

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

ХАЙРУЛЛИН АЙНУР ХАТИПОВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА В МЕДИ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, Родин Алексей  
Олегович

Москва - 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Диффузия по границам зерен. Модель Фишера ЗГД, Решение для квазистационарного случая, решение Уиппла. Классификация режимов зернограничной диффузии.....	9
1.2 Влияние различных факторов (ориентации, адсорбции и др.) на зернограничную диффузию.....	20
1.3 Исследование диффузии в меди.....	32
1.3.1 Данные по объемной диффузии в меди.....	34
1.3.2 Данные по ЗГД в меди.....	38
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
2.1 Методика подготовки образцов и результаты.....	48
2.1.1 Методика подготовки образцов для исследований диффузии никеля в медь с сплава (Fe+Cu).....	48
2.1.2 Результаты исследований диффузии никеля в медь.....	60
2.1.3 Результаты исследований диффузии никеля в сплав Fe+Cu....	63
2.1.4 Методика подготовки диффузионных образцов для изучения диффузии железа в меди и сплавы на ее основе.....	67
2.1.5 Результаты исследований диффузии железа в медь.....	81
2.1.6 Результаты исследований диффузии железа в медь, предварительно легированную железом.....	86
2.1.7 Результаты исследований диффузии в медь, предварительно легированную серой.....	90
2.1.8 Основные экспериментальные результаты.....	91
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	95
3.1 Результаты исследований диффузии никеля в медь.....	95
3.2 Результаты исследований диффузии железа в медь.....	99
3.2.1 Образование пересыщенных растворов железа в меди.....	107

ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ А МИКРОФОТОГРАФИИ, ТАБЛИЦЫ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ, КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРОФИЛИ.	125

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Диффузионные процессы в конденсированных системах играют важную роль, контролируя общий массоперенос вещества, а также с образование и рост фаз. Знание параметров диффузии важно при описании процессов формирования необходимой структуры, а также при прогнозе степени деградации в условиях эксплуатации при повышенных температурах. Отдельно следует рассматривать системы с внутренними поверхностями раздела, адсорбция на которых приводит к ряду специфических эффектов (например, к охрупчиванию и ускоренному разрушению). При этом скорость диффузии по внутренним поверхностям раздела может превосходить диффузию в объеме на несколько порядков. С 30-х годов двадцатого века границам зерен и межфазным границам уделяли отдельное внимание при изучении диффузии. Систематические исследования диффузии по границам зерен начали проводить с 50-х годов, и за это время было однозначно сформулировано, что при понижении температуры ниже  $0,7 T_{пл}$  вклад массопереноса по границам зерен в общий массоперенос становится значительным и сравнимым с прямым массопереносом по объему зерна, а глубина проникновения вещества вблизи ГЗ многократно больше, чем вдали от них [1].

Однако, исследования в некоторых системах требуют корректировки этих представлений. В частности, можно говорить об аномалиях зернограницной диффузии железа и кобальта в меди. Так, в системе Fe-Cu исследования ЗГД проводили разные группы, которыми были получены противоречивые результаты [2,3,4]:

- плохо линеаризуемые концентрационные профили, что затрудняет выбор моделей для обработки результатов [2];
- аномальные значения параметров зернограницной диффузии, и существенный сдвиг температурных диапазонов, соответствующих разным диффузионным режимам [4];

- отсутствие опережающей зернограничной диффузии при исследованиях в области неразбавленных растворов [5].

Аналогичные результаты были получены и для диффузии кобальта в меди.

Следует отметить наличие общих черт в этих системах: кроме химической близости железа и кобальта, обе системы описываются перитектическими диаграммами фазового равновесия без химических соединений и в обеих системах наблюдали повышение поверхностного натяжения свободной поверхности и границ зерен [6,7]. Последний факт кажется основным и вызывает интерес, так как до этого систематические исследования проводили на системах с положительной зернограничной адсорбцией.

Еще одной системой на основе меди, которая характеризуется отрицательной адсорбцией, является система Cu-Ni. Эта система отличается полной растворимостью элементов друг в друге, а отрицательная адсорбция более слабая.

В этом смысле, изучение зернограничной диффузии и адсорбции никеля и железа представляют значительный интерес, как демонстрация эффекта отрицательной адсорбции.

**Цель работы.** Изучить особенности диффузионных процессов в системах с отрицательной адсорбцией на примере диффузии никеля и железа в меди, при больших концентрациях диффузанта.

