\alpha) + D_B C^\alpha) W_j^\alpha + (D_A(1 - C^\beta) + D_B C^\beta) W_j^\beta,$$

$$\tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{12} = D_B = \tilde{D}_{11}^\alpha(x_j) + \tilde{D}_{11}^\beta(x_j) - \tilde{D}_{12}^\alpha(x_j) - \tilde{D}_{12}^\beta(x_j) = \quad (11)$$

$$= D_B W_j^\alpha + D_B W_j^\beta = D_B (W_j^\alpha + W_j^\beta),$$

$$\tilde{D}_{12} = \tilde{D}_{12}^\alpha(x_j) + \tilde{D}_{12}^\beta(x_j) = \quad (12)$$

$$= C_1^\alpha (D_A - D_B) W_j^\alpha + C_1^\beta (D_A - D_B) W_j^\beta =$$

$$= (D_A - D_B) \left( \frac{1 - C_A^\alpha}{1 - C_A} C_1 W_j^\alpha + \frac{1 - C_A^\beta}{1 - C_A} C_1 W_j^\beta \right).$$

Здесь  $D^\alpha(x_j)$  и  $D^\beta(x_j)$  — коэффициенты взаимной диффузии компонентов по каналам, образованным частицами  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы соответственно, а  $W_j^\alpha$  и  $W_j^\beta$  — вероятности образования непрерывных каналов  $\alpha$ -фазы длиной, превышающей  $x_j - x^\alpha$ , и каналов  $\beta$ -фазы длиной, превышающей  $x^\beta - x_j$ , по которым происходит взаимная диффузия компонентов от однофазных областей вплоть до  $j$ -го слоя.

Таким образом, для описания процессов диффузии и фазообразования в системах с тремя изотопами двух элементов необходимо решить систему линейных дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка (8) с учетом выражений (4), (7) и (10)–(12) для коэффициентов взаимной диффузии  $\tilde{D}(x, t)$ ,  $\tilde{D}_{11}(x, t)$ ,  $\tilde{D}_{12}(x, t)$  в различных фазовых областях. При этом начальные и граничные условия, необходимые для решения уравнения, задаются в соответствии с условиями проведения эксперимента.

### 1.3. Программная реализация и ее функциональные возможности

Представленная выше физическая модель для описания процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах с тремя изотопами двух элементов реализована нами в результате модернизации программы DIFFUSION, предусмотренной для моделирования тех же процессов в бинарных слоистых системах [7, 8]. Программа дополнена следующими функциональными возможностями: задание любых начальных концентрационных профилей изотопных компонентов; расчет на всех этапах процесса потоков изотопных компо-

нентов и относительных интенсивностей парциальных мёссбауэровских спектров, полученных регистрацией  $\gamma$ -квантов в геометрии на прохождение, и регистрацией конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния с учетом изотопного состава.

## 2. Результаты моделирования

Для моделирования термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе с тремя изотопами двух элементов и сравнения с результатами экспериментальных исследований была выбрана система  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  [11]. Эта система была получена с помощью магнетронного распыления титана на подложку из раствора  $\text{Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$  титана в  $\alpha$ -Fe с естественным обогащением (2.16%) изотопом  $^{57}\text{Fe}$  и последующего термовакуумного напыления железа, обогащенного до 86 ат.%  $^{57}\text{Fe}$ . Полученная таким образом слоистая система подвергалась последовательным изотермическим отжигам в вакууме при температуре  $650^\circ\text{C}$ . После каждого отжига проводились исследования при комнатной температуре методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Измерения мёссбауэровских спектров осуществлялись путем регистрации  $\gamma$ -квантов в геометрии на прохождение (МС) и конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния (КЭМС), а измерения рентгеновских дифрактограмм — в геометрии Брэгга–Брентано [11].

