

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»

На правах рукописи

УДК 538.931+536-33

ДОЛГОПОЛОВ Николай Александрович

**Зернограничная диффузия меди в алюминии
и в сплавах алюминий–медь и алюминий–церий**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Родин Алексей Олегович

Москва, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	Аналитический обзор литературы.....	9
1.1	Диффузия по границам зерен, модель Фишера, решение Фишера ...	10
1.2	Решение Уиппла.....	16
1.3	Зернограничная химическая диффузия	21
1.4	Классификация диффузионных кинетик	24
1.5	Исследования зернограничной диффузии в алюминии	26
1.6	Выводы из литературного обзора.....	40
2	Экспериментальная часть.....	41
2.1	Приготовление сплавов и образцов для исследования	42
2.2	Методика проведения измерений.....	48
2.3	Методика обработки результатов измерений	54
3	Результаты.....	60
3.1	Результаты исследований в чистом алюминии.....	61
3.2	Результаты исследований в сплавах на основе алюминия	69
3.3	Обсуждение полученных экспериментальных данных	76
	Заключение	96
	Список литературы	98

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Всестороннее понимание диффузионных процессов в твердых телах является одним из ключевых вопросов в разработке материалов, так как в твердых телах именно диффузия является основным механизмом массопереноса и контролирует процессы перераспределения вещества при термической обработке. При относительно невысоких температурах особую роль в массопереносе играют границы зерен (ГЗ). Зернограничная диффузия – важный процесс, который происходит в поликристаллических телах, и часто скорость именно зернограничной диффузии лимитирует эксплуатационные свойства материала в конкретных условиях.

Экспериментальные исследования зернограничной диффузии (ЗГД) были начаты еще в 1930-е годы. Однако, первая модель, описывающая ЗГД совместно с объемной диффузией, была опубликована только в 1951 году Fisher (Фишер) [1]. За прошедшие годы она была неоднократно дополнена и расширена [2]. В частности, были найдены более точные решения Whipple (Уиппл) [3] и Suzuoka (Сузуока) [4] [5], было рассмотрено влияние различных факторов на ЗГД (геометрия границ, зернограничная адсорбция с различными особенностями и т.д. [6] [7] [8] [9]). В данной работе речь будет идти о диффузии в металлах. Исследования зернограничной диффузии в металлах, проведенные к настоящему моменту, позволили выявить ряд закономерностей, например, таких как:

- скорость ЗГД больше для элементов, имеющих больший коэффициент объемной диффузии;
- энергия активации ЗГД примерно в два раза меньше, чем энергия активации объемной диффузии.

При этом ряд эффектов остается неясным, в частности, влияние особенностей химического взаимодействия элементов на скорость зернограничной диффузии.

Целью работы является изучение зернограничной диффузии меди в алюминии и его низколегированных сплавах, а также выявление основных эффектов, определяющих параметры зернограничной диффузии. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработать методику определения параметров зернограничной диффузии меди в алюминии по индивидуальным (отдельным, изолированным друг от друга) ГЗ;
- определить тройное произведение зернограничной диффузии меди в алюминии и в его низколегированных сплавах ($Al - Cu$ и $Al - Ce$) при разных температурах;
- сравнить полученные данные с литературными данными;
- описать полученные результаты путем адаптации и применения имеющихся моделей, учитывающих химическое взаимодействие на ГЗ и позволяющих предсказать скорость ЗГД.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- проведено систематическое исследование ЗГД меди в алюминии и его сплавах и определены параметры температурной зависимости ЗГД;
- показан ускоряющий эффект легирования церием и медью на ЗГД меди в алюминии;
- построена модель ЗГД, учитывающая образование комплексов типа Al_2Cu на ГЗ и качественно описывающая полученные результаты;
- высказано предположение об изменении структуры ГЗ при легировании, приводящем к ускорению ЗГД.

Теоретическая и практическая значимость работы. Данная работа является продолжением работ, выполненных на кафедре физической химии НИТУ «МИСиС», связанных с изучением зернограничной диффузии в системах с сильным химическим взаимодействием. Разработанные к настоящему моменту модели [7] [8] показывают, что для таких систем могут наблюдаться значительные отклонения от эмпирических корреляций. В частности, в системах

с сильной склонностью к образованию химических соединений (например, интерметаллидов) должно наблюдаться замедление диффузии. Поэтому выбранная система представляет интерес для доказательства правомерности таких предсказаний.

Практическая значимость работы связана, прежде всего, с уточнением параметров зернограничной диффузии меди в алюминии и изучением влияния предварительного легирования на эти параметры, что важно для предсказания скоростей диффузионно-контролируемых процессов в границах зерен.

В работе показано, что значения тройного произведения зернограничной диффузии сильно различаются от границы к границе. Исследования продемонстрировали, что разброс между наиболее «быстрыми» и самыми «медленными» границами может составлять два порядка.

Методология и методы исследования. При проведении исследования были использованы традиционные методы изготовления и аттестации сплавов:

- приготовление и обработка сплавов;
- аттестация химического состава (спектральным и атомно-эмиссионным методами) и структуры (растровая электронная и оптическая микроскопия).

Для определения диффузионных характеристик индивидуальных границ зерен использовали:

- оптическую микроскопию травленых шлифов;
- микрорентгеноспектральный анализ;
- растровую электронную микроскопию.

Выбор методов исследования обоснован тем, что была поставлена задача изучить диффузионные характеристики индивидуальных границ зерен в поликристаллах, а не определить среднюю величину тройного произведения ЗГД. Это важно при определении общего массопереноса в системе, так как определенные современными методами «средние» значения тройного произведения ЗГД следует относить, на самом деле, не к средним величинам, а к характеристикам наиболее быстрых путей диффузии, в то время как

определение параметров ЗГД путем независимых измерений по отдельным ГЗ дает возможность оценить разброс в их кинетических свойствах.

Положения, выносимые на защиту:

- разработанная методика позволяет определить значения тройного произведения ЗГД меди в алюминии по индивидуальным границам зерен;
- зернограничная диффузия меди в алюминии протекает значительно медленнее, чем зернограничная диффузия других элементов с близкой растворимостью (*Zn*, *Ga*, *Ge*); при этом энергия активации для диффузии меди практически в два раза выше, чем у указанных элементов;
- построенная модель диффузии с учетом комплексообразования позволяет объяснить низкие значения тройного произведения ЗГД и высокое значение энергии активации ЗГД (примерно 100 кДж/моль);
- энергия активации зернограничной диффузии меди в алюминии практически не меняется при легировании, а сами значения тройного произведения для сплавов втрое превышают значения для чистого алюминия. Высказано предположение, что различие определяется изменением структуры границы зерна.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов подтверждается совпадением полученных значений параметров ЗГД, определенных двумя разными методами на одних и тех же границах зерен. Корректность определения концентраций подтверждена измерениями равновесных концентраций в двухфазном сплаве. Достоверность результатов определения параметров ЗГД по углам в вершинах изоконцентрационных профилей подтверждается совпадением аналитически построенных изоконцентрационных профилей с экспериментально наблюдаемыми линиями, ограничивающими области диффузии, в том числе вдали от границ зерен (в области прямой объемной диффузии).

Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях, включая 1 статью в российском журнале (входит в перечень научных журналов ВАК при Минобрнауки России) и 4 статьи в зарубежных журналах (индексируются WoS и Scopus):

- N. Dolgoplov, A. Rodin, A. Simanov, I. Gontar', «Cu diffusion along Al grain boundaries», *Materials Letters*, vol. 62 (30), p. 4477-4479, 2008;
- Н.А. Долгополов, А.О. Родин, А.В. Симанов, И.В. Гонтарь, «Диффузия меди по границам зерен алюминия», *Известия вузов «Цветная Металлургия»*, № 2, стр. 54-58, 2009;
- N. Dolgoplov, A. Rodin, A. Simanov and I. Gontar', «Cu diffusion along Al grain boundaries», *Polish Journal of Chemistry*, vol. 83, p. 1507-1513, 2009;
- A.O. Rodin, N.A. Dolgoplov, A.V. Simanov, A.E. Zaytseva, «Cu GB diffusion in Al. Effect of alloying by Cu and Ce», *Defect and Diffusion Forum*, vol. 309-310, p. 73-78, 2011;
- A. Rodin, N. Dolgoplov, S. Kryukov, «Grain boundary diffusion. Effect of segregation or concentration dependence of diffusivity», *Defect and Diffusion Forum*, vol. 323-325, p. 165-170, 2012.

Результаты были представлены на 6 конференциях, в том числе:

- International Conference «Diffusion and Reactions: Multiscale Phenomena», 2008 (Краков, Польша);
- International Workshop «Diffusion, Segregation, Stresses», 2010 (Москва, Россия);
- International Conference «Diffusion in Materials», 2011 (Дижон, Франция);
- International Workshop «Diffusion and Solid State Reactions on Nanoscale», 2011 (Дебрецен, Венгрия);
- International Conference «Diffusion, Stress, Segregation and Reactions», 2012 (Черкассы, Украина);

- International Conference «Diffusion in Materials», 2014 (Мюнстер, Германия).

Личный вклад автора. Экспериментальная часть (в том числе исследования на оптическом микроскопе в межкафедральной лаборатории «Наноматериалы» НИТУ «МИСиС») и обработка результатов эксперимента были проведены автором на кафедре физической химии НИТУ «МИСиС».

Вклад соавторов. Формирование целей и постановка задач, построение модели и обсуждение результатов были проведены научным руководителем совместно с автором.

Гонтарь И.В. обеспечивал проведение измерений методом микрорентгеноспектрального анализа в центре коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» при непосредственном участии автора.

Симанов А.В., Зайцева А.Э. и Крюков С.А. участвовали в приготовлении образцов для диффузионных исследований и определении тройных произведений ЗГД под руководством автора.

Автор выражает благодарность профессору кафедры физической химии НИТУ «МИСиС» д.ф.-м.н. Бокштейну Борису Самуиловичу за ценные замечания при обсуждении результатов работы и научному сотруднику кафедры физической химии НИТУ «МИСиС» Помадчику Александру Леонидовичу за помощь в проведении микрорентгеноспектрального анализа.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

По результатам исследований, проводимых с 1930-х годов, известно, что ГЗ являются путями быстрой диффузии по сравнению с объемом [10]. Считается, что ЗГД при невысоких температурах не только определяет массоперенос в веществе, но и контролирует такие важнейшие процессы, как миграция границ зерен, в том числе электромиграция, и преимущественный рост фаз в ГЗ [11] [12]. Границы зерен, в зависимости от их химического и фазового состава, могут быть слабыми местами, по которым идет разрушение материалов. Так, межкристаллитная коррозия является одним из наиболее опасных эффектов для алюминиевых сплавов (особенно $Al-Cu$). Специальное легирование (добавление бора) позволило упрочнить ГЗ никелевых жаропрочных сплавов и обеспечить повышение их эксплуатационных характеристик. В настоящее время в наиболее жестких условиях используют монокристаллические жаропрочные сплавы, не содержащие большеугловых ГЗ.

Как отмечалось выше, особый интерес представляет ЗГД в системах с сильным химическим взаимодействием. Одним из металлов, в которых такие взаимодействия особенно сильны, является алюминий. При изучении объемной диффузии были отмечены аномалии диффузии 3-d элементов в алюминии. Наиболее сильно они проявляются для Cr , Mn , Fe и ослабляются для последующих элементов таблицы Менделеева (Co , Ni , Cu). Алюминиевые сплавы широко применяются в современной промышленности (авиационная, автомобильная, строительство, машиностроение и т.д.). Легирующие элементы для алюминиевых сплавов подбирают, исходя из функционального назначения. Медь является одним из основных упрочняющих элементов в этих сплавах и, образуя интерметаллид Al_2Cu (θ -фаза), резко повышает прочность и твердость сплавов. С другой стороны, образование этой фазы в ГЗ приводит к повышению скорости межкристаллитной коррозии. Рост фаз в ГЗ обычно контролируется зернограничной диффузией. Однако, надежных данных о ЗГД в этой системе

практически нет [13] (разброс значений параметров ЗГД меди в алюминии и в его сплавах составляет почти четыре порядка).

1.1 Диффузия по границам зерен, модель Фишера, решение Фишера

Границы зерен являются путями быстрой диффузии в твердых телах. Наиболее ярко этот эффект проявляется при температурах (T) значительно ниже температуры плавления ($T_{пл}$) матрицы. При низких температурах (около $0,3T_{пл}$ и ниже) можно полностью пренебречь диффузией по объему зерна, и вещество попадает в поликристаллический материал практически только по ГЗ. С повышением температуры вклад ЗГД в общий массоперенос уменьшается, а диффузионный массоперенос в объеме возрастает, причем вещество попадает в объем зерна не только с внешней поверхности, но и за счет оттока диффундирующего вещества из ГЗ. Для описания этого процесса наиболее часто используют модель Фишера [1]. Эта модель характеризуется как достаточно простая, но при этом позволяет описывать эксперименты по самодиффузии и, иногда, – гетеродиффузии.

В соответствии с этой моделью граница зерна представляет собой изотропную, однородную пластину толщиной δ , расположенную перпендикулярно поверхности, между двумя соседними зернами (см. рисунок 1).

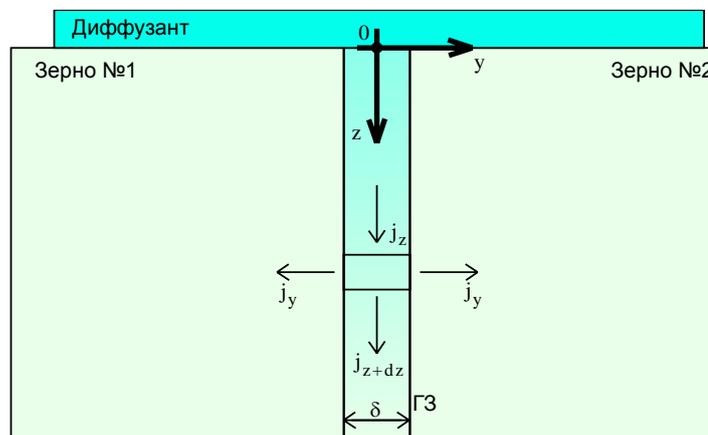


Рисунок 1 – Геометрия модели Фишера для ЗГД

Граница зерна характеризуется коэффициентом диффузии по ГЗ ($D_{ГЗ}$), который много больше коэффициента объемной диффузии (D). Диффузионный поток направлен вдоль ГЗ (параллельно оси z на рисунке 1), однако необходимо учесть, что вещество из границы уходит в объем зерна, так как поток по границе зерна опережает поток по объему. Этот диффузионный режим называется режимом «В» в соответствии с классификацией Harrison (Харрисон) [14].

При более высоких температурах (режим «А») вещество попадает в объем материала преимущественно с внешней поверхности и вкладом ГЗ можно пренебречь, а при очень низких температурах, наоборот, можно пренебречь диффузией в объеме, и диффузия происходит только по ГЗ (режим «С»). Более подробно типы диффузионных кинетик и условия их применения будут рассмотрены ниже (в разделе 1.4).

Для описания ЗГД Фишером были сделаны следующие предположения:

- граница зерна – тонкая однородная изотропная пластина шириной δ , расположенная перпендикулярно поверхности, между двумя полубесконечными зернами (диффундирующие потоки от соседних зерен не встречаются);
- размер зерна много больше, чем глубина диффузионного проникновения вещества, как в объеме, так и по ГЗ;
- D и $D_{ГЗ}$ не зависят от координат и концентрации;
- $D_{ГЗ} \gg D$;
- концентрация в ГЗ (шириной δ) постоянна по сечению на данной глубине.

Обычно рассматривают плоскую задачу, которая сводится к решению диффузионной проблемы в двух «фазах» – границе зерна и объеме зерна. То есть, математическая задача сводится к описанию распределения концентрации в каждой из «фаз» с заданными начальными и граничными условиями, которые включают поверхность, разделяющую границу зерна и его объем.

Используя уравнения Фика [15], можно записать диффузионное уравнение в объеме зерна, описывающее распределение концентрации вещества в объеме:

$$\frac{\partial c(y, z, t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 c(y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c(y, z, t)}{\partial z^2} \right\}, \quad (1)$$

и уравнение баланса вещества в границе зерна:

$$\delta \frac{\partial c_{\Gamma 3}(z, t)}{\partial t} = j_z - j_{z+dz} - 2j_y, \quad (2)$$

где:

t – время;

z, y – координаты вдоль и перпендикулярно ГЗ, соответственно;

c – концентрация в объеме зерна;

$c_{\Gamma 3}$ – концентрация в границе зерна;

j_z – потоки вещества в соответствующих точках вдоль ГЗ;

j_y – потоки вещества из границы в объем.

Потоки вещества в уравнении (2) можно расписать в соответствии с 1-м законом Фика [15]:

$$j_z = -\delta D_{\Gamma 3} \left. \frac{\partial c_{\Gamma 3}(z, t)}{\partial z} \right|_z, \quad j_{z+dz} = -\delta D_{\Gamma 3} \left. \frac{\partial c_{\Gamma 3}(z, t)}{\partial z} \right|_{z+dz}, \quad j_y = D \left. \frac{\partial c(y, z, t)}{\partial y} \right|_{y=\frac{\delta}{2}}. \quad (3)$$

При самодиффузии концентрации диффундирующего компонента в ГЗ и объеме связаны условием:

$$c\left(\pm \frac{\delta}{2}, z, t\right) = c_{\Gamma 3}(z, t). \quad (4)$$

Таким образом, уравнения (1), (2) и (4) образуют систему уравнений, описывающую зернограницную диффузию в режиме «В».

Для решения этой задачи Фишер сделал дополнительное предположение об отсутствии потока в объеме зерна вдоль оси z :

$$\frac{\partial^2 c(y, z, t)}{\partial z^2} = 0. \quad (5)$$

Начальные и граничные условия были выбраны исходя из следующей физической модели:

- диффузия происходит из источника с постоянной концентрацией, то есть концентрация на поверхности (c_0) постоянна;
- диффузانت отсутствует в образце в начальный момент времени.

Эти граничные условия для задачи (1) и (2) могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{cases} c(y, z, 0) = 0 \\ c\left(\pm \frac{\delta}{2}, z, t\right) = c_{ГЗ}(z, t) \\ c_{ГЗ}(0, t) = c(y, 0, t) = c_0 \\ c_{ГЗ}(\infty, t) = c(y, \infty, t) = 0 \end{cases}. \quad (6)$$

При таких начальных и граничных условиях в границе зерна может установиться квазистационарный режим, когда концентрация меняется очень медленно (т.е. $\frac{\partial c_{ГЗ}(z, t)}{\partial t} \approx 0$).

Это приближение приводит к тому, что исходная система уравнений разбивается на два независимых уравнения (7) и (8):

$$\begin{cases} \frac{\partial c(y, z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(y, z, t)}{\partial y^2} \\ c(y, z, 0) = 0 \\ c(0, z, t) = c_{ГЗ}(z, t) \\ c_{ГЗ}(\infty, t) = c(y, \infty, t) = 0 \end{cases}, \quad (7)$$

и

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{ГЗ} \frac{\partial^2 c_{ГЗ}(z, t)}{\partial z^2} \Big|_z = - \frac{2}{\delta} D \frac{\partial c(y, z, t)}{\partial y} \Big|_{y=\frac{\delta}{2}} \\ c_{ГЗ}(0, t) = c(y, 0, t) = c_0 \\ c_{ГЗ}(\infty, t) = c(y, \infty, t) = 0 \end{array} \right. . \quad (8)$$

Решение уравнения (7) имеет обычный вид решения задачи диффузии в полубесконечный образец с постоянной концентрацией на поверхности [16]:

$$c(y, z, t) = c_{ГЗ}(z, t) \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (9)$$

где:

$\operatorname{erfc}(y)$ – функция, определяемая следующим образом:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi. \quad (10)$$

Продифференцировав (9) по y , считая, что δ мало, (обычно принимают равной 0,5 нм) и, подставив полученное выражение в (8), получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 c_{ГЗ}(z, t)}{\partial z^2} = L(t)^{-2} c_{ГЗ}(z, t) \\ c_{ГЗ}(0, t) = c(y, 0, t) = c_0 \\ c_{ГЗ}(\infty, t) = c(y, \infty, t) = 0 \end{array} \right. , \quad (11)$$

где:

L – Фишеровская длина ЗГД:

$$L = \sqrt{\frac{\delta D_{ГЗ}}{2}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}} \quad \text{или} \quad L^{-2} = \frac{2}{\delta D_{ГЗ}} \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (12)$$

Решением данного уравнения является функция:

$$c_{ГЗ}(z, t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right). \quad (13)$$

Таким образом, общее решение задачи может быть записано как:

$$c(y, z, t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (14)$$

Выражение (14) называется решением Фишера. В отличие от объемной диффузии, временная зависимость концентрации в ГЗ значительно слабее ($\ln(c_{ГЗ}) \sim t^{1/4}$), а концентрационный профиль спрямляется в координатах: $\ln(c_{ГЗ}) \sim z$ (Фишеровские координаты).

Из этого уравнения следует, что из диффузионных экспериментов можно определить двойное произведение зернограничной диффузии $\delta D_{ГЗ}$ (в дальнейшем коэффициент зернограничной диффузии, рассчитанный по решению Фишера, будет обозначен как $D_{ГЗ}^\Phi$). Для этого необходимо знать коэффициент объемной диффузии и время диффузионного отжига. Экспериментально можно реализовать две схемы измерений:

- экспериментально измерить зависимость среднеслойной концентрации (или концентрации вдоль ГЗ) от глубины, что позволяет определить Фишеровскую длину L и рассчитать двойное произведение;
- выявить линию, соответствующую равной концентрации (изоконцентрационный профиль), и определить угол ψ в вершине изоконцентрационного профиля между касательной к профилю и ГЗ. При этом несложно показать, что:

$$\delta D_{ГЗ}^\Phi = 2\pi^{\frac{1}{2}} D^{\frac{3}{2}} t^{\frac{1}{2}} \cot^2(\psi). \quad (15)$$

1.2 Решение Уиппла

Более точное решение системы уравнений (1) и (2) было получено Уипплом [3].

Рассматривая Фишеровскую задачу, Уиппл не использовал предположения о квазистационарности, а также не пренебрегал прямым потоком вещества в объеме зерна с поверхности материала. Аналогично Фишеру, задача была решена для источника с постоянной концентрацией на поверхности. Для обозначения коэффициента зернограничной диффузии, определяемого по решению Уиппла, будем использовать $D_{ГЗ}^y$.

Решение уравнения (1) при этих условиях в линейном приближении можно записать в виде двух составляющих:

$$c(y, z, t) = c_1(z, t) + c_2(y, z, t), \quad (16)$$

где:

c_1 – вклад объёмной диффузии из источника в объём в направлении z :

$$c_1(z, t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right); \quad (17)$$

c_2 – вклад ГЗ.

При этом уравнение диффузии по ГЗ является граничным условием для двумерной задачи объемной диффузии. Уиппл получил для второго члена следующее решение:

$$c_2(y, z, t) = \frac{c_0 z}{2\sqrt{\pi D t}} \times \int_1^{\frac{D_{ГЗ}^y}{D}} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\sigma D t}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{D_{ГЗ}^y - D}{D_{ГЗ}^y - \sigma D}\right)^{1/2} \left(\frac{y - \frac{\delta}{2}}{\sqrt{D t}} + \frac{2(\sigma - 1)\sqrt{D t}}{\left(\frac{D_{ГЗ}^y}{D} - 1\right)\delta}\right)\right] d\sigma. \quad (18)$$

Выражения для решения Уиппла (формулы 16–18) можно упростить:

$$c(y, z, t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D t}}\right) + \frac{c_0 z}{2\sqrt{\pi D t}} \int_1^{\infty} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\sigma D t}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{y - \frac{\delta}{2}}{\sqrt{D t}} + \frac{2(\sigma - 1)D^{3/2}t^{1/2}}{\delta D_{ГЗ}^y}\right)\right] d\sigma. \quad (19)$$

Таким образом, можно рассчитать двойное произведение ЗГД, зная зависимость концентрации при различных глубинах z (с известным y), однако, как и в случае решения Фишера, необходимо знать параметры объемной диффузии.

Для малых концентраций (асимптотическое решение), можно получить выражение для угла ψ при вершине изоконцентрационного профиля:

$$\delta D_{ГЗ}^y = \frac{8D^2 t \cot^3(\psi)}{z_0}, \quad (20)$$

где:

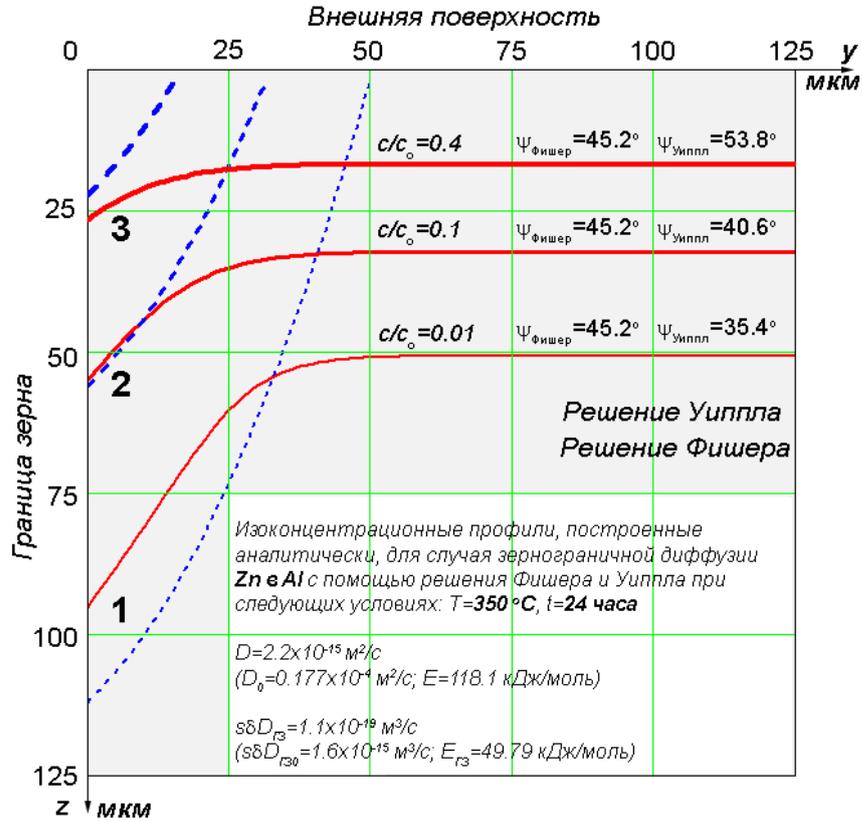
z_0 – расстояние (глубина) от внешней поверхности до точки измерения угла (вершина угла) изоконцентрационного профиля.

Сравнивая выражения для углов в вершине изоконцентрационного профиля для решений Фишера и Уиппла (формулы 15 и 20) можно получить следующее выражение:

$$\delta D_{ГЗ}^V = \delta D_{ГЗ}^{\Phi} \frac{4 \cot(\psi) \sqrt{Dt}}{\pi^{1/2} z_0}. \quad (21)$$

Как видно, решение значительно усложняется по сравнению с решением Фишера. Следует отметить, что согласно решению Фишера угол при вершине изоконцентрационного профиля не зависит от глубины (следовательно, и от концентрации), а в решении Уиппла – зависит. То есть, для использования этого решения необходимо дополнительно измерять глубину z_0 .

В качестве иллюстрации вышесказанного на рисунке 2 приведены аналитически построенные изоконцентрационные профили для случая зернограничной диффузии *Zn* в *Al* при 350 °С в течение 24 часов (в расчетах использовали справочные данные [17]).



Зернограничная диффузия *Zn* в *Al*, $T=350\text{ }^\circ\text{C}$, $t=24$ часа
Рисунок 2 – Сравнение решений Фишера и Уиппла

Из рисунка 2 видно, что угол в вершине изоконцентрационного профиля уменьшается при увеличении глубины для решения Уиппла и остается постоянным для решения Фишера. Решение Фишера совпадает с точным решением Уиппла только на определенных глубинах (или на определенном

уровне соотношения $\frac{c}{c_0}$), поэтому экспериментально определяемые величины параметров ЗГД будут близки при концентрациях, соответствующих значениям $\frac{c}{c_0} = 0,1 - 0,4$. Расхождение быстро возрастает за пределами этого диапазона.

Развитие математического описания ЗГД в режиме «В» было продолжено в нескольких направлениях:

- было получено решение для диффузии из бесконечно тонкого слоя по индивидуальной границе зерна – решение Сузуоки (физически соответствует измерению коэффициента диффузии радиоактивным методом на бикристаллических образцах) [4];
- решения Уиппла и Сузуоки были развиты для случая зернограничной диффузии в поликристаллическом образце [5];
- построены асимптотические решения для указанных выше задач на область малых концентраций, что значительно облегчает обработку экспериментальных данных. Основным результатом такого анализа является то, что вдали от поверхности при зернограничной диффузии величина $\lg(\bar{c})$ линейно зависит от $z^{6/5}$ (\bar{c} – среднеслоевая концентрация вещества) [18] [19].

Таким образом, анализ математических моделей показывает, что для экспериментального определения параметров ЗГД (двойного произведения) можно использовать две геометрии образцов: с тонким слоем на поверхности или со слоем, обеспечивающим поддержание постоянной концентрации в матрице вблизи поверхности. При этом для измерений можно использовать следующие величины:

- значения концентраций (или величины пропорциональной ей, например, радиационной активности изотопа) диффундирующего вещества как функцию глубины;
- усредненные значения концентрации (или активности) диффундирующего вещества как функцию глубины;
- измерение угла при вершине изоконцентрационного профиля с одновременным измерением глубины z_0 .

1.3 Зернограничная химическая диффузия

Все вышеперечисленные решения соответствуют случаю самодиффузии. Принципиальным отличием химической диффузии от самодиффузии является наличие адсорбции в границах зерен. Согласно эмпирическому правилу Hondros и Seah (Хондрос и Си) [20], адсорбция тем больше, чем ниже растворимость легирующего компонента в металле матрицы, поэтому в случае систем с ограниченной растворимостью этот эффект является очень существенным. При наличии адсорбции нарушается условие равенства концентраций в ГЗ и в прилежащем к ней объеме зерна (см. уравнение 4). Для описания ЗГД в режиме «В» необходимо найти уравнение, описывающее эту связь.

При анализе зернограничной диффузии первая попытка учесть эффект адсорбции была сделана Бокштейном, Магидсоном и Светловым в 1958 году [21]. Для учета адсорбции примесей в границах зерен было предложено заменить ширину границы δ на произведение $s\delta$, где s – коэффициент обогащения границы зерна диффузантом:

$$s = \frac{c_{ГЗ}}{c}. \quad (22)$$

Клоцман, Тимофеев и Трахтенберг [22] указали, что экспериментально определенная энергия активации зернограничной гетеродиффузии является эффективной и содержит энергию взаимодействия атомов диффузанта с границей зерна.

