

**Долгополов Николай Александрович**

**ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ МЕДИ В АЛЮМИНИИ И СПЛАВАХ  
АЛЮМИНИЙ-МЕДЬ И АЛЮМИНИЙ-ЦЕРИЙ**

**Специальность: 01.04.07  
«Физика конденсированного состояния»**

**Автореферат  
Диссертации на соискание ученой степени  
Кандидата физико-математических наук**

**Москва-2015**

Работа выполнена на кафедре физической химии НИТУ МИСИС.

Научный руководитель:	кандидат физ.-мат. наук, доцент Родин Алексей Олегович
Официальные оппоненты:	д.ф.-м.н., проф., Разумовский Игорь Михайлович (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КОМПОЗИТ»)  д.ф.-м.н., проф. Колобов Юрий Романович (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»)
Ведущее предприятие:	ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Защита состоится 01 октября 2015 г. в 15 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д 212.132.08 МИСИС по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, дом 6, строение 2, аудитория А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ МИСИС.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета Д 212.132.08  
Профессор, д.ф.м.н С.И. Мухин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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). За прошедшие годы она была неоднократно дополнена и расширена. В частности, были найдены более точные решения Whipple (Уиппл) и Suzuoka (Сузуока), было рассмотрено влияние различных факторов на ЗГД (геометрия границ, зернограничная адсорбция с различными особенностями и т.д.). 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 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 травленных 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). Перечень опубликованных работ приведен в разделе «СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ»).

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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертационная работа состоит из титульного листа, оглавления, текста диссертации (введение, основная часть и заключение), списка литературы. Основная часть текста диссертации состоит из трех глав. Общий объем диссертации составляет 103 страницы, включая 40 рисунков и 11 таблиц, список литературы из 89 отечественных и зарубежных источников на 6 страницах.

В первой главе рассмотрена модель Фишера, описывающая зернограничную диффузию, приведено сравнение решений Фишера и Уиппла указанной модели. Рассмотрен вопрос о влиянии адсорбции в границах зерен на зернограничную гетеродиффузию. Проведен анализ и сравнение литературных данных по объемной и зернограничной диффузии различных элементов в алюминии, а также подробный анализ литературных данных о диффузии меди в алюминии и сплавах на его основе. Показано, что литературные данные по ЗГД меди в алюминии имеют очень большой разброс, превосходящий разброс данных по ЗГД различных элементов в *Al*, включая *Ga*, *Ge*, *Zn*, *Al* и *Fe*.

Кроме того, анализ показал, что для зернограничной диффузии  $Ga$ ,  $Ge$ ,  $Zn$  и  $Fe$  в  $Al$  выполняются основные закономерности, в частности:

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

Что касается еще одной эмпирической закономерности: чем выше адсорбция в ГЗ (меньше растворимость) тем выше значение тройного произведения, то для ЗГД  $Fe$  в  $Al$  оно не выполняется, что может быть объяснено теорией комплексобразования в ГЗ.

На основании проведенного анализа сделан вывод о том, что значения тройного произведения ЗГД  $Cu$  в  $Al$  должны располагаться между значениями для  $Fe$  и остальных элементов, так как медь, как и железо, склонна к образованию соединений с алюминием.

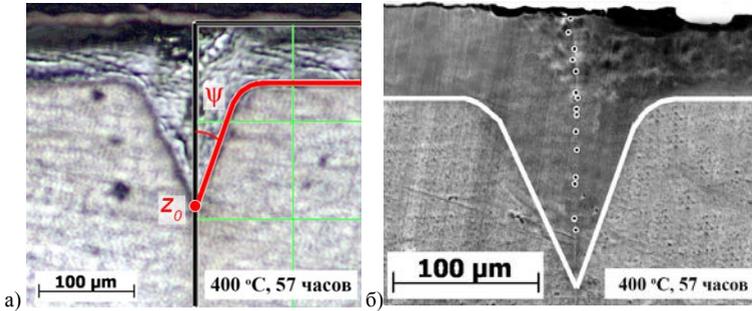
Также рассмотрен вопрос о влиянии легирования на параметры ЗГД. Показано, что легирование для разных систем приводит к противоположным результатам: в системах на основе алюминия тройное произведение ЗГД увеличивается; а в системах на основе меди и никеля – снижается.