При моделировании процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  использовалась фазовая диаграмма равновесных состояний бинарной системы Fe–Ti [12]. В зависимости от содержания компонентов в этой системе образуются растворы  $\alpha$ -Fe(Ti),  $\alpha$ -Ti(Fe) и  $\beta$ -Ti(Fe), а также интерметаллиды FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti. Соединение FeTi образуется по перитектической реакции и имеет область гомогенности  $\sim 3$  ат.%. Соединение Fe<sub>2</sub>Ti имеет более широкую область гомогенности  $\sim 8$ –10 ат.%. Твердый раствор на основе  $\beta$ -Ti претерпевает эвтектический распад при температуре близкой к  $585^\circ\text{C}$ . Растворимость Fe в  $\alpha$ -Ti плавно увеличивается с ростом температуры от 0.007 ат.% Fe при температуре  $360^\circ\text{C}$  до максимального значения 0.057 ат.% Fe при  $790^\circ\text{C}$ . Максимальное значение растворимости Ti в  $\alpha$ -Fe около 0.76% ат.% Ti при  $1100^\circ\text{C}$ .

Для описания термически индуцированных процессов диффузии необходимы также коэффициенты самодиффузии (парциальные коэффициенты диффузии) компонентов —  $D_{\text{Ti}} \equiv D_A = D_3^*$  и  $D_{\text{Fe}} \equiv D_B = D_1^* = D_2^*$  (см. формулы (2)). Данные коэффициенты подбирались нами с целью наилучшего описания экспериментальных данных, полученных при проведении последовательных изотермических отжигов, и были взяты равными  $D_{\text{Ti}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ мкм}^2/\text{с}$  и  $D_{\text{Fe}} = 4.4 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^2/\text{с}$  соответственно. Значения этих коэффициентов для массивных образцов, приведенные в работах [13–15], достаточно противоречивы и отличаются друг от друга на несколько порядков. Подобранные нами значения коэффициентов диффузии оказались близкими к значениям, которые получаются для  $650^\circ\text{C}$  при использовании

частотного множителя и энергии активации в законе Аррениуса, приведенные в работе [15].

Для выявления влияния напыленных слоев железа, обогащенных изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , на процессы диффузии и фазообразования в исследуемой системе и их регистрацию с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии было проведено моделирование термически индуцированных процессов, протекающих в слоистой системе  $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$  (13 мкм). При этом использовались та же фазовая диаграмма бинарной системы  $\text{Fe-Ti}$  и те же парциальные коэффициенты диффузии.

Экспериментально определенные и расчетные зависимости относительных интенсивностей  $I_{\text{MS}}$  парциальных мёссбауэровских спектров, полученных регистрацией  $\gamma$ -квантов в геометрии на прохождение, от времени  $t_{\text{анн}}$  изотермического отжига при  $T_{\text{анн}} = 650^\circ\text{C}$  для слоистой системы  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$  (13 мкм) представлены на рис. 1, а, б. Эти относительные интенсивности парциальных мёссбауэровских спектров различных фаз равны относительным количествам этих фаз во всем объеме слоистой системы

в атомных единицах мёссбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , если предположить одинаковую вероятность эффекта Мёссбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в этих фазах. Как видим, уже после первого этапа отжига ( $t_{\text{анн}} = 0.5 \text{ ч}$ ) появляются фазы  $\text{FeTi}$  и  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . Затем содержание в образце интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  плавно растет, а интерметаллида  $\text{FeTi}$  уменьшается. После 40 ч отжига обнаружить соединение  $\text{FeTi}$  практически не удастся. При дальнейшем отжиге соотношение интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  и раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$  изменяется незначительно. Сравнение расчетных зависимостей (рис. 1, б) с экспериментальными данными (рис. 1, а) показывает, что результаты моделирования хорошо описывают кинетику процессов диффузии и фазообразования, а также соотношение образующихся интерметаллидов в слоистой системе  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$  на всех этапах термического отжига.

Для сравнения на рис. 1, в представлены зависимости относительных интенсивностей  $I_{\text{MS}}$  парциальных мёссбауэровских спектров от времени  $t_{\text{анн}}$  изотермического отжига при  $T_{\text{анн}} = 650^\circ\text{C}$ , полученные в результате численных расчетов для слоистой системы  $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$  (13 мкм). Как видим, рассчитанные таким образом относительные интенсивности заметно отличаются от экспериментально определенных и расчетных относительных интенсивностей для системы  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$  (13 мкм)– $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ . При этом особенно заметные отличия наблюдаются в соотношении относительных интенсивностей фаз на начальных этапах отжига (сравни рис. 1, в с рис. 1, а, б).