Для реализации данных целей были поставлены следующие задачи:

- провести критический анализ литературных источников о данных системах;
- провести исследования диффузионных процессов в системах Ni-Cu и Fe-Cu;
- оценить влияние легирования на диффузионные характеристики границ зерен меди;

- проверить модель, учитывающую появление дополнительной движущей силы, связанной с градиентом поверхностной энергии, при зернограничной диффузии.

#### **Научная новизна:**

- экспериментально установлено, что при диффузии железа в чистой меди и в меди, предварительно легированной железом и серой, не наблюдается опережающая зернограничная диффузия;

- экспериментально установлено, что зернограничная диффузия никеля в концентрированных растворах системы Ni-Cu существенно медленнее, чем диффузия в разбавленных растворах;

- предложено модифицированное уравнение Уиппла, которое позволяет корректно обрабатывать профили зернограничной диффузии в системах с полной растворимостью;

- экспериментально показано, что наличие железа на границах зерен не меняет кинетических характеристик границ зерен меди;

- экспериментально установлено, что при диффузии железа в медь возможно формирование пересыщенного твердого раствора вблизи поверхности раздела Fe/Cu и дано термодинамическое обоснование этого результата.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В ходе работы показано, что диффузионные процессы, протекающие при относительно невысоких температурах, имеют ряд существенных особенностей. В частности, в системах с отрицательной адсорбцией зернограничная диффузия при значительных концентрациях диффузанта протекает существенно медленнее, чем при малых концентрациях, а в некоторых случаях опережающая зернограничная не наблюдается вообще. В таких системах использование параметров зернограничной диффузии, полученных для разбавленных растворов (изотопными методами) приводит к сильно завышенным глубинам проникновения по границам зерен. Показано, что в системах с ограниченной растворимостью может наблюдаться образование

пересыщенных твердых растворов, если диффузия и релаксационные процессы в одной из сосуществующих фаз существенно заторможены. Эти эффекты следуют учитывать, при обработке сплавов с металлическими покрытиями или при соединении деталей из разнородных элементов. В работе предложен способ корректного предсказания концентрационных профилей зернограничной диффузии в системах с полной растворимостью.

**Положения, выносимые на защиту:**

- на примере диффузии никеля и железа в меди экспериментально показано, что отрицательная адсорбция на границах зерен приводит к существенному замедлению зернограничной диффузии;

- показано, что тройное произведение зернограничной диффузии никеля в медь описывается следующей аррениусовской зависимостью:  $P = 8 \cdot 10^{-13} \exp(-165000/RT)$  м<sup>3</sup>/с, а сами значения  $P$  отличаются от литературных данных в 5-50 раз. Эта разница возникает из-за особенностей условий измерения и, в частности, из-за разного вклада зернограничной адсорбции;

- представлено модифицированное решение Уиппла для зернограничной диффузии, соответствующее диффузии из слоя конечной толщины в системах с полной растворимостью;

- показано, что отрицательная адсорбция железа на границах зерен меди приводит к отсутствию опережающей зернограничной диффузии железа в меди;

- показано, что при диффузии в паре железо-медь при средних температурах отжига формируются пересыщенные твердые растворы железа в меди. Степень пересыщения, определенная как отношение максимальной концентрации в твердом растворе к предельной растворимости при данной температуре, составляет 15 при 650 °С и понижается с ростом температуры.

- сформулированы условия формирования пересыщенных твердых растворов в системах с ограниченной растворимостью.

**Апробация результатов исследования.** Основные положения и результаты работы докладывались на международных научных конференциях:

- «XV INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTEGRANULAR AND INTERPHASE BOUNDARIES IN MATERIALS IIB-2016, MOSCOW, July 2016»,

- «DSL 2017», Vienna, Austria, June,

- «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования», Магнитогорск, апрель 2017

- «34th European Conference on Surface Science – ECOSS-34, Aarhus C, Denmark, August 2018»

- 2-ая конференция «Физика Конденсированных Состояний», посвященной 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна. Черноголовка. с 31-го мая по 4-е июня 2021 года.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 4 научных статьях, входящих в перечень рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых базой данных Scopus.