Во второй главе приведено описание экспериментальных исследований, включая:

- приготовление образцов для исследований зернограничной диффузии;
- измерение концентрации меди в объеме и вдоль границы зерна алюминия (получение концентрационных профилей);
- подбор режимов выявления изоконцентрационного профиля и измерение углов в вершинах изоконцентрационных профилей зернограничной диффузии;
- проведение математической обработки результатов измерений и расчет коэффициентов объемной и зернограничной диффузии.

Сплавы  $Al - Cu$  приготавливали растворением необходимого количества меди в жидком алюминии при температуре около  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  на воздухе. Сплавы  $Al - Ce$  приготавливали аналогично путем растворения лигатур с составом  $Al - 5\%Ce$ . Кристаллизацию сплавов проводили на воздухе, после чего образцы гомогенизировали не менее 50 часов при температурах  $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Из слитков алюминия и сплавов алюминия вырезали пластины, которые деформировали (степень деформации  $25\text{--}50\%$ ). Затем проводили рекристаллизационный отжиг в течение получаса при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 2,5 часов при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  для образцов из сверхчистого алюминия и в течение трех часов при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  для образцов из сплавов. Далее из пластин вырезали образцы с размерами  $10 \times 30 \times 3$  мм. После этого очищали внешнюю поверхность образцов путем химического травления в горячем концентрированном растворе щелочи и проводили контроль размера зерен образцов. После изготовления образцов проводили электрохимическое нанесение меди в пиррофосфатном электролите. Перед проведением диффузионных отжигов образцы запаивали в предварительно вакуумированные ампулы с остаточным давлением воздуха  $10^{-2}$  Па.

После диффузионного отжига образцы разрезали перпендикулярно внешней поверхности образца и параллельно направлению проникновения меди. Затем проводили полировку и травление в растворе кислот  $HCl$ ,  $HNO_3$  и  $HF$ , или горячем растворе щелочи, для вытравливания границ зерен и областей с повышенной концентрацией меди, обусловленной ее диффузионным проникновением. После чего проводили исследования с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с приставкой микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и методом оптической микроскопии. На рисунке 1 приведены типичные изображения, полученные на оптическом микроскопе и РЭМ.



а – оптическое изображение, б – фотография РЭМ. На фотографиях сплошной линией обведен изоконцентрационный профиль. На фотографии б точки показывают места измерения концентрации  $Cu$  вдоль ГЗ.

Рисунок 1 – Оптические микрофотографии границы зерна с вытравленным диффузионным клином после проникновения  $Cu$

Анализ концентрации вдоль границы вытравленной области показал, что вытравленные клинья соответствуют изоконцентрационным профилям. Согласно модели Уиппла, определив геометрические параметры изоконцентрационного профиля (угол в вершине  $\varphi = 2\psi$ , глубина  $z_0$ , рис. 1а), можно рассчитать тройное произведение зернограничной диффузии:

$$s\delta D_{ГЗ}^y = \frac{8D^2 t \cot^3(\psi)}{z_0}. \quad (1)$$

Кроме того, тройное произведение ЗГД определяли по значениям концентрации меди вблизи ГЗ как функции глубины. Измерение концентрации вдоль ГЗ проводили методом МРСА с предварительной калибровкой анализатора по значениям концентрации в равновесном двухфазном сплаве.

Расчет коэффициентов диффузии в этом случае проводили методом наименьших квадратов:

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

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

где:

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

После определения одним из вышеперечисленных методов значений  $s\delta D_{ГЗ}^y$  (по концентрационному профилю вдоль ГЗ или по величине угла в вершине изоконцентрационного профиля и глубине), проводили проверку на соответствие выбранных диффузионных параметров режиму «В» в классификации Харрисона. Для этого оценивали параметры  $\alpha$  и  $\beta$ , которые в случае диффузии в режиме «В» должны удовлетворять следующим условиям:

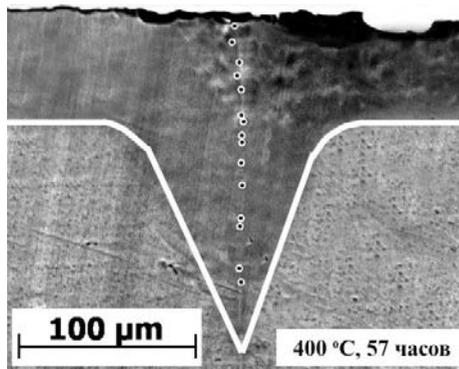
$$\alpha = \frac{s \cdot \delta}{2\sqrt{Dt}} \ll 1 \text{ и } \beta = \frac{s\delta D_{ГЗ}^y}{2D\sqrt{Dt}} \gg 1. \quad (4)$$