На рис. 2, а, б приведены экспериментально определенные и расчетные зависимости относительных интенсивностей  $I_{\text{СЭМС}}$  парциальных КЭМС-спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  от времени  $t_{\text{анн}}$  изотермического отжига при  $T_{\text{анн}} = 650^\circ\text{C}$  для слоистой системы  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$  (13 мкм)– $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  со стороны титанового покрытия. В случае КЭМС-спектров относительные интенсивности парциальных мёссбауэровских спектров различных фаз в тех же предположениях, что и в случае МС-спектров, равны относительным количествам этих фаз в атомных единицах мёссбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , но уже не во всем объеме, а в приповерхностных слоях образца. Для расчета относительных интенсивностей парциальных спектров, полученных путем регистрации конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния, учитывалась функция выхода регистрируемых электронов конверсии экспоненциального вида [8]. В нашем случае значения эффективных глубин выхода электронов конверсии для неоднородных слоев железа и титана были взяты равными  $h_{\text{СЭМС}} = 0.04 \text{ мкм}$ .

На рис. 2, а, б видно, что при малых временах отжига в приповерхностном слое со стороны титанового покрытия наблюдается в основном интерметаллид  $\text{FeTi}$ . С увеличением времени изотермического отжига  $t_{\text{анн}}$  происходит уменьшение относительной интенсивности парциального спектра интерметаллида  $\text{FeTi}$ . Другими словами, в приповерхностном слое наблюдается распад интерметаллида  $\text{FeTi}$ , сопровождающийся увеличением содержания интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . В конце рассматри-

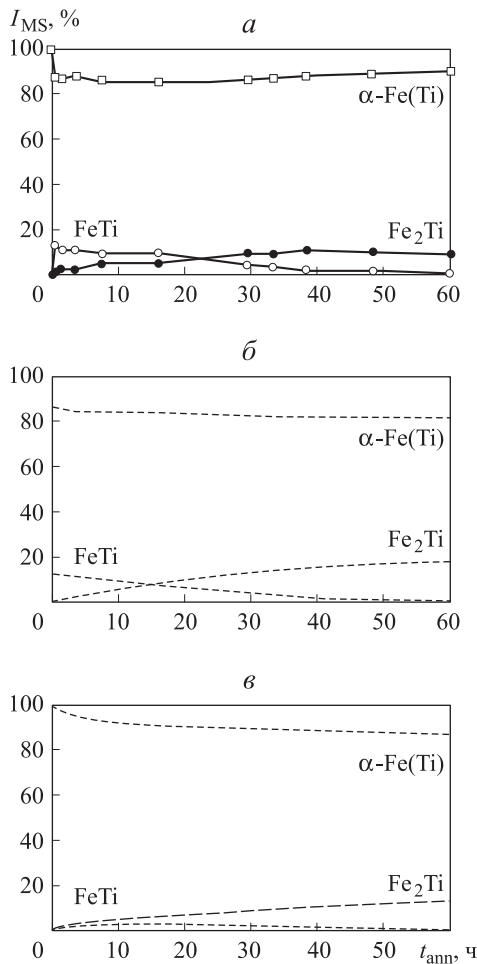


Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей  $I_{\text{MS}}$  парциальных МС-спектров образующихся фаз от времени  $t_{\text{анн}}$  изотермического отжига при  $T_{\text{анн}} = 650^\circ\text{C}$  для слоистых систем  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$  (13 мкм)– $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  (а — эксперимент, б — расчет) и  $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$  (13 мкм) (в — расчет)