Gibbs (Гиббс) [23] предложил изменить задачу зернограничной диффузии по Фишеру, введя в рассмотрение коэффициент обогащения s , который можно определить следующим образом:

$$c_{ГЗ} = sc. \quad (23)$$

Уравнение вида (23) называется изотермой адсорбции.

Таким образом, вместо условия $c(0, z, t) = c_{ГЗ}(z, t)$ было предложено использовать следующее условие:

$$c(0, z, t) = f(c_{ГЗ}) = \frac{c_{ГЗ}(z, t)}{s}. \quad (24)$$

В рамках этого подхода s не зависит от концентрации, но может зависеть от температуры.

В таком случае, решение Фишера сохранится с точностью до замены двойного произведения $\delta D_{ГЗ}$ тройным произведением $s \delta D_{ГЗ}$.

Если предположить, что коэффициент обогащения определяется константой равновесия зернограничной адсорбции, то коэффициент s зависит от температуры по уравнению изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln s}{dT} = \frac{\Delta H_A}{RT^2}, \quad (25)$$

где:

ΔH_A – изменение энтальпии при адсорбции;

R – универсальная газовая постоянная.

Учитывая, что для температурной зависимости коэффициентов диффузии обычно используют уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln D_{ГЗ}}{dT} = \frac{E_{ГЗ}}{RT^2}, \quad (26)$$

где:

$E_{ГЗ}$ – энергия активации ЗГД,

то тройное произведение ЗГД может быть описано через эффективную энергию активации ($E_{эфф.}$), которая содержит энтальпию адсорбции, как и указывали авторы [22]:

$$\frac{d \ln s\delta D_{ГЗ}}{dT} = \frac{E_{\text{эфф}}}{RT^2}, \quad (27)$$

$$E_{\text{эфф.}} = E_{ГЗ} + \Delta H_A. \quad (28)$$

Принимая во внимание условие (23), получим модифицированное решение Фишера, а также выражение для угла в вершине изоконцентрационного профиля в следующем виде:

$$c(y, z, t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (29)$$

$$L = \sqrt{\frac{s\delta D_{ГЗ}^\phi}{2}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}}, \quad (30)$$

$$s\delta D_{ГЗ}^\phi = 2\pi^{\frac{1}{2}} D^{\frac{3}{2}} t^{\frac{1}{2}} \cot^2(\psi). \quad (31)$$

Аналогичным образом получим модифицированное решения Уиппла и выражение для угла в вершине изоконцентрационного профиля:

$$c(y, z, t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{c_0 z}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_1^\infty \frac{1}{\sigma^{3/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\sigma Dt}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{y - \frac{\delta}{2}}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma - 1)D^{3/2}t^{1/2}}{s\delta D_{ГЗ}^y} \right)\right] d\sigma, \quad (32)$$

$$s\delta D_{ГЗ}^y = \frac{8D^2 t \cot^3(\psi)}{z_0}. \quad (33)$$

Эффект зернограничной адсорбции приводит к существенному изменению величины тройного произведения, так как коэффициент обогащения может достигать значений 10^3 – 10^4 . При этом сильно адсорбирующиеся примеси обычно характеризуются более высоким значением тройного произведения, чем двойное произведение самодиффузии [13] [17]. Однако, для некоторых систем (например, диффузия *Fe* в *Al*), в которых адсорбция считается сильной, тройное произведение ЗГД оказывается меньше, чем для других элементов [24] [25] [26].

Так как построение общей изотермы адсорбции практически невозможно, то влияние различных нелинейных эффектов зернограничной адсорбции на ЗГД было изучено в целом ряде работ. Влияние различных факторов рассматривали отдельно, в том числе:

- эффект насыщения объема растворенным веществом (Martin, Perrailon [27]);
- эффект ограниченного числа мест в ГЗ (Бокштейн, Fradkov, Beke [6], Mishin, Herzig [28]);
- эффект неоднородности ГЗ и взаимодействия примесей (Бокштейн, Родин, Островский [7]);
- эффект комплексообразования (Бокштейн, Есин, Родин [29]).

Последний эффект позволил описать существенное замедление ЗГД даже для примесей, хорошо адсорбирующихся в ГЗ, при условии, что диффундирующий элемент может образовывать атомные комплексы в ГЗ (атомные конфигурации, время жизни которых много больше периода между скачками атомов в ГЗ, но меньше, чем период между скачками в объеме зерна).

При малых концентрациях диффузанта этими эффектами можно пренебречь, так как при малых концентрациях все построенные модели переходят в линейные изотермы адсорбции и соответствуют решению Гиббса, а при больших концентрациях происходит сильное искривление концентрационного профиля.

1.4 Классификация диффузионных кинетик

Как было указано выше, согласно классификации Харрисона [14], выделяют три типа зернограничных диффузионных кинетик «А», «В» и «С».

Вышеизложенное математическое описание зернограничной диффузии относится к кинетическому режиму «В».

Было показано [30], что можно ввести безразмерные параметры, определяющие кинетический режим зернограничной диффузии:

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{Dt}}, \quad (34)$$

и

$$\beta = \frac{s\delta D_{гз}}{2D\sqrt{Dt}}. \quad (35)$$

Параметр α характеризует скорость оттока вещества из границы в объем (чем параметр α больше, тем скорость оттока меньше), а параметр β – количество диффузанта, попавшего в объем из границы зерен, а не путем прямой объемной диффузии (чем параметр β больше, тем больше доля диффузанта в объеме материала, попавшего туда из границы зерна).

Для кинетического режима «С» значения параметров $\alpha \gg 1$ и $\beta \gg 1$, то есть объемная диффузия практически заморожена, можно полностью пренебречь отводом диффузанта в объем и считать, что граница независима от объема.

При кинетическом режиме «В» значения параметра $\alpha \ll 1$, а параметра $\beta \gg 1$. То есть отток диффузанта из границ зерен в объем велик, и основная часть диффузанта в объеме зерна обусловлена потоком в объем от границы зерна. Кроме того, для реализации кинетического режима «В» должно выполняться ограничение на размер зерен d :

$$d \gg \sqrt{Dt}, \quad (36)$$

то есть диффузионные потоки от соседних зерен не должны пересекаться.

Решения соответствующей для кинетического режима «В» системы уравнений при условии источника с постоянной концентрацией приведены в разделе 1.1.

Для кинетического режима «А» значения параметра $\alpha \ll 1$ и параметра $\beta \ll 1$. В этом случае большая часть диффузанта поступает в зерно благодаря прямой объемной диффузии.

В последние годы появились несколько новых уточняющих классификаций диффузионных зернограничных кинетик [5] [31] [32], сводящихся в пределе к классификации Харрисона.

1.5 Исследования зернограничной диффузии в алюминии

Многолетнее экспериментальное изучение ЗГД позволило сформулировать обобщающие эмпирические закономерности [13] [17] [33]:

- коэффициент ЗГД больше для элементов имеющих больший коэффициент объемной диффузии;
- коэффициент ЗГД меньше для элементов, хорошо адсорбирующихся в ГЗ, а тройное произведение при этом – больше;
- энергия активации ЗГД примерно в два раза меньше, чем энергия активации объемной диффузии.

Переходя к данным по *Al*, первое, что следует отметить, это небольшое количество изученных систем. Фактически, достоверные данные имеются только о ЗГД 4-х элементов: *Ga* [34] [35], *Ge* [35], *Fe* [24] [25] [26] и *Zn* [36] [37] [38] [39]. Практически отсутствуют данные по зернограничной самодиффузии *Al*. Оценка значений параметров Аррениусовской зависимости зернограничной самодиффузии *Al* базируется на вакансионной модели зернограничной диффузии [40].

Что касается *Cu*, то полученные данные о ее ЗГД в *Al* очень сильно расходятся (см. [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51]). Часть данных получена по результатам изучения кинетики роста фаз в сплавах *Al – Cu*. Практически во всех работах исследования проводили только при одной температуре, а энергию активации не определяли (кроме работы Chamberlain и Lehozky [49]).

Сводные данные по ЗГД в *Al* представлены в таблицах 1–3, где $s\delta D_{Г30}$ – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Данные из таблиц 2 и 3 приведены на рисунках 3 и 4 (темным фоном выделен диапазон, в который укладывается разброс значений). Далее состав (концентрация) выражается в весовых процентах, если не указана иная размерность.

Таблица 1 – Литературные данные по зернограничной диффузии различных элементов в *Al*

№	Элемент	T , °C	Метод, особенности эксперимента	$s\delta D_{Г30}$, м ³ /с	$E_{Г3}$, кДж/моль	год, ссылка
1	<i>Al</i>	100 – 500	Теоретический расчет. Энергия активации ЗГД рассчитана как энергия миграции моновакансий в объеме, а значение предэкспоненциального множителя рассчитано по уравнению Зеннера	$9,5 \times 10^{-15}$	60,2	1974 [40]
2	<i>Ga</i>	100 – 299	Снятие слоев с измерением остаточной активности ⁶⁷ <i>Ga</i> . Матрица: 99,999% чистоты поликристаллический <i>Al</i> с размером зерна 1–5 мм	$9,3 \times 10^{-17}$	31,9	1975 [34]
3	<i>Ga</i>	200 – 408	Снятие слоев с измерением активности ⁶⁷ <i>Ga</i> снятого слоя (метод радиоактивных изотопов с послойным анализом)	$5,3 \times 10^{-13}$	54,8	2005 [35]
4	<i>Ge</i>	225 – 408	Снятие слоев с измерением активности ⁶⁹ <i>Ge</i> снятого слоя	$6,4 \times 10^{-14}$	53,6	
5	<i>Zn</i>	220 – 360	Снятие слоев с измерением активности ⁶⁵ <i>Zn</i> снятого слоя	$1,6 \times 10^{-15}$	49,8	1974 [36]
6	<i>Zn</i>	152 – 302	Снятие с измерением активности ⁶⁵ <i>Zn</i> снятого слоя	$3,1 \times 10^{-15}$	49,2	1986 [38]

№	Элемент	$T, ^\circ\text{C}$	Метод, особенности эксперимента	$s\delta D_{\Gamma 30}, \text{м}^3/\text{с}$	$E_{\Gamma 3}, \text{кДж/моль}$	год, ссылка
7	<i>Fe</i>	250 – 501	Снятие слоев с измерением активности ^{59}Fe снятого слоя. Верхнее значение соответствует границам субзерен, а нижнее – большеугловым ГЗ	$2,0 \times 10^{-8}$	147,6	1986 [24]
8	<i>Fe</i>	195 – 450		$5,9 \times 10^{-12}$	95,2	
9	<i>Fe</i>	250 – 450	Снятие слоев с измерением активности ^{59}Fe снятого слоя	$2,0 \times 10^{-10}$	120,0	1998 [25]
10	<i>Fe</i> в сплаве <i>Al – Cu</i>	250 – 450	Снятие слоев с измерением активности ^{59}Fe снятого слоя	$1,7 \times 10^{-11}$	98,0	2000 [26]
11	<i>Cu</i>	132 – 183	Профилирование бомбардировкой ионами <i>Ar</i> с анализом методом ОЖЭ-электронной спектроскопии (ОЭС) Толщина пленки <i>Al</i> составляла 2 мкм, толщина пленки <i>Cu</i> 119 нм (0,119 мкм)	$4,5 \times 10^{-15}$	97,4	1977 [49]

Таблица 2 – Литературные данные по зернограничной диффузии *Cu* в *Al*

№	$T, ^\circ\text{C}$	Метод, особенности эксперимента	$s\delta D_{\Gamma 3}, \text{м}^3/\text{с}$	год, ссылка
12	255	Изучение электромиграции с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Матрица: Поликристаллы <i>Al</i> толщиной 700 нм, полученные испарением в вакууме.	$1,8 \times 10^{-20}$	1974 [41]
13	175	Профилирование бомбардировкой ионами <i>Ar</i> с анализом методом ОЖЭ-электронной спектроскопии (ОЭС)	$4,3 \times 10^{-26}$	1975 [42]
14	200	Измерение углов в вершине изоконцентрационного профиля на оптических микрофотографиях. Матрица: бикристаллы <i>Al</i> чистотой 99,99% граница наклона $\Sigma 5^\circ \langle 001 \rangle$. Диффузант: <i>Cu</i> , полученная испарением в вакууме, толщиной несколько ангстрем.	$5,0 \times 10^{-24}$	1967 [43]
	300		$5,0 \times 10^{-22}$	
15	400	Измерение с помощью МРСА распределения концентрации <i>Cu</i> поперек ГЗ на определенной глубине проникновения. Диффузант: <i>Cu</i> из осажденного в вакууме слоя <i>Cu + Si</i> или <i>Cu + Mg</i>	$3,9 \times 10^{-18}$ <i>Al – Cu</i> из (<i>Cu + Si</i>) 20°	1980 [44]
	500		$6,7 \times 10^{-18}$ <i>Al – Cu</i> из (<i>Cu + Si</i>) 20°	

Таблица 3 – Литературные данные по зернограничной диффузии *Cu* в сплавах *Al*

№	$T, ^\circ\text{C}$	Метод, особенности эксперимента	$s\delta D_{ГЗ}, \text{ м}^3/\text{с}$	$E_{ГЗ}, \text{ кДж/моль}$	год, ссылка
16	400	Измерение (МРСА) концентрации <i>Cu</i> поперек ГЗ на определенной глубине проникновения. Матрица: Бикристаллы <i>Al – 0,25% Mg</i> и <i>Al – 0,25% Si</i> с углом разориентировки от 20° до 55° . Диффузانت: <i>Cu</i> из осажденного в вакууме слоя <i>Cu+Si</i> или <i>Cu+Mg</i>	$s\delta D_{ГЗ} = 1,5 \times 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}$ <i>Al–Cu</i> из (<i>Cu+Si</i>), угол разориентировки 20°		1980 [44]
	510				
17	175	Косвенный расчет из данных о электромиграции. Образец: Поликристаллические тонкие пленки с размером зерна 0,6 мкм раствора <i>Al – 2% Cu</i> осажденные на подложки оксида <i>Si</i>	$s\delta D_{ГЗ} = 2 \times 10^{-21} \text{ м}^3/\text{с}$		1975 [45]
18	100 – 200	Профилирование бомбардировкой ионами <i>Ar</i> с анализом методом ОЖЭ-электронной спектроскопии (ОЭС). Образец: поликристаллические тонкие пленки <i>Al–Cu</i> и <i>Cu–Al</i> , полученные испарением в вакууме, используя металлы чистотой 99,999%. Толщина наружного слоя составляла 40–100 нм, а толщина слоя на подложке – около 1 мкм	$1,8 \times 10^{-13}$	83,9 (<i>Al–Cu</i>)	1979 [46]
19			$5,1 \times 10^{-13}$	90,7 (<i>Cu–Al</i>)	
20	200 – 325	Изучение кинетики роста выделений θ -фазы на ГЗ. Образец: сплав <i>Al – 3,93% Cu</i> (<i>Al – 1,71 ат. % Cu</i>). Химическая диффузия <i>Cu</i> и <i>Al</i> в мигрирующей межфазной границе между α -матрицей и выделенной θ -фазой и в границах зерен в α -матрице	$4,0 \times 10^{-15}$	77,3	1969 [47]
21	200 – 450		$1,1 \times 10^{-14}$	81,8	1970 [48]
22	200 – 325		$1,2 \times 10^{-14}$	53,6 <i>Al-1,71Cu/CuAl₂</i>	1968 [51]
23	200 – 325		$4,4 \times 10^{-14}$	95,6 <i>Al-1,71Cu/CuAl₂</i>	1969 [47]
24	200 – 450		$5,2 \times 10^{-13}$	100,4 <i>1,71Cu/CuAl₂</i>	1970 [48]
25	350 – 500	Данные по химической диффузии <i>Cu</i> по межфазным границам <i>Al/CuAl₂</i> рассчитаны по измерениям скорости миграции тройных стыков между границами субзерен в <i>Al</i> и плоской поверхностью <i>Al / CuAl₂</i> (α / θ) (эвтектическая структура <i>Al–CuAl₂</i>)	$5,5 \times 10^{-11}$	97,5 <i>Al/CuAl₂</i>	1975 [50]

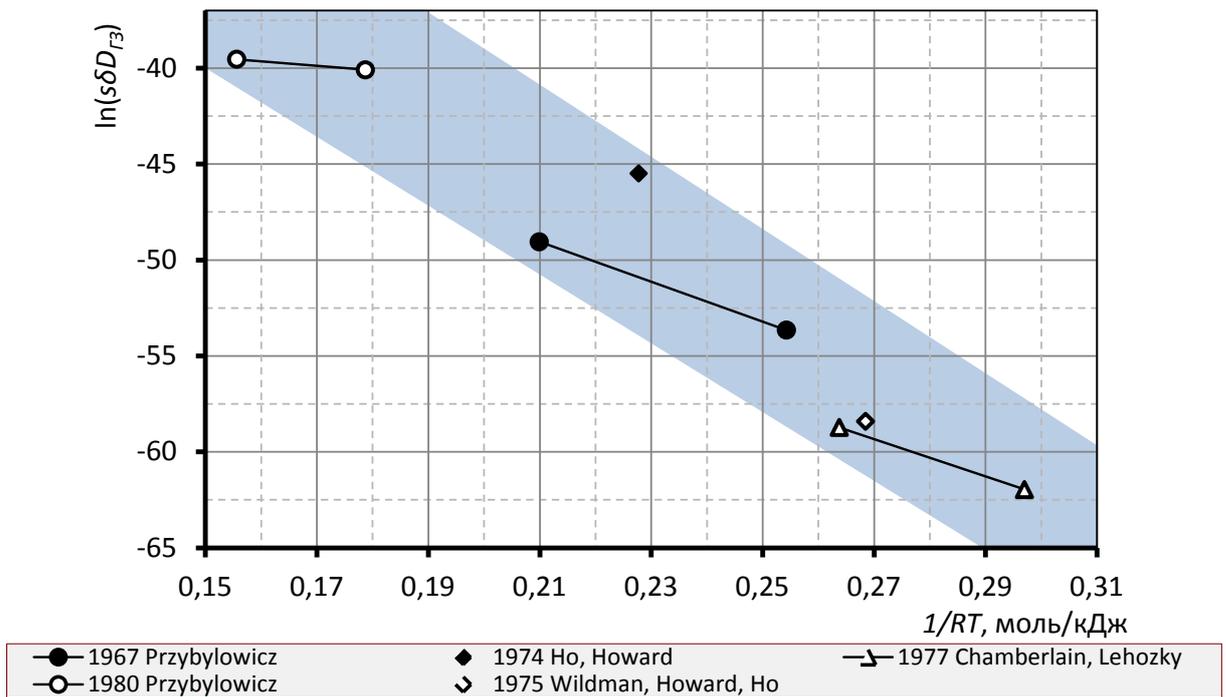


Рисунок 3 – Литературные данные по зернограничной диффузии Cu в Al

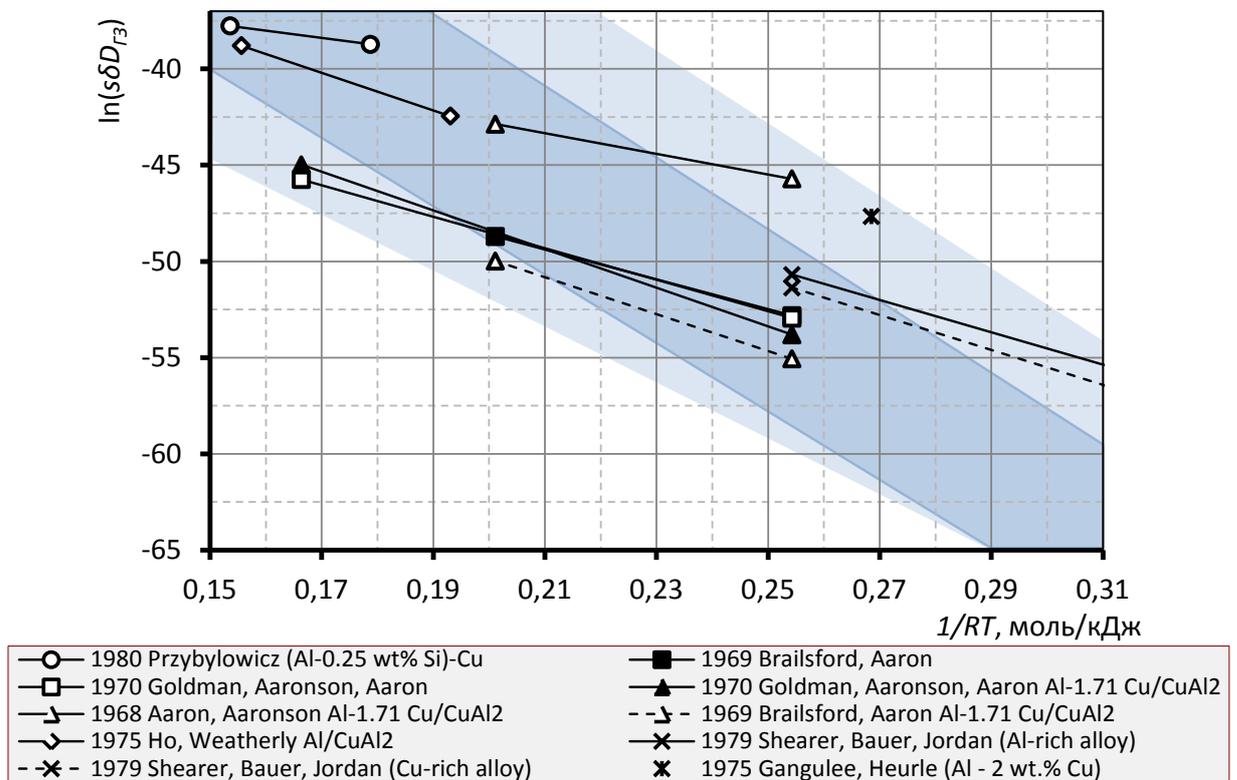


Рисунок 4 – Литературные данные по зернограничной диффузии Cu в сплавах Al

Литературные данные по ЗГД других элементов (*Al*, *Ga*, *Ge*, *Zn*, *Fe*) в *Al* (таблица 1) приведены на рисунке 5 (темным фоном показана область значений параметров ЗГД *Cu* в *Al*, как и на рисунках 3 и 4). Из рисунка 5 видно, что энергия активации и тройные произведения ЗГД различных элементов в *Al* существенно различаются (например, тройное произведение ЗГД *Fe* и *Ga* различается в 10^3 – 10^4 раз) и можно выделить две группы элементов: к первой группе относятся элементы с энергией активации около 50–60 кДж/моль (*Al*, *Ga*, *Ge*, *Zn*), а ко второй – элементы с почти в два раза большей энергией активации ЗГД (*Cu* и *Fe*).

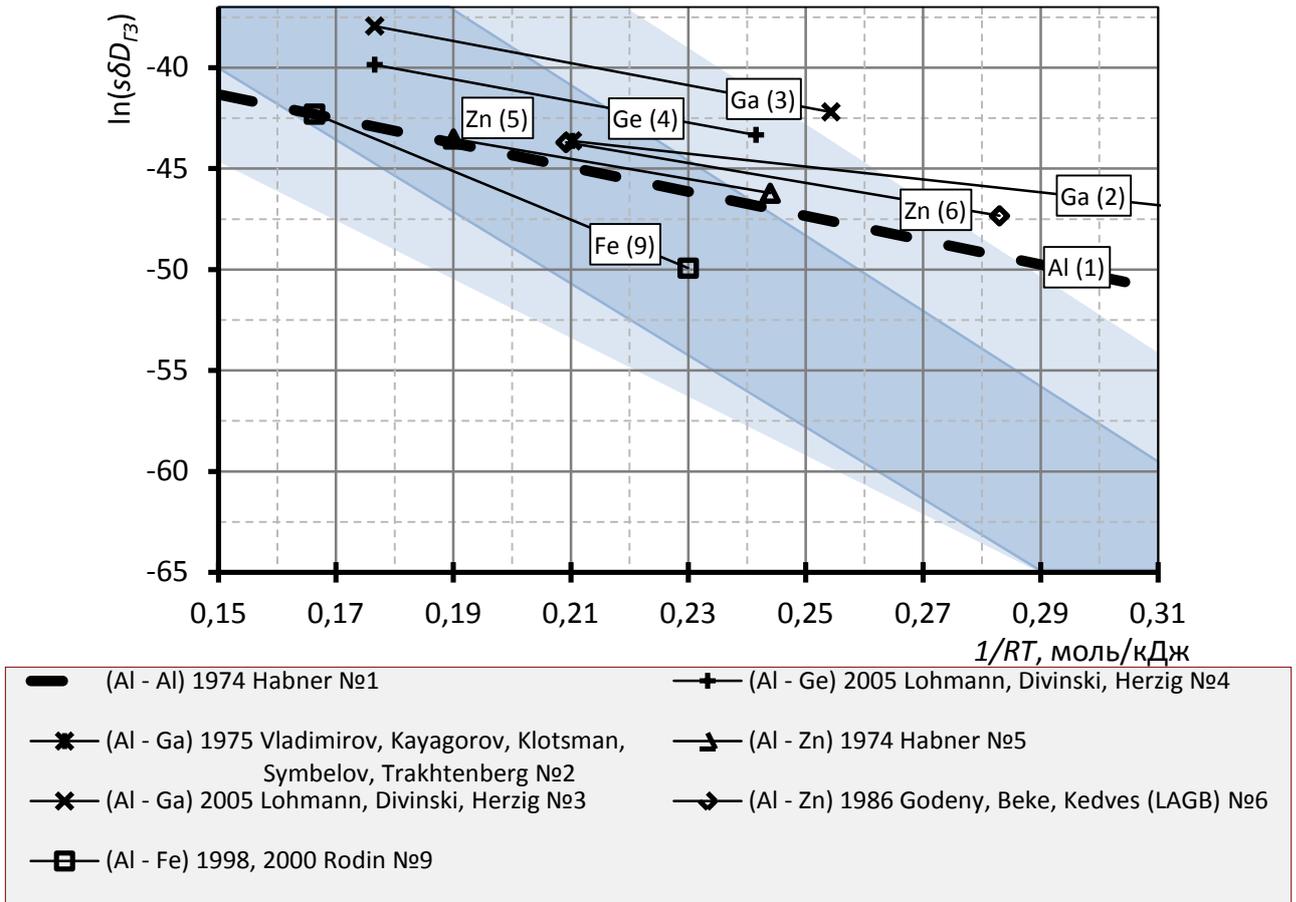
Сравнение приведенных результатов показывает, что разброс данных по ЗГД *Cu* в *Al* оказывается больше, чем разброс данных по диффузии всех остальных элементов даже при высоких температурах.

Для анализа приведенных в начале раздела закономерностей для случая диффузии в *Al*, рассмотрим литературные данные по объемной диффузии различных элементов в *Al* (см. таблицу 4, где E – энергия активации объемной диффузии, D_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса). Основные литературные данные, приведенные в таблице 4, отображены на рисунке 6.

Сравнение литературных данных, приведенных в таблицах 1–4 и на рисунках 5 и 6, показывает, что данные по зернограничной и объемной диффузии в *Al* в целом соответствуют закономерностям, указанным в начале данного раздела.

Так, например, *Fe* диффундирует медленнее *Zn*, *Ga*, *Ge* и *Al*, как по ГЗ (см. рисунок 5), так и по объему (см. рисунок 6). Энергия активации ЗГД *Fe* по ГЗ 95,2–147,6 кДж/моль (см. таблицу 1) примерно в два раза меньше энергии активации объемной диффузии – 192,6–258,7 кДж/моль (см. таблицу 4).

Аналогично и для других элементов (*Al*, *Zn*, *Ga*, *Ge*): энергия активации ЗГД (примерно 50–60 кДж/моль, см. таблицу 1) примерно в два раза меньше энергии активации объемной диффузии (около 120 кДж/моль, см. таблицу 4).



Широкая полоса – разброс данных по зернограничной диффузии Cu в Al . Номер в круглых скобках – номер работы в таблице 1.