Было показано, что значения  $s\delta D_{ГЗ}^y$ , полученные обоими способами (по концентрациям и по углу), практически совпадают. Так как определение тройного произведения ЗГД  $s\delta D_{ГЗ}^y$  методом измерения углов в вершине изоконцентрационного профиля менее трудоемкое, чем по зависимости концентрации от глубины, и позволяет обработать большое количество границ зерен, то этот метод выбран как основной. В работе исследовали зернограничную диффузию меди в чистом алюминии, а также в сплавах  $Al - 0,1\% Cu$ ,  $Al - 0,1\% Ce$ ,  $Al - 0,01\% Ce$  при температурах от 200 до 450 °С. К сожалению, оба используемых метода оказались эффективны только при температурах в диапазоне 300–400 °С. При низких температурах концентрация меди в образцах, даже при очень длительных временах отжига, 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 большие значения углов приводили к очень большой ошибке их измерения.

Для анализа данных по образцам, отожженным при разных температурах и временах, построения логнормальных распределений, определения усредненных значений и температурной зависимости тройного произведения ЗГД использовали ПО Statistica.

В третьей главе представлены результаты проведенных исследований и их обсуждение.

На рисунках 2–4 приведены характерные фотографии диффузионных клиньев в чистом алюминии, полученных после химического травления отожженных образцов. Изменение концентрации диффузанта вдоль этих границ зерен представлено на рисунках 5–7.



Точками показаны места измерения концентрации  $Cu$ , клинообразная линия – изоконцентрационный профиль.

Рисунок 2 – Микрофотография сечения образца после диффузионного отжига при 400 °C в течение 57 часов (РЭМ), травление в щелочном растворе

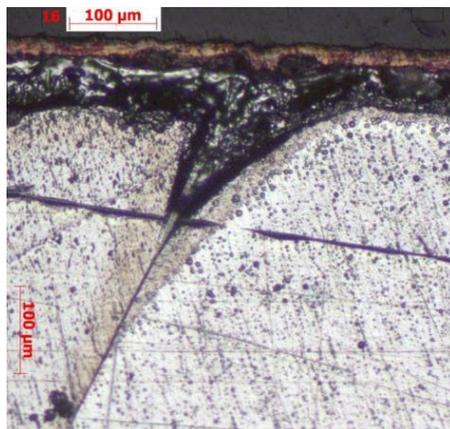
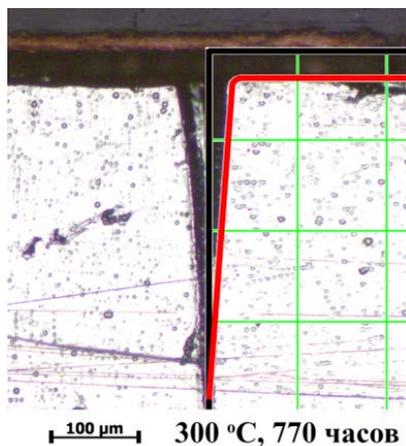


Рисунок 3 – Оптическая микрофотография сечения образца после диффузионного отжига при 350 °C в течение 103 часов, травление в щелочном растворе



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

Рисунок 4 – Оптическая микрофотография сечения образца после диффузионного отжига при 300 °C в течение 770 часов, травление в щелочном растворе

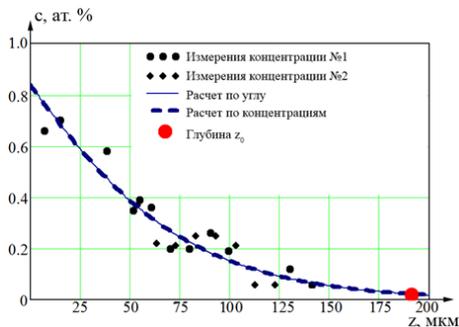


Рисунок 5 – Зависимость концентрации  $C_i$  от глубины вдоль границы зерна, результаты измерения концентрации  $C_i$  (400 °С, 57 часов)