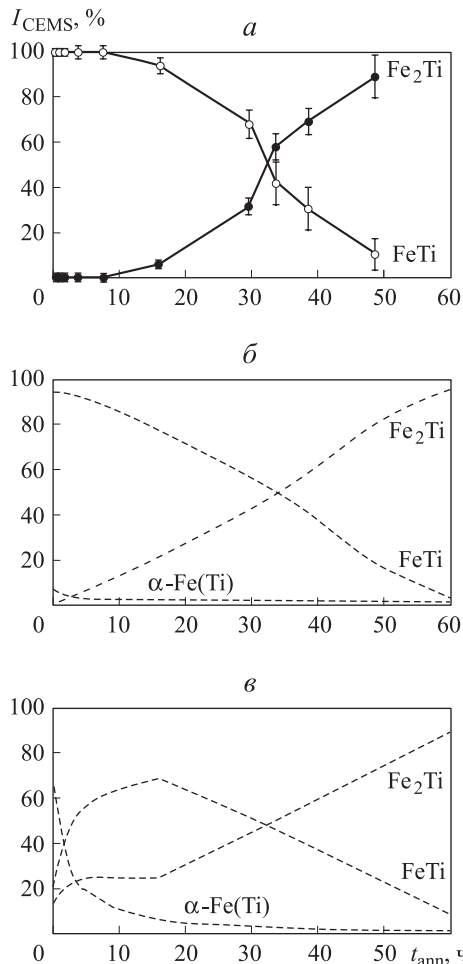


Рис. 2. Зависимости относительных интенсивностей  $I_{\text{CEMS}}$  парциальных КЭМС-спектров образующихся фаз от времени  $t_{\text{анн}}$  изотермического отжига при  $T_{\text{анн}} = 650^\circ\text{C}$  для слоистых систем  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  (а — эксперимент, б — расчет) и  $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$  (в — расчет)

ваемого процесса на поверхности наблюдается преимущественно интерметаллид  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ .

Как видно на рис. 2, б, расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных КЭМС-спектров различных фаз слоистой системы  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  от времени изотермического отжига  $t_{\text{анн}}$ , полученные в рамках описанной выше физической модели, соответствуют наблюдаемым экспериментальным данным (сравнить с рис. 2, а). Заметим, что малое количество ( $< 5$  ат. %  $^{57}\text{Fe}$ ) раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ , предсказываемое в результате расчета, с учетом характера соответствующего ему парциального спектра (в отличие от парамагнитных спектров интерметаллидов  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  и  $\text{FeTi}$  он представляет собой хорошо расщепленный зеемановский секстет) находится за пределами чувствительности проведенного мессбауэровского эксперимента.

Для сравнения на рис. 2, в приведены расчетные зависимости относительных интенсивностей  $I_{\text{CEMS}}$  парциальных КЭМС-спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  от времени  $t_{\text{анн}}$  изотермического отжига для слоистой системы  $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$ . Как видим, расчет-

ные зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров фаз существенно отличаются на начальных этапах отжига (вплоть до  $\sim 25$  ч отжига) и практически совпадают на последующих этапах. Наблюдаемое различие объясняется тем, что в случае слоистой системы  $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$  КЭМС-спектры несут в себе информацию из области интерфейса между титановым покрытием и подложкой из раствора  $\text{Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$ . В случае слоистой системы  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  в основном из области интерфейса между слоем обогащенного железа и слоем титана, в которой быстро образуются интерметаллиды  $\text{Fe-Ti}$  и  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  из-за соотношения толщин этих слоев и высокой подвижности атомов железа.

На рис. 3 представлены относительные интенсивности  $I_{\text{X-ray}}$  дифракционных рефлексов образующихся фаз для слоистой системы  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ , полученных со стороны титана в зависимости от времени  $t_{\text{анн}}$  изотермического отжига при  $T_{\text{анн}} = 650^\circ\text{C}$ . Наблюдаемая с помощью рентгеновской дифрактометрии (рис. 3, а)