Рисунок 5 – Литературные данные по зернограничной диффузии различных элементов в Al

Таблица 4 – Литературные данные по объемной диффузии в *Al*

Диффузант	Ссылка	<i>T</i> исследования диффузии, °C	<i>E</i> , кДж/моль	<i>D</i> ₀ , м ² /сек	<i>T</i> _{пл} диффузанта, °C	Хим. соединения
<i>Cr</i>	[52]	586–650	253,0	$1,9 \times 10^{-1}$	1900	<i>Al₇Cr</i>
<i>Fe</i>	[53]	550–633	192,6	$1,4 \times 10^{-2}$	1538	<i>Al₃Fe</i>
	[54]	519–658	258,7	91		
	[55]	520–649	183,4	$5,3 \times 10^{-3}$		
<i>Mn</i>	[56]	457–648	211,4	$1,0 \times 10^{-2}$	1250	<i>Al₆Mn</i>
	[57]	500–650	229,0	$1,3 \times 10^{-1}$		
	[58]	570–654	217,0	$3,2 \times 10^{-2}$		
<i>Co</i>	[52]	422–654	174,8	$4,6 \times 10^{-2}$	1494	<i>Al₉Co₂</i>
	[59]	400–640	174,6	$2,5 \times 10^{-2}$		
	[60]	469–639	169,0	$1,4 \times 10^{-2}$		
	[61]	451–657	175,7	$5,1 \times 10^{-2}$		
<i>Ni</i>	[60]	469–651	145,8	$4,4 \times 10^{-4}$	1455	<i>Al₃Ni₂</i>
<i>Cu</i>	[52]	433–652	135,1	$6,5 \times 10^{-5}$	1084	<i>Al₂Cu</i>
	[62]	321–655	136,1	$6,5 \times 10^{-5}$		
<i>Ga</i>	[52]	407–653	123,1	$4,9 \times 10^{-5}$	29	Нет
<i>Ge</i>	[52]	401–653	121,3	$4,8 \times 10^{-5}$	937	Нет
<i>Zn</i>	[52]	357–653	120,8	$2,6 \times 10^{-5}$	420	Нет
	[63]	427–647	121,4	$3,0 \times 10^{-5}$		
	[57]	340–640	120,6	$2,0 \times 10^{-5}$		
	[64]	165–645	118,1	$1,8 \times 10^{-5}$		
	[65]	341–617	117,8	$2,7 \times 10^{-5}$		
	[60]	377–630	120,7	$2,0 \times 10^{-5}$		
	[66]	415–655	117,9	$3,3 \times 10^{-5}$		
	[67]	441–620	117,0	$1,6 \times 10^{-5}$		
		401–564	119,1	$2,6 \times 10^{-5}$		
341–647		119,6	$2,5 \times 10^{-5}$			
<i>Al</i>	[68]	456–643	142,4	$1,7 \times 10^{-4}$	660	-
	[69]	85–209	126,5	$1,7 \times 10^{-5}$		
	[70]	242–497	123,5	$1,4 \times 10^{-5}$		

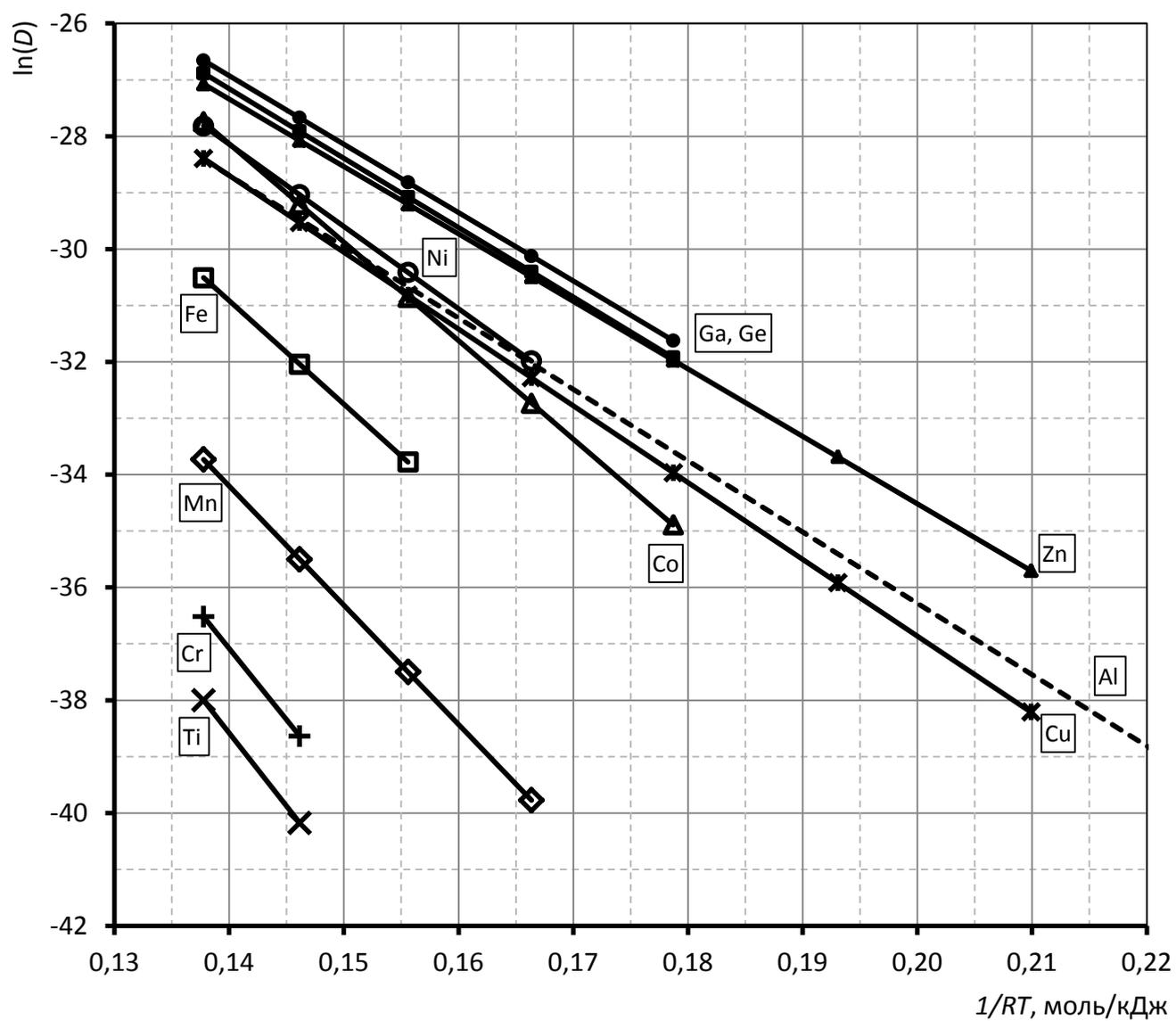


Рисунок 6 – Сравнение литературных данных по объемной диффузии различных элементов в *Al*

Что касается *Cu*, то из-за большого разброса невозможно провести аналогичный анализ (см. рисунок 5). Тем не менее, согласно указанной в начале данного раздела корреляции между параметрами ЗГД и объемной диффузии, параметры ЗГД *Cu* в *Al* должны быть ближе к параметрам ЗГД *Zn*, *Ga* и *Ge* в *Al* и зернограничной самодиффузии (имеющим близкие значения энергии активации объемной диффузии), при этом энергия активации ЗГД *Cu* в *Al* должна быть близка к 60–70 кДж/моль.

Рассмотрим корреляцию между зернограничной адсорбцией и ЗГД. Выполненные систематические исследования ЗГД в *Cu* и *Ni* [71] позволили наглядно продемонстрировать, что элементы, сильно адсорбирующиеся в ГЗ, имеют более высокие значения тройных произведений, чем значения двойных произведений зернограничной самодиффузии. При этом сами коэффициенты зернограничной диффузии для этих элементов обычно меньше.

К сожалению, экспериментальных исследований адсорбции в ГЗ в *Al* очень мало. Поэтому будем использовать эмпирические корреляции. Согласно правилу Хондроза и Си [20], *Zn*, *Ga*, *Ge* и *Cu* должны характеризоваться примерно одинаковым коэффициентом обогащения ГЗ, т.к. их растворимости при температурах около 300 °С примерно одинаковы (1–4 ат.%). Из вышеперечисленных систем была изучена адсорбция *Ga* в *Al* [72]. Было показано, что адсорбция *Ga* при малых концентрациях (при которых обычно изучают диффузию) практически равна нулю. Таким образом, галлий – слабо-адсорбирующаяся примесь в *Al*.

У железа коэффициент обогащения должен быть значительно выше. Действительно, согласно результатам ЯГР исследований [73], границы зерен в сплавах *Al – Fe* практически полностью заняты железом (в пересчете на Al_3Fe), а коэффициент обогащения границ зерен, по оценкам, равен 10^3 .

Однако, эффект сильной адсорбции железа не приводит к увеличению его тройного произведения ЗГД и тем самым нарушает указанную выше закономерность.

Модель, разработанная для описания такого замедления, предполагает, что при анализе влияния адсорбции важен не только сам факт адсорбции, но и тип взаимодействия в ГЗ. В случае обычной атомарной адсорбции увеличение тройного произведения обеспечивается наличием высокого значения s в тройном произведении. Однако при наличии сильной химической связи между атомами можно ожидать образования атомных комплексов [29]. При этом зернограничная адсорбция обеспечивается за счет этих комплексов. В таком случае атомы, образующие комплексы – устойчивые образования со временем жизни большим, чем промежуток времени между двумя атомными скачками в ГЗ – исключаются из диффузионного процесса, и зернограничная диффузия за счет этого резко замедляется.

В этом смысле, система $Al - Cu$ представляет интерес, как пример системы, в которой возможно комплексообразование, так как эти элементы склонны к образованию интерметаллидов, существование которых и определяет ограниченную растворимость элементов друг в друге. В работе Small и др. [74] было показано, что в сплавах $Al - 0,5at.\%Cu$ и $Al - 2at.\%Cu$ часть ГЗ имела состав близкий к Al_2Cu . При этом авторы отмечали, что в некоторых границах зерен адсорбция была равна нулю. Аналогичные профили концентрации Cu вдоль линий, перпендикулярных ГЗ, были получены в более поздней работе Campbell и др. [75]. Однако в данном случае расчет для определения состава границы зерна не проводили.

Таким образом, по типу химического взаимодействия система $Al - Cu$ (см. рисунок 7) ближе к $Al - Fe$ (см. рисунок 8), чем к остальным, так как Zn , Ga и Ge не образуют химических соединений с Al (см. рисунки 9–11), тогда как Fe и Cu образуют интерметаллиды $Al_{13}Fe_4$ и Al_2Cu соответственно.

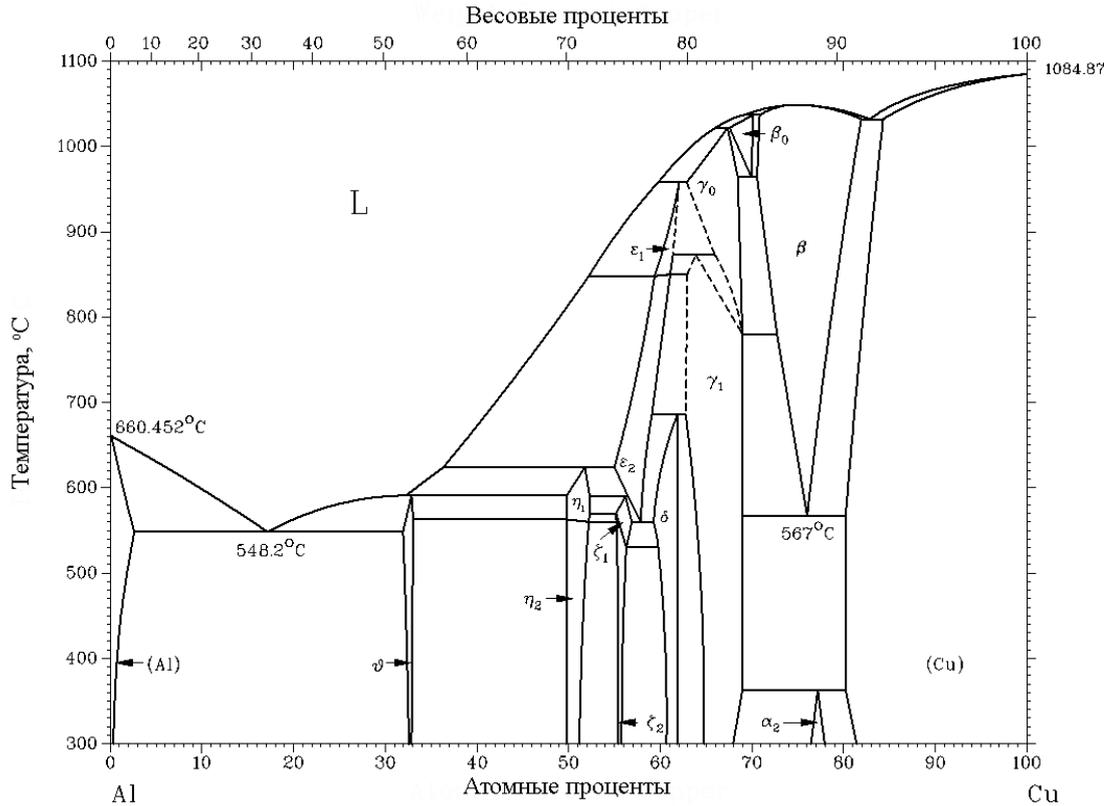


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма Al – Cu [76]

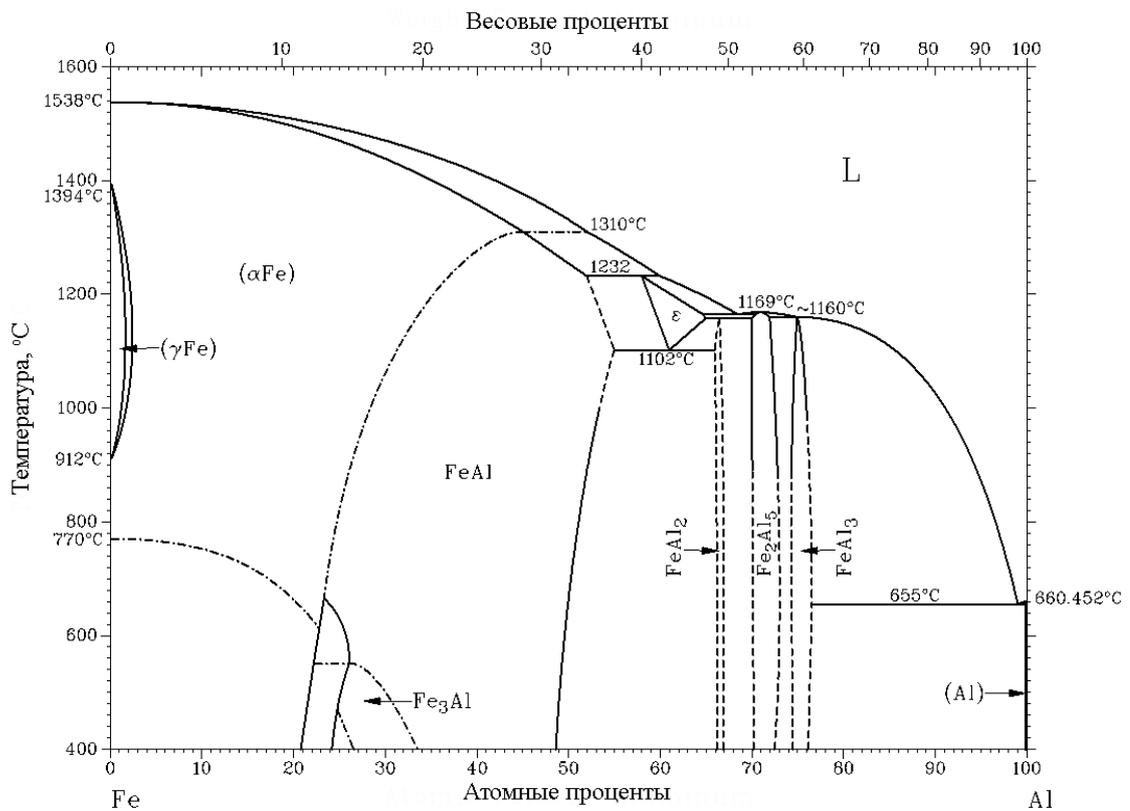


Рисунок 8 – Фазовая диаграмма Al – Fe [76]

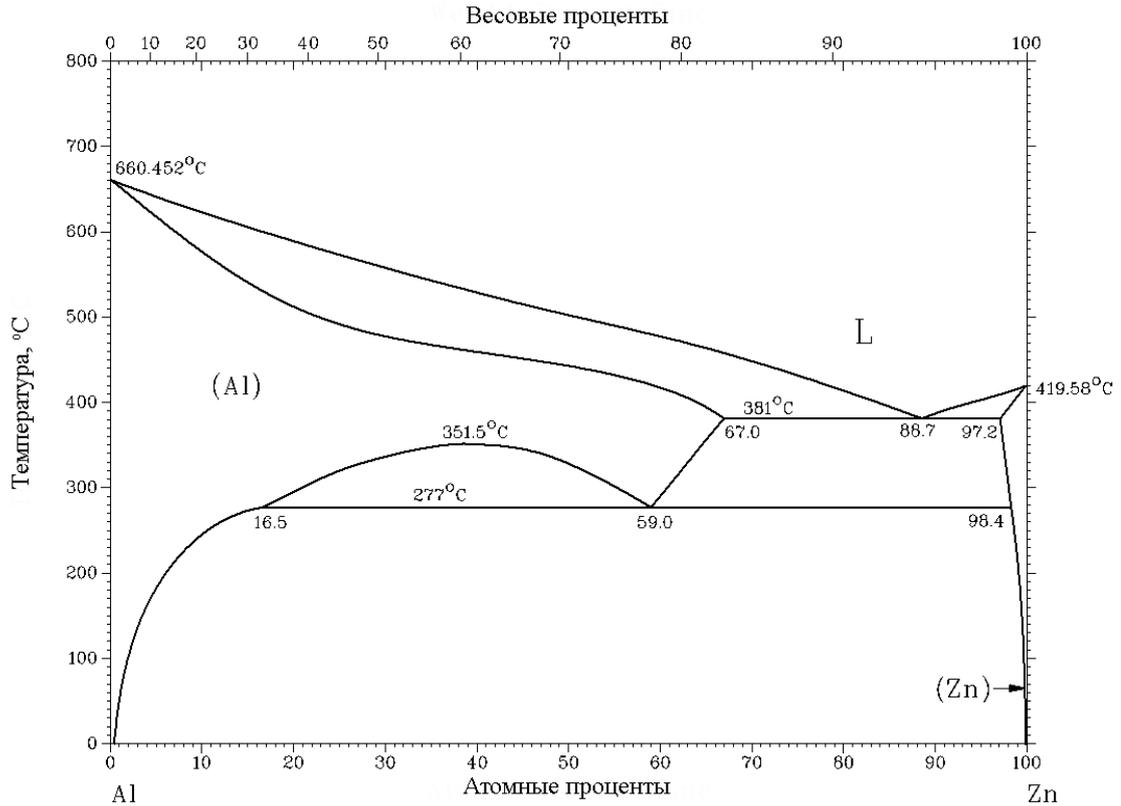


Рисунок 9 – Фазовая диаграмма Al – Zn [76]

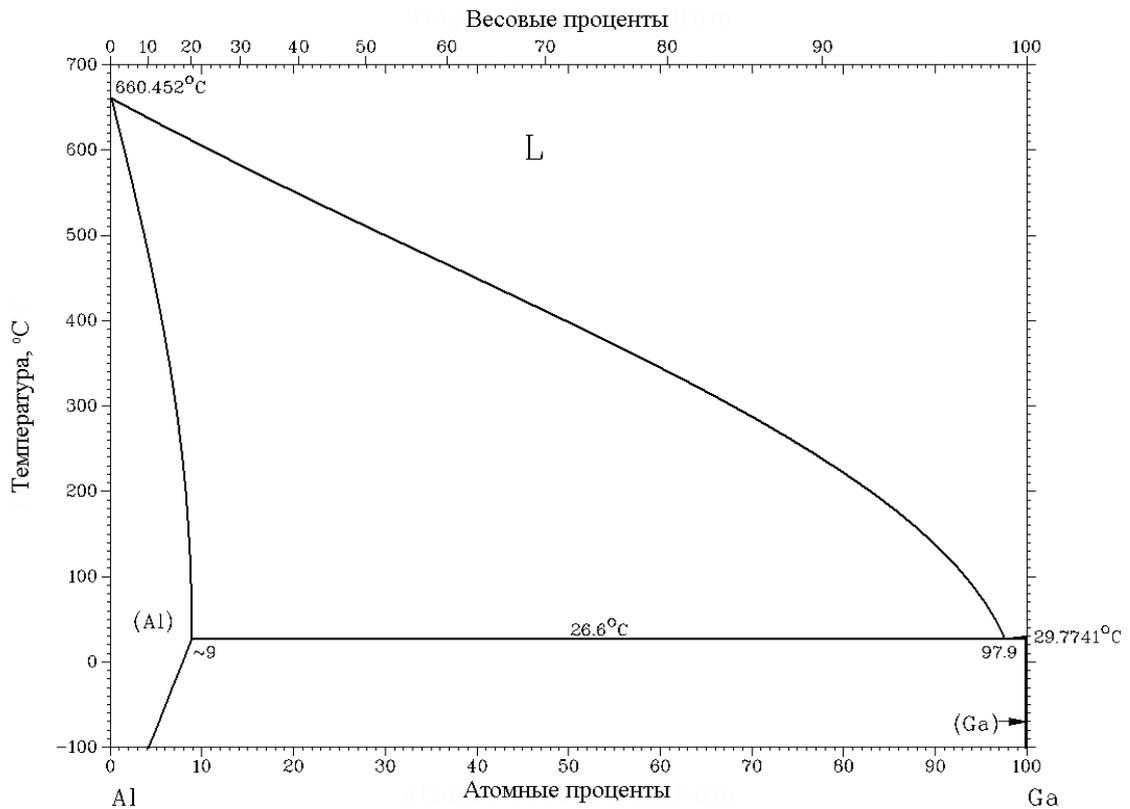


Рисунок 10 – Фазовая диаграмма Al – Ga [76]

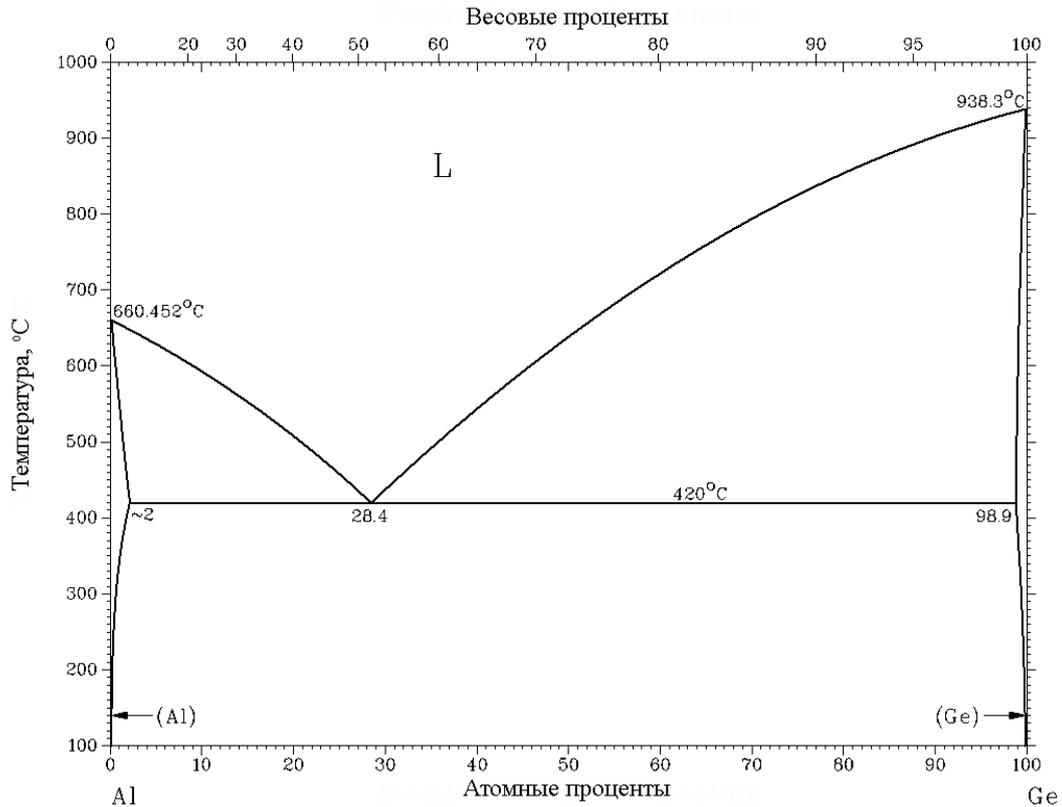


Рисунок 11 – Фазовая диаграмма $Al - Ge$ [76]

В соответствии с указанной моделью влияния комплексообразования на ЗГД, параметры ЗГД Cu в Al должны быть ближе к параметрам ЗГД Fe в Al . Указанное предположение приводит к противоположному выводу, нежели сделанному в начале раздела, а именно вместо: «параметры ЗГД Cu в Al должны быть ближе к параметрам ЗГД Zn , Ga и Ge в Al и зернограничной самодиффузии (имеющим близкие значения энергии активации объемной диффузии), при этом энергия активации ЗГД Cu в Al должна быть близка к 60–70 кДж/моль», следует предположить, что Cu будет диффундировать медленнее перечисленных выше элементов, а ее энергия активации окажется выше.

В связи с небольшим количеством литературных данных, кратко обсудим эффект легирования на ЗГД. Легирование Al в целом ряде случаев приводит к увеличению $s\delta D_{ГЗ}$ ЗГД Cu : Przybyłowicz [44], Ho, Weatherly [50], Aaron, Aaronson [51], Gangulee, Heurle [45]. Аналогичный эффект наблюдали при ЗГД Fe в Al [26]. Эти результаты находятся в противоречии с рядом работ на других системах на основе Cu и Ni [9] [77] [78]. В этих работах было показано, что легирование или уменьшение чистоты материала уменьшает $s\delta D_{ГЗ}$.

1.6 Выводы из литературного обзора

Несмотря на практический интерес к системе $Al - Cu$, анализ показывает отсутствие надежных экспериментальных данных по ЗГД Cu в Al . Разброс имеющихся данных составляет несколько порядков. Это говорит о необходимости уточнения данных по зернограничной диффузии в этой системе. Полученные данные позволят оценить справедливость модели атомных комплексов в ГЗ и их влияние на ЗГД. Представляется важным прояснение вопроса о влиянии легирования на ЗГД, поэтому предполагается исследовать ЗГД Cu не только в чистом Al , но и в его сплавах. При этом, в качестве легирующих элементов будем использовать непосредственно Cu (чтобы исключить эффект химического взаимодействия между диффузантом и легирующим элементом) и Se , обладающий крайне низкой растворимостью в Al . Это позволит рассмотреть влияние еще одного легирующего элемента, в дополнение к уже имеющимся данным. Эта система представляет и научный интерес с точки зрения возможности образования атомных комплексов и, как следствие, замедления ЗГД по сравнению с другими системами с аналогичной растворимостью.

Анализ экспериментальных методов исследований ЗГД показывает, что наиболее распространенным методом изучения является метод радиоактивных изотопов. Однако, изотоп меди (^{64}Cu) имеет очень малое время полураспада (12,7 часов [79]), что значительно затрудняет его использование. Кроме того, использование этого метода требует специализированной лаборатории. С другой стороны, в этой системе можно проводить исследования методом микрорентгеноспектрального анализа, используя зависимость концентрации Cu от глубины, а также используя связь между тройным произведением ЗГД и углом в вершине изоконцентрационного профиля, если подобрать способ выявления такого профиля.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как было показано в литературном обзоре, определить параметры зернограничной диффузии можно двумя способами: используя результаты измерений концентрации диффузанта в зависимости от глубины проникновения вдоль границы зерна, либо используя результаты измерений величин углов в вершинах изоконцентрационных профилей диффундирующего элемента.

Так как в данной работе не предполагается использовать радиоактивные методы, то необходимо обеспечить достаточно большую концентрацию диффундирующего элемента в матрице. Для этого выгоднее работать в условиях источника с постоянной концентрацией, что достигается созданием на поверхности достаточно толстого слоя Si , который полностью не расходуется в процессе диффузионного отжига. Такой слой может быть нанесен электрохимическим способом.

Исследования диффузии Si в чистом Al и в его сплавах, легированных Si и Se , состояли из следующих стадий:

- приготовление образцов для исследований зернограничной диффузии;
- проведение диффузионных отжигов;
- измерение концентрации Si в объеме и вдоль границы зерна Al (получение концентрационных профилей);
- измерение углов в вершинах изоконцентрационных профилей зернограничной диффузии;
- проведение математической обработки результатов измерений и расчет коэффициентов объемной и зернограничной диффузии.

2.1 Приготовление сплавов и образцов для исследования

Образцы изготавливали из сверхчистого Al (99,999%) и заранее приготовленных сплавов на основе Al .

Сплавы $Al - Si$ приготавливали растворением необходимого количества Si в жидком Al при температуре около $1000\text{ }^{\circ}C$ на воздухе. Навеску Si сбрасывали в тигель с жидким Al с высоты 0,5 м, чтобы Si пробил оксидную пленку Al и растворилась в нём. Для получения однородного сплава (для полного растворения и равномерного распределения Si в Al) расплав выдерживали в течение часа при этой температуре. Охлаждение до комнатной температуры проводили на воздухе вне печи для уменьшения эффекта ликвации. После охлаждения проводили гомогенизирующий отжиг (более 50 часов) при температурах $500\text{--}600\text{ }^{\circ}C$.

Сплавы $Al - Ce$ приготавливали с использованием лигатур с составом $Al - 5\%Ce$, которые растворяли в жидком Al . В остальном процедура совпадала с приготовлением сплавов $Al - Si$.

Из слитков Al и его сплавов вырезали образцы с размерами $10 \times 30 \times 3$ мм на отрезном станке фирмы Buehler. После этого очищали внешнюю поверхность образцов путем химического травления в горячем концентрированном растворе щелочи.

Особое внимание при изучении диффузии следует уделять структуре зерен образца, т.к. миграция границ может существенно ускорить диффузию в материале. Особенно важно это учитывать в очень чистых материалах, т.к. рост зерен в сверхчистом Al может происходить даже при комнатной температуре [12]. Поэтому, вырезанные образцы подвергали рекристаллизационному отжигу, обеспечивающему создание стабильной равноосной структуры. Для этого образцы предварительно деформировали (прокатка при комнатной температуре, степень деформации 25–50%). Режимы рекристаллизационного отжига были выбраны следующие: для образцов

из сверхчистого Al – получасовой отжиг при $600\text{ }^{\circ}C$ и 2,5-часовой отжиг при $450\text{ }^{\circ}C$, для образцов из сплавов – отжиг при $600\text{ }^{\circ}C$ в течение трех часов.

Для определения размера зерна образцы шлифовали, полировали (по стандартной методике фирмы Buehler для сплавов Al) и химически травили либо в смеси кислот (HCl – 50 мл, HNO_3 – 50 мл, HF – 10 мл), либо в горячем ($60\text{ }^{\circ}C$) растворе щёлочи (10% $NaOH$) в дистиллированной воде [80] [81]. Характерная структура зёрен представлена на рисунке 12.

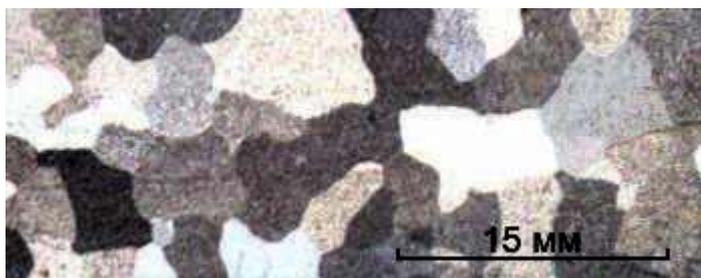


Рисунок 12 – Оптическая фотография структуры зерен Al образца

Средний размер зерна определяли через площадь шлифа и количество зёрен на шлифе. Число зёрен N определялось по методу Джеффриса:

$$N = P + \frac{1}{2}G + 1, \quad (37)$$

где:

P – число зёрен, целиком находящихся на шлифе;

G – число зерен, пересекаемых границей шлифа.

Подсчитав число зёрен внутри шлифа и площадь шлифа S_{III} можно легко определить среднюю площадь одного зерна S_3 :

$$S_3 = \frac{S_{III}}{N}. \quad (38)$$

Средний диаметр сечения зерна d оценивали как:

$$d = 2\sqrt{\frac{S_3}{\pi}}. \quad (39)$$

После изготовления образцов проводили электрохимическое нанесение Cu [82] [83]. Легкая окисляемость наружной поверхности Al затрудняет получение достаточного прочного сцепления с наносимым покрытием. Для устранения естественной окисной пленки с поверхности, образцы последовательно травили в растворах щелочи и HNO_3 [84].

Для электролитического нанесения Cu на образцы Al была собрана установка, состоящая из ячейки (1), электролита (2), медного анода (3), алюминиевого держателя – катода (4), источника тока (5) и соединительных проводов (6), см. рисунок 13.