## 1 Аналитический обзор

### 1.1 Диффузия по границам зерен. Модель Фишера ЗГД, Решение для квазистационарного случая, решение Уиппла. Классификация режимов зернограничной диффузии

Диффузия вдоль границ зерен - одно из специфических явлений массопереноса в поликристаллических твердых телах. Тот факт, что границы зерен в металлах создают каналы с высоким коэффициентом диффузии, был известен еще в 1930-х годах, на основе косвенных данных. Надежно, быстрая зернограничная диффузия (ЗГД) была зарегистрирована с помощью автордиографических изображений [8], на основе которых Ле Клером [9] было оценено соотношение между коэффициентами диффузии вдоль границ зерен и в объеме. Разница составила несколько порядков величины.

Хоффман и Тернбалл применили метод радиоактивных изотопов для изучения самодиффузии в серебре [10]. Таким образом, они получили точные зависимости концентрации от глубины и коэффициенты объемной самодиффузии для монокристаллов. Для поликристаллов были получены результаты с глубоко проникающими «хвостами», которые были объяснены влиянием диффузии вдоль границ зерен. Для описания такого поведения в поликристаллах Дж.С. Фишером была предложена теоретическая модель, связывающая зернограничную и объемную диффузию в кристалле [11]. Большинство методов математической обработки ЗГД основано на геометрической интерпретации модели Фишера. В этой модели граница зерна представляет из себя полубесконечную однородную и изотропную пластину с высоким коэффициентом диффузии, встроенную в изотропный кристалл с низким коэффициентом диффузии, расположенную перпендикулярно внешней поверхности между двумя соседними зернами, как представлено на рисунке 1. Граница зерна определяется двумя физическими параметрами: шириной границы  $\delta$  и коэффициентом диффузии  $D_{Гз}$ .

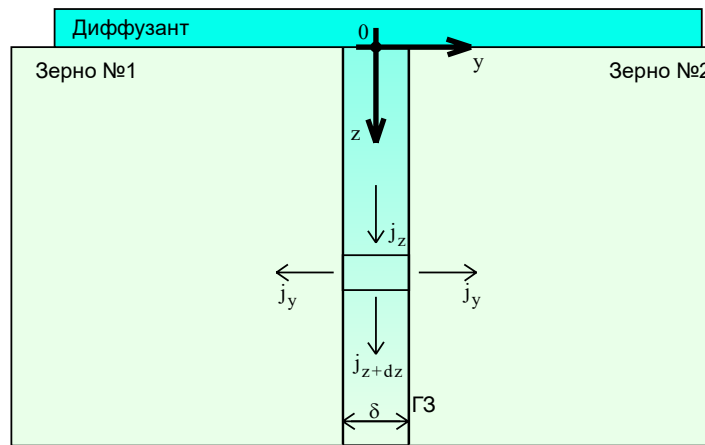


Рисунок 1 – Модель Фишера для ЗГД

Ширина границы соответствует нескольким межплоскостным расстояниям. Общепринято, что ширина границы зерна равна примерно  $\delta=0,5-1$  нм. На данный момент эта величина – компромисс между данными, полученными из диффузионных исследований, данными о структуре материала с анализом полей напряжений и деформации и результатами компьютерного моделирования систем с границами зерен.

Фишером были сформулированы следующие предположения для описания ЗГД.

- граница зерна – тонкая однородная изотропная пластина шириной  $\delta$ , расположенная перпендикулярно поверхности, между двумя полубесконечными зернами, т.е. диффундирующие потоки от соседних границ 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;

- концентрация в ГЗ (шириной  $\delta$ ) постоянна по сечению на данной глубине;

Математически эта диффузионная задача может быть описана, если использовать второй закон Фика [12] к диффузии внутри зерна и внутри зернограницной пластины.

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

и уравнение баланса вещества в границе зерна:

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

где  $t$  – время;

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

$c$  – концентрация в объеме зерна;

$c_{ГЗ}$  – концентрация в границе зерна;

$j_z$  – потоки вещества в соответствующих точках вдоль ГЗ;

$j_y$  – потоки вещества из границы в объем.

В соответствие с 1-м законом Фика потоки вещества в уравнении (2) расписываются следующим образом:

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

Непрерывность концентраций и диффузионных потоков между границей зерна и объемом обеспечивается условием:

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

Уравнения (1), (2), (3), (4) представляют из себя систему, с помощью которой описывается зернограничная диффузия с учетом оттока в объем. Позднее такой режим был назван режимом «В», согласно классификации Харрисона. [13]. Подробнее о классификации диффузионных кинетик ниже.