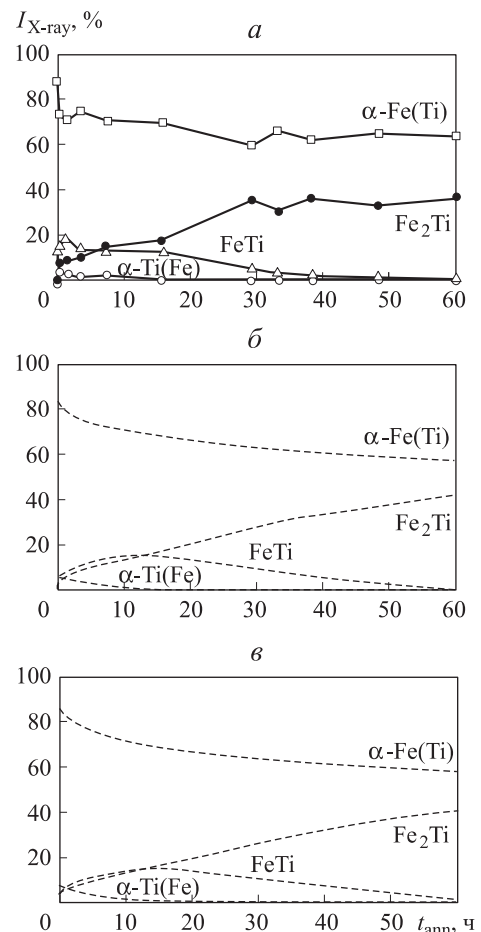


Рис. 3. Зависимости относительных интенсивностей  $I_{\text{X-ray}}$  дифракционных рефлексов образующихся фаз от времени  $t_{\text{анн}}$  изотермического отжига при  $T_{\text{анн}} = 650^\circ\text{C}$  для слоистых систем  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  (а — эксперимент, б — расчет) и  $\text{Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$  (в — расчет) со стороны титанового покрытия

последовательность фазообразования и характерное время существования фаз в процессе изотермического отжига слоистой системы соответствуют результатам, полученным методами мёсбауэровской спектроскопии (ср. с рис. 1 и 2). Наблюдаемое существенное отличие значений относительных интенсивностей дифракционных рефлексов от значений относительных интенсивностей парциальных мёсбауэровских спектров для образующихся фаз на всех этапах отжига объясняется главным образом тем, что рентгеновская дифрактометрия в геометрии Брэгга–Брентано дает информацию о приповерхностном слое образца, определяемом эффективной глубиной проникновения рентгеновского излучения, а мёсбауэровская спектроскопия в геометрии на прохождение — обо всем объеме образца, а в геометрии обратного рассеяния — о приповерхностных слоях образца.

Для сравнения относительных интенсивностей рефлексов образующихся фаз, полученных методами рентгеновской дифрактометрии, с результатами моделирования (рис. 3, б) использовалась эффективная глубина проникновения рентгеновского излучения [8] в слоистую систему:  $h_{X-ray} = 4$  мкм. Как видим, результаты теоретических расчетов отражают основные особенности изменения относительных интенсивностей дифракционных рефлексов фаз, полученных экспериментально (ср. с рис. 3, а).

Для сравнения на рис. 3, в приведены расчетные зависимости относительных интенсивностей  $I_{X-ray}$  дифракционных рефлексов образующихся фаз от времени  $t_{ann}$  изотермического отжига при  $T_{ann} = 650$  °С для слоистой системы Ti(1 мкм)–Fe<sub>0.96</sub>Ti<sub>0.04</sub> (13 мкм) со стороны титанового покрытия. Как и следовало ожидать, зависимости практически повторяют результаты,