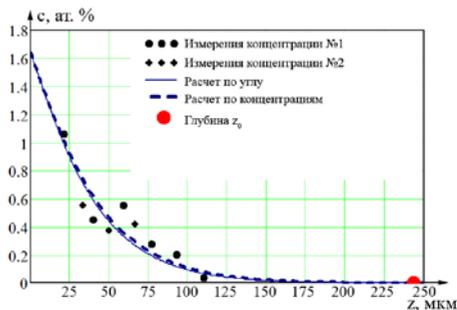


Рисунок 6 – Зависимость концентрации  $C_i$  от глубины вдоль границы зерна, результаты измерения концентрации  $C_i$  (350 °С, 103 часа)

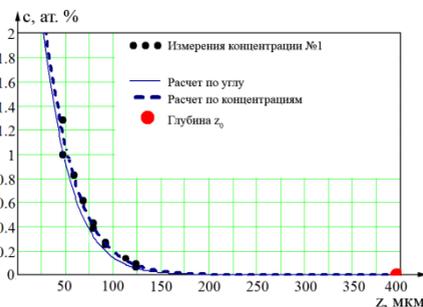


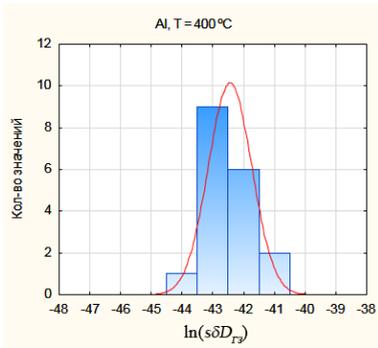
Рисунок 7 – Зависимость концентрации  $C_i$  от глубины вдоль границы зерна, результаты измерения концентрации  $C_i$  (300 °С, 770 часов)

Кроме того на рисунках 5–7 представлены концентрационные профили, построенные аналитически по значениям  $s\delta D_{ГЗ}^V$ , полученных разными способами:

- 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 по набору данных концентрационного профиля вдоль ГЗ,
- точки – значения измеренных концентраций.

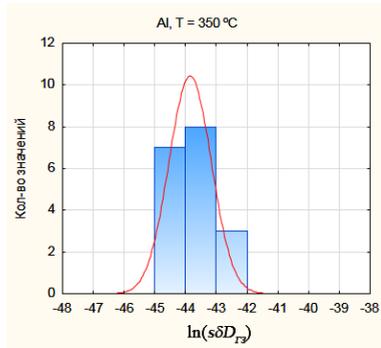
На приведенных ниже графиках (см. рисунок 8) приведены гистограммы распределения значений логарифмов тройных произведений зернограницной диффузии и результаты определения тройного произведения для каждой из указанной температур и энергии активации зернограницной диффузии в чистом алюминии.

Аналогичные результаты были получены и для сплавов алюминия.



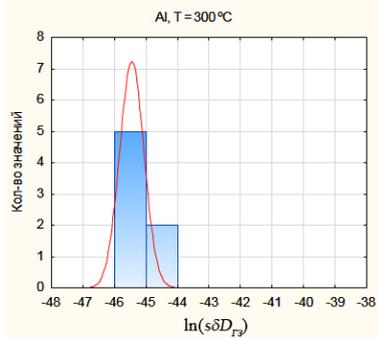
$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -42,4 \pm 0,4;$$

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



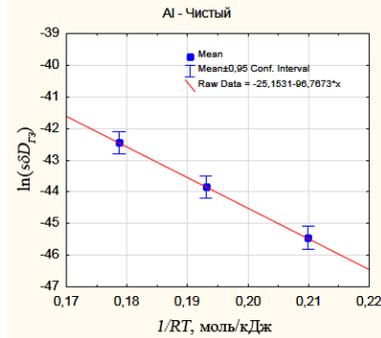
$$\ln(s\delta D_{\Gamma 3}) = -43,8 \pm 0,3;$$

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



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

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



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

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

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

Рисунок 8 – 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)

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были определены значения тройного произведения зернограничной диффузии меди в чистом алюминии и в алюминии, предварительно легированном медью и церием. Ниже полученные значения представлены в виде таблицы 1, а также в виде аррениусовской зависимости (см. рисунок 9). Как видно, полученные значения энергии активации (около 100 кДж/моль) достаточно велики. При этом эти значения значительно выше, чем для *Ga*, *Ge* и *Zn* (около 50 кДж/моль), и несколько ниже, чем для *Fe* (120 кДж/моль). Сравнение полученных значений с параметрами ЗГД других элементов в алюминии приведено на рисунке 10.

Таблица 1 – Результаты исследований ЗГД  $Cu$  в  $Al$  и сплавах  $Al$ 

Чистый Al		
T, °C	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}, M^3/c$
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	$-45,4 \pm 0,4$	$1,3 \times 10^{-20} \dots 1,8 \times 10^{-20} \dots 2,6 \times 10^{-20}$

0.1Cu		
T, °C	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}, M^3/c$
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	$-44,6 \pm 0,3$	$3,1 \times 10^{-20} \dots 4,4 \times 10^{-20} \dots 6,2 \times 10^{-20}$

0.1Ce		
T, °C	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}, M^3/c$
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	$-44,2 \pm 0,4$	$4,4 \times 10^{-20} \dots 6,5 \times 10^{-20} \dots 9,6 \times 10^{-20}$

0.01Ce		
T, °C	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}, M^3/c$
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	$\ln(s\delta D_{ГЗ0})$	$s\delta D_{ГЗ0}, M^3/c$	$Q_{ГЗ}, \text{кДж/моль}$
Al	$-25,2 \pm 1,7$	$2,1 \times 10^{-12} \dots 1,2 \times 10^{-11} \dots 6,6 \times 10^{-11}$	$-97 \pm 9$
Al – Cu0.1	$-22,1 \pm 1,4$	$6,0 \times 10^{-11} \dots 2,5 \times 10^{-10} \dots 1,0 \times 10^{-9}$	$-107 \pm 7$
Al – Ce0.1	$-21,7 \pm 1,3$	$9,6 \times 10^{-11} \dots 3,6 \times 10^{-10} \dots 1,4 \times 10^{-9}$	$-106 \pm 7$
Al – Ce0.01	$-21,7 \pm 1,5$	$8,2 \times 10^{-11} \dots 3,7 \times 10^{-10} \dots 1,6 \times 10^{-9}$	$-107 \pm 8$

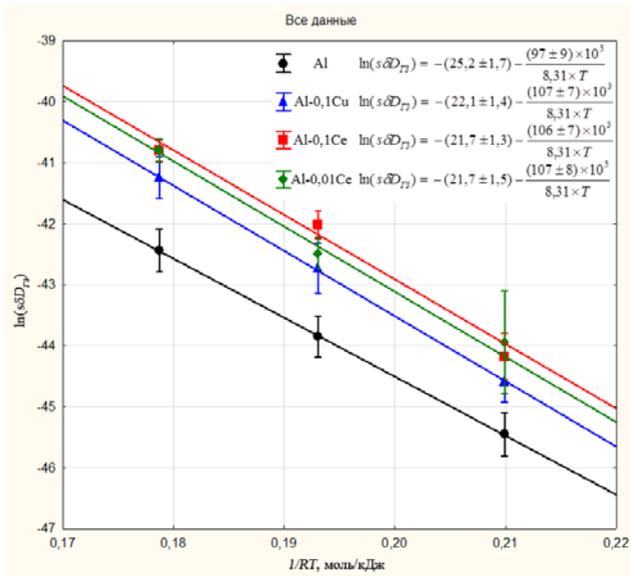


Рисунок 9 – Зависимости  $\ln(s\delta D_{T3})$  от  $1/RT$  для случаев зернограничной диффузии  $Cu$  в чистом  $Al$  и в сплавах  $Al - 0,1\%Cu$ ,  $Al - 0,1\%Ce$  и  $Al - 0,01\%Ce$