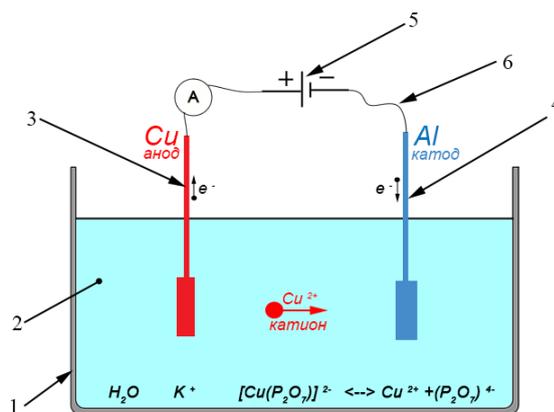
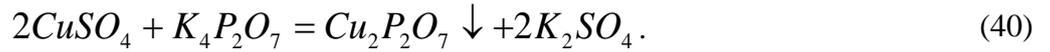


Рисунок 13 – Схема установки

Для нанесения был выбран пирофосфатный электролит [85]. Пирофосфатные электролиты содержат в качестве основных компонентов $CuSO_4$ или $Cu_2P_2O_7$ и $K_4P_2O_7$ или $K_4P_2O_7 \cdot Na_4P_2O_7$. Однако предпочтительнее применять $K_4P_2O_7$ вследствие его более высокой растворимости. С увеличением концентрации свободных ионов $P_2O_7^{4-}$ уменьшается склонность анодов к пассивации и улучшается сцепление медных осадков с основой. Кроме того у электролитов, составленных на основе $K_4P_2O_7$, а не $Na_4P_2O_7$, интервал

допустимых плотностей тока шире. При плотности тока более 2 А/дм^2 практически для всех электролитов рекомендуется проводить электролиз с перемешиванием.

Для приготовления электролита сначала к теплomu ($30\text{--}40^\circ\text{C}$) раствору CuSO_4 добавляли раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в количестве, необходимом для образования $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ по уравнению:



Полученный осадок фильтровали и промывали до полного удаления ионов SO_4^{2-} , после чего растворяли в избытке $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Полученные в результате этого комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ существуют при pH электролита $7,5\text{--}9,5$ (см. рисунок 14).

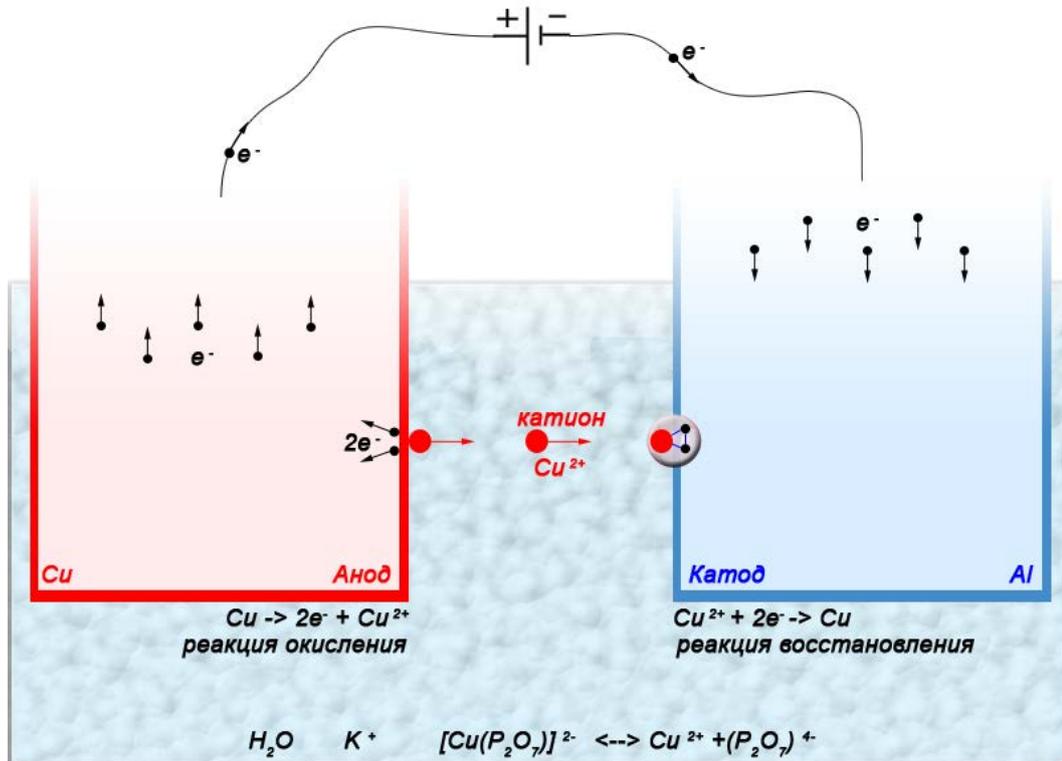


Рисунок 14 – Нанесение Cu из пиррофосфатного электролита на Al (схема)

В таком электролите Cu находится в виде сложного комплекса $K_6Cu(P_2O_7)_2$:



Пирофосфатный комплекс и свободный пирофосфат калия являются основными компонентами электролита.

Состав используемого пирофосфатного электролита и режим нанесения приведен в таблице 5, где pH – кислотность электролита, i_K – плотность катодного тока.

Таблица 5 – Состав электролита и режим для электролитического осаждения Cu на Al

Компонент	Содержание (г/л)	Параметр	Значение
$Cu_2P_2O_7$	100	pH	8,0
$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	400	$T, ^\circ C$	60
Щавелевая кислота	10–20	$i_K, A/дм^2$	1,5–2

Согласно закону электролиза Фарадея скорость осаждения металла на катоде V_{OC} определяется по следующей формуле:

$$V_{OC} = n \cdot i_K \cdot \frac{E_{эл}}{\rho F}, \quad (42)$$

где:

n – выход металла по току;

ρ – плотность осажденного металла;

$E_{эл}$ – напряженность электрического поля;

F – число Фарадея.

Толщину пленки $d_{пл}$ можно оценить исходя из значений плотности тока и времени осаждения:

$$d_{пл} = \frac{n \cdot g \cdot i_k \cdot t_{ос}}{\rho}, \quad (43)$$

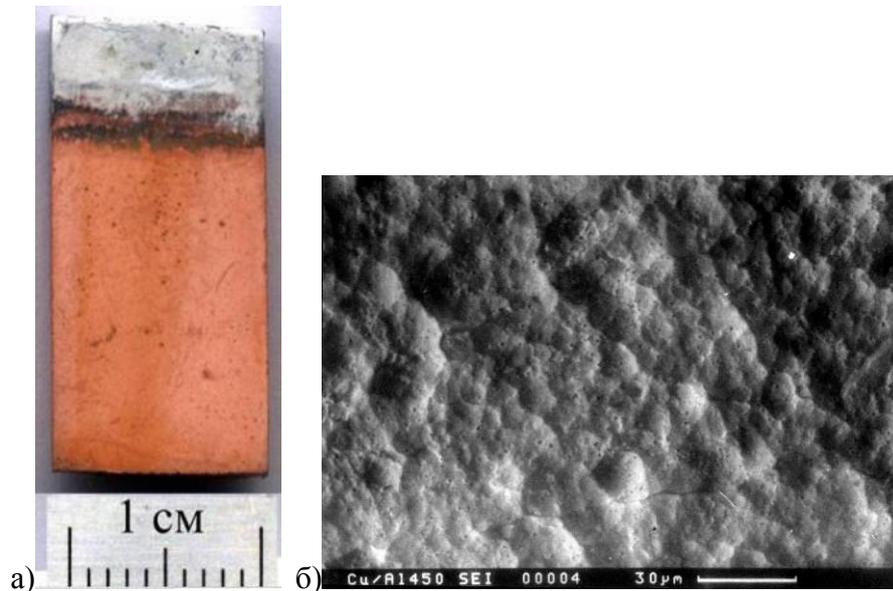
где:

g – электрохимический эквивалент;

$t_{ос}$ – время, в течение которого осаждается металл.

Оптимальный состав электролита (см. таблицу 5) и параметры нанесения (время, катодный ток и скорость перемешивания электролита) были определены экспериментальным путем. При таком режиме нанесения скорость осаждения Cu составляла примерно 5 мкм/час и за три часа наносили примерно 15-и микронный слой Cu , который не сильно утонялся во время последующего диффузионного отжига.

На рисунке 15 представлен внешний вид образца после нанесения Cu (а), и микрофотографии поверхности Cu (б).



а – оптическая фотография образца целиком, б – фотография медного напыления, полученная на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Рисунок 15 – Фотографии Al образца с нанесенной Cu

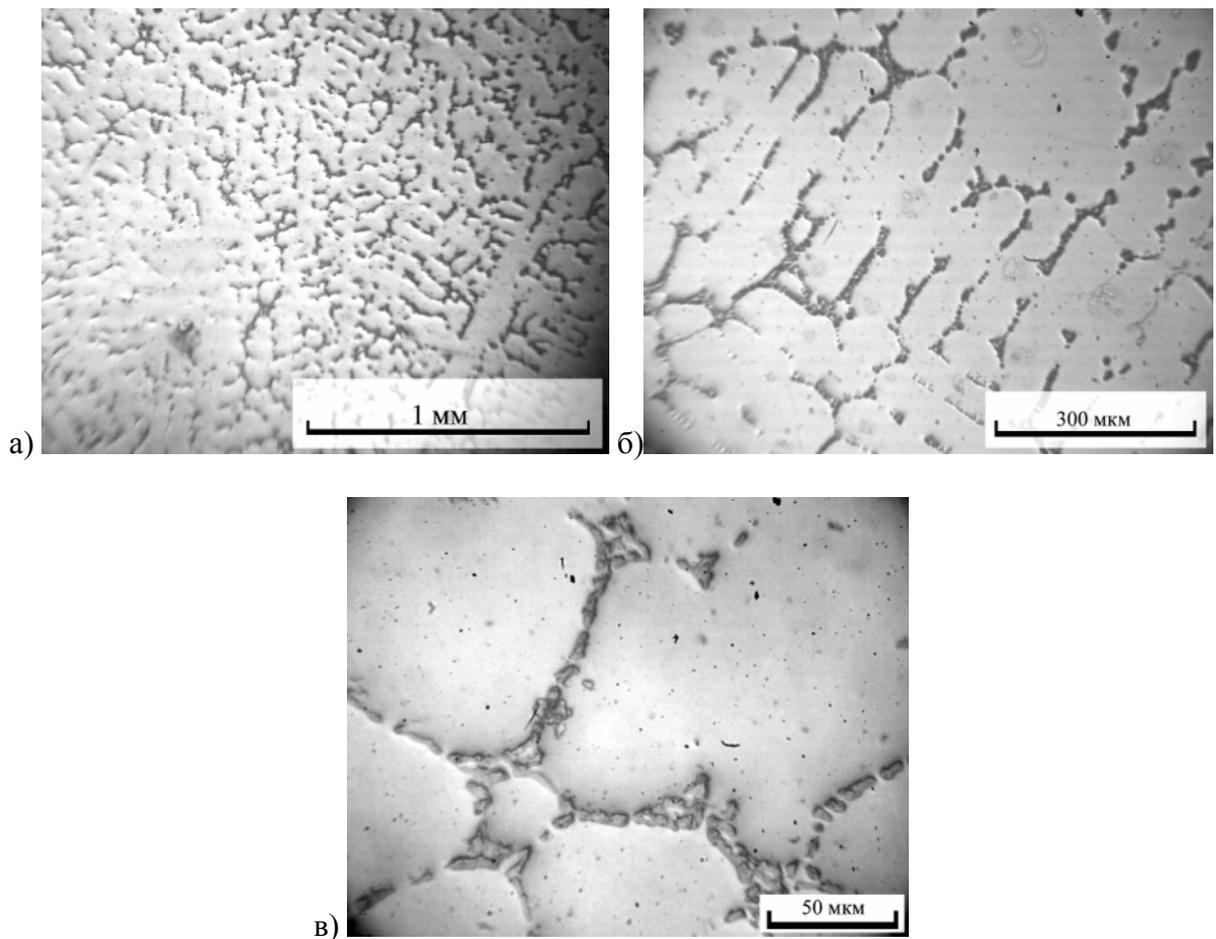
Образцы после рекристаллизационного отжига и нанесения слоя *Cu* запаивали в предварительно вакуумированные ампулы с остаточным давлением воздуха 10^{-2} Па для проведения диффузионных отжигов.

Диффузионные отжики проводили в диапазоне температур от 250 до 450 °С, что соответствует $\approx (0,6-0,75)T_{пл}$ (обычно коэффициент зернограничной диффузии определяют в режиме «В» в интервале температур $(0,5-0,7)T_{пл}$ [86]). Ампулы с образцами помещали в электрическую печь сопротивления и отжигали при заданных температурах в течение длительного (от 57 до 1530 часов) времени.

2.2 Методика проведения измерений

Для оценки точности определения концентраций методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), был приготовлен двухфазный сплав с номинальной концентрацией *Al* – 9% *Cu*. Сплав гомогенизировали в течение 20 часов при температуре 540 °С и закаливали в воду. Согласно диаграмме фазового равновесия такой сплав должен содержать твердый раствор *Cu* в *Al* с концентрацией 5,5% *Cu* и θ -фазу (Al_2Cu) (см. рисунок 7) с концентрацией 54% *Cu* (33ат.% *Cu*).

На рисунке 16 представлены оптические микрофотографии шлифа указанного образца.



Светлая матрица – раствор $Al - Cu$, темные выделения – θ -фаза
Рисунок 16 – Оптические микрофотографии шлифа

Химический состав определяли методом микрорентгеноспектрального анализа. На рисунке 17 приведены микрофотографии, сделанные на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Анализ делали в точках, указанных на рисунке 17б и по всей области, представленной на рисунке 17а. Результаты измерения концентраций приведены в таблице 6.

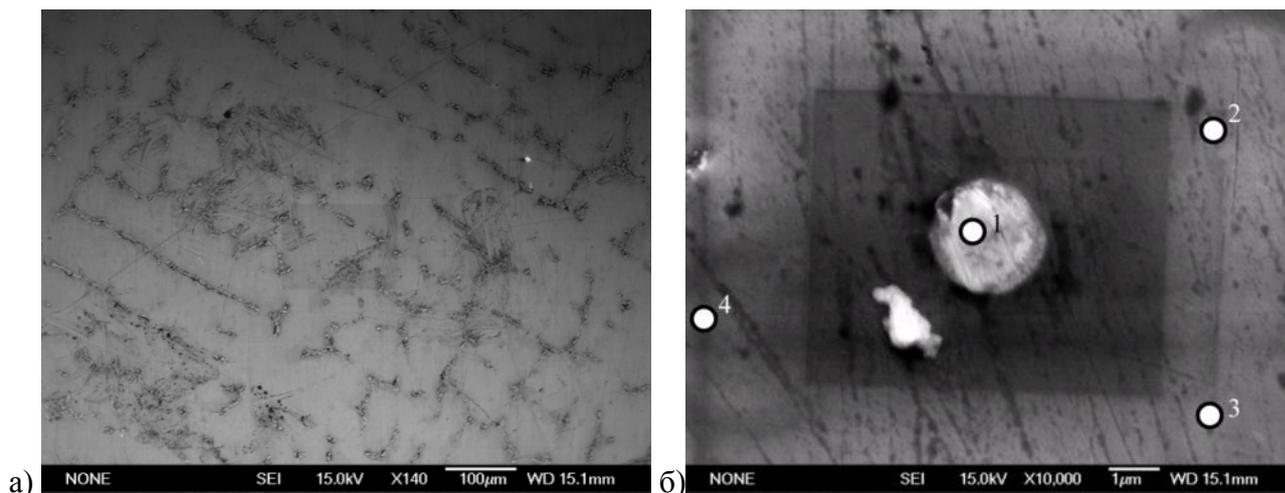


Рисунок 17 – SEM а) общий вид, б) включение

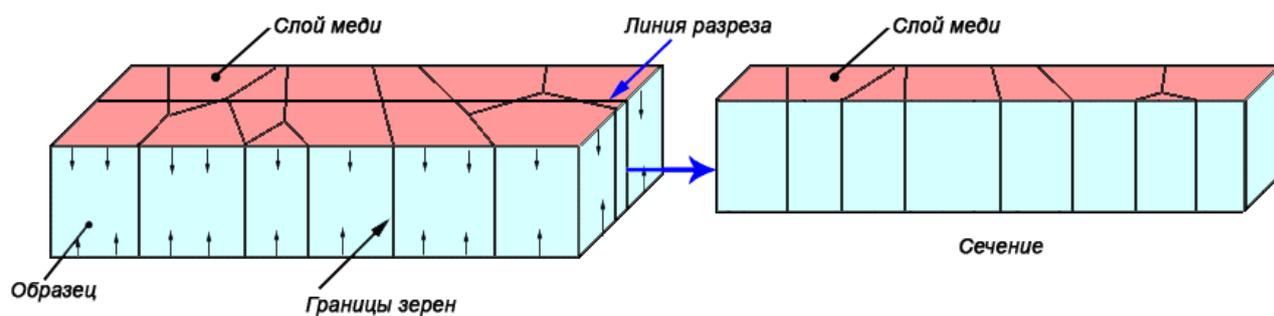
Таблица 6 – Результаты измерений химического состава методом МРСА

Область измерения концентрации	Средняя концентрация по поверхности (рисунок 17а)	Точка №1 (рисунок 17б)	Точка №2 (рисунок 17б)	Точка №3 (рисунок 17б)	Точка №4 (рисунок 17б)
Концентрация <i>Сu</i>	8,9 вес.%	34 ат.% или 55 вес.%	5,8	5,7	5,4

Как видно из результатов калибровки, относительная ошибка в определении состава в широком концентрационном диапазоне не превышает 6% (по диаграмме растворимость составляет 5,5 вес.%, максимальное отклонение составляет 0,3 вес.%). Таким образом, как при больших, так и при малых концентрациях, состав сплава может быть достаточно надежно определен с помощью МРСА.

После диффузионного отжига образцы извлекали из ампул и подготавливали к исследованию на растровом электронном микроскопе (НИТАСИ S-800 или на полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе JSM-6700F фирмы «Jeol») с приставкой МРСА (приставка энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F) и оптическом микроскопе (ZEISS Axio Scope приставкой для ПК AxioCamICc3).

Для этого образец разрезали на установке прецизионной резки IsoMet low speed saw фирмы Buehler, оснащенной алмазным диском, перпендикулярно внешней поверхности образца и параллельно направлению проникновения Cu (см. рисунок 18).

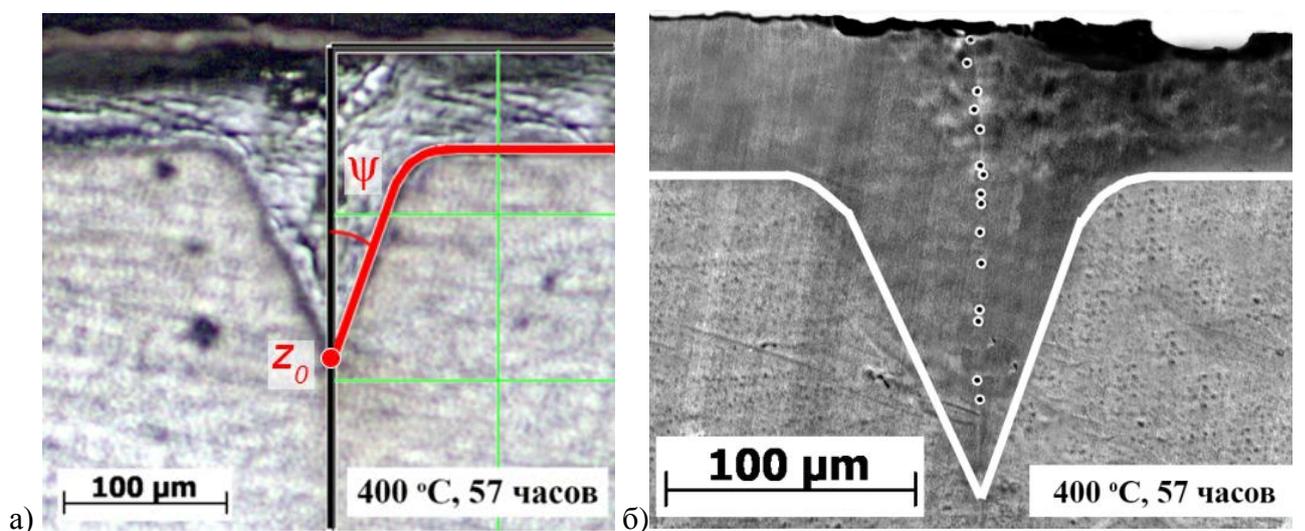


Стрелками показано направление проникновения Cu .

Рисунок 18 – Схема приготовления сечения

Затем образцы полировали и травили в растворе кислот HCl , HNO_3 и HF , или горячем растворе щелочи. Травление образцов позволяет минимизировать время поиска границ зерен, вдоль которых происходило проникновение Cu , т.к. они вытравливаются в первую очередь. При этом происходит не только травление границ зерен, но и растравливается диффузионный клин – область с повышенной концентрацией Cu , обусловленной ее диффузионным проникновением.

На рисунке 19 приведены характерные изображения, полученные на оптическом и РЭМ микроскопе.

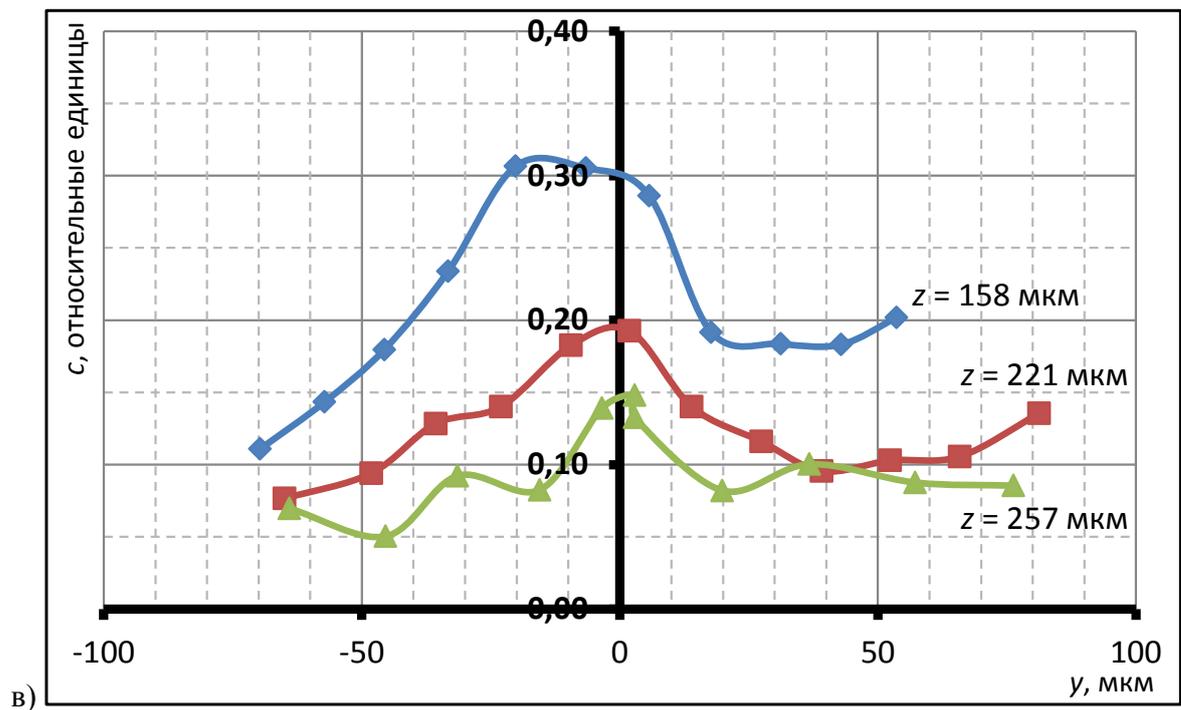
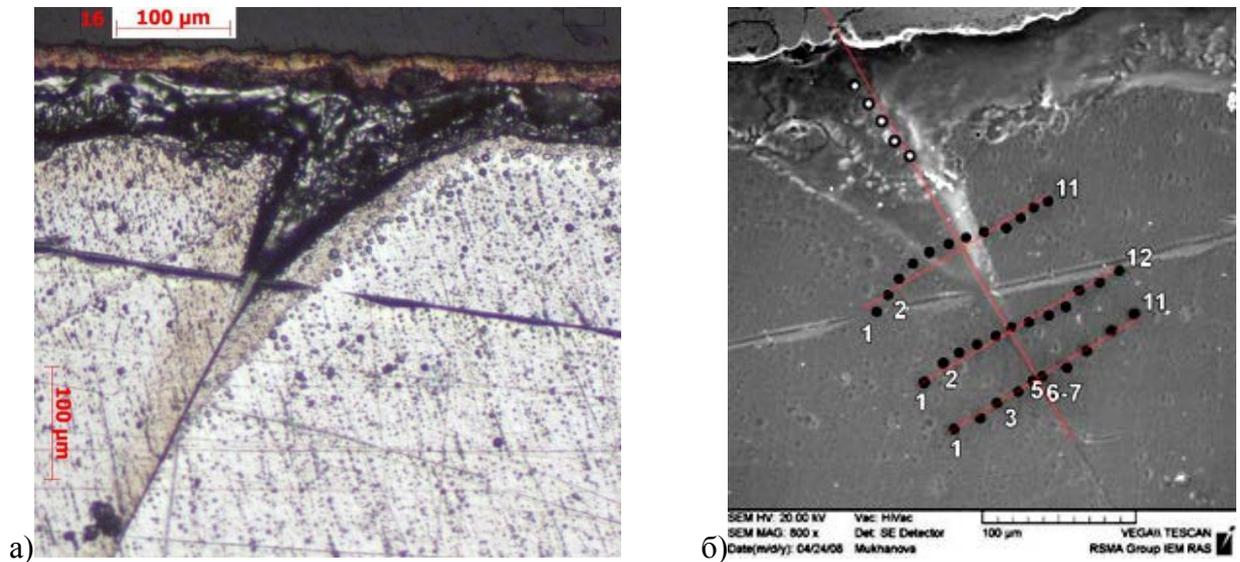


а) – оптическое изображение, б) – фотография РЭМ. На фотографиях сплошной линией обведен изоконцентрационный профиль. На фотографии б точками показаны места измерения концентрации C_{ii} вдоль ГЗ.

Рисунок 19 – Оптические микрофотографии границы зерна с вытравленным диффузионным клином после проникновения C_{ii}

После диффузионного отжига и химического травления на фотографиях приготовленных сечений образцов видны зоны сильного травления, которые расположены в области выхода границы зерна на внешнюю поверхность образца. Этот факт можно использовать для определения тройного произведения зернограницной диффузии при условии, что граница вытравленной зоны совпадает с изоконцентрационным профилем.

Для подтверждения этого предположения были детально исследованы несколько таких областей. На рисунке 20 приведены результаты исследований одной из них.



а – оптическая микрофотография, б – фотография РЭМ, в – результаты измерения концентрации Si на разных глубинах от внешней поверхности перпендикулярно границе зерна.

Рисунок 20 – Изучение области сильного травления границы зерна вблизи выхода на внешнюю поверхность после диффузионного отжига ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 103 часа)

Как видно из представленных на рисунке 20 распределений концентрации, границы области травления, пересекающиеся с линией анализа, соответствуют относительной концентрации 0,2. Этой же величине соответствует точка пересечения второй линии и границы зерна (вершина вытравливаемого клина). То есть, три точки, соответствующие границам области травления, соответствуют одинаковым концентрациям. Отсюда можно сделать вывод, что граница вытравливаемой зоны соответствует линии одинаковой концентрации (изоконцентрационному профилю).

Кроме того, была измерена концентрация C_{Si} в отдельных точках методом МРСА (диаметр зоны возбуждения рентгеновского излучения примерно 5 мкм). Измерения проводили вблизи границы зерна, начиная с некоторого расстояния от поверхности (примерно 10 мкм) до тех пор, пока величина измеряемой концентрации не падала ниже значения 0,1%. При этом, в каждой границе зерна проводили измерения в 10 и более точках (см. рисунок 19б).

2.3 Методика обработки результатов измерений

Как уже отмечалось выше, основным параметром зернограничной диффузии при средних температурах является тройное произведение ЗГД $s\delta D_{ГЗ}$, для определения которого можно воспользоваться двумя методами:

- измерение концентрации C_{Si} в Al на различных глубинах;
- измерение углов в вершинах изоконцентрационных профилей с измерением расстояния от границы раздела до вершины профиля.

В обоих случаях можно определить тройное произведение, зная коэффициент объемной диффузии. Теоретическое обоснование этих методов приведено в литературном обзоре. Ниже будет приведено описание реализации этих методов.

Сначала рассмотрим методику расчета параметров объемной и зернограничной диффузии по измеренным концентрациям C_i на разных глубинах в Al . Необходимо отметить, что во всех диффузионных уравнениях используется концентрация c , то есть число частиц данного типа в единице объема, а в результате измерений методом МРСА получают атомные доли X (или весовые проценты). Для разбавленных растворов замещения легко показать, что атомные доли могут быть использованы в диффузионных уравнениях.

В случае, когда разбавленный раствор замещения состоит из нескольких компонентов, то, по определению, концентрация k -го компонента раствора c_k равна отношению количества k -го компонента n_k (моль) или его массы (Γ) к объёму раствора (V , m^3 или л):

$$c_k = \frac{n_k}{V}. \quad (44)$$

Если при изменении концентраций (т.е. во время диффузии) объем не меняется, т.е. число молей $\sum_n n_n$ в объеме V постоянно, можно числитель и знаменатель поделить на постоянную величину:

$$c_k = \frac{n_k / \sum_n n_n}{V / \sum_n n_n}, \quad (45)$$

где:

$$\frac{n_k}{\sum_n n_n} = X_k \text{ — мольная доля } k\text{-го компонента раствора (или атомная доля}$$

в нашем случае);

$$\frac{V}{\sum_n n_n} = V_{mol} \text{ — объём одного моля.}$$

Таким образом, концентрация прямо пропорциональна мольной (или атомной) доле:

$$c_k = \frac{X_k}{V_{mol}}, \quad (46)$$

$$c_k \sim X_k. \quad (47)$$

В результате измерений концентрации диффундирующего элемента вдали от ГЗ получали значения концентрации $c_i^{изм}$ на глубинах $z_i^{изм}$, где i – номер измерения (номер точки), т.е. получали концентрационный профиль объемной диффузии. Аналогично получали концентрационный профиль ЗГД, измеряя $c_i^{изм}$ и $z_i^{изм}$ вблизи ГЗ (см. рисунок 19б).

Очевидно, что между концентрацией c диффундирующего элемента и глубиной проникновения z существует аналитическая зависимость, т.е.

$$c = f(z). \quad (48)$$

Аналитическую зависимость $f(z)$ в случае объемной диффузии для полубесконечного образца с постоянным источником на поверхности можно записать в следующем виде:

$$f(z) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (49)$$

где:

c_0 – это концентрация диффузанта на внешней поверхности – неизвестная величина;

D – коэффициент объемной диффузии – неизвестная (определяемая, исследуемая) величина.

Для определения неизвестных параметров аналитического выражения $f(z)$ воспользуемся полученным набором данных $c_i^{uzm} - z_i^{uzm}$ и методом наименьших квадратов:

$$\sum_{i=1}^m (f(z_i^{uzm}) - c_i^{uzm})^2 = \min, \quad (50)$$

где:

m – количество измерений.

Таким образом, получив набор данных о концентрации диффузанта на разных глубинах и используя метод наименьших квадратов, можно определить c_0 и D .