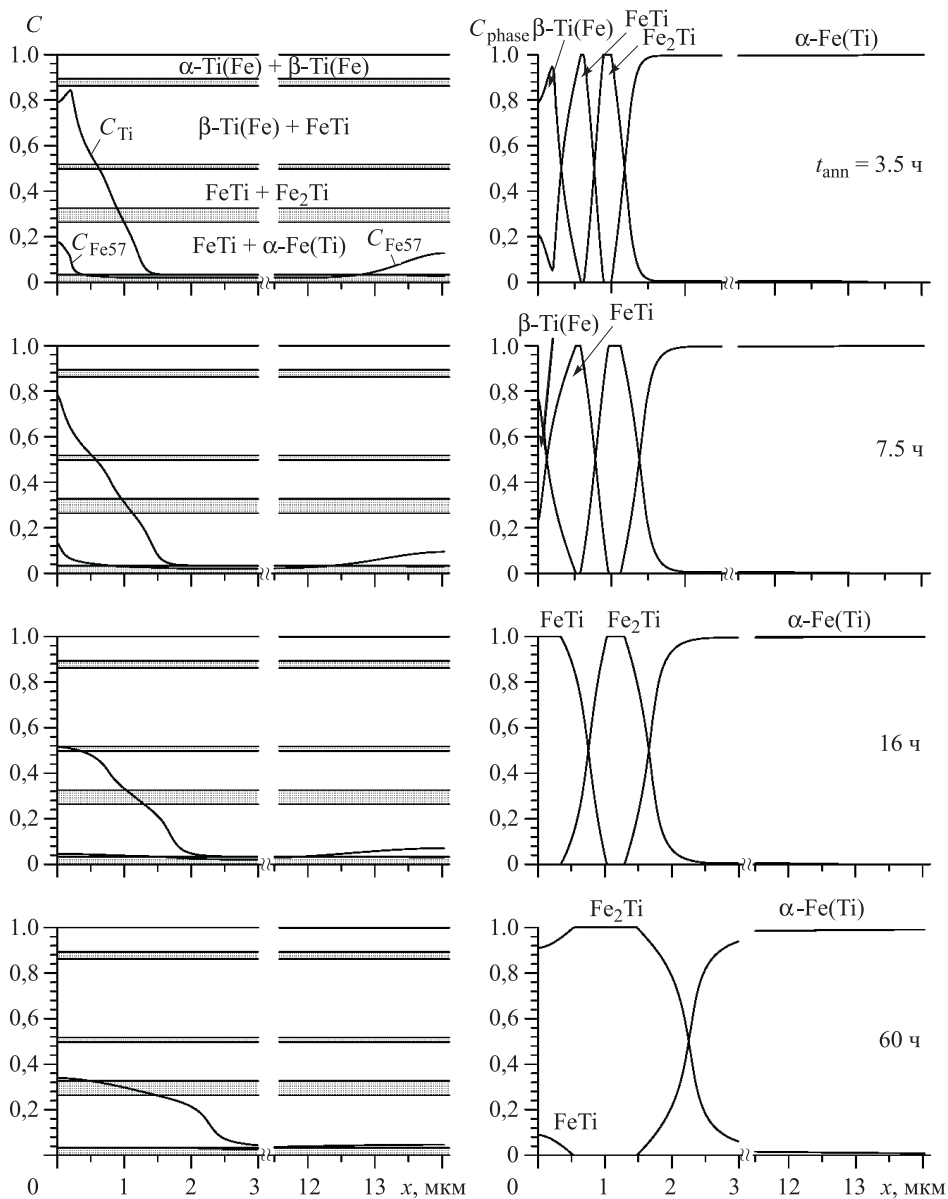


Рис. 4. Концентрационные профили атомов Ti ( $C_{Ti}$ ), изотопа  $^{57}Fe$  ( $C_{Fe57}$ ) и относительное содержание фаз ( $C_{phase}$ ) по глубине слоистой системы  $^{57}Fe(0.07 \text{ мкм})-Ti(1 \text{ мкм})-Fe_{0.96}Ti_{0.04}(13 \text{ мкм})-^{57}Fe(0.07 \text{ мкм})$  на различных этапах последовательного изохронного отжига

полученные для слоистой системы  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  (см. рис. 3, б), так как информация в данном случае собирается со значительной части образца и в нем участвуют как атомы железа (вне зависимости от изотопного состава), так и атомы титана.

Следует обратить внимание, что образец исследовался экспериментально при температурах значительно ниже температур отжига — при комнатной температуре. При данной температуре коэффициенты диффузии уменьшаются настолько, что диффузией можно пренебречь. При этом твердый раствор  $\beta\text{-Ti}(\text{Fe})$  распадается на  $\alpha\text{-Ti}(\text{Fe})$  и интерметаллид  $\text{FeTi}$ . При расчете зависимостей на рис. 3, а, б количество всех фаз, в том числе и количество  $\beta\text{-Ti}(\text{Fe})$ , пересчитывалось в соответствии с фазовой диаграммой равновесных состояний бинарной системы  $\text{Fe-Ti}$  с температуры отжига на температуру, при которой проводились экспериментальные исследования.