Решая данную задачу, Фишером было предложено дополнительное условие, при котором поток в объеме зерна по оси  $z$  отсутствует:

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

Начальные и граничные условия были выбраны в соответствии с задачей диффузии из постоянного источника на поверхности в полубесконечный образец с нулевой начальной концентрацией:

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

При этих условиях может установиться так называемый квазистационарный режим в границе зерна, при котором концентрация в границе зерна будет меняться очень медленно:

$$\frac{\partial c_{ГЗ}(z, t)}{\partial t} \approx 0 \quad (7)$$

Если исходные уравнения разбить на два независимых уравнения, то считая, что прямой поток в объеме зерна вдоль оси  $z$  отсутствует, получим:

$$\begin{cases} \frac{\partial c(y,z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(y,z,t)}{\partial y^2} \\ c(y,z,0) = 0 \\ c(0,z,t) = c_{Г3}(z,t) \\ c_{Г3}(\infty,t) = c(y,\infty,t) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

И

$$\begin{cases} D_{Г3} \frac{\partial^2 c_{Г3}(z,t)}{\partial z^2} \Big|_z = -\frac{2}{\delta} D \frac{\partial c(y,z,t)}{\partial y} \Big|_{y=\frac{\delta}{2}} \\ c_{Г3}(0,t) = c(y,0,t) = c_{\text{макс}} \\ c_{Г3}(\infty,t) = c(y,\infty,t) = 0 \end{cases} \quad (9)$$

Решение уравнения (8) выглядит таким образом:

$$c(y,z,t) = c_{Г3}(z,t) \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (10)$$

И является решением задачи при диффузии в полубесконечный образец с постоянной концентрацией на поверхности [14].

Функция  $\operatorname{erfc}(y)$  определяется следующим образом:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \quad (11)$$

Дифференцируя уравнение (10) по  $y$ , и подставляя в уравнение (9), получаем следующую систему:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 c_{Г3}(z,t)}{\partial z^2} = L(t)^{-2} c_{Г3}(z,t) \\ c_{Г3}(0,t) = c(y,0,t) = c_{\text{макс}} \\ c_{Г3}(\infty,t) = c(y,\infty,t) = 0 \end{cases} \quad (12)$$

где  $L$  – так называемая Фишеровская длина ЗГД, которая определяется следующим образом:

$$L = \sqrt{\frac{\delta D_{ГЗ}}{2}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}} \quad (13)$$

Решая данное уравнение, получаем:

$$c_{ГЗ}(z, t) = c_{\text{макс}} \cdot \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \quad (14)$$

Что приводит к общему решению задачи

$$c(y, z, t) = c_{\text{макс}} \cdot \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (15)$$

Уравнение (15) является решением Фишера. При этом зная времена отжига и объемные коэффициенты диффузии определяется двойное произведение ЗГД  $\delta D_{ГЗ}$ .

### ***Решение Уиппла***

Более точное решение математической задачи, сформулированной Фишером (1) и (2) было получено Уипплом [15], использовавшим метод преобразования Фурье-Лапласа. Решая задачу Фишера, Уиппл учел прямой поток объемной диффузией, и предложил представить решение в виде суммы двух членов:

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

Первый член в уравнении (16) соответствует прямому потоку диффузанта внутрь зерен из внешнего источника. Второй член описывает вклад оттока из границы зерна. При этом первый и второй член можно расписать таким образом:

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

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

где  $\sigma$  - переменная интегрирования;

$D_{ГЗ}^y$  - обозначения коэффициента ЗГД, определяемого по решению Уишпла.

Упрощая выражения (16) и (18) получаем:

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

Зная концентрацию на глубине в границе зерна, объемную диффузию и время можно рассчитать двойное произведение ЗГД.

Аналогичные решения для диффузии из мгновенного источника, чаще используемого при применении радиоизотопных методов, было получено Созуокой [16]:

$$c_1(z, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \quad (20)$$

$$c_2(y, z, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi Dt}} \int_1^{\frac{D_{\Gamma 3}}{D}} \left[ \frac{z^2}{4Dt\sigma} - \frac{1}{2} \right] \frac{1}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt\sigma}\right) \times \\ \times \operatorname{erfc} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{D_{\Gamma 3} - D}{D_{\Gamma 3} - \sigma D} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{y - \delta}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma - 1)\sqrt{Dt}}{\left(\frac{D_{\Gamma 3}}{D} - 1\right)\delta} \right) \right] d\sigma \quad (21)$$

где,  $c_1$  – вклад объёмной диффузии из источника в объём в направлении  $z$ ,  $c_2$  – вклад ЗГД.

Полученные решения, с одной стороны, значительно сложнее для анализа, однако позволили отказаться от предположения квазистационарности режима диффузии и позволяют использовать более широкий диапазон концентрационного профиля. Анализ показывает, что решение Уиппла совпадает с решением Фишера в области концентраций 0,1-0,4  $C_0$ .

### ***Классификация режимов ЗГД***

Первой и наиболее широко используемой классификацией для поликристаллов является классификация диффузионных кинетик по Харрисону. Она подразумевает под собой три режима, названные типом А, В, С.

Для оценки диффузионных кинетик используют два безразмерных параметра:

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{Dt}} \quad (22)$$

где  $s$  – фактор сегрегации (будет рассмотрен в п 1.2).

$$\beta = \frac{s\delta D_{\Gamma 3}}{2D\sqrt{Dt}} \quad (23)$$



В физическом плане, параметр  $\alpha$  определяет соотношение между размером области границы зерна и путем объемной диффузии, а  $\beta$  – соотношение плотностей потоков по ГЗ и по объему зерна.

Кинетический режим типа А наблюдается после диффузионных отжигов при высоких температурах и больших временах выдержки, показан на рисунке 2. Так как путь зернограничной диффузии пропорционален  $t^{1/4}$ , а путь объемной диффузии  $t^{1/2}$ , то увеличение времени приводит к сокращению разницы между потоком по объему и по границе зерна. Естественно, что выделить зернограничный поток из объемного становится все сложнее. Поэтому зернограничная диффузия при высоких температурах проявляется в виде увеличения глубины проникновения диффузанта с уменьшением размера зерна и, соответственно, определяемого коэффициента объемной диффузии, однако моделей, позволяющих выделить параметры зернограничной диффузии не существует. Величина, которую можно измерить из таких профилей называется – эффективным коэффициентом диффузии  $D_{эфф}$ , который является средневзвешенным коэффициентом объемной диффузии и зернограничной.

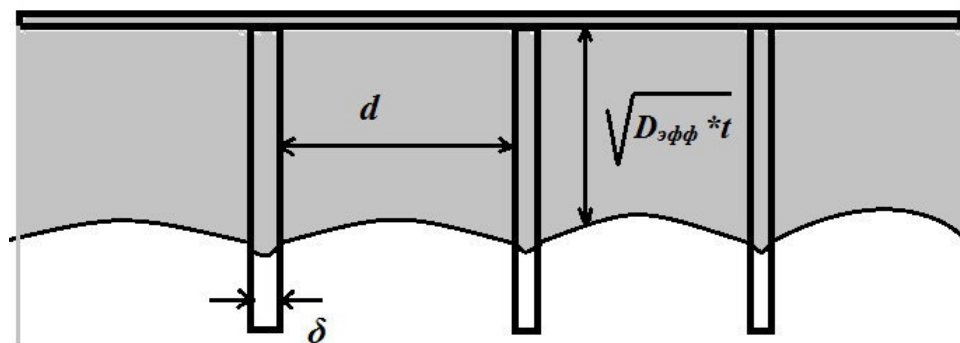


Рисунок 2 – Иллюстрация диффузионного режима типа А

Для кинетического режима А характерны значения параметров:  $\alpha \ll 1$  и  $\beta \ll 1$ . Т.е. большая часть диффундирующего вещества проникает в материал по объему зерна.

При понижении температуры ниже  $0,7 T_{пл}$  роль границ зерен в массопереносе становится значительной, что соответствует кинетическому режиму «В». Для его реализации необходим компромисс между не очень большим временем отжига (чтобы сохранялась разница между зернограничным и объемным потоками), но достаточным, чтобы можно было надежно фиксировать распределение концентрации по глубине, показан на рисунке 3. После такого отжига диффузионная длина  $\sqrt{Dt}$  должна быть много меньше, чем размер зерна (межграничное расстояние)  $d$  и намного больше, чем ширина границы  $\delta$ . Если диффузия протекает с атомами растворенного вещества с сегрегацией должна рассматриваться эффективная ширина  $s\delta$ . Условия можно записать в следующем виде:

$$s\delta \ll \sqrt{Dt} \ll d \quad (24)$$

Таким образом, потоки диффузии в объеме, соседствующие с границами зерен не будут перекрываться, поэтому можно считать, что отдельные границы зерен изолированы.

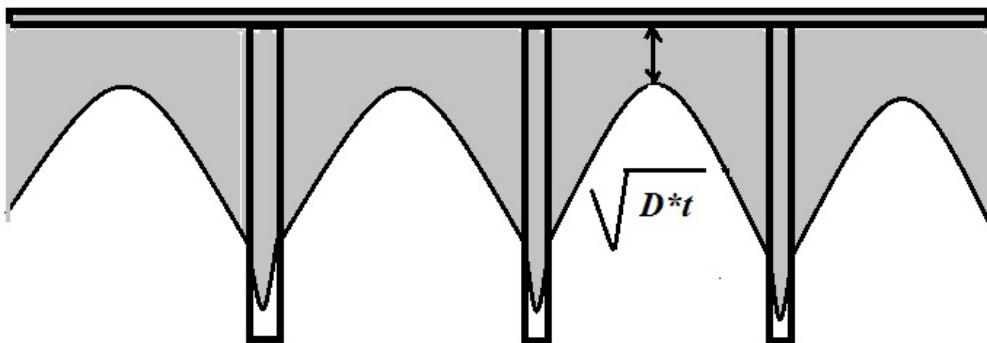


Рисунок 3 – Иллюстрация диффузионного режима типа В.

Для кинетического режима типа В характерны следующие параметры:  $\alpha \ll 1$  и параметра  $\beta \gg 1$ . Т.е концентрация диффундирующего вещества в объеме в большей части создается оттоком из границы зерна.

Кинетический режим типа С проявляется при низких температурах (близко к  $0,3 T_{пл}$ ) или/и при очень коротких временах отжига. Для этого режима характерно отсутствие объемной диффузии, и массоперенос осуществляется по границам зерен без отвода в объем зерен, показан на рисунке 4. В этом случае справедливо неравенство 25:

$$\sqrt{Dt} \ll s\delta \quad (25)$$

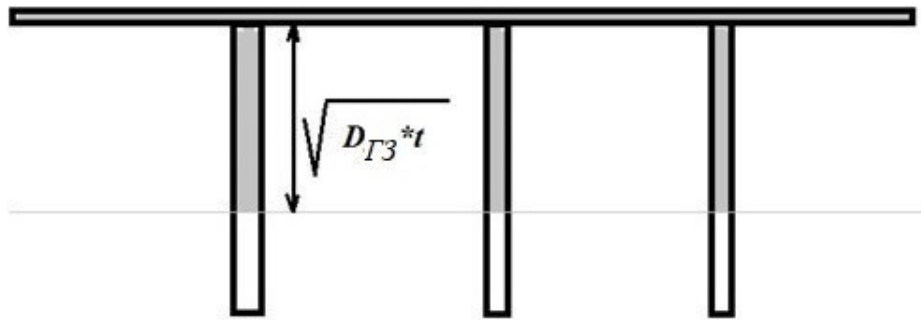


Рисунок 4 – Иллюстрация диффузионного режима типа С

Значения параметров составляют  $\alpha \gg 1$  и  $\beta \gg 1$ .

Таким образом, изучение зернограничной диффузии возможно в кинетических режимах «В» и «С», причем прямое определение коэффициента зернограничной диффузии возможно лишь в режиме «С». Сложность заключается в том, что количество диффузанта внутри материала очень мало в таком случае. Фактически единственным методом, позволяющим провести систематические исследования по определению именно коэффициента диффузии является метод радиоизотопов с послойным анализом.

Вторая проблема заключается в том, что параметры  $\beta$  и  $\alpha$  могут быть определены только после проведения эксперимента и, соответственно, проверяются после того, как получен результат обработки.

Таким образом, в этой главе рассмотрена наиболее общая классификация диффузионных кинетик. Более сложные классификации представлены в работах [17,18,19].

## 1.2 Влияние различных факторов (ориентации, адсорбции и др.) на зернограничную диффузию

В реальных условиях в кристаллах содержится очень много дефектов, что, естественно, сказывается на процессах, протекающих в них. Различают различные дефекты: вакансии, дислокации, фазовые и межзеренные границы.

Межзеренные границы в кристаллах являются дефектами двумерными, разделяющие одинаковые области кристаллической структуры с различной ориентацией. Зерна в поликристаллах ориентированы хаотично, поэтому существует достаточно широкий интервал различающихся границ. Разориентация двух смежных зерен и ориентация плоскости границы относительно них определяют природу границы. Граница зерна характеризуется не менее чем пятью макроскопическими параметрами: три для оси вращения и два для ориентации плоскости границы зерна. Имеются достаточные простые границы – это границы кручения и границы наклона. В общем случае можно выделить следующие категории для описания границ:

- Малоугловые границы – это границы с разориентацией меньше  $15^\circ$ , с ясно различимыми дислокациями в решетке;
- Большеугловые границы – это границы с разориентацией больше  $15^\circ$ , где структура дислокаций сложна и не очевидна;
- Специальные границы – границы с высоким соответствием решетки (например, границы со специальными углами разориентации);
- Общие границы – это границы, представляющие средний тип границ в поликристалле.

Малоугловые границы представляют из себя места в кристалле, с небольшой разориентировкой. Их часто описывают как периодическое множество последовательных дислокаций. Обычно малоугловыми границами принято считать границы с углом разориентации меньше  $15^\circ$ . В этих границах

связи между атомами искажены слабо, поэтому энергия малоугловых границ ниже, по сравнению с большеугловыми.

Большеугловые границы – места в кристалле с разориентировкой более  $15^\circ$ . В таком случае расстояние между дислокациями становится очень маленьким, что приводит к перекрытию ядер дислокаций, мешающее идентифицировать отдельно взятые дислокации. Поэтому в большеугловых границах имеются области с плохими соответствиями решеток, при которых связи между атомами разорваны либо частичны искажены, следовательно, энергия таких границ выше, по сравнению с малоугловыми [20].

Специальные границы образуются при специфических разориентациях зерен и ориентациях плоскости границы, при котором, смежные решетки могут совмещаться с небольшими искажениями, при этом, являясь, по факту, большеугловыми. Следовательно, такие границы имеют значительно более низкую энергию, чем другие случайные большеугловые границы. Диффузионные параметры, характеризующие индивидуальную границу зерна могут сильно зависеть от угла разориентировки соседних зерен [21]. Общепринято, что диффузионная подвижность атомов в так называемых «специальных» ГЗ (ГЗ с такими углами разориентировки, что большая доля атомов занимает положения на ГЗ, которые соответствуют положениям, получаемым трансляцией положений атомов в объемах зерен, как справа, так и слева от границы) на порядок ниже, а энергия активации диффузии по таким границам растет до значений, близких к объемным [22] (рисунок 5).

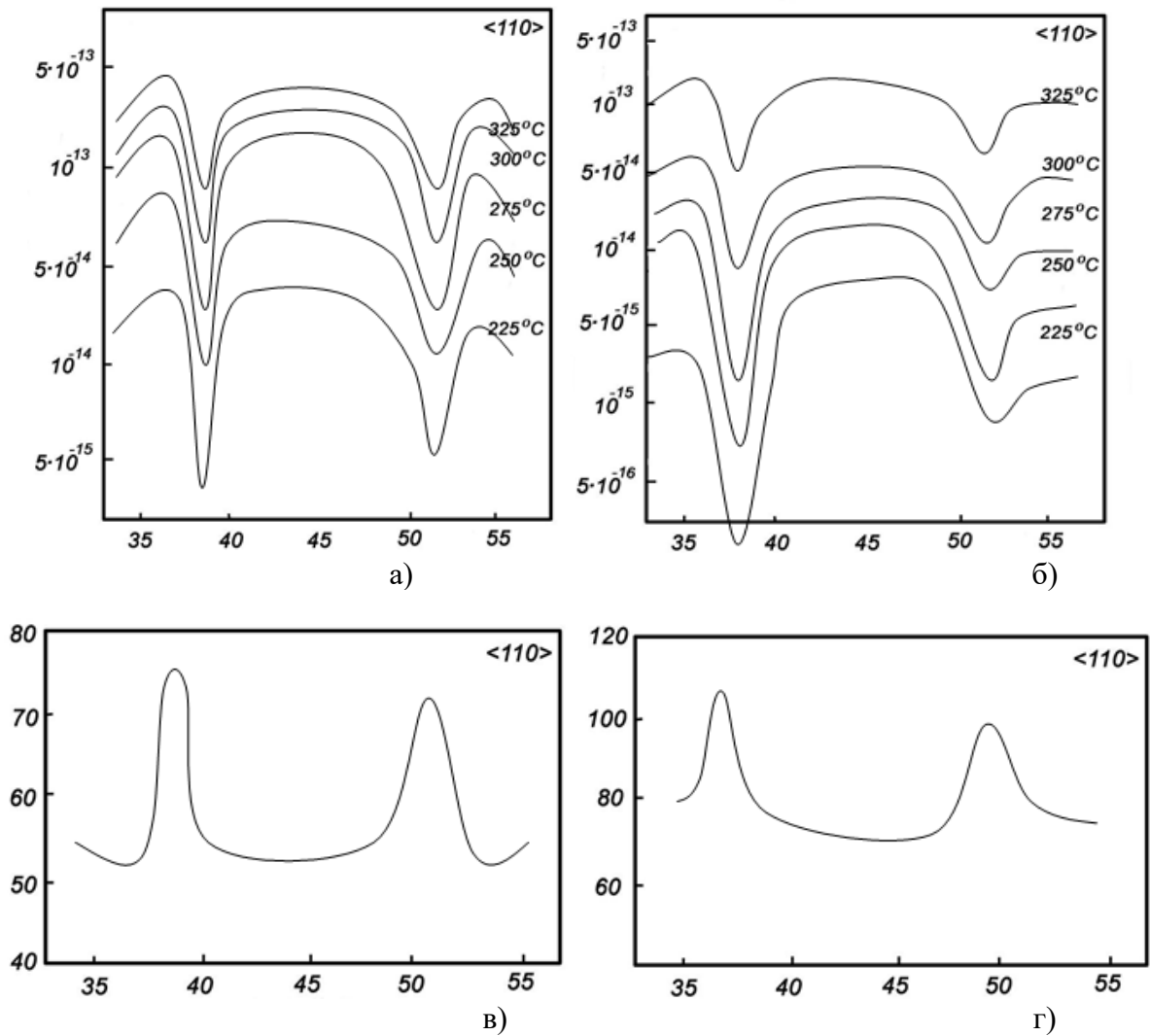


Рисунок 5 – Зависимость тройного произведения зернограничной диффузии  $P = s\delta D_{G3}$  ( $\text{м}^3/\text{с}$ ) при различных температурах (а, б) и энергии активации (кДж/моль) зернограничной диффузии (в, г) от угла разориентировки  $\theta$  ( $^\circ$ ) границ зерен  $\langle 100 \rangle$  для диффузии Zn в Al (а, в - границы наклона, б, г - границы кручения)

Практически, все вышеизложенное в разделе 1.1 и 1.2 рассмотрено для случая самодиффузии. Если рассматривать диффузию второго компонента в матрицу, то появляется еще один эффект, оказывающий влияние на диффузионный процесс: зернограничная сегрегация или адсорбция. Согласно классическому определению адсорбцией называется самопроизвольное изменение (чаще всего увеличение) концентрации на поверхности раздела по сравнению с объемом. Величине адсорбции можно дать разные определения:

По Гиббсу – это избыток вещества, связанный с наличием поверхности раздела или поверхностное сгущение концентрации;

По Гугенгейму – это разница концентраций на поверхности и в объеме, приведенная к единице поверхности.

Причиной адсорбции является наличие разницы в локальной плотности вещества и некомпенсированность химических связей для атомов или молекул на поверхности. Чаще всего, когда говорят об адсорбции рассматривают адсорбцию на свободной поверхности или на межфазной поверхности. Так как наличие такой поверхности естественно и является необходимым для сосуществования разных фаз, то можно говорить о равновесной адсорбции. Границы зерен не являются равновесным дефектом, поэтому можно говорить лишь об условной равновесной адсорбции на границах зерен, однако учитывая тот факт, что они существуют на практике неограниченно долго можно перенести описание адсорбции на поверхности на адсорбцию на границах зерен.

Адсорбция (сегрегация) на границах зерен важное явление, так как часто приводит к зернограничному охрупчиванию и межзеренному разрушению материалов [23].

О важности учета зернограничной адсорбции при описании диффузии по границам зерен впервые указали Бокштейн Б.С, Светлов И.