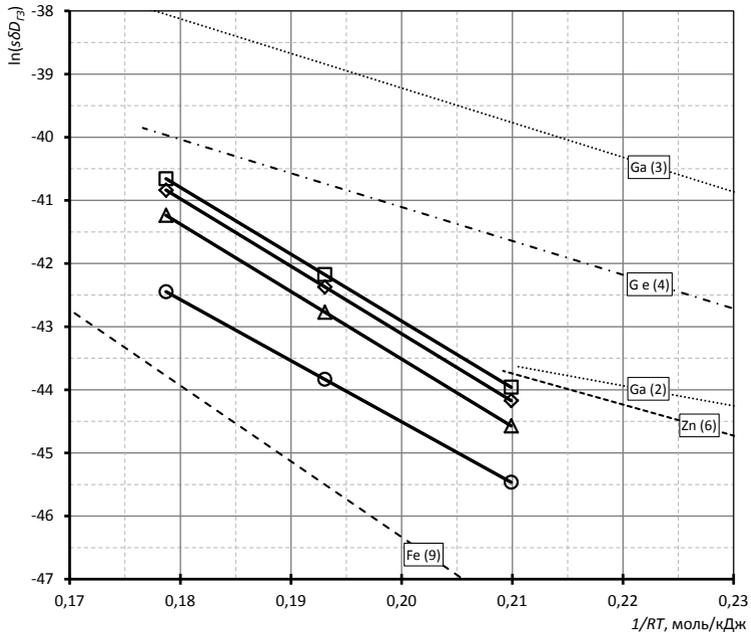


Рисунок 10 – Сравнение полученных результатов с данными по другим системам

В разделе 3.3 («Обсуждение полученных экспериментальных данных») дано объяснение основным результатам работы, а именно:

- наблюдается очень большой разброс данных для разных границ зерен даже в пределах одного образца (см. рисунки 5–8);
- тройные произведения ЗГД  $Cu$  в чистом  $Al$  существенно ниже, чем для других рассмотренных элементов, кроме  $Fe$  (см. рисунок 10);
- 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  $Al - Ce$  приблизительно в три раза больше, чем для ЗГД  $Cu$  в чистом  $Al$  при почти одинаковом значении энергии активации.

Различие в значениях тройных произведений ЗГД для разных ГЗ даже в пределах одного образца очевидно связано не с ошибкой измерений, а с различием характеристик самих границ зерен. Такой вывод можно сделать, сравнивая значения ЗГД, для одной и той же границы зерна, полученные разными методами: по геометрическим параметрам изоконцентрационного профиля (определение угла и глубину вершины изоконцентрационного профиля) и по концентрационному профилю меди вдоль ГЗ (измерение концентрации с помощью МРСА). Совпадение этих величин (см. рисунки 5–7) для одной и той же границы зерна говорит о достоверности полученных результатов. При этом значения тройных произведений для соседних ГЗ (для одного и того же образца) могли значительно отличаться.

Для объяснения более медленной зернограницной диффузии  $Cu$ , чем у других элементов с близкой растворимостью ( $Zn$ ,  $Ga$ ,  $Ge$ ), использована модель комплексообразования. Построена изотерма адсорбции с учетом возможности образования комплексов типа  $Al_2Cu$  в границе зерна. Показано, что связь между объемной и зернограницной концентрацией меди выражается с помощью двух констант равновесия: для уравнений простого обмена атомами между границей зерна и объемом:

$$Al_{ГЗ} + Cu_{об} = Al_{об} + Cu_{ГЗ}, \quad (5)$$

и уравнения образования комплекса в границе зерна:

$$2Al_{ГЗ} + Cu_{ГЗ} = Al_2Cu_{ГЗ}. \quad (6)$$

Исходя из термодинамического определения констант равновесия этих процессов:

$$b = \frac{c_{Cu(об)}c_{Al(ГЗ)}}{c_{Cu(ГЗ)}c_{Al(об)}}, \quad (7)$$

$$K = \frac{c_{Al_2Cu(ГЗ)}}{(c_{Al(ГЗ)})^2 c_{Cu(ГЗ)}}. \quad (8)$$

Получена система уравнений, позволяющая выразить все концентрации веществ через константы  $b$ ,  $K$  и концентрацию свободных атомов меди  $c_{Cu(\GammaЗ)}$  :

$$c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)} = \frac{c_{Al_2Cu(\GammaЗ)} + c_{Cu(\GammaЗ)}}{1 + 2c_{Al_2Cu(\GammaЗ)}}, \quad (9)$$

$$c_{Cu(об)} = \frac{1}{b} \cdot \frac{c_{Cu(\GammaЗ)}(1 + c_{Cu(\GammaЗ)})}{(1 - c_{Cu(\GammaЗ)})(1 + c_{Cu(\GammaЗ)} - Kc_{Cu(\GammaЗ)})}, \quad (10)$$

$$c_{Al_2Cu(\GammaЗ)} = Kc_{Cu(\GammaЗ)} \frac{(1 - c_{Cu(\GammaЗ)})^2(1 + c_{Cu(\GammaЗ)} - Kc_{Cu(\GammaЗ)})^2}{(1 + c_{Cu(\GammaЗ)})^2}, \quad (11)$$

где:

$c_{Cu\Sigma(\GammaЗ)}$  – суммарная концентрация атомов меди в ГЗ;

$c_{Al_2Cu(\GammaЗ)}$  – концентрация комплексов  $Al_2Cu$  в ГЗ;

$c_{Cu(об)}$  – объемная концентрация меди.

Расчеты распределения атомов на ГЗ были проведены для разных значений  $b$  (в диапазоне 1–10) и  $K$  (в диапазоне 0,01–10). Малые значения  $b$  соответствует малой адсорбции на ГЗ, а малое значение  $K$  – отсутствию процесса комплексообразования. На рисунке 11 представлены изотермы адсорбции и распределение меди в ГЗ между свободными атомами и атомными комплексами для значений  $b = 5$ ,  $K = 0,1$  (отсутствие комплексов) и  $K = 5$ .

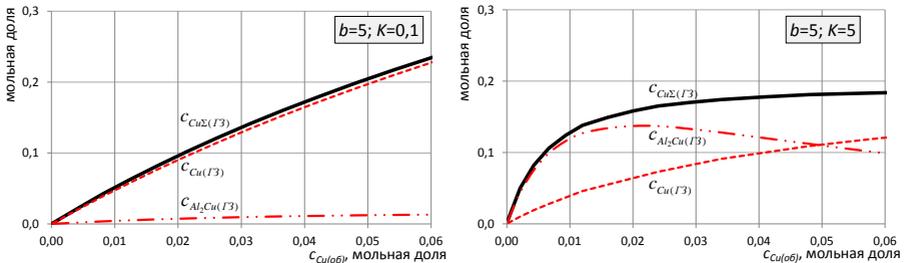


Рисунок 11 – Зависимость состава границы зерна от концентрации  $Cu$  в объеме зерна

Как видно, значения  $b = 5$  и  $K = 5$  соответствуют случаю, когда концентрация насыщения соответствует примерно половине монослоя  $Al_2Cu$  на ГЗ. Экспериментально наблюдаемые значения адсорбции меди на ГЗ алюминий-медных сплавов соответствуют 0,5–0,8 от монослоя  $Al_2Cu$ .

Далее была решена задача Фишера для зернограничной диффузии в условиях образования комплексов  $Al_2Cu$  в квазистационарном приближении.

При этом сделаны дополнительные приближения, что растворы разбавленные, а в диффузии по ГЗ участвуют только свободные атомы меди.

Тогда уравнения (9–11) можно переписать как:

$$c_{Cu\Sigma(\Gamma3)} = \frac{c_{Cu(\Gamma3)} + c_{Al_2Cu(\Gamma3)}}{1 + 2c_{Al_2Cu(\Gamma3)}}, \quad (12)$$

$$c_{Cu(об)} = \frac{1}{b} \cdot \frac{c_{Cu(\Gamma3)}}{1 - Kc_{Cu(\Gamma3)}} = F(c_{Cu(\Gamma3)}), \quad (13)$$

$$c_{Al_2Cu(\Gamma3)} = Kc_{Cu(\Gamma3)}(1 - Kc_{Cu(\Gamma3)})^2. \quad (14)$$

А задача Фишера может быть сформулирована следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 c_{Cu(\Gamma3)}(z, t)}{\partial z^2} = L(t)^{-2} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{c_{Cu(\Gamma3)}(z, t)}{1 - Kc_{Cu(\Gamma3)}(z, t)} \\ c_{Cu(\Gamma3)}(0, t) = c_{Cu(\Gamma3)\max} \\ c_{Cu(\Gamma3)}(\infty, t) = c_{Cu(об)}(y, \infty, t) = 0 \end{array} \right. \quad (15)$$

Решение этой задачи было получено в следующем виде:

$$z(t) = - \int_{c_{Cu(\Gamma3)\max}}^{c_{Cu(\Gamma3)}} \frac{d\xi}{\sqrt{-\frac{2}{bK^2L(t)^2} (K\xi + \ln|1 - K\xi|)}}, \quad (16)$$