Хорошее согласие на всех этапах изотермического отжига результатов расчета с экспериментальными данными, полученными с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии, позволяет считать, что результаты расчетов и других физических величин, описывающих кинетику процессов диффузии и фазообразования, близки к реальным значениям. В частности, это концентрационные профили титана  $C_{\text{Ti}}(x)$ , изотопа железа  $C_{\text{Fe}^{57}}(x)$  и образующихся фаз  $C_{\text{phase}}(x)$  по глубине образца на всех этапах отжига (рис. 4), а также координаты границ образующихся фаз  $x$  с двухфазными областями (рис. 5) при температуре  $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$  в зависимости от времени отжига  $t_{\text{ann}}$ .

На рис. 4 видно, что на первых этапах отжига в приповерхностном слое образца со стороны титанового покрытия образуются фазы  $\beta\text{-Ti}(\text{Fe})$ ,  $\text{FeTi}$  и  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . Затем фаза  $\beta\text{-Ti}(\text{Fe})$  исчезает и на поверхность выходит фаза  $\text{FeTi}$ , при этом в остальных частях образца остаются только две фазы — интерметаллид  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  и раствор  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ .

Концентрационный профиль титана  $C_{\text{Fe}^{57}}(x)$  по глубине образца на первых этапах отжига имеет максимум. После 7.5 ч отжига он становится монотонно убывающим по глубине. К концу отжига концентрационная область титана значительно сокращается, при этом он не проникает в глубину образца более чем на 3 мкм. Концентрационный профиль  $C_{\text{Fe}^{57}}(x)$  изотопа  $^{57}\text{Fe}$  на всех этапах отжига имеет максимальные значения с обеих сторон образца. С увеличением времени отжига профиль постепенно выравнивается.

Границы всех фаз в системе  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})$  в начале отжига появляются в межслойной области (см. рис. 5). Границы однофазной области фазы  $\beta\text{-Ti}(\text{Fe})$  с двухфазной областью  $\beta\text{-Ti}(\text{Fe}) + \text{FeTi}$  пропадают сразу после первого этапа ( $t_{\text{ann}} = 0.5$  ч отжига). По мере прохождения изотермического отжига границы однофазной области фазы  $\text{FeTi}$  плавно движутся к поверхности и достигают ее при  $t_{\text{ann}} = 19$  ч. Ширина однофазной области существования  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  постепенно расширяется от 0 мкм в начале отжига до 1 мкм в конце отжига. Граница раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$

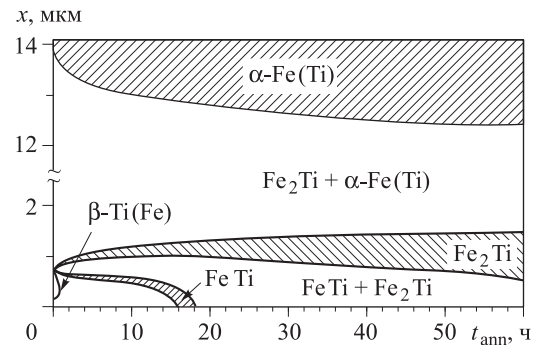


Рис. 5. Координаты  $x$  межфазных границ в зависимости от времени  $t_{\text{ann}}$  изотермического отжига в слоистой системе  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$

с двухфазной областью  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti}) + \text{Fe}_2\text{Ti}$  смещается в глубину образца.

Экспериментально установленные методами мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и рентгеновской дифрактометрии последовательности фазовых превращений и относительное содержание интерметаллидов в слоистой системе  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  на всех этапах последовательного изохронного отжига показывают хорошее соответствие с результатами расчетов в рамках описанной выше модели. Характер фазовых превращений определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их диффузии и отражает особенности соответствующей фазовой диаграммы равновесных состояний.

### Заключение

Предложена математическая модель термически индуцированных процессов диффузии, фазообразования и стабилизации пространственно неоднородного структурно-фазового состояния в слоистых системах с тремя изотопами двух элементов. В основе физической модели — линейная термодинамическая теория неравновесных процессов (теория Онзагера) и сформулированный ранее механизм взаимной диффузии компонентов по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы.

Осуществлена программная реализация модели, позволяющая количественно описывать кинетику этих процессов при произвольных режимах отжига.