Описанные вычисления проводились в программе Mathcad. Для удобства представления результатов выражение (50) логарифмировали:

$$\sum_{i=1}^m [\ln(f(z_i^{uzm})) - \ln(c_i^{uzm})]^2 = \min. \quad (51)$$

Аналогичным способом, используя решение Уиппла (32), можно записать выражения для определения $s\delta D_{ГЗ}^y$:

$$\sum_{i=1}^m [\ln(g(z_i^{uzm})) - \ln(c_i^{uzm})]^2 = \min, \quad (52)$$

$$g(z_i^{uzm}) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z_i^{uzm}}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{c_0 z_i^{uzm}}{2\sqrt{\pi D \cdot t}} \int_1^{\infty} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \exp\left(-\frac{z_i^{uzm^2}}{4\sigma D \cdot t}\right) \operatorname{erfc}[p] d\sigma, \quad (53)$$

где:

$$p = \frac{1}{2} \left(\frac{y - \frac{\delta}{2}}{\sqrt{D \cdot t}} + \frac{2(\sigma - 1)D^{3/2}t^{1/2}}{s\delta D_{ГЗ}^y} \right).$$

Таким образом, измеряя концентрацию C_i на разных глубинах в объеме зерна и в границе зерна, методом наименьших квадратов определяли коэффициенты объемной и зернограничной диффузии и величину c_0 .

Во втором случае измеряли величины углов $\varphi = 2\psi$ в вершинах изоконцентрационных профилей и расстояния z_0 от вершины профиля до границы раздела (см. рисунок 19а). Подставляя измеренные значения угла φ и глубины z_0 в выражение (33), определяли тройное произведение.

После определения одним из методов значений $s\delta D_{ГЗ}^y$ (по концентрационным профилям вдоль ГЗ или по величинам угла в вершине изоконцентрационного профиля и её глубине), проводили проверку на соответствие выбранных диффузионных параметров режиму «В» в классификации Харрисона [14], для чего оценивали параметры α и β (формулы (34) и (35)), которые, в случае диффузии в режиме «В», должны удовлетворять следующим условиям:

$$\alpha = \frac{s \cdot \delta}{2\sqrt{Dt}} \ll 1 \text{ и } \beta = \frac{s\delta D_{ГЗ}}{2D\sqrt{Dt}} \gg 1. \quad (54)$$

Следует отметить, что значения $s\delta D_{ГЗ}^y$, определенные обоими способами для одной и той же границы зерна, практически совпадают в пределах ошибки измерения. Этот факт будет показан далее в разделе 3.1. Однако, использование способа определения $s\delta D_{ГЗ}^y$ по значению угла в вершине изоконцентрационного профиля и её глубине предпочтительнее, т.к. является гораздо более простым и позволяет обработать большое количество границ зерен. Поэтому основной объем результатов получен именно этим методом.

Важно отметить, что в отличие от метода радиоактивных изотопов и послойного химического анализа, при которых можно определить среднее значение параметров ЗГД, оба используемых метода обеспечивают возможность измерения тройного произведения для отдельной границы, и, соответственно, можно оценить разброс определяемой величины от одной границы к другой.

Для усреднения полученных значений тройных произведений для каждого сплава и каждой температуры рассчитывали логарифмы $s\delta D_{ГЗ}^V$ и находили их среднее значение, считая, что именно эта величина подчиняется закону нормального распределения. Для визуализации нахождения среднего значения строили гистограммы распределения значений логарифмов тройных произведений (количество значений логарифмов тройных произведений, попадающих в заданный интервал значений). Для всех сплавов и температур отжигов выбирали одинаковый способ построения гистограмм, а именно: разбиение с шагом в 1 (единицу), начиная от минимального полуцелого значения.

Для анализа всего набора данных по образцам отожженных при разных температурах, построения статистических распределений и определения усредненных значений тройных произведений использовали ПО Statistica.

Для анализа зависимости тройного произведения от температуры, наборы данных для всех образцов, отожженных при разных температурах, объединяли и проводили анализ всей совокупности для данного сплава. Согласно уравнению Аррениуса, значение тройного произведения должно зависеть от температуры по следующей формуле:

$$s\delta D_{ГЗ}^V = s\delta D_{ГЗ0}^V \exp\left(\frac{-E_{ГЗ}}{RT}\right). \quad (55)$$

Анализ зависимости тройного произведения от температуры также проводили в ПО Statistica.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе исследовали зернограничную диффузию *Cu* в чистом *Al*, а также в сплавах *Al – 0,5% Cu*, *Al – 0,25% Cu*, *Al – 0,1% Cu*, *Al – 0,1% Ce*, *Al – 0,01% Ce* при температурах от 200 до 450 °С (см. таблицу 7).

Таблица 7 – Параметры диффузионных отжигов при исследовании зернограничной диффузии *Cu* в чистом *Al* и в сплавах на основе *Al* с *Cu* и *Ce*

Матрица	Температура, °С	Время, часы	Кол-во образцов	Кол-во образцов с детектированными диффузионными клиньями
<i>Al</i>	450	71	2	2
	400	50, 57, 80, 159	5	3
	350	72, 103, 247	3	2
	300	97, 149, 550	3	2
	275	907	2	1
	250	149, 200, 1530	4	0
	200	214, 240	2	0
<i>Al – 0,5% Cu</i>	400	85, 120	2	результаты не обрабатывали в связи с очень высокой степенью рекристаллизации в диффузионной зоне
	350	350, 453	2	
	300	700, 905	2	
<i>Al – 0,25% Cu</i>	400	85, 120	2	
	350	350, 453	2	
	300	700, 1010	2	
<i>Al – 0,1% Cu</i>	400	87, 103	2	2
	350	125, 291	3	1
	300	770	2	2
<i>Al – 0,1% Ce</i>	400	87, 103	2	2
	350	99, 125, 233	4	3
	300	770, 800	5	1
<i>Al – 0,01% Ce</i>	400	52, 75, 87, 103	4	4
	350	125, 233	2	2
	300	770	2	1

К сожалению, оба используемых метода оказались эффективны только при температурах в диапазоне 300–400 °С. При низких температурах концентрация *Cu* в образцах, даже при очень длительных временах отжигов, оказалась ниже предела обнаружения МРСА, а изоконцентрационные профили представляли собой слишком узкие и едва заметные линии, что не позволяло измерить угол

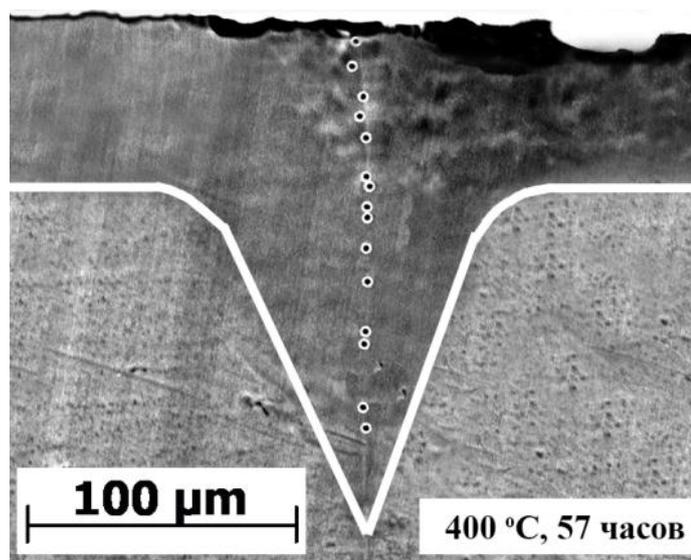
в их вершинах. При температурах выше 400 °С широкие клинья приводили к очень большой ошибке их измерения.

Далее рассмотрим результаты для каждой серии сплавов отдельно.

3.1 Результаты исследований в чистом алюминии

Сначала рассмотрим результаты исследований зернограничной диффузии *Si* в чистом *Al*.

На рисунках 21–23 приведены характерные фотографии диффузионных клиньев, полученных после химического травления отожженных образцов.



Точками показаны места измерения концентрации *Si*, клинообразная линия – изоконцентрационный профиль.

Рисунок 21 – Микрофотография сечения образца после диффузионного отжига при 400 °С в течение 57 часов (РЭМ), травление в щелочном растворе

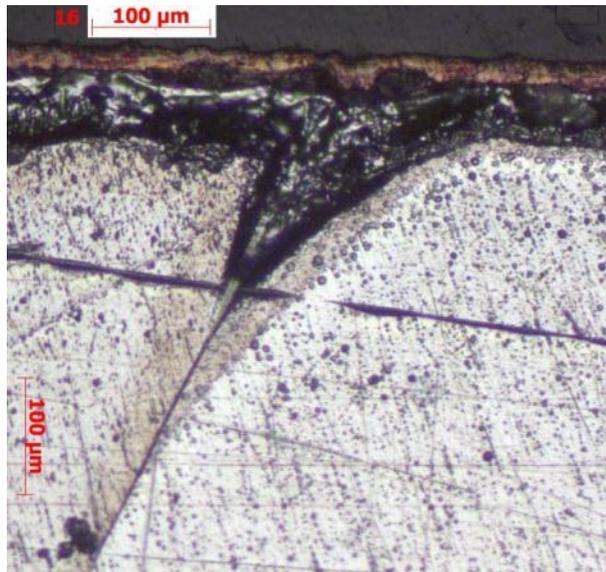
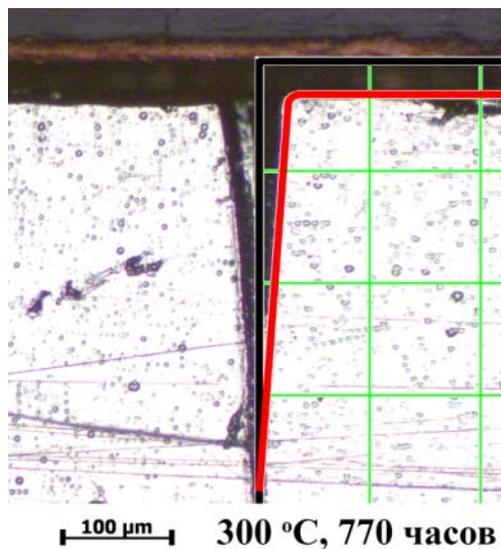


Рисунок 22 – Оптическая микрофотография сечения образца после диффузионного отжига при 350 °С в течение 103 часов, травление в щелочном растворе



В правой части изображения показан изоконцентрационный профиль, построенный аналитически со значением $s\delta D_{ГЗ}$, полученным экспериментально. Аналитический изоконцентрационный профиль повторяет экспериментальный.

Рисунок 23 – Оптическая микрофотография сечения образца после диффузионного отжига при 300 °С в течение 770 часов, травление в щелочном растворе

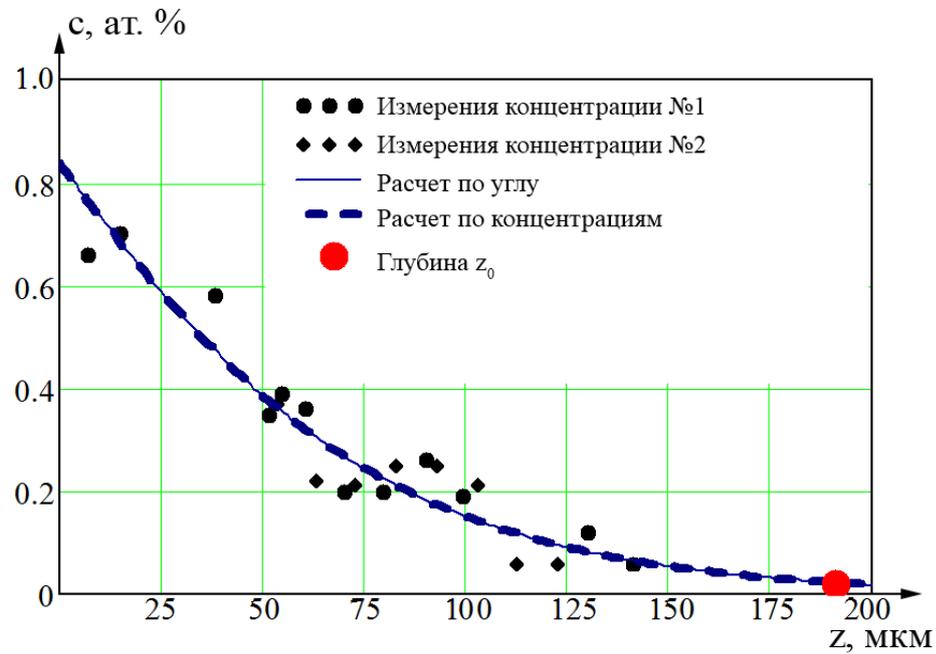
В таблице 8 приведены основные параметры изоконцентрационных профилей, показанных на рисунках 21–23.

Таблица 8 – Основные параметры изоконцентрационных профилей, показанных на рисунках 21–23

№ рисунка	T , °C	t , часы	Глубина области травления в объеме зерна, мкм	Глубина z_0 , мкм	Угол ψ	c/c_0	$s\delta D_{ГЗ}$, м ³ /с (по углу)	$s\delta D_{ГЗ}$, м ³ /с (по концентрациям)
21	400	57	60	190	22	$2,7 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-19}$	$4,5 \times 10^{-19}$
22	350	103	50	245	14	$2,7 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-20}$	$5,9 \times 10^{-20}$
23	300	770	24	395	4	$1,4 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-20}$	$1,6 \times 10^{-20}$

Величины $s\delta D_{ГЗ}$, приведенные в таблице, получены двумя различными расчетами: по измеренным углам ψ , и с применением метода наименьших квадратов по измеренным концентрациям диффузанта вдоль границ зерен. Видно, что эти величины очень близки, что говорит об адекватности выбранных методов обработки экспериментальных данных.

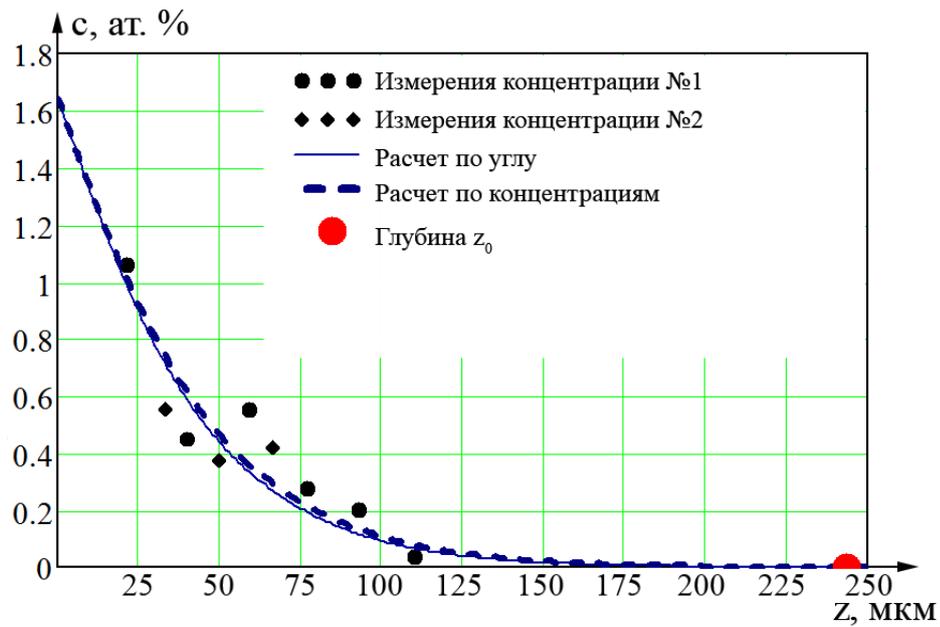
Изменение концентрации диффузанта вдоль границ зерен, приведенных на рисунках 21–23, отображены далее на рисунках 24–26. На рисунках приведены как аналитические зависимости концентраций диффузанта вдоль границ зерна от глубины, так и измеренные значения концентраций.



Расстояние от внешней поверхности (z), мкм	Концентрация C_{Si} (ат.%)
6,6	0,66
15,0	0,7
38,2	0,58
51,2	0,35
54,9	0,39
60,4	0,36
70,1	0,2
79,8	0,2
90,3	0,26
99,3	0,19
129,9	0,12
141,2	0,06

Расстояние от внешней поверхности (z), мкм	Концентрация C_{Si} (ат.%)
53,4	0,37
63,2	0,22
72,9	0,21
82,8	0,25
92,9	0,25
102,9	0,21
112,7	0,06
122,8	0,06

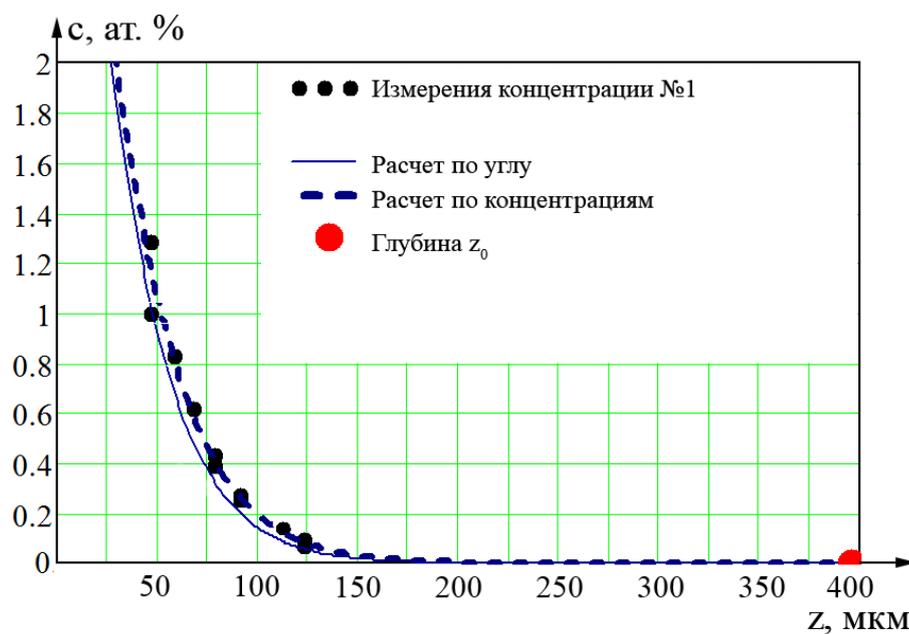
Рисунок 24 – Зависимость концентрации C_{Si} от глубины вдоль границы зерна, результаты измерения концентрации C_{Si} (400 °С, 57 часов)



Расстояние от внешней поверхности (z), мкм	Концентрация C_{Si} (ат.%)
21	1,06
40	0,45
59	0,55
77	0,28
93	0,2
110	0,04

Расстояние от внешней поверхности (z), мкм	Концентрация C_{Si} (ат.%)
33	0,55
50	0,37
66	0,42

Рисунок 25 – Зависимость концентрации C_{Si} от глубины вдоль границы зерна, результаты измерения концентрации C_{Si} (350 °С, 103 часа)



Расстояние от внешней поверхности (z), мкм	Концентрация C_{Si} (ат.%)
47	1,28
47	1
58	0,83
68	0,62
79	0,39
79	0,43

Расстояние от внешней поверхности (z), мкм	Концентрация C_{Si} (ат.%)
91	0,27
91	0,25
112	0,14
123	0,07
123	0,09

Рисунок 26 – Зависимость концентрации C_{Si} от глубины вдоль границы зерна, результаты измерения концентрации C_{Si} (300 °С, 770 часов)

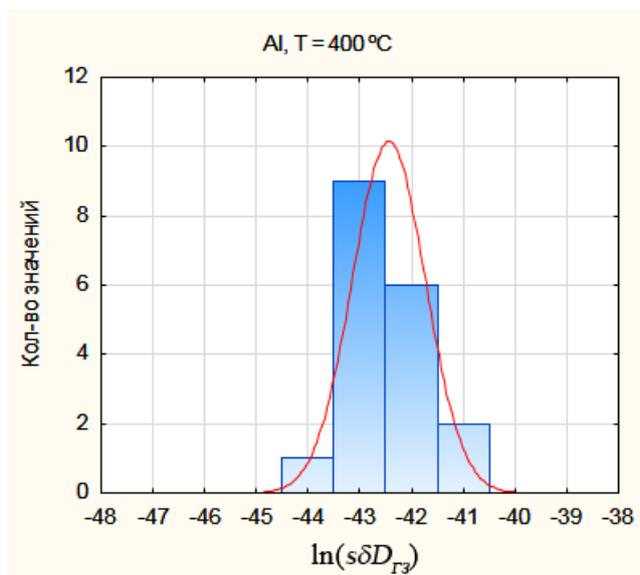
Результат сравнения значений $s\delta D_{ГЗ}$, определенных двумя методами, можно увидеть на рисунках 24, 25 и 26, где сплошная линия соответствует расчету по уравнению Уиппла с использованием тройного произведения, полученного в результате измерения углов в вершинах изоконцентрационного профиля, пунктирная линия – расчету методом наименьших квадратов набора данных концентрационного профиля вдоль ГЗ, а точки – значения измеренных концентраций.

В таблице 9 приведены основные результаты исследований зернограничной диффузии Cu в чистом Al .

Таблица 9 – Результаты исследований зернограничной диффузии Cu в чистом Al

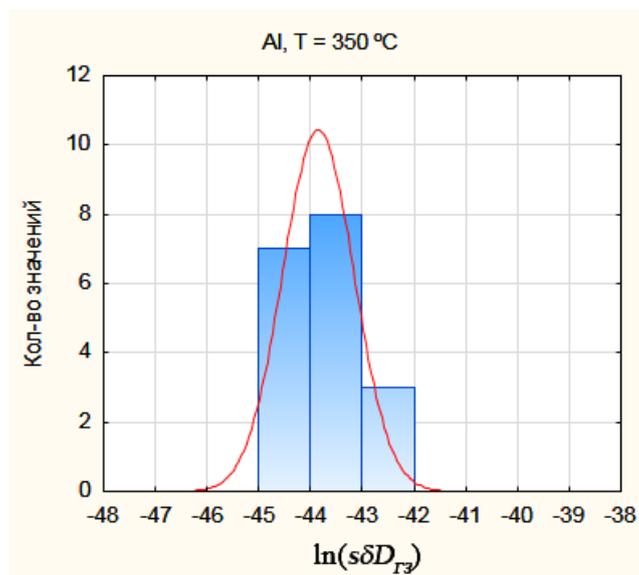
Т, °С	Кол-во образцов с диффузионными клиньями	Количество профилей	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}$, м ³ /с
400	3	18	$-42,4 \pm 0,4$	$2,6 \times 10^{-19} \dots 3,7 \times 10^{-19} \dots 5,3 \times 10^{-19}$
350	2	18	$-43,8 \pm 0,3$	$6,4 \times 10^{-20} \dots 9,0 \times 10^{-20} \dots 1,3 \times 10^{-19}$
300	2	7	$-45,4 \pm 0,4$	$1,3 \times 10^{-20} \dots 1,8 \times 10^{-20} \dots 2,6 \times 10^{-20}$

На приведенных ниже графиках (см. рисунок 27) приведены гистограммы распределения значений логарифмов тройных произведений зернограничной диффузии для каждой из указанной температур.



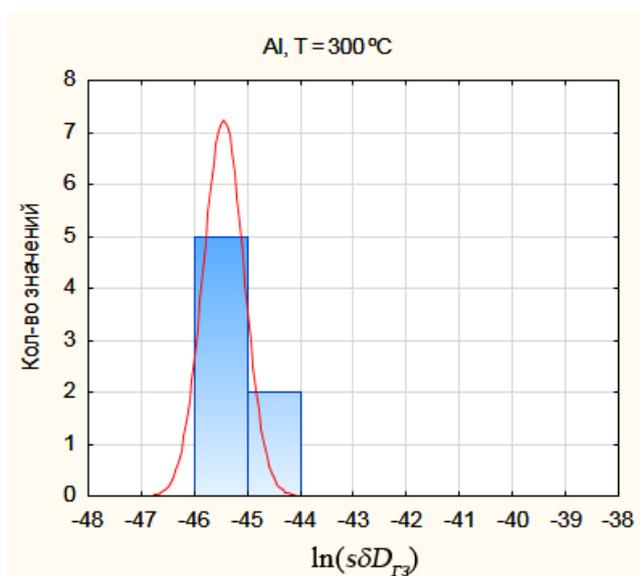
$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -42,4 \pm 0,4;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 2,6 \times 10^{-19} \dots 3,7 \times 10^{-19} \dots 5,3 \times 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}$$



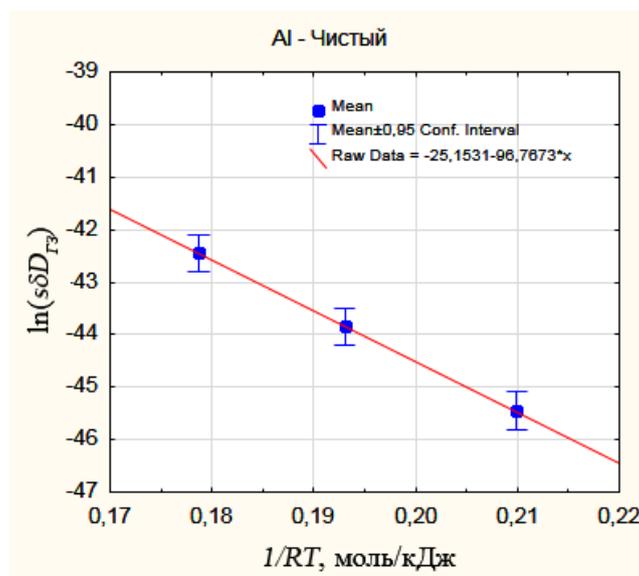
$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -43,8 \pm 0,3;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 6,4 \times 10^{-20} \dots 9,0 \times 10^{-20} \dots 1,3 \times 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}$$



$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -45,4 \pm 0,4;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 1,3 \times 10^{-20} \dots 1,8 \times 10^{-20} \dots 2,6 \times 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$$



$$\ln(s\delta D_{\Gamma 30}) = -25,2 \pm 1,7;$$

$$s\delta D_{\Gamma 30} = 2,1 \times 10^{-12} \dots 1,2 \times 10^{-11} \dots 6,6 \times 10^{-11} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$E_{\Gamma 3} = -97 \pm 9 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 27 – Гистограммы распределения логарифмов тройного произведения зернограничной диффузии при 400 °С (а), 350 °С (б) и 300 °С (в) и зависимость $\ln(s\delta D_{\Gamma 3})$ от $1/RT$ для случая зернограничной диффузии Cu в чистом Al (г)

3.2 Результаты исследований в сплавах на основе алюминия

В таблице 10 приведены основные результаты исследований зернограничной диффузии Cu в сплавах. Далее на рисунках представлены характерные оптические фотографии исследуемых диффузионных клиньев в сплавах на основе Al и результаты обработки данных, полученных с помощью измерения углов в вершинах указанных профилей.

Таблица 10 – Результаты исследований зернограничной диффузии Cu в сплавах

Состав	T , °C	Кол-во образцов с дифф. клиньями	Кол-во профилей	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}$, м ³ /с
$Al - 0,1\% Cu$	400	2	25	$-41,2 \pm 0,3$	$8,7 \times 10^{-19} \dots 1,2 \times 10^{-18} \dots 1,7 \times 10^{-18}$
	350	1	6	$-42,7 \pm 0,4$	$1,8 \times 10^{-19} \dots 2,8 \times 10^{-19} \dots 4,2 \times 10^{-19}$
	300	2	16	$-44,6 \pm 0,3$	$3,1 \times 10^{-20} \dots 4,4 \times 10^{-20} \dots 6,2 \times 10^{-20}$
$Al - 0,1\% Ce$	400	2	60	$-40,8 \pm 0,2$	$1,6 \times 10^{-18} \dots 1,9 \times 10^{-18} \dots 2,3 \times 10^{-18}$
	350	3	93	$-42,0 \pm 0,2$	$4,5 \times 10^{-19} \dots 5,7 \times 10^{-19} \dots 7,2 \times 10^{-19}$
	300	1	33	$-44,2 \pm 0,4$	$4,4 \times 10^{-20} \dots 6,5 \times 10^{-20} \dots 9,6 \times 10^{-20}$
$Al - 0,01\% Ce$	400	4	59	$-40,8 \pm 0,2$	$1,6 \times 10^{-18} \dots 1,9 \times 10^{-18} \dots 2,3 \times 10^{-18}$
	350	2	39	$-42,5 \pm 0,3$	$2,7 \times 10^{-19} \dots 3,5 \times 10^{-19} \dots 4,6 \times 10^{-19}$
	300	1	9	$-43,9 \pm 0,8$	$3,6 \times 10^{-20} \dots 8,2 \times 10^{-20} \dots 1,9 \times 10^{-19}$

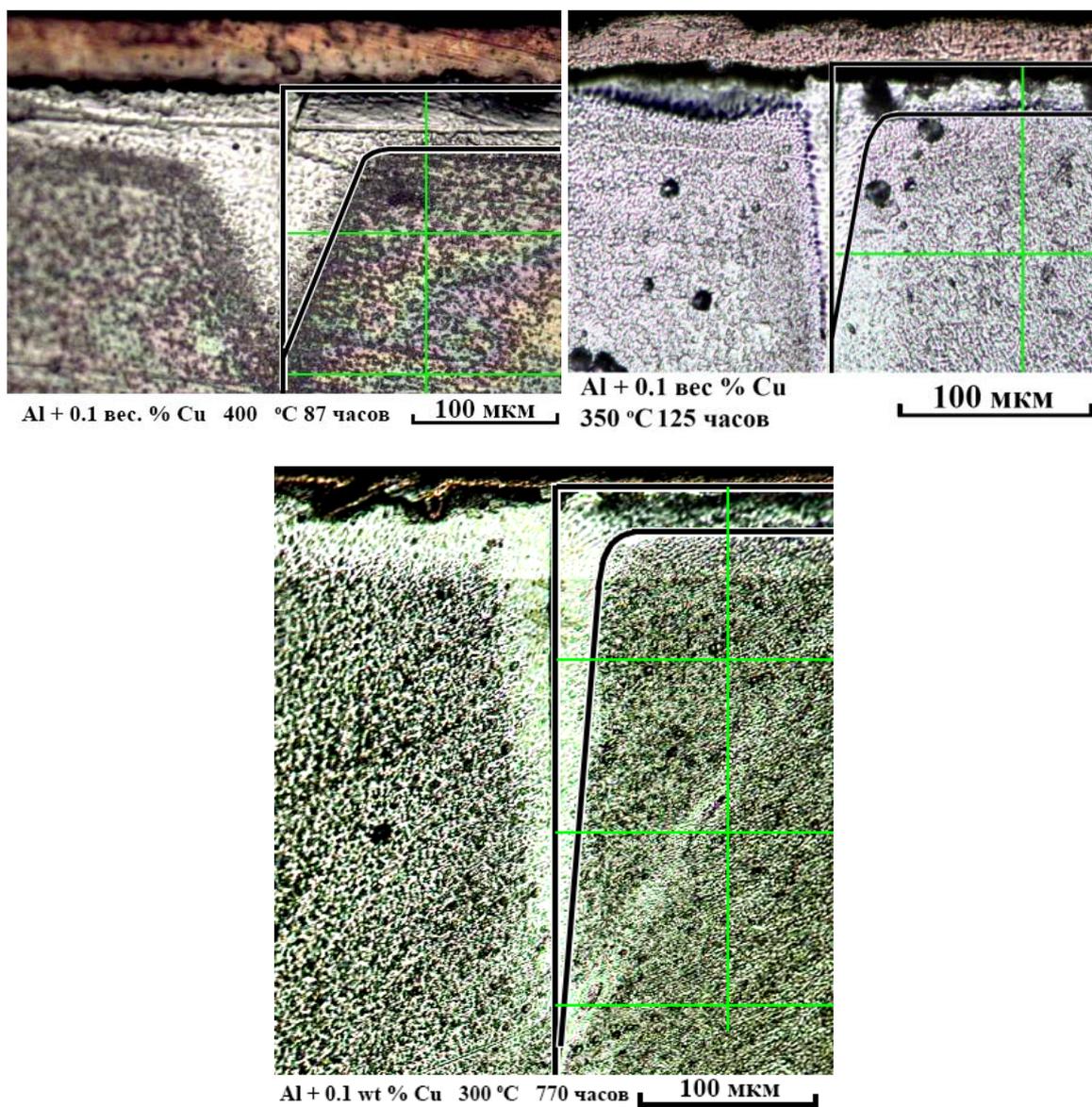
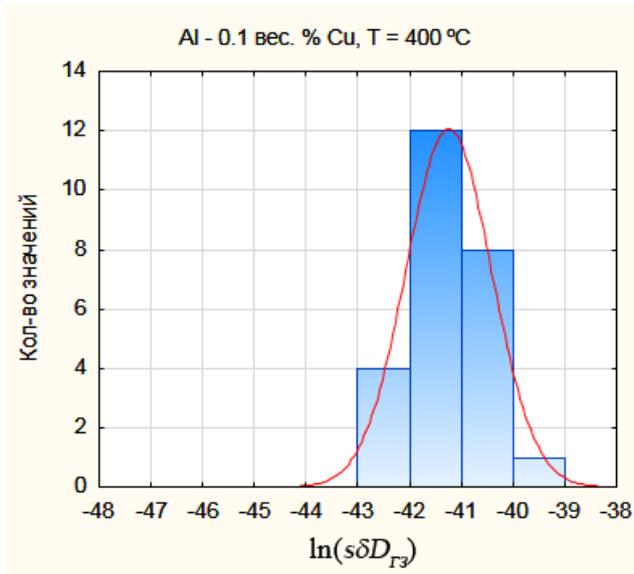
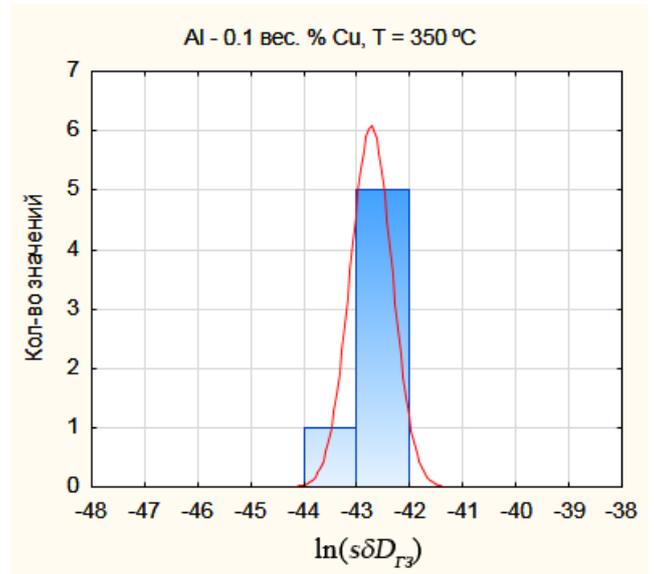


Рисунок 28 – Примеры оптических микрофотографий сечений образцов $Al - 0,1\% Cu$ после диффузионного отжига и химического травления



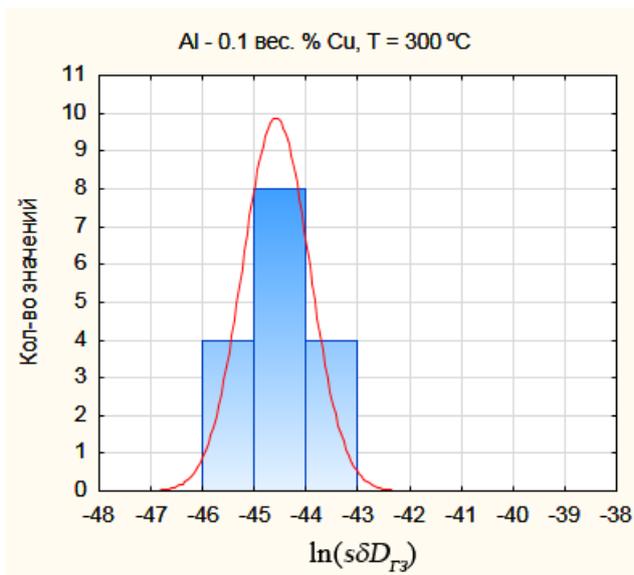
$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -41,2 \pm 0,3;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 8,7 \times 10^{-19} \dots 1,2 \times 10^{-18} \dots 1,7 \times 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$



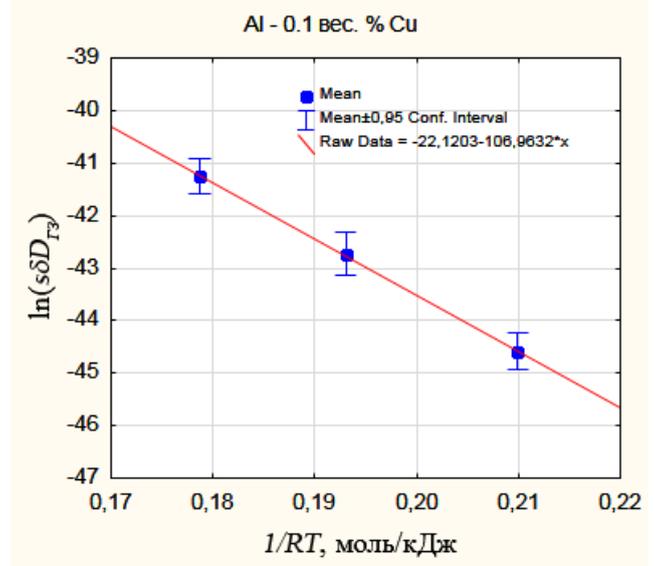
$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -42,7 \pm 0,4;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 1,8 \times 10^{-19} \dots 2,8 \times 10^{-19} \dots 4,2 \times 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}$$



$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -44,6 \pm 0,3;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 3,1 \times 10^{-20} \dots 4,4 \times 10^{-20} \dots 6,2 \times 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$$



$$\ln(s\delta D_{\Gamma 30}) = -22,1 \pm 1,4;$$

$$s\delta D_{\Gamma 30} = 6,0 \times 10^{-11} \dots 2,5 \times 10^{-10} \dots 1,0 \times 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$E_{\Gamma 3} = -107 \pm 7 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 29 – Гистограммы распределения логарифмов тройного произведения зернограничной диффузии при 400 °С, 350 °С и 300 °С; зависимость $\ln(s\delta D_{\Gamma 3})$ от $1/RT$ для случая зернограничной диффузии *Cu* в сплаве *Al* – 0,1% *Cu*

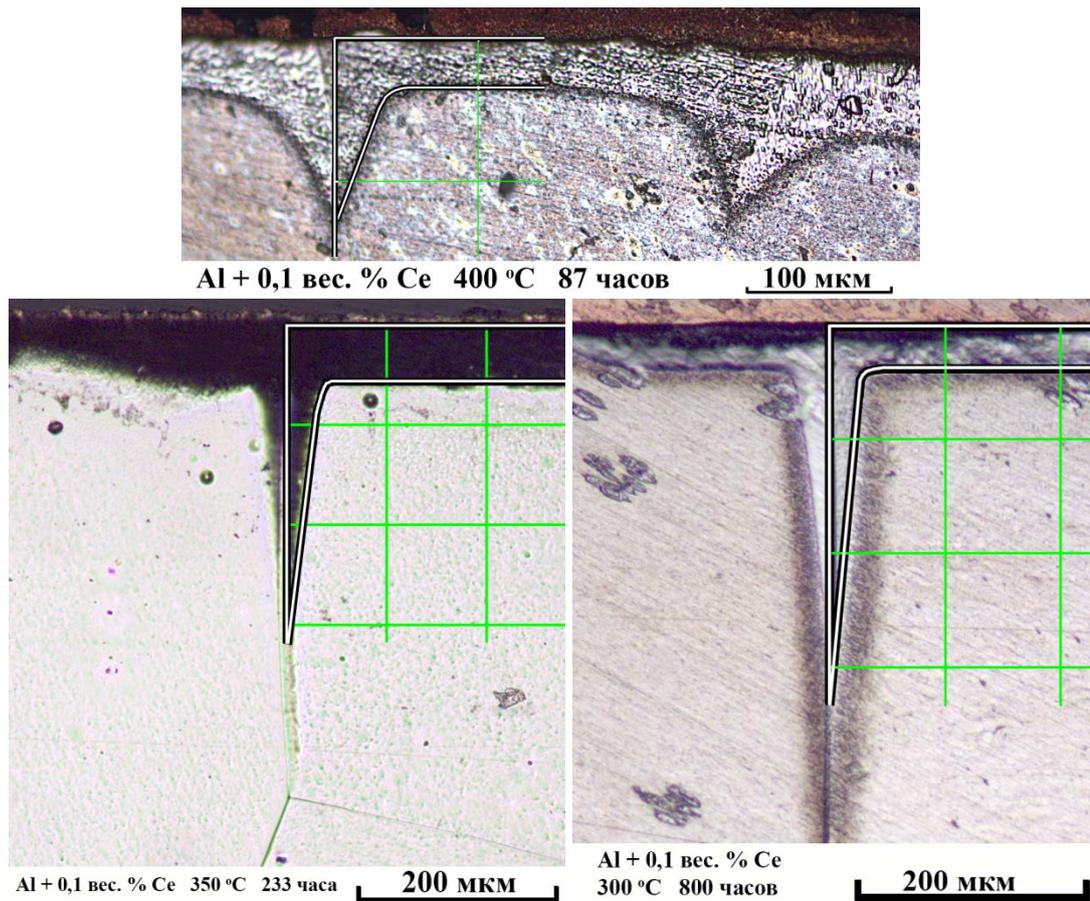
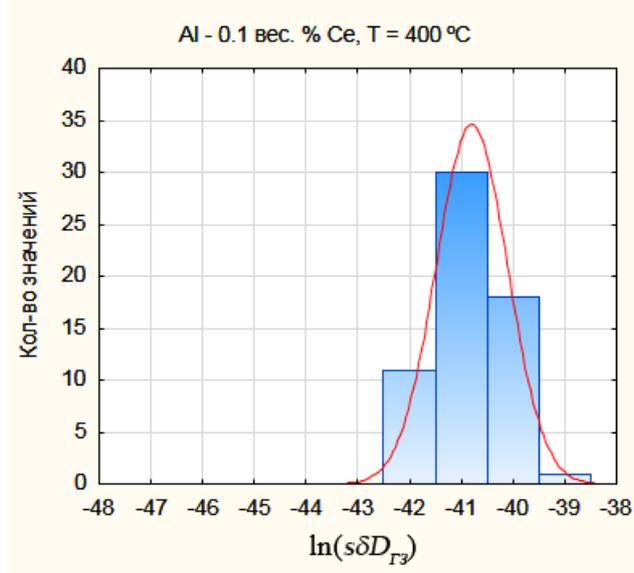
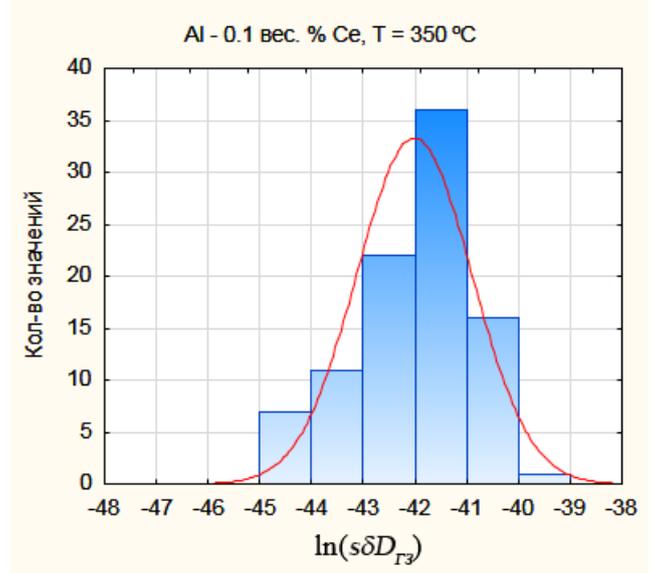


Рисунок 30 – Примеры оптических микрофотографий сечений образцов $Al - 0,1\%Ce$ после диффузионного отжига и химического травления



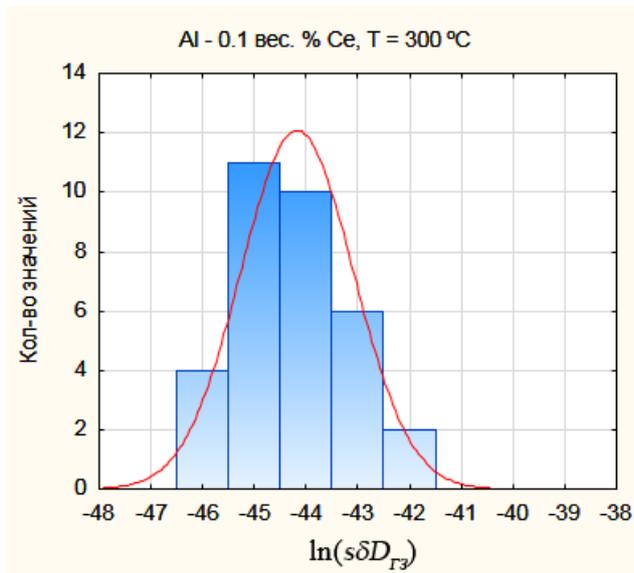
$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -40,8 \pm 0,2;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 1,6 \times 10^{-18} \dots 1,9 \times 10^{-18} \dots 2,3 \times 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$



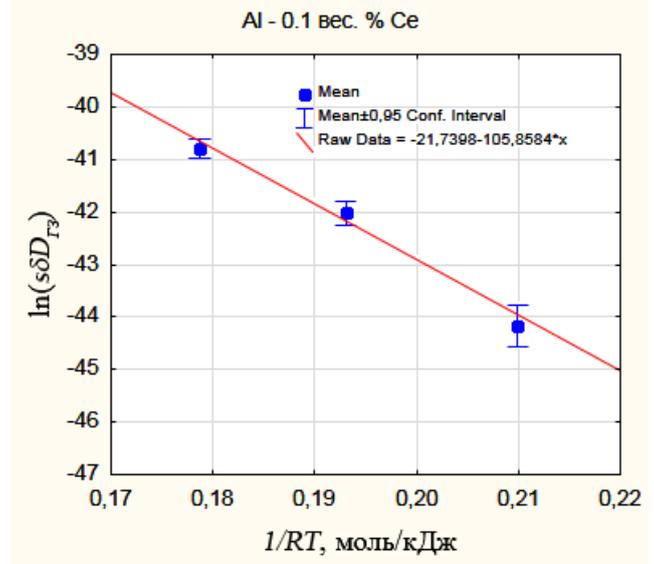
$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -42,0 \pm 0,2;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 4,5 \times 10^{-19} \dots 5,7 \times 10^{-19} \dots 7,2 \times 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}$$



$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -44,2 \pm 0,4;$$

$$s\delta D_{\Gamma 3} = 4,4 \times 10^{-20} \dots 6,5 \times 10^{-20} \dots 9,6 \times 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$$



$$\ln(s\delta D_{\Gamma 30}) = -21,7 \pm 1,3;$$

$$s\delta D_{\Gamma 30} = 9,6 \times 10^{-11} \dots 3,6 \times 10^{-10} \dots 1,4 \times 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$E_{\Gamma 3} = -106 \pm 7 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 31 – Гистограммы распределения логарифмов тройного произведения зернограничной диффузии при 400 °C, 350 °C и 300 °C; зависимость $\ln(s\delta D_{\Gamma 3})$ от $1/RT$ для случая зернограничной диффузии *Cu* в сплаве *Al* – 0,1% *Ce*

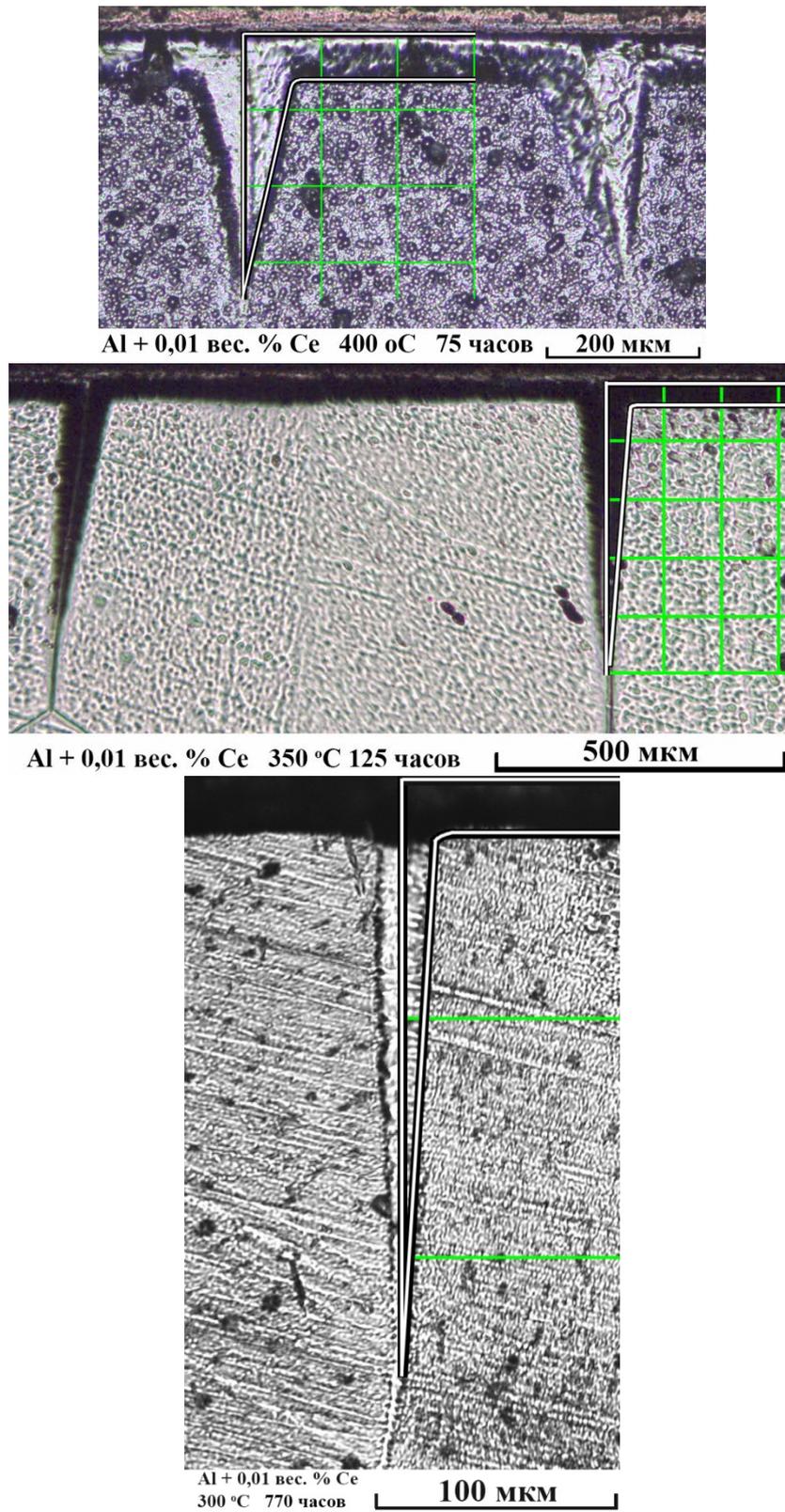
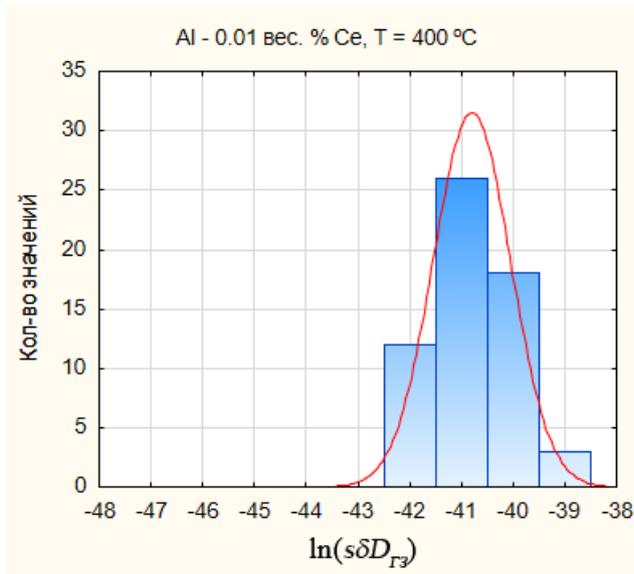
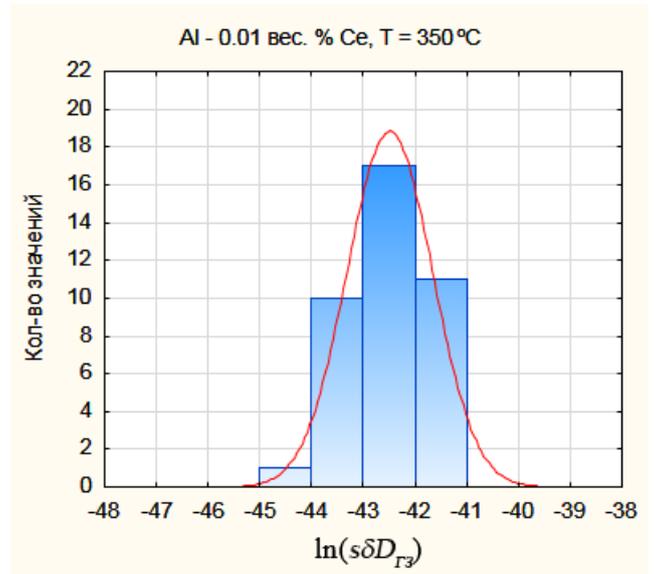


Рисунок 32 – Примеры оптических микрофотографий сечений образцов $Al - 0,01\%Ce$ после диффузионного отжига и химического травления



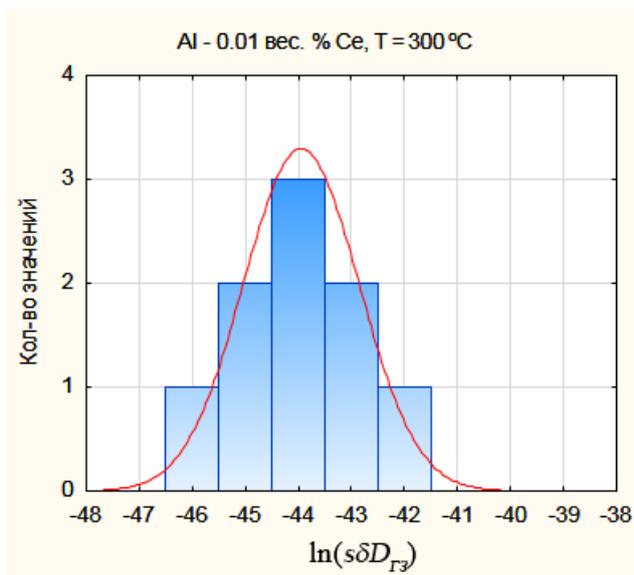
$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -40,8 \pm 0,2$$

$$s\delta D_{ГЗ} = 1,6 \times 10^{-18} \dots 1,9 \times 10^{-18} \dots 2,3 \times 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$



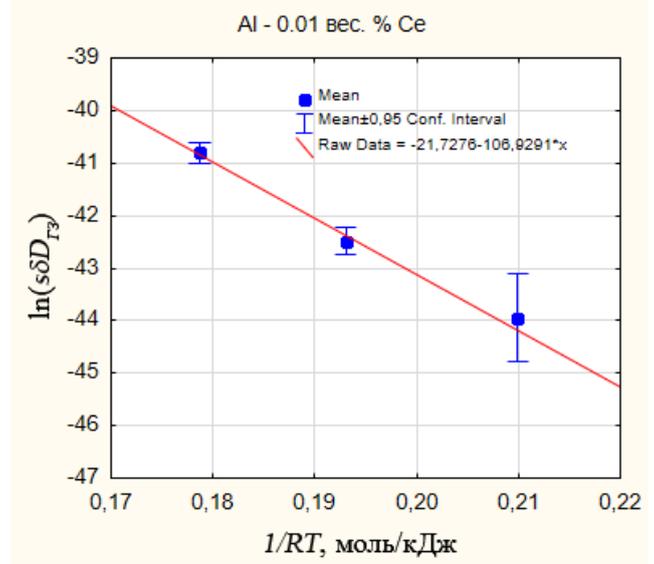
$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -42,5 \pm 0,3$$

$$s\delta D_{ГЗ} = 2,7 \times 10^{-19} \dots 3,5 \times 10^{-19} \dots 4,6 \times 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}$$



$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -43,9 \pm 0,8$$

$$s\delta D_{ГЗ} = 3,6 \times 10^{-20} \dots 8,2 \times 10^{-20} \dots 1,9 \times 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}$$



$$\ln(s\delta D_{Г30}) = -21,7 \pm 1,5$$

$$s\delta D_{Г30} = 8,2 \times 10^{-11} \dots 3,7 \times 10^{-10} \dots 1,6 \times 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$E_{ГЗ} = -107 \pm 8 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 33 – Гистограмма распределения логарифмов тройного произведения зернограничной диффузии при 400 °C, 350 °C и 300 °C; Зависимость $\ln(s\delta D_{ГЗ})$ от $1/RT$ для случая зернограничной диффузии *Cu* в сплаве *Al* – 0,01% *Ce*

3.3 Обсуждение полученных экспериментальных данных

В результате проведенных экспериментов были определены значения тройного произведения зернограницной диффузии Cu в чистом Al и сплавах Al . Полученные значения представлены в таблице 11, а также в виде Аррениусовской зависимости (см. рисунок 34).

Таблица 11 – Результаты исследований ЗГД Cu в Al и сплавах Al

Чистый Al			
$T, ^\circ C$	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}, м^3/с$	
400	$-42,4 \pm 0,4$	$2,6 \times 10^{-19} \dots$	$3,7 \times 10^{-19} \dots 5,3 \times 10^{-19}$
350	$-43,8 \pm 0,3$	$6,4 \times 10^{-20} \dots$	$9,0 \times 10^{-20} \dots 1,3 \times 10^{-19}$
300	$-45,4 \pm 0,4$	$1,3 \times 10^{-20} \dots$	$1,8 \times 10^{-20} \dots 2,6 \times 10^{-20}$

$Al - 0,1\% Cu$			
$T, ^\circ C$	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}, м^3/с$	
400	$-41,2 \pm 0,3$	$8,7 \times 10^{-19} \dots$	$1,2 \times 10^{-18} \dots 1,7 \times 10^{-18}$
350	$-42,7 \pm 0,4$	$1,8 \times 10^{-19} \dots$	$2,8 \times 10^{-19} \dots 4,2 \times 10^{-19}$
300	$-44,6 \pm 0,3$	$3,1 \times 10^{-20} \dots$	$4,4 \times 10^{-20} \dots 6,2 \times 10^{-20}$

$Al - 0,1\% Ce$			
$T, ^\circ C$	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}, м^3/с$	
400	$-40,8 \pm 0,2$	$1,6 \times 10^{-18} \dots$	$1,9 \times 10^{-18} \dots 2,3 \times 10^{-18}$
350	$-42,0 \pm 0,2$	$4,5 \times 10^{-19} \dots$	$5,7 \times 10^{-19} \dots 7,2 \times 10^{-19}$
300	$-44,2 \pm 0,4$	$4,4 \times 10^{-20} \dots$	$6,5 \times 10^{-20} \dots 9,6 \times 10^{-20}$

$Al - 0,01\% Ce$			
$T, ^\circ C$	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}, м^3/с$	
400	$-40,8 \pm 0,2$	$1,6 \times 10^{-18} \dots$	$1,9 \times 10^{-18} \dots 2,3 \times 10^{-18}$
350	$-42,5 \pm 0,3$	$2,7 \times 10^{-19} \dots$	$3,5 \times 10^{-19} \dots 4,6 \times 10^{-19}$
300	$-43,9 \pm 0,8$	$3,6 \times 10^{-20} \dots$	$8,2 \times 10^{-20} \dots 1,9 \times 10^{-19}$

Матрица	$\ln(s\delta D_{ГЗ0})$	$s\delta D_{ГЗ0}, м^3/с$	$E_{ГЗ}, кДж/моль$
Al	$-25,2 \pm 1,7$	$2,1 \times 10^{-12} \dots 1,2 \times 10^{-11} \dots 6,6 \times 10^{-11}$	-97 ± 9
$Al - 0,1\% Cu$	$-22,1 \pm 1,4$	$6,0 \times 10^{-11} \dots 2,5 \times 10^{-10} \dots 1,0 \times 10^{-9}$	-107 ± 7
$Al - 0,1\% Ce$	$-21,7 \pm 1,3$	$9,6 \times 10^{-11} \dots 3,6 \times 10^{-10} \dots 1,4 \times 10^{-9}$	-106 ± 7
$Al - 0,01\% Ce$	$-21,7 \pm 1,5$	$8,2 \times 10^{-11} \dots 3,7 \times 10^{-10} \dots 1,6 \times 10^{-9}$	-107 ± 8

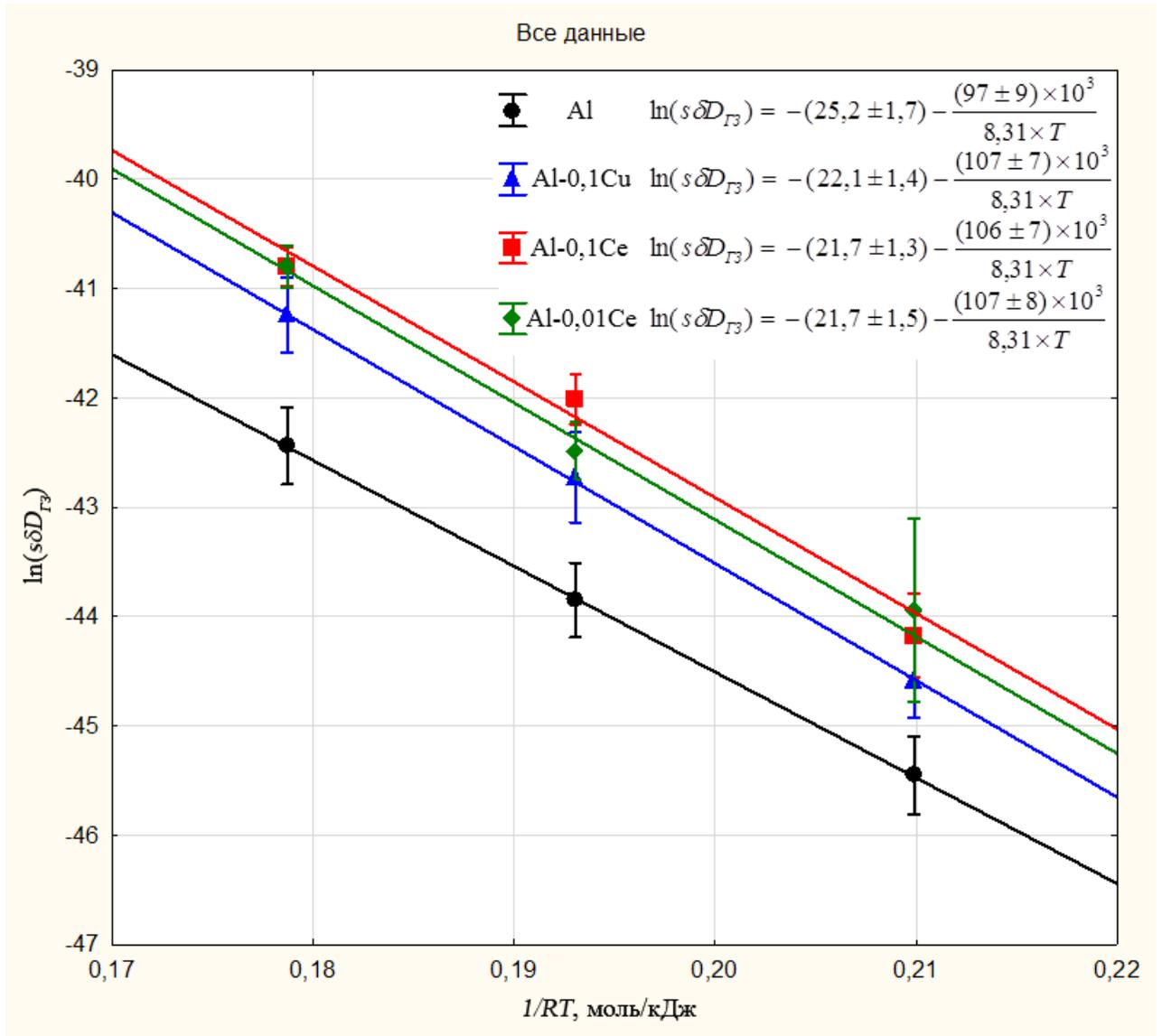


Рисунок 34 – Зависимости $\ln(s\delta D_{gr})$ от $1/RT$ для случаев зернограничной диффузии Cu в чистом Al и в сплавах $Al - 0,1\%Cu$, $Al - 0,1\%Ce$ и $Al - 0,01\%Ce$

Отметим, что экстраполяция результатов по диффузии в чистом *Al* совпадает со значениями, полученными Przybylowicz [44] при максимальных температурах и Но с соавторами [41] при низких температурах. Расхождение результатов с данными других авторов очень существенное (см. рисунок 35). Это может быть связано с тем, что фактически только в работах Przybylowicz исследования проводили на аналогичном объекте – поликристаллическом *Al*.

При этом выявляется ряд вопросов, требующих обсуждения, а именно:

- наблюдается очень большой разброс данных для разных границ зерен даже в пределах одного образца (см. рисунки 27–33);
- тройные произведения ЗГД *Cu* в чистом *Al* существенно ниже, чем для других рассмотренных элементов, кроме *Fe* (см. рисунок 36);
- энергия активации ЗГД *Cu* в чистом *Al* значительно выше, чем для ЗГД *Ga*, *Ge*, *Zn* (50–60 кДж/моль), хотя и ниже, чем для ЗГД *Fe* (примерно 120 кДж/моль);
- величина энергии активации ЗГД *Cu* в чистом *Al* не соответствует корреляции по отношению к объемной диффузии ($E_{ГЗ}(Cu) \approx 0,75E(Cu)$, тогда как обычно $E_{ГЗ} \approx 0,5E$);
- значения тройного произведения ЗГД *Cu* в сплавах *Al – Cu* и *Al – Se* приблизительно в три раза больше, чем для ЗГД *Cu* в чистом *Al* при почти одинаковом значении энергии активации.

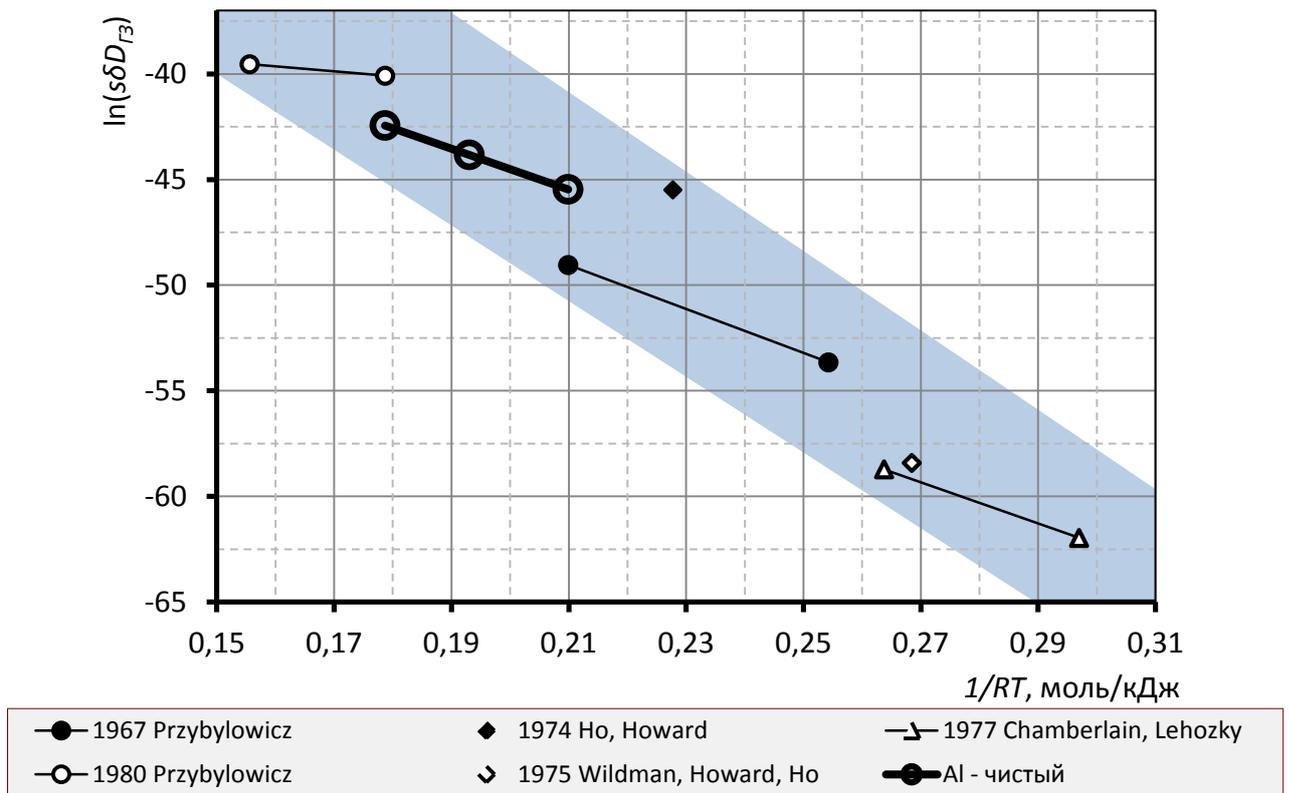
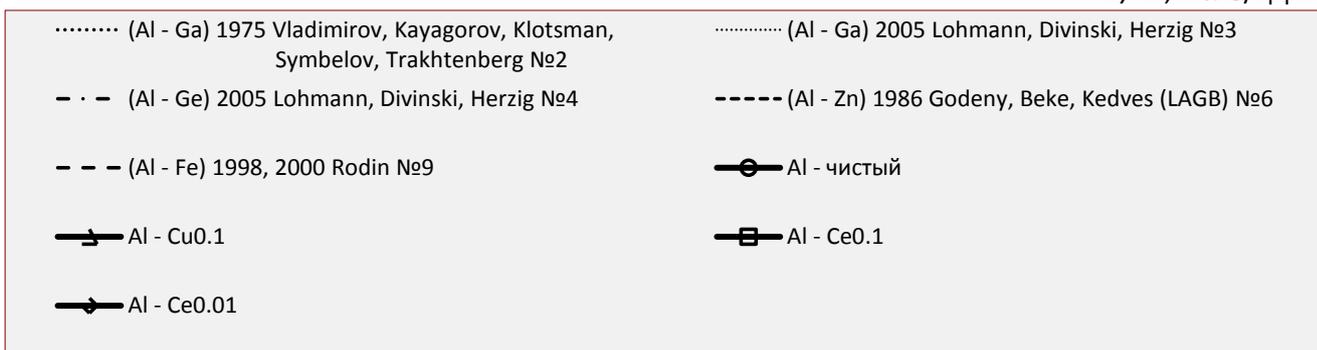
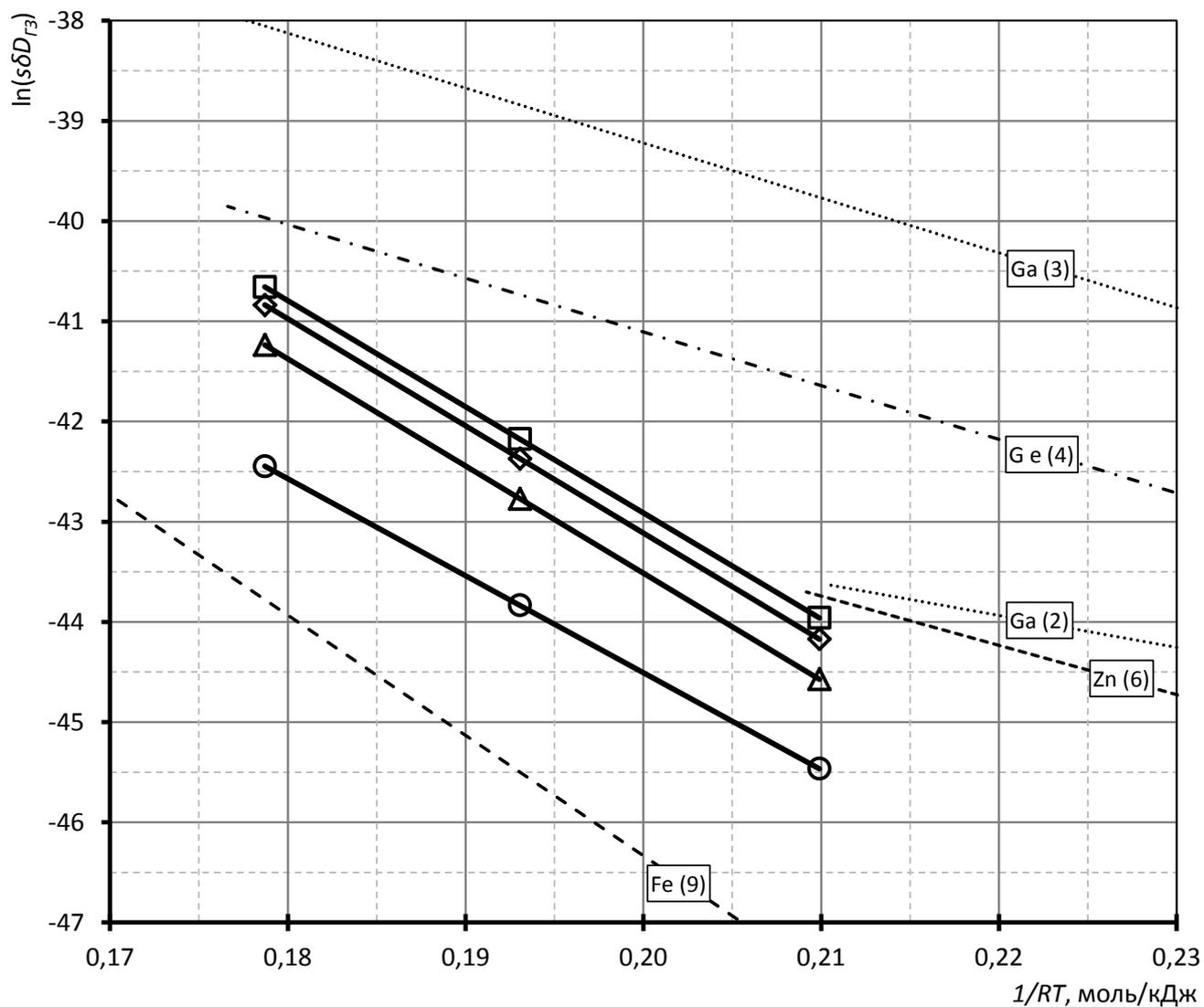


Рисунок 35 – Сравнение наших результатов в чистом Al с другими исследованиями в чистом Al



Номер в круглых скобках – номер работы в таблице 1.

Рисунок 36 – Сравнение полученных результатов с данными по другим системам

Большой разброс значений тройного произведения ЗГД выявляется при сравнении результатов измерений для разных границ. Используемая методика фактически позволяет определить спектр значений параметров зернограницной диффузии при каждой температуре. Этим результаты настоящего исследования отличаются от наиболее точного (с точки зрения определения средней величины тройного произведения зернограницной диффузии) метода изучения – метода радиоактивных изотопов. При использовании последнего фактически определяются характеристики самых быстрых путей диффузии. В этой связи следует четко сформулировать, что большой разброс определяется не большим значением ошибки измерения для каждой границы зерна, а тем фактом, что границы отличаются друг от друга по своим характеристикам [86]. Очевидно, это различие должно проявляться в энергетических характеристиках ГЗ, таких как энергия активации ЗГД и энергия (энтальпия) адсорбции. Как было показано в аналитическом обзоре литературы, эффективная энергия активации, определяемая в эксперименте, содержит обе эти величины. Можно легко показать, что различие в значениях энергии активации ЗГД по разным ГЗ всего в 10% приводит к разбросу значений тройного произведения более чем на порядок, что и наблюдали в эксперименте.

Ошибки, связанные с измерением величины угла, глубины проникновения по ГЗ или концентрации, дают вклад в ошибку определения тройного произведения от 5 до 20%. Таким образом, большой разброс данных следует связать именно с различием «объектов исследования» – границ зерен.

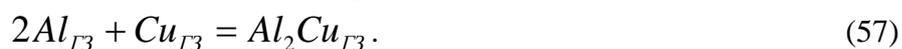
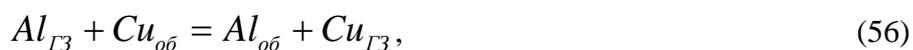
Что касается полученных значений тройных произведений и эффективной энергии активации ЗГД Cu в Al , то эти результаты могут быть объяснены в рамках предложенной модели ЗГД с комплексообразованием [8] [29].

Рассмотрим применение этой модели для изучаемой системы. Для этого необходимо построить изотерму зернограницной адсорбции. Предположим возможность образования в границах зерен комплексов типа Al_2Cu , которые представляют собой компонент раствора, а не отдельную фазу.

Такое предположение вытекает из двух соображений:

- Al_2Cu – это фаза, которая находится в равновесии с твердым раствором на основе Al , а следовательно, именно такое атомное соотношение Cu и Al является достаточно устойчивым;
- при изучении зернограничной адсорбции Cu в Al было показано [74] [75], что при насыщении состав границ зерен стремится именно к этой величине.

Можно рассмотреть два квазихимических уравнения процессов при зернограничной адсорбции:



Первое уравнение отвечает атомарной адсорбции в ГЗ, которая сводится к простому обмену атома Al в ГЗ с атомом Cu в объеме. Второе уравнение описывает образование комплексов Al_2Cu в ГЗ. Индексы показывают положение компонентов в объеме или в границе зерна.

Введем константы равновесия соответствующих процессов (обозначим их через b и K , соответственно). Считая, что свободные атомы и образовавшийся комплекс слабо взаимодействуют друг с другом (образуют раствор, близкий к совершенному раствору), запишем константы равновесия реакций через их концентрации (которые, для случая малых концентраций, пропорциональны мольным долям, см. уравнение (47)):

$$b = \frac{c_{Cu(об)} c_{Al(ГЗ)}}{c_{Cu(ГЗ)} c_{Al(об)}}, \quad (58)$$

$$K = \frac{c_{Al_2Cu(ГЗ)}}{(c_{Al(ГЗ)})^2 c_{Cu(ГЗ)}}. \quad (59)$$

Суммарную концентрацию атомов Cu в границе зерна $c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)}$ можно рассчитать из концентраций комплекса Al_2Cu и свободных атомов Cu . Для этого запишем выражение для концентрации (выраженной в мольных долях) всех атомов Cu в ГЗ $c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)}$:

$$c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)} = \frac{n_{Cu\Sigma(\GammaЗ)}}{n_{Cu\Sigma(\GammaЗ)} + n_{Al\Sigma(\GammaЗ)}}, \quad (60)$$

где:

$n_{Cu\Sigma(\GammaЗ)} = n_{Cu(\GammaЗ)} + n_{Al_2Cu(\GammaЗ)}$ – суммарное количество молей атомов Cu в ГЗ;

$n_{Al\Sigma(\GammaЗ)} = n_{Al(\GammaЗ)} + 2n_{Al_2Cu(\GammaЗ)}$ – суммарное количество молей атомов Al в ГЗ;

$n_{Cu(\GammaЗ)}$ – количество молей свободных атомов Cu в ГЗ;

$n_{Al(\GammaЗ)}$ – количество молей свободных атомов Al в ГЗ;

$n_{Al_2Cu(\GammaЗ)}$ – количество молей комплексов Al_2Cu в ГЗ.

Таким образом, уравнение (60) можно переписать:

$$c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)} = \frac{n_{Cu(\GammaЗ)} + n_{Al_2Cu(\GammaЗ)}}{n_{Al(\GammaЗ)} + n_{Al_2Cu(\GammaЗ)} + n_{Cu(\GammaЗ)} + 2n_{Al_2Cu(\GammaЗ)}} = \frac{n_{Cu(\GammaЗ)} + n_{Al_2Cu(\GammaЗ)}}{n_{Al(\GammaЗ)} + n_{Cu(\GammaЗ)} + 3n_{Al_2Cu(\GammaЗ)}}. \quad (61)$$

Поделив числитель и знаменатель на общее количество молей компонентов раствора ($n_{Al(\GammaЗ)} + n_{Cu(\GammaЗ)} + n_{Al_2Cu(\GammaЗ)}$) в ГЗ, получим:

$$c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)} = \frac{c_{Cu(\GammaЗ)} + c_{Al_2Cu(\GammaЗ)}}{c_{Al(\GammaЗ)} + c_{Cu(\GammaЗ)} + 3c_{Al_2Cu(\GammaЗ)}}. \quad (62)$$

Учитывая, что $c_{Al(\GammaЗ)} + c_{Cu(\GammaЗ)} + c_{Al_2Cu(\GammaЗ)} = 1$, уравнение (62) можно переписать

в виде:

$$c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)} = \frac{c_{Al_2Cu(\GammaЗ)} + c_{Cu(\GammaЗ)}}{1 + 2c_{Al_2Cu(\GammaЗ)}}. \quad (63)$$

Исходя из этих уравнений (58, 59 и 63), легко выразить все концентрации через концентрацию свободных атомов Cu в границе зерна $c_{Cu(\GammaЗ)}$:

$$c_{Cu(об)} = \frac{1}{b} \cdot \frac{c_{Cu(\GammaЗ)}(1 + c_{Cu(\GammaЗ)})}{(1 - c_{Cu(\GammaЗ)})(1 + c_{Cu(\GammaЗ)} - Kc_{Cu(\GammaЗ)})}, \quad (64)$$

$$c_{Al_2Cu(\GammaЗ)} = Kc_{Cu(\GammaЗ)} \frac{(1 - c_{Cu(\GammaЗ)})^2(1 + c_{Cu(\GammaЗ)} - Kc_{Cu(\GammaЗ)})^2}{(1 + c_{Cu(\GammaЗ)})^2}. \quad (65)$$

Таким образом, задавая параметры b и K , можно рассчитать концентрации всех компонентов и суммарную концентрацию атомов Cu в границе зерна, а также распределение Cu между свободными атомами и комплексами в ГЗ.

Для расчетов были выбраны следующие параметры: $\delta D_{\GammaЗ} = 2,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3 / \text{с}$ (ЗГД Zn в Al при $400 \text{ }^\circ\text{C}$), $D = 1,8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 / \text{с}$ (объемная диффузия Cu в Al при

$400 \text{ }^\circ\text{C}$), $t = 100$ часов. При этих параметрах значение $L = \sqrt{\frac{\delta D_{\GammaЗ}}{2}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$.

Константу b брали равной 3 и 5, а константу K изменяли от 0,1 (практически отсутствие комплексообразования) до 7, чтобы продемонстрировать их влияние на получаемый концентрационный профиль.

Результаты расчетов представлены на рисунках 37 и 38.

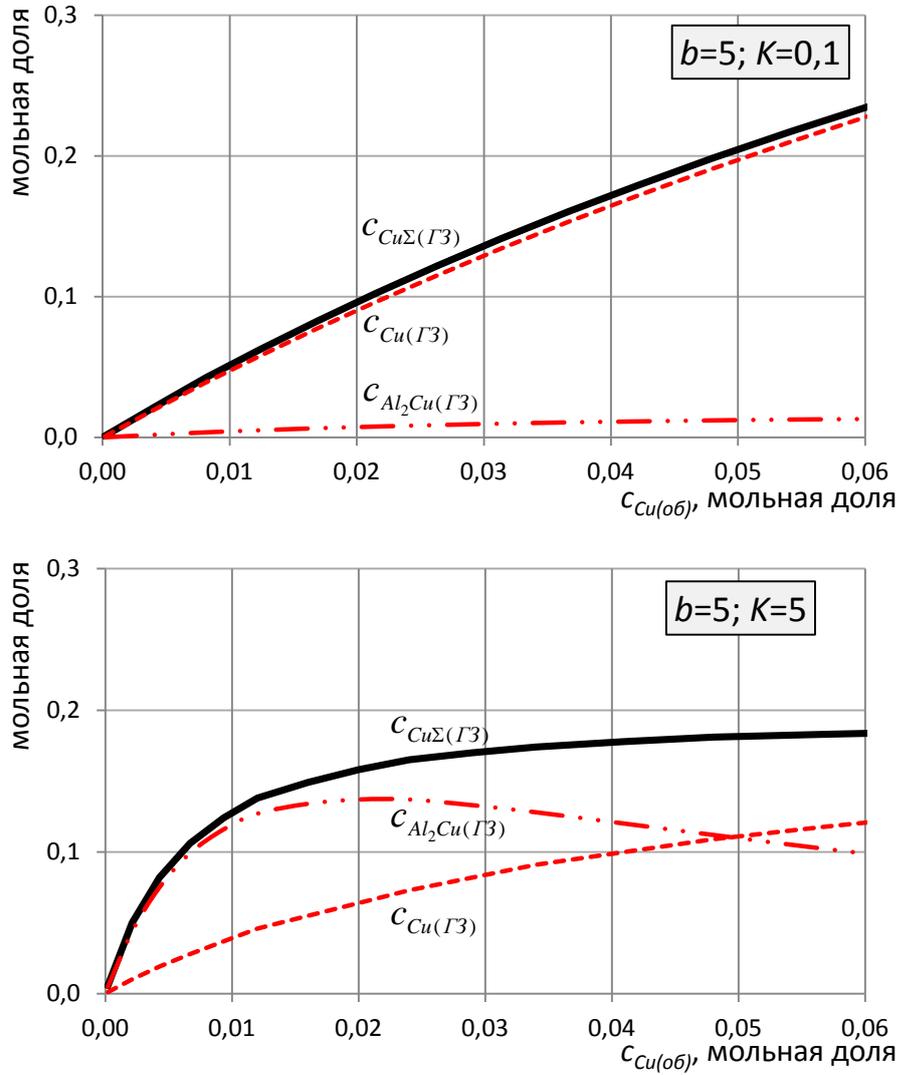


Рисунок 37 – Зависимость состава границы зерна от концентрации Cu в объеме зерна

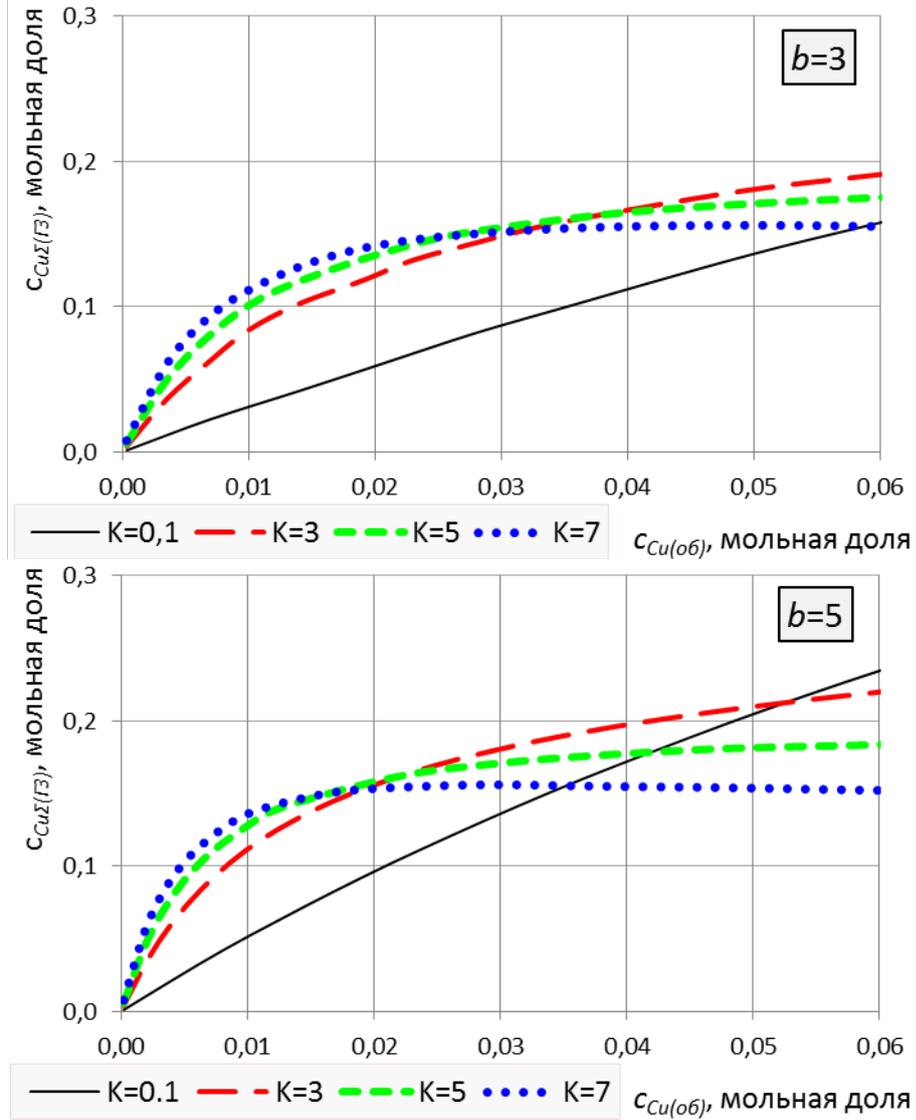


Рисунок 38 – Сравнение зависимостей состава границы зерна от концентрации C_{Cu} в объеме зерна для разных констант равновесия реакции K

Из рисунка 37 видно, что суммарная концентрация меди $c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)}$ определяется обеими константами равновесия. При малых значениях K суммарная концентрация Cu в ГЗ $c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)}$ определяется концентрацией свободных атомов Cu в ГЗ $c_{Cu(\GammaЗ)}$, а в случае высоких значений K – существенная часть атомов Cu в ГЗ связана в комплексы Al_2Cu . Наличие экстремума (максимума) в зависимости концентрации комплексов $c_{Al_2Cu(\GammaЗ)}$ от концентрации атомов меди в объеме $c_{Cu(об)}$ связано с недостатком атомов Al в ГЗ.

При больших значениях константы равновесия комплексообразования K , суммарная концентрация Cu в ГЗ $c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)}$ сначала возрастает быстрее, чем для малых K , а потом быстрее выходит на насыщение и стремится к меньшему значению предельной адсорбции (см. рисунок 38).

Понятно, что определить значения K и b можно только из детальных экспериментальных исследований по адсорбции, что является отдельной, трудоемкой задачей.

Рассмотрим, как изменится концентрационный профиль зернограничной диффузии в рамках модели Фишера в случае комплексообразования в ГЗ. Решить эту задачу без приближения квазистационарности не представляется возможным, поэтому задача будет рассмотрена в упрощенном варианте. При этом примем, что в диффузии по границе зерна участвуют только свободные атомы $Cu_{\GammaЗ}$.

Сделаем приближение о малости концентрации свободных атомов Cu , как в границе зерна $c_{Cu(\GammaЗ)}$, так и в объеме $c_{Cu(об)}$. При этом концентрация атомов Cu в ГЗ $c_{Al_2Cu(\GammaЗ)}$, связанных в комплексы, может быть велика (а, следовательно, может быть велика и суммарная концентрация Cu в ГЗ $c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)}$), так как значение константы K может быть достаточно большим.

Тогда уравнения (63–65) можно переписать как:

$$c_{Cu(o\bar{o})} = \frac{1}{b} \cdot \frac{c_{Cu(\Gamma 3)}}{1 - Kc_{Cu(\Gamma 3)}} = F(c_{Cu(\Gamma 3)}), \quad (66)$$

$$c_{Al_2Cu(\Gamma 3)} = Kc_{Cu(\Gamma 3)}(1 - Kc_{Cu(\Gamma 3)})^2, \quad (67)$$

$$c_{Cu\Sigma(\Gamma 3)} = \frac{c_{Cu(\Gamma 3)} + c_{Al_2Cu(\Gamma 3)}}{1 + 2c_{Al_2Cu(\Gamma 3)}}. \quad (68)$$

Используя вместо уравнения (4) уравнение (66), перепишем уравнение (11) в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 c_{Cu(\Gamma 3)}(z, t)}{\partial z^2} = L(t)^{-2} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{c_{Cu(\Gamma 3)}(z, t)}{1 - Kc_{Cu(\Gamma 3)}(z, t)} \\ c_{Cu(\Gamma 3)}(0, t) = c_{Cu(\Gamma 3)\max} \\ c_{Cu(\Gamma 3)}(\infty, t) = c_{Cu(o\bar{o})}(y, \infty, t) = 0 \end{array} \right. \quad (69)$$

Решение этой задачи в аналитической форме можно получить путем понижения степени уравнения стандартной заменой:

$$p(c_{Cu(\Gamma 3)}, t) = \frac{\partial c_{Cu(\Gamma 3)}(z, t)}{\partial z}. \quad (70)$$

Тогда:

$$\frac{\partial^2 c_{Cu(\Gamma 3)}(z, t)}{\partial z^2} = p \frac{\partial p(c_{Cu(\Gamma 3)}, t)}{\partial c_{Cu(\Gamma 3)}}. \quad (71)$$

Из граничных условий следует, что при $z \rightarrow \infty$, $c_{Cu(\Gamma 3)}(z, t) \rightarrow 0$ и $p \rightarrow 0$.

Решение можно записать в виде интеграла:

$$z(t) = - \int_{c_{Cu(\Gamma Z)_{\max}}}^{c_{Cu(\Gamma Z)}} \frac{d\xi}{\sqrt{-\frac{2}{bK^2 L(t)^2} (K\xi + \ln|1 - K\xi|)}}, \quad (72)$$

где:

$$c_{Cu(\Gamma Z)_{\max}} = c_{Cu(\Gamma Z)} \Big|_{z=0}.$$

Таким образом, решение получено в виде интеграла в котором переменной интегрирования является концентрация диффундирующего элемента в ГЗ. Однако, в реальном эксперименте мы определяем среднюю объемную концентрацию в области прилежащей к границе, а не непосредственно концентрацию в ГЗ. Это связано с тем, что размер области МРСА составляет 3–5 мкм. Соответственно, для сравнения с экспериментальными данными необходимо пересчитывать концентрацию свободных атомов в ГЗ в объемную концентрацию.

На рисунке 39 представлены зависимости логарифма объемной концентрации вблизи ГЗ от глубины для значений $b=3$, $b=5$ и разных значений K , где $c_{Cu(об)_{\max}} = c_{Cu(об)} \Big|_{z=0}$.

Видно, что увеличение K приводит к искривлению профиля в полулогарифмических координатах и понижению наблюдаемого значения длины Фишера (глубины, на которой концентрация падает в e раз). Таким образом, константа K действует в противоположном направлении, чем константа b , которая увеличивает Фишеровскую длину.

Однако, сама же скорость диффузии по ГЗ при этом фактически не изменяется. Это хорошо видно по зависимости зернограничной концентрации свободных атомов меди $c_{Cu(\Gamma Z)}$, участвующих в зернограничной диффузии, от глубины для разных значений K (см. рисунок 40). При этом градиент суммарной концентрации атомов Cu в границе зерна уменьшается.

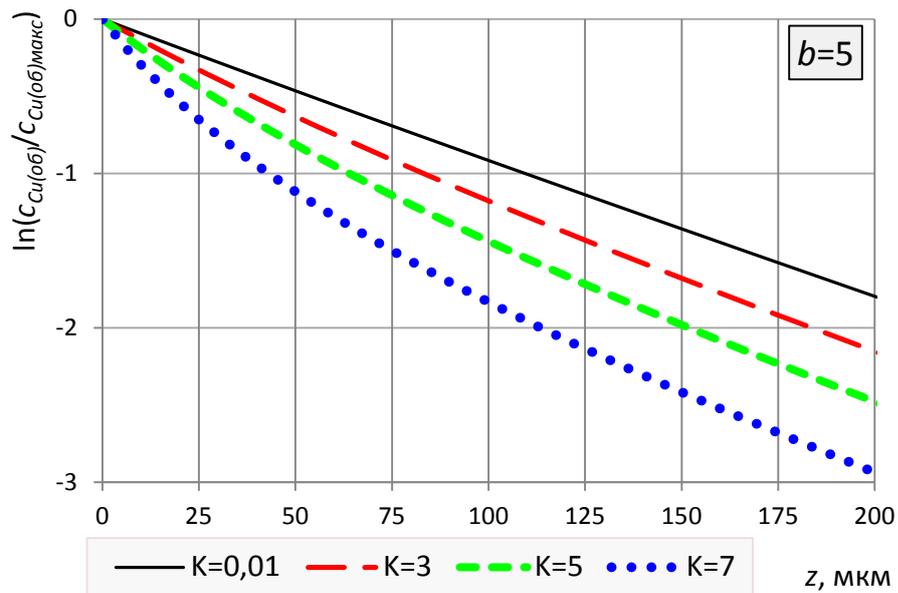
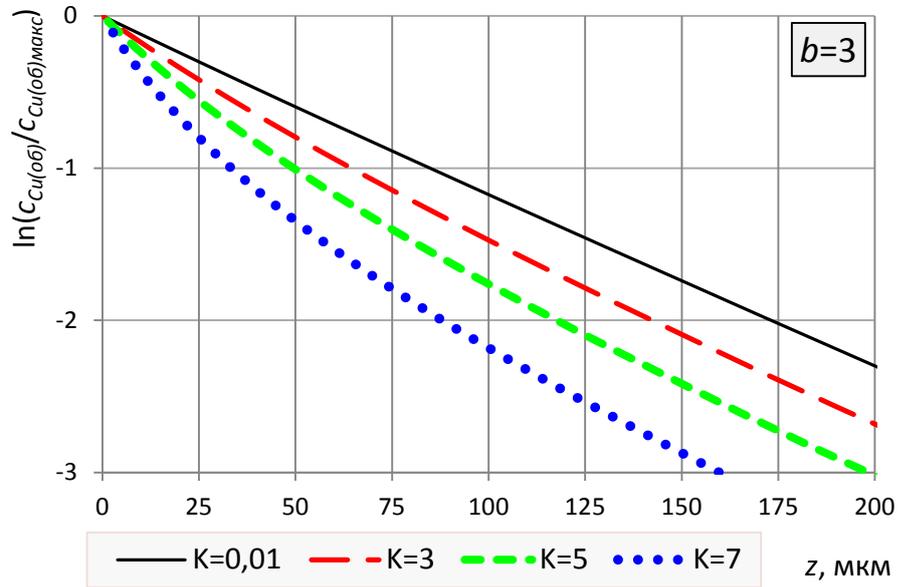


Рисунок 39 – Сравнение концентрационных профилей C_{Cu} вблизи ГЗ, рассчитанных в рамках модели комплексообразования с разными константами b и K

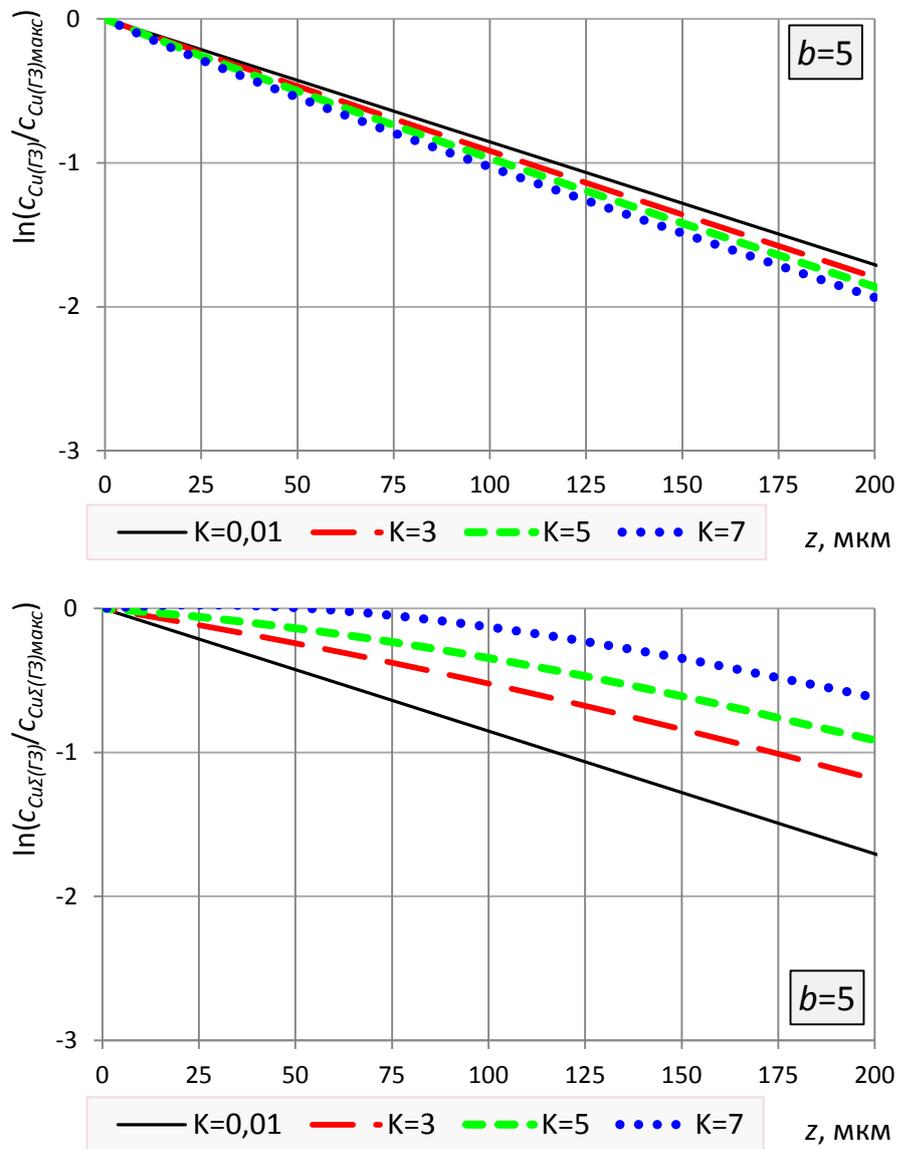


Рисунок 40 – Зависимость логарифма концентрации свободных атомов Cu и логарифма суммарной концентрации атомов Cu в границе зерна от глубины в рамках модели комплексообразования с разными константами K , $b=5$

Очевидно, что даже в представленном простейшем варианте полностью корректная обработка экспериментальных данных невозможна из-за отсутствия данных по b и K . Однако предложенная модель позволяет качественно объяснить наблюдаемое существенное замедление ЗГД для Cu в Al по сравнению с другими элементами.

Видно, что концентрационный профиль свободных атомов $Cu_{ГЗ}$ практически не меняется с увеличением значения K .

Действительно, если в подынтегральном выражении сделать замену переменных $K\xi = \zeta$, то интеграл будет выглядеть следующим образом:

$$z(t) = - \int_{Kc_{Cu(ГЗ),\max}}^{Kc_{Cu(ГЗ)}} \frac{d\zeta}{\sqrt{-\frac{2}{bL(t)^2}(\zeta + \ln|1 - \zeta|)}}. \quad (73)$$

Видно, что изменение K только меняет пределы интегрирования и, при малых значениях максимальной концентрации свободных атомов Cu в ГЗ $c_{Cu(ГЗ),\max}$, фактически не влияет на величину интеграла (см. рисунок 40).

Что касается влияния комплексообразования на температурную зависимость тройного произведения зернограничной диффузии, то эффект легко видеть из зависимости концентрации свободных атомов Cu в ГЗ от их объемной концентрации. Переписывая уравнение (66), можно получить (для малых $c_{Cu(ГЗ)}$):

$$c_{Cu(ГЗ)} = \frac{bc_{Cu(об)}}{1 + Kbc_{Cu(об)}}. \quad (74)$$

Видно, что в определяемой энергии активации будет содержаться дополнительный член, связанный с энтальпией образования комплекса. При этом константа K зависит от температуры по уравнению изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_K}{RT^2}, \quad (75)$$

где:

ΔH_K – энтальпия образования комплексов из свободных атомов в ГЗ по уравнению реакции (57).

Учитывая, что K находится в знаменателе уравнения изотермы адсорбции (74), в определяемую эффективную энергию активации ЗГД войдет ΔH_K с обратным знаком. Оценки показывают, что уравнение (28) можно переписать в виде:

$$E_{эфф.} = E_{ГЗ} + \Delta H_A - \Delta H_K. \quad (76)$$

Учитывая, что стандартная теплота образования фазы Al_2Si около минус 50 кДж/моль (минус 46,5 кДж/моль [87] и минус 57 кДж/моль [88]), и полагая, что энтальпия образования комплексов примерно равна энтальпии образования фазы, можно увидеть, что полученные значения эффективной энергии активации вполне соответствуют предсказаниям предложенной модели.

Второй интересный эффект, обнаруженный в настоящей работе, связан с увеличением тройного произведения ЗГД для всех изученных сплавов ($Al - 0,1\% Si$, $Al - 0,1\% Ce$ и $Al - 0,01\% Ce$). При этом эффективная энергия активации зернограничной диффузии лишь слегка увеличивается. Фактически, для сплавов значения тройных произведений совпадают между собой. Следует заметить, что этот результат совпадает с результатами исследований Przybyłowicz, который проводил исследования для сплавов с Mg и Si [44].

С учетом экспериментальной ошибки в определении параметров ЗГД можно сформулировать этот результат следующим образом:

- тройные произведения зернограничной диффузии Cu в исследованных сплавах практически не отличаются между собой;
- тройные произведения зернограничной диффузии Cu в исследованных сплавах примерно в три раза выше, чем в чистом Al ;
- энергия активации ЗГД Cu в исследованных сплавах примерно равна энергии активации ЗГД Cu в чистом Al , а предэкспоненциальный множитель для сплавов больше, чем для чистого Al , почти в три раза.

То есть изменение значений тройного произведения ЗГД в результате легирования следует связывать не с изменением энергии активации, а только с изменением предэкспоненциального множителя.

На данный момент не существует модели, которая позволила бы объяснить такое увеличение тройного произведения ЗГД, хотя подобные эффекты наблюдали ранее (например, при изучении диффузии Fe в Al и сплавах, предварительно легированных Cu [26]). Объяснение обнаруженного эффекта в указанной работе было связано с эффектом вытеснения железа с наиболее выгодных, с точки зрения адсорбции, мест, и, соответственно, с диффузией железа по местам с малой энергией адсорбции (по модулю) и небольшой энергией активации диффузии. Однако, такое описание требует значительного понижения энергии активации, что и наблюдалось в указанном исследовании.

Понятно, что если высокая энергия активация ЗГД связана с комплексообразованием, как было указано выше, то повышение определяемого тройного произведения ЗГД могло бы быть связано со снижением склонности к комплексообразованию при предварительном легировании. Однако, этот эффект также должен сопровождаться снижением эффективной энергии активации.

Таким образом, кажется, что эффект комплексообразования не может объяснить полученные результаты.

В предэкспоненциальный множитель входят три величины: коэффициент обогащения (s), $D_{ГЗ0}$ и ширина границы зерна (δ). Фактически нет никаких оснований говорить о возможности существенного изменения первых двух параметров, так как данные получены для очень разбавленных растворов, а значит как коэффициент обогащения, так и коэффициент диффузии слабо зависят от концентрации. Следует обратить внимание на то, что полученные концентрационные профили для диффузии Cu в чистом Al соответствуют диапазону концентраций более 0,2%, а вершины изоконцентрационных профилей соответствуют концентрации менее 0,01%. То есть измерения проведены в разных концентрационных диапазонах. Хорошо совпадающие значения параметров диффузии, определенные с помощью этих методов, показывают, что действительно нельзя ожидать существенных отличий ни в значениях коэффициента диффузии по ГЗ, ни в значениях коэффициента адсорбции. Однако, можно предположить существенное изменение области быстрого диффузионного проникновения, то есть диффузионной ширины границы зерна. Если представить, что за счет адсорбции Ce и Cu в ГЗ увеличиваются искажения вблизи геометрической линии, представляющей собой границу, то область быстрой диффузии расширится. Обычно считают, что $\delta=0,5$ нм, то есть два атомных слоя, прилегающих к геометрической линии, разделяющей зерна.

Результаты компьютерного моделирования ГЗ [89] показывают, что искаженная зона в однокомпонентной системе составляет 3–4 слоя с каждой стороны от этой линии. При этом диффузия происходит фактически в первом слое. Учтем, что Ce и Cu значительно отличаются от Al атомными размерами (Al : 1,43 Å, Cu : 1,28 Å, Ce : 1,82 Å [81]) и могут вносить существенные искажения в структуру. В таком случае, энергия активации ЗГД существенно не меняется, так как механизм диффузии не изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении настоящей работы получены следующие результаты:

- отработаны методики определения тройного произведения зернограничной диффузии для индивидуальных границ зерен для диффузии *Cu* в чистом *Al* и его сплавах *Al* – 0,1% *Cu*, *Al* – 0,1% *Se* и *Al* – 0,01% *Se*;
- определены средние значения тройных произведений ЗГД и показано, что разброс данных полученных на разных границах зерен связан не с экспериментальной ошибкой, а с различием в самих границах зерен в поликристаллическом материале;
- получено уравнение температурной зависимости ЗГД *Cu* в чистом *Al*:

$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -(25,2 \pm 1,7) - \frac{(97 \pm 9) \times 10^3}{8,31 \times T}; \quad (77)$$

- показано, что наблюдаемая зернограничная диффузия *Cu* в чистом *Al* значительно медленнее, чем диффузия других элементов с близкой растворимостью (*Ga*, *Ge*, *Zn*), а энергия активации практически в два раза выше, чем для указанных элементов;
- развита модель ЗГД с учетом комплексообразования для системы *Al* – *Cu*, описывающая замедление наблюдаемой ЗГД и увеличение энергии активации;

- получены уравнения температурной зависимости ЗГД Cu в сплавах на основе Al :

$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -(22,1 \pm 1,4) - \frac{(107 \pm 7) \times 10^3}{8,31 \times T} \text{ – для сплава } Al - 0,1\% Cu, \quad (78)$$

$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -(21,7 \pm 1,3) - \frac{(106 \pm 7) \times 10^3}{8,31 \times T} \text{ – для сплава } Al - 0,1\% Ce, \quad (79)$$

$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -(21,7 \pm 1,5) - \frac{(107 \pm 8) \times 10^3}{8,31 \times T} \text{ – для сплава } Al - 0,01\% Ce; \quad (80)$$

- показано, что энергия активации ЗГД Cu в Al практически не меняется при легировании медью и церием, а сами значения тройного произведения для сплавов приблизительно втрое превышают значения для чистого Al . Высказано предположение, что различие в $s\delta D_{ГЗ0}$ определяется изменением структуры границы зерна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. C. Fisher, «Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion», J. Appl. Phys., vol. 22, p. 74, 1951.
2. I. Kaur and W. Gust, Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, Second revised edition ed., Stuttgart: Ziegler press, 1989.
3. R. T. P. Whipple, «Concentration contours in grain boundary diffusion», Philosophical Magazine Series 7, vol. 45, no. 371, pp. 1225-1236, 1954.
4. T. Suzuoka, Trans. Jap. Inst. Metals, vol. 2, p. 25, 1961.
5. T. Suzuoka, Phys. Soc. Japan, vol. 19, p. 839, 1964.
6. B. S. Bokstein, V. E. Fradkov and D. L. Beke, «Grain Boundary Segregation and Grain Boundary Heterodiffusion», Phil. Mag. A, vol. 65, no. 2, pp. 277-286, 1992.
7. B. S. Bokstein, A. S. Ostrovsky and A. O. Rodin, «Grain boundary inhomogeneity and grain boundary heterodiffusion», Philosophical Magazine, vol. 72, no. 4, pp. 829-836, 1995.
8. V. A. Esin, B. S. Bokstein and A. O. Rodin, Defect and Diffusion Forum, vol. 309-310, p. 29, 2011.
9. J. Bernardini, Z. Tokei and D. L. Beke, Phil. Mag. A, vol. 73, p. 237, 1996.
10. Y. M. Mishin, Defect and Diffusion Forum, vol. 194-199, pp. 1113-1126, 2001.
11. G. Gottstein and L. S. Shvindlerman, Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications, Boca Raton: CRC Press, 2010.
12. С. С. Горелик, Рекристаллизация металлов и сплавов, Москва: «Металлургия», 1978.
13. I. Kaur and W. Gust, Handbook of grain and interphase boundary diffusion, Stuttgart: Ziegler press, 1989.
14. L. G. Harrison, Trans. Faraday Soc., vol. 57, p. 1191, 1961.

15. A. Fick, «Ueber Diffusion», *Annalen der Physik*, vol. 170, no. 1, pp. 59-86, 1855.
16. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах*, Москва: Metallurgiya, 1978.
17. H. Mehrer (Ed.): *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol. 26, Diffusion in Metals and Alloys*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
18. A. D. Le Claire, «The analysis of grain boundary diffusion measurements», *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 14, pp. 351-356, 1963.
19. H. S. Levine and C. J. MacCallum, *J. Appl. Phys.*, vol. 31, p. 595, 1960.
20. E. D. Hondros and M. P. Seah, *Int. Met. Rev.*, vol. 22, p. 262, 1977.
21. Б. С. Бокштейн, И. А. Магидсон и И. Л. Светлов, «О диффузии в объеме и по границам зерен», *ФММ*, т. 6, № 6, стр. 1040-1052, 1958.
22. С. М. Клоцман, А. Н. Тимофеев и И. С. Трахтенберг, *ФММ*, т. 16, стр. 895, 1963.
23. G. B. Gibbs, «Grain Boundary Impurity Diffusion», *Phys. Stat. Solidi*, vol. 16, no. 1, pp. 27-29, 1966.
24. D. L. Beke, I. Godeny and F. J. Kedves, *Trans. Jpn. Inst. Met., Suppl.*, vol. 27, p. 649, 1986.
25. М. Астахов, Б. Бокштейн, А. Родин и М. Синяев, «Зернограничная диффузия железа в алюминии высокой чистоты», *Цветная металлургия*, № 4, 1998.
26. B. S. Bokstein and A. O. Rodin, «Grain Boundary Diffusion and Grain Boundary Segregation» in *Mass and Charge Transport in Solids*, Lido di Jesolo, 2000, pp. 397-404.
27. Martin G. and Perrailon B., in *Grain-Boundary Structure and Kinetics* (Edited by R. W. Balluffi), pp. 239-295, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1980).
28. C. Herzig, J. Geise and Y. Mishin, «Grain boundary diffusion and grain boundary segregation of tellurium in silver», *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 41, no. 6, pp. 1683-1691, 1993.

29. Б. С. Бокштейн, В. А. Есин и А. О. Родин, «Новая модель зернограницной сегрегации с образованием в границе зерна атомных комплексов», ФММ, т. 109, № 4, стр. 1-4, 2010.
30. Ю. М. Мишин и И. М. Разумовский, ФММ, т. 53, № 4, стр. 120, 1982.
31. Y. Mishin and I. M. Razumovskii, *Acta metall. mater.*, vol. 40, p. 597, 1992.
32. G. Murch, I. Belova and A. Ochsner, *Heat Transfer Processes in Engineering Materials*, Zurich: Trans Tech Publication, 2013.
33. Y. Mishin and C. Herzig, «Grain boundary diffusion: recent progress and future research», *Materials Science and Engineering A260*, p. 55–71, 1999.
34. A. B. Vladimirov, V. N. Kaygorodov, S. M. Klotsman, V. D. Symbelov and I. S. Trakhtenberg, *Phys. Met. Metallogr. (English Transl.)*, vol. 39 (1), p. 78, 1975.
35. M. Lohmann, S. V. Divinski and C. Herzig, «Grain boundary radiotracer diffusion of ^{71}Ge and ^{72}Ga in Al and Al–Ga alloys», *Z. Metallkd*, vol. 96, p. 4, 2005.
36. A. Habner, *Krist. Tech.*, vol. 9, p. 1371, 1974.
37. A. N. Aleshin, B. S. Bokstein, L. S. Shvindlerman and A. L. Petelin, *Metallofiz.*, vol. 2, p. 83, 1980.
38. I. Godeny, D. L. Beke and F. J. Kedves, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 27, p. 525, 1986.
39. D. L. Beke, I. Godeny, G. Erdelyi and F. J. Kedves, *Philos. Mag. A*, vol. 56, p. 659, 1987.
40. A. Habner, *Krist. Tech.*, vol. 9, p. 1374, 1974.
41. Ho and Howard, «Grain-boundary solute electromigration in polycrystalline films», *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 8, pp. 3229-3233, 1974.
42. Wildman, Howard and Ho, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, p. 75, 1975.
43. K. Przybylowicz, *Realstruktur und Eigenschaften von Reinststoffen*, Proc. 2nd Int. Symp. Reinststoffe in Wissenschaft, Dresden (1965), Vol. 3, J. Kunze, B. Pegel, K. Schlaubitz and D. Schulze (eds.), Akademie Verlag, Berlin (1967) 587.
44. H. Stupnika and K. Przybylowicz, *Metalurgia Odlewnictwo*, vol. 6, p. 277, 1980.

45. A. Gangulee and F. M. d'Heurle, *Thin Solid Films*, vol. 25, p. 317, 1975.
46. M. P. Shearer, C. L. Bauer and A. G. Jordan, *Thin Solid Films*, vol. 61, p. 273, 1979.
47. Brailsford and Aaron, «Growth of grain-boundary precipitates», *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 4, pp. 1702-1710, 1969.
48. Goldman, Aaronson and Aaron, *Met. Trans.*, vol. 1, p. 1805, 1970.
49. M. B. Chamberlain and S. L. Lehoczky, *Thin Solid Films*, vol. 45, p. 189, 1977.
50. E. Ho and G. C. Weatherly, *Acta Met.*, vol. 23, p. 1451, 1975.
51. H. B. Aaron and H. I. Aaronson, *Acta Met.*, vol. 16, p. 789, 1968.
52. N. Peterson and S. Rothman, *Phys. Rev. B.1*, vol. 1, p. 3264, 1970.
53. W. Alexander and R. Agarwala, *Phys. Rev. B*, vol. 1, p. 3274, 1970.
54. G. Hood, *Philos. Mag.*, vol. 21, p. 305, 1970.
55. D. Beke, I. Godeny, I. Szabo, G. Erdelyi and F. Kedves, *Philos. Mag. A*, vol. 55, p. 425, 1987.
56. G. Hood and R. Schultz, *Philos. Mag.*, vol. 23, p. 1479, 1971.
57. D. Bergner and E. Cyrener, *Neue Hutte*, vol. 18, p. 9, 1973.
58. S. Fujikawa and K.-I. Hirano, *Mater. Sci. Forum*, vol. 13/14, p. 539, 1987.
59. A. Anand and R. Agarwala, *Philos. Mag.*, vol. 26, p. 297, 1972.
60. G. Erdelyi, D. Beke, F. Kedves and I. Godeny, *Philos. Mag. B.*, vol. 38, p. 445, 1978.
61. G. Hood, R. Schultz and J. Armstrong, *Philos. Mag. A*, vol. 47, p. 775, 1983.
62. S. Fujikawa and K. Hirano, *Defect and Diffusion Forum*, vol. 66-69, p. 453, 1989.
63. I. Godeny, D. Beke and F. Kedves, *Phys. Status Solidi (a)*, vol. 13, p. 155, 1972.
64. S. Fujikawa and K.-I. Hirano, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 17, p. 809, 1976.
65. D. Beke, I. Godeny, F. Kedves and G. Groma, *Acta Metall.*, vol. 25, p. 539, 1977.

66. N. Peterson and S. Rothman, *Phys. Rev. B*, vol. 17, p. 4666, 1978.
67. D. Beke, I. Godeny and F. Kedves, *Philos. Mag. A*, vol. 47, p. 281, 1983.
68. T. Lundy and J. Murdock, *J. Appl. Phys.*, vol. 33, p. 1671, 1962.
69. T. Volin and R. Balluffi, *Phys. Status Solidi*, vol. 25, p. 163, 1968.
70. R. Messer, S. Dais and D. Wolf, *Proc. 18th Ampere Congress* (eds. P.S. Allen, E.R. Andrew, C.A. Bates), Nottingham, 1974, vol.2, p. 327.
71. S. Divinski, J. Ribbe, G. Schmitz and C. Herzig, «Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu», *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 3337–3346, 2007.
72. S. Schmidt, W. Sigle, W. Gust and M. Ruhle, «Gallium segregation at grain boundaries in aluminum», *Z. Metallkd.*, vol. 93, pp. 428-431, 2002.
73. B. S. Bokstein, A. O. Rodin and A. N. Smirnov, «Thermodynamics of Grain Boundary Adsorption in Binary Systems with Limited Solubility», *Zeit. Fur. Metallk.*, vol. 10, pp. 1094-1099, 2005.
74. M. B. Small, D. A. Smith and A. J. Garratt-Reed, «Segregation of copper in dilute aluminum-copper alloys», *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 30, no. 12, pp. 1531-1534, 1994.
75. G. H. Campbell, J. M. Plitzko and W. E. King, «Copper Segregation to the $\Sigma 5$ (310)/001 Symmetric Tilt Grain Boundary in Aluminum», *Interface Science*, vol. 12, p. 165–174, 2004.
76. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, Ohio: Materials Park, ASM International, 1990.
77. S. V. Divinski, G. Reglitz and G. Wilde, «Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels», *Acta Materialia*, vol. 58, p. 386–395, 2010.
78. C. Herzig and T. Surholt, «Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity», *Acta mater.*, vol. 45, no. 9, pp. 3817-3823, 1997.
79. G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot and A. H. Wapstra, «The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties», *Nuclear Physics A*, vol. 729, no. 1, p. 3–128, 2003.

80. Ю. П. Пшеничников, Выявление тонкой структуры кристаллов (справочник), Москва: «Металлургия», 1974, стр. 528.
81. К. Д. Смитлз, Металлы. Справочник, Metallurgia, 1980, стр. 447.
82. А. М. Сухотин (ред.), Справочник по электрохимии, Ленинград: «Химия», 1981, стр. 488.
83. Н. Б. Сциборовская, М. Г. Солнос и В. Ф. Рау, Справочное руководство по гальванотехнике (перевод с немецкого), т. 1, Москва: «Металлургия», 1972, стр. 488.
84. В. Р. Ополовников и А. В. Кольчугин, Гальваномеханика и обработка поверхности, т. 3, № 4, стр. 5, 1994.
85. В. И. Игнатьев, Н. С. Ионычева и А. В. Марейчев, Гальванические покрытия в машиностроении, т. 1, М. А. Шлугер, Ред., Москва: Машиностроение, 1985, стр. 240.
86. Б. С. Бокштейн, Ч. В. Копецкий и Л. С. Швиндлерман, Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах, Москва: Metallurgia, 1986.
87. S. P. Sun, D. Q. Yi, Y. Jiang, C. P. Wu, B. Zang and Y. Li, «Prediction of formation enthalpies for Al₂X-type intermetallics using back-propagation neural network», Materials Chemistry and Physics, vol. 126, no. 3, pp. 632–641, 2011.
88. J. Zhang, Y. N. Huang, C. Mao and P. Peng, «Structural, elastic and electronic properties of θ (Al₂Cu) and S (Al₂CuMg) strengthening precipitates in Al-Cu-Mg series alloys: First-principles calculations», Solid State Communications, vol. 152, no. 23, pp. 2100-2104, 2012.
89. T. Frolov, D. L. Olmsted, M. Asta and Y. Mishin, «Structural phase transformations in metallic grain boundaries», Nature Communications, vol. 4, 2013.