где:

$$c_{Cu(\Gamma3)\max} = c_{Cu(\Gamma3)} \Big|_{z=0}.$$

Так как в реальном эксперименте определяют среднюю объемную концентрацию в области, прилегающей к границе, а не концентрацию в ГЗ, то при расчете необходимо пересчитывать концентрацию свободных атомов в границе зерна в объемную концентрацию. На рисунке 12 представлены зависимости логарифма объемной концентрации вблизи ГЗ от глубины для значений  $b = 3$  и  $5$  и разных значений  $K$ . Для расчетов были выбраны следующие параметры:

$\delta D_{\Gamma3} = 2,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3 / \text{с}$  (ЗГД  $Zn$  в  $Al$  при  $400^\circ\text{C}$ ),  $D = 1,8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 / \text{с}$  (объемная

диффузия  $Cu$  в  $Al$  при  $400^\circ\text{C}$ ),  $t = 100$  часов,  $L = \sqrt{\frac{\delta D_{\Gamma3}}{2}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ .

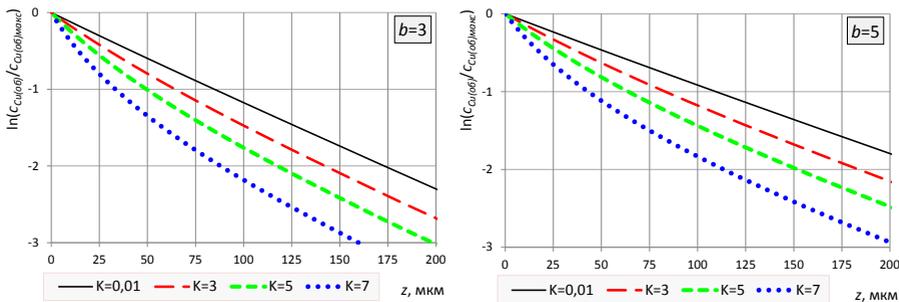


Рисунок 12 – Сравнение концентрационных профилей  $C_i$  вблизи ГЗ, рассчитанных в рамках модели комплексообразования с разными константами  $b$  и  $K$

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). Можно видеть, что тангенс угла наклона на начальном участке профиля для  $K = 5$  отличается от малых  $K$  примерно в 1,7 раз, что соответствует примерно трехкратному понижению тройного произведения ЗГД. Таким образом, увеличение константы  $K$  действует в противоположном направлении, чем увеличение константы  $b$ , которое приводит к росту Фишеровской длины.

Отсюда следует, что если энтальпия атомарной адсорбции понижает эффективную энергию активации зернограничной диффузии, то энтальпия образования кластеров, имеющая тот же знак (обычно отрицательное значение), будет ее повышать. Это полностью соответствует полученным результатам. Полученное в настоящей работе значение энергии активации на 45–50 кДж/моль больше чем для других элементов (кроме железа), а стандартная теплота образования фазы  $Al_2Cu$  примерно равна минус 50 кДж/моль.

Все проанализированные модели, связывающие ЗГД и зернограничную адсорбцию, не позволяют предсказать ускорение ЗГД в сплавах, предварительно легированных медью и церием. Особо следует отметить, что при этом эффективная энергия активации практически не изменилась. По-видимому, атомарный механизм зернограничной диффузии при легировании не изменяется. Однако, можно сделать предположение, что при этом происходит изменение структуры ГЗ, приводящее к увеличению диффузионной ширины границы зерна и измеряемого значения тройного произведения. Этот эффект схож с обнаруженным недавно методами компьютерного моделирования структурным переходом границ зерен при повышении температуры.

## 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  $Al - 0,1\% Cu$ ,  $Al - 0,1\% Ce$  и  $Al - 0,01\% Ce$ ;
- 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  $Al$ :

$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -(25,2 \pm 1,7) - \frac{(97 \pm 9) \times 10^3}{8,31 \times T}; \quad (17)$$

- 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  $Al$ :

$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -(22,1 \pm 1,4) - \frac{(107 \pm 7) \times 10^3}{8,31 \times T} \text{ - для сплава } Al - 0,1\% Cu, \quad (18)$$

$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -(21,7 \pm 1,3) - \frac{(106 \pm 7) \times 10^3}{8,31 \times T} \text{ - для сплава } Al - 0,1\% Ce, \quad (19)$$

$$\ln(s\delta D_{ГЗ}) = -(21,7 \pm 1,5) - \frac{(107 \pm 8) \times 10^3}{8,31 \times T} \text{ - для сплава } Al - 0,01\% Ce; \quad (20)$$

- 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

- 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 Metallургия»*, № 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.