Проведено моделирование термически индуцированных процессов в слоистой системе  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$  при последовательных изотермических отжигах в рамках описанной модели.

Результаты моделирования хорошо описывают экспериментально установленные последовательности фазовых превращений и относительное содержание интерметаллидов на всех этапах термического отжига слоистой системы  $^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})\text{-Ti}(1 \text{ мкм})\text{-Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}(13 \text{ мкм})\text{-}^{57}\text{Fe}(0.07 \text{ мкм})$ .

Согласие численных расчетов с экспериментальными данными, полученными методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии, указывает на то, что характер фазовых превращений в исследованных слоистых системах в соответствии с пред-

ложенной физической моделью определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их взаимной диффузии и соответствует особенностям фазовой диаграммы равновесных состояний бинарной системы Fe–Ti.

**Список литературы**

1. Кадыржанов К.К., Керимов Э.А., Плаксин Д.А. и др. // Поверхность. 2003. № 8. С. 74.
2. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Суслов Е.Е. и др. // Поверхность. 2004. № 12. С. 22.
3. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Коршиев Б.О. и др. // Поверхность. 2005. № 1. С. 60.
4. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э. // Физика металлов и металловедение. 2007. **104**, № 4. С. 387.
5. Аргынов А.Б., Жубаев А.К., Русаков В.С., Кадыржанов К.К. // ФММ. 2008. **105**, № 2. С. 182.
6. Манакова И.А., Верещак М.Ф., Сергеева Л.С. и др. // ФММ. 2010. **109**, № 5. С. 584.
7. Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К. // ФММ. 2010. **109**, № 5. С. 584.
8. Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К. // Поверхность. 2011. № 6. С. 103.
9. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М., 1981.
10. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. М., 1960.
11. Сергеева Л.С., Верещак М.Ф., Манакова И.А. и др. // Вестник НЯЦ РК. 2006. № 4. С. 28.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 2. // Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М., 1997.
13. Алешин А.Н., Бокиштейн Б.С., Никольский Г.С. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 223.
14. Ларионов Л.Н., Исайчев В.И. Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах. Киев, 1987.
15. Ефименко Л.П., Петрова Л.П., Полякова И.Г. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1997. № 1. С. 168.

**Physical model of diffusion and phase formation processes in layered systems with three isotopes of two elements**

**V. S. Rusakov<sup>1,a</sup>, I. A. Sukhorukov<sup>1</sup>, A. M. Zhankadamova<sup>2,b</sup>, K. K. Kadyrzhanov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Department of General Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>Institute of Nuclear Physics, National Nuclear Center, Almaty 050032, Kazakhstan.

E-mail: <sup>a</sup>vsrusakov@physics.msu.ru, <sup>b</sup>aktorgyn@mail.ru.

On the basis of physical principles defined previously a mathematical model thermally induced processes in layered systems with three isotopes of two elements describing diffusion, phase transformation and thermal stabilization of spatially inhomogeneous structural-phase state of system is offered. The program realization of the model allowing to quantitatively describe the kinetics of these processes at any arbitrary thermal annealing regimes is carried out. The results of the theoretical calculations agree well with the results of the experimental study of <sup>57</sup>Fe(0.07 μm)–Ti(1 μm)–Fe<sub>0.96</sub>Ti<sub>0.04</sub>(13 μm)–<sup>57</sup>Fe(0.07 μm) layered system by methods of Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry.

*Keywords:* layered binary metal system, diffusion, phase formation, simulation, Mössbauer spectroscopy.

PACS: 66.10.cg, 63.22.Np.

Received 6 June 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2011).

**Сведения об авторах**

1. Русаков Вячеслав Серафимович — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-23-88; e-mail: rusakov@phys.msu.ru; vsrusakov@physics.msu.ru.
2. Сухоруков Иван Андреевич — аспирант; тел.: (495) 939-23-88, e-mail: iasias@mail.ru.
3. Жанкадамова Акторгын Магишатовна — кандидат физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: aktorgyn@mail.ru.
4. Кадыржанов Кайрат Камалович — докт. физ.-мат. наук, профессор, ген. директор НЯЦ РК; тел.: (327) 254-56-60, e-mail: kadyrzhanov@nnc.kz.