

УДК 538.935

## ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Ag–Cu

© 2020 г. А. Х. Хайруллин<sup>а</sup>, \*, С. Н. Жевненко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский технологический университет,  
“Московский институт стали и сплавов”, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: aika-88@inbox.ru

Поступила в редакцию 17.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Проведены исследования объемной и зернограничной диффузии меди в чистом серебре и серебряно-медном сплаве, содержащем 3.6 ат. % Cu. Диффузионные эксперименты выполнены на крупнокристаллических образцах с источником диффузанта (Cu) постоянной концентрации при средних гомологических температурах ( $0.4-0.7T_m^{Ag}$ ). Измерения зернограничной диффузии указывают на то, что диффузия по границам зерен замедлена в сравнении с самодиффузией в Ag. Усредненная по ансамблю зерен скорость диффузии Cu вдоль границ зерен превышает объемную диффузию незначительно. Величина зернограничной диффузии в сплаве близка к величине в чистом Ag. Эти эффекты обсуждаются в свете экспериментов по определению поверхностной энергии в твердых растворах Ag–Cu.

**Ключевые слова:** медь, серебро, медно-серебряный сплав, объемная и зернограничная диффузия, поверхностная энергия.

**DOI:** 10.31857/S1028096020090095

### ВВЕДЕНИЕ

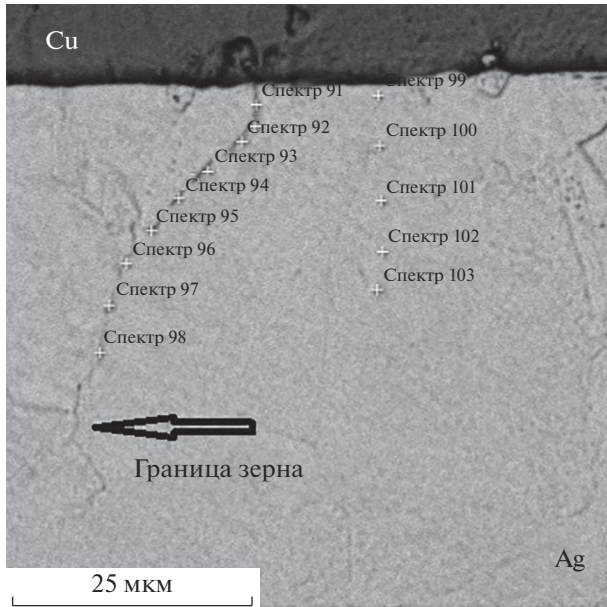
Изучение диффузионных процессов важно как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Диффузия по поверхностям определяет кинетику адсорбции, скорость коррозии, разрушение материалов и так далее. Границы зерен принято считать путями ускоренного диффузионного проникновения вещества при низких и средних гомологических температурах [1]. Однако в [2–7] было показано, что системы Fe–Cu, Co–Cu, Cu–Ag нетипичны, в них зернограничная диффузия сравнима с объемной во температурно-временном интервале, соответствующем режиму В по Харрисону [8]. По всей видимости, такое необычное поведение связано с увеличением поверхностной энергии при добавлении второго компонента [9, 10]. Повышение поверхностной энергии с концентрацией приводит к тому, что примесь вытесняется с поверхности вследствие фундаментального физического принципа минимизации общей энергии системы. Это означает, что в таких системах следует ожидать десорбцию (отрицательную адсорбцию) и, как следствие, замедление диффузии по поверхности.

Таким образом, целью работы было изучение особенностей зернограничной диффузии Cu в сплаве Ag + Cu в сравнении чистым Ag и анализ

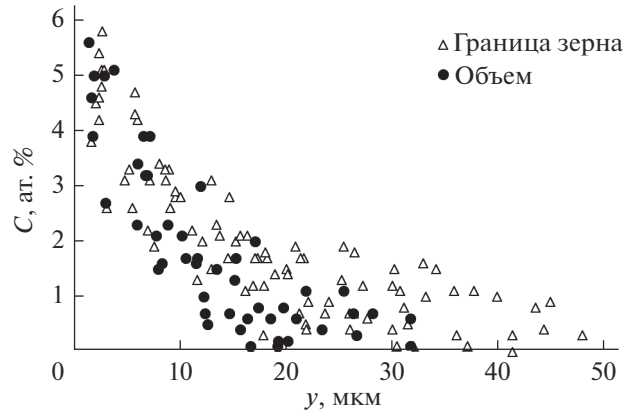
фактора влияния поверхностной энергии в данной системе [7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения диффузионных исследований были сплавлены образцы из серебра чистотой 99.995 ат. % Ag и Cu чистотой 99.999% ат. % при температуре 1100°C в восстановительной атмосфере Ag + 10% H<sub>2</sub> с содержанием Cu 3.6 ат. %. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 13 мм и высотой 2 мм. Образцы были отшлифованы и отполированы, а затем отожжены в атмосфере водорода при 900°C в течение 4 ч для снятия напряжений и очистки поверхности. На подготовленную таким образом поверхность был нанесен слой меди толщиной около 20–30 мкм из электролита состава: 200 г/л CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 50 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Параметры нанесения: 1 А/дм<sup>2</sup>, температура 25°C [11]. Образцы запаивали в кварцевые ампулы, которые были вакуумированы до 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. Диффузионные отжиги проводили при следующих температурах и временах: 600°C, 187.5 ч; 750°C, 1.5 ч; 820°C, 0.5 ч. Образцы охлаждали в процессе закаливания на воздухе. Ампулы вскрывали, образцы распиливали поперек диффузион-



**Рис. 1.** РЭМ-изображение образца Ag–Cu. Указаны места проведения рентгеноспектрального микроанализа. Видны вытравленные границы зерен.



**Рис. 2.** Зависимость концентрации Cu от глубины диффузионного проникновения в сплав Ag + 3.6 ат. % Cu при 750°C в течение 1.5 ч.

ного слоя, шлифовали и полировали. Проводили травление разбавленным раствором 35% азотной кислоты для выявления зеренной структуры. Полученные шлифы изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с приставкой, позволяющей проводить рентгеноспектральный микроанализ.

Методом рентгеноспектрального микроанализа получали распределение концентрации меди от поверхности образца в объем вдоль и вдали от границ зерен (рис. 1). Экспериментальное распределение концентрации описывали решением диффузионных уравнений в предположении постоянного источника (по объему — решение уравнений Фика, по границам зерен — решение модели Фишера [12]) в виде:

$$c(y, z, t) = c_0 \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \operatorname{erf} c\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (1)$$

где  $z$ ,  $y$  — координаты вдоль и перпендикулярно границе зерен, соответственно,  $c$  — концентрация на границе зерна,  $c_0$  — концентрация на поверхности,  $t$  — время,  $D$  — объемная диффузия,  $L$  — фишеровская длина зернограничной диффузии, которая определяется следующим образом:

$$L = \sqrt{\frac{s\delta D_b \sqrt{\pi t}}{2\sqrt{Dt}}}, \quad (2)$$

где,  $s\delta D_b$  — тройное произведение,  $t$  — время.

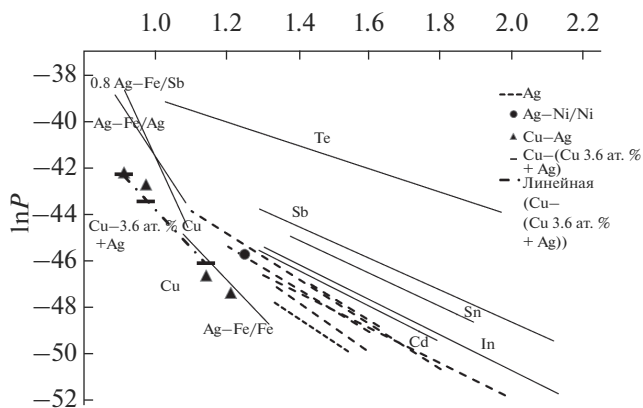
Анализ распределения концентрации вдали от границ зерен позволял определить объемный коэффициент диффузии, распределение вдоль гра-

ниц зерен — тройное произведение  $P = s\delta D_b$ , где,  $s$  — сегрегационный фактор,  $\delta$  — ширина границы (обычно составляет 0.5 нм) и  $D_b$  — коэффициент зернограничной диффузии. В результате были получены профили распределения концентрации диффузанта (Cu) по глубине (рис. 2) и рассчитаны тройные произведения  $P$ . Как видно из рис. 2, опережение на границе зерна несущественно относительно объема и отличается в среднем на 20 мкм. Такое поведение не соответствует классическому представлению о диффузии примеси по границе зерна, при котором отличия в глубине составляют порядок и более [13]. Обработка профилей распределения позволяет получить тройные произведения  $P = s\delta D_b$ , а не коэффициент зернограничной диффузии, так как в экспериментах такого рода при средних гомологических температурах исключить сегрегационный фактор и ширину границы не представляется возможным.

В результате обработки данных профилей распределения получены тройные произведения в сплаве Ag + 3.6 ат. % Cu, которые представлены на рис. 3. Энергия активации равна 142 кДж/моль. Там же приведены литературные данные о тройных произведениях других элементов в чистом серебре и сплавах, а также тройное произведение для самодиффузии серебра ( $s = 1$ ) [12].

## ОБСУЖДЕНИЕ

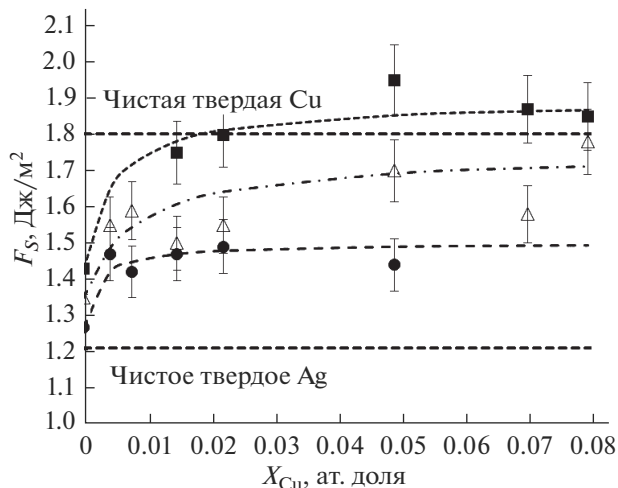
Анализ влияния вида примеси на ее поверхностную диффузию (в том числе зернограничную) следует проводить, изучая влияние этой примеси на поверхностную энергию. Действительно, в [3, 4] было показано, что опережающая зернограничная диффузия отсутствует в случае, когда примесь повышает поверхностную энергию [9, 10]. Таким образом, вопрос о замедлении поверхностной диффузии или ее ускорении мож-



**Рис. 3.** Сводный график температурных зависимостей тройных произведений  $P = s\delta D_b$  зернограничной диффузии различных примесей в Ag [15–17] (сплошными линиями и треугольниками обозначены данные, полученные в настоящей работе).

но свести к вопросу о поверхностной активности диффундирующей примеси. В меди и медных сплавах тройные произведения для поверхностно-активных компонентов лежат выше прямой для самодиффузии на графике  $\ln P \sim 1/T$  [14]. Тройное произведение для диффузии Ni по границе зерен Cu лежит ниже линии самодиффузии. Однако известно, что Ni повышает поверхностную энергию твердой Cu. Анализ графика (рис. 3) приводит к аналогичному выводу для зернограничной диффузии в серебре. Cd, In, Sn, Te, Sb – поверхностно-активные примеси в серебре [15–17], снижающие поверхностную энергию. Поверхностная энергия твердых растворов Ag–Cu была изучена ранее [7]. Метод изучения описан в [18–20]. Он основан на измерении зависимости напряжения в фольге цилиндрической формы от времени. В экспериментах использовали фольги чистого серебра 99.995 ат. % Ag. Медь в серебро вводили путем электролитического нанесения из сернокислого электролита и последующего отжига. В результате были измерены политермы поверхностной энергии твердых растворов на основе Ag с 0.41, 0.76, 1.47, 2.2, 4.9, 7.0, 7.95 ат. % Cu. Используя данные о температурных зависимостях различных образцов, строили изотермы поверхностной энергии для перекрывающихся температурных интервалов (рис. 4). Данные, представленные на рисунке, указывают на то, что поверхностная энергия увеличивается с добавлением Cu, достигает энергии чистой меди и при дальнейшем увеличении концентрации не меняется.

Таким образом, поверхностная энергия твердых растворов Ag–Cu растет до концентрации около 1.5 ат. % Cu и выходит на насыщение. То есть при относительно больших концентрациях меди поверхностная энергия не зависит от содер-



**Рис. 4.** Изотермы поверхностной энергии при различных температурах Cu–Ag [7].

жания, и влияние поверхностной энергии на зернограничную диффузию должен отсутствовать. Это и является основным выводом диффузионных экспериментов, проведенных в настоящей работе.

Экспериментально полученные значения тройных произведений ( $P_{Cu}$ ) для зернограничной диффузии Cu в Ag достаточно низкие в сравнении с самодиффузией в Ag и близки к значениям  $P_{Cu}$  в сплаве 3.6 ат. % Cu + Ag. Зернограничная диффузия Cu в Ag происходила из источников с высокой, постоянной концентрацией. Поэтому диффузию Cu в чистое Ag следует рассматривать как диффузию в сплав Cu + Ag. За время диффузионных отжигов образуется сплав Cu + Ag, в котором в дальнейшем происходит диффузия. Эту идею подтверждают близкие значения энергии активации в случаях диффузии в чистое серебро и сплав: 142 и 154 кДж/моль.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены измерения зернограничной и объемной диффузии Cu в сплаве Ag + 3.6 ат. % Cu. Выявлено значительное замедление проникновения вещества по границам зерен в сравнении самодиффузией. Причиной замедления зернограничной диффузии, по-видимому, является повышение поверхностной энергии с концентрацией Cu в системе Ag–Cu, которое было обнаружено ранее. Определены тройные произведения для зернограничной диффузии Cu в медно-серебряный сплав при различных температурах, энергия активации равна 142 кДж/моль. Значения  $P_{Cu}$  при зернограничной диффузии в сплаве Ag + 3.6 ат. % Cu близки к  $P_{Cu}$  при диффузии в чистом Ag. Это подтверждает идею о том, что при

диффузии из источника (Cu) с постоянной и высокой концентрацией на границах зерен образуется твердый раствор Ag–Cu, и диффузия протекает в сплаве.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-38-00498 мол-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мере́р Х. Диффузия в твердых телах. Монография. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2011. 536 с.
2. Bernardini J., Cabane J. // Acta Metall. 1972. V. 21. P. 2161.
3. Prokoshkina D.S., Esin V.A., Rodin A.O. // Defect Diffusion Forum. 2012. V. 323–325. P. 171.
4. Ицкович А.А., Хайруллин А.Х., Родин А.О. // Науч. вестн. БГУ им. Шухова. 2012. № 23(142). Вып. 29. С. 134.
5. Rodin A., Khairullin A. // Defect Diffusion Forum. 2015. V. 363. P. 130.
6. Rodin A., Khairullin A. // Mater. Lett. 2019. V. 239. P. 102.
7. Zhevnenko S.N., Khairullin A.K. // Mater. Lett. 2019. V. 248. P. 127.
8. Harrison L.G. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 1191.
9. Zhevnenko S.N. // J. Phys. Chem. C. 205. V. 119. P. 2566.
10. Zhevnenko S.N. // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 2533.
11. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 220 с.
12. Fisher J.C. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 74.
13. Kaur I., Gust W. Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data. V. 1–2. Stuttgart: Ziegler press, 1989.
14. Divinski S., Ribbe J., Schmitz G., Herzog C. // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 3337.
15. Cabané-Brouty F., Bernardini J. // J. Phys. Colloques. 1982. V. 43. P. C6-163.
16. Surholt T., Minkwitz C., Herzog Chr. // Acta Materialia. 1998. V. 46. Iss. 6. P. 1849.
17. Herzog Chr., Geise J., Mishin Yu. // Acta Metall. Materialia. 1993. V. 41. Iss. 6. P. 1683.
18. Vaganov D.V., Zhevnenko S.N., Terentyev Y.A. // Defect Diffusion Forum. 2012. V. 323–325. P. 161.
19. Mischin Y., Herzog Chr. // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 260. P. 55.
20. Gershman E.I., Zhevnenko S.N. // Phys. Met. Metallogr. 2010. V. 110. P. 102.

## Grain Boundary Diffusion and Surface Energy in Ag–Cu Solid Solutions

A. K. Khairullin<sup>1, \*</sup>, S. N. Zhevnenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology “Moscow Institute of Steel and Alloys”, Moscow, 119049 Russia

\*e-mail: aika-88@inbox.ru

Bulk and grain boundary diffusions of copper in pure silver and a silver-copper alloy containing 3.6 at % Cu are studied. Diffusion experiments have been conducted on coarse-grained samples with a diffusant source (Cu) of constant concentration at average homologous temperatures ( $0.4-0.7T_m^{\text{Ag}}$ ). Measurements of grain boundary diffusion indicate that diffusion along grain boundaries is slower than self-diffusion in Ag. Averaged over the ensemble of grains, the diffusion rate of Cu along grain boundaries slightly exceeds the bulk diffusion rate. The grain boundary diffusion in the alloy is close to that in pure Ag. These effects are discussed in the light of experiments to determine surface energy in Ag–Cu solid solutions.

**Keywords:** copper, silver, copper-silver solid solutions, bulk and grain boundary diffusion, surface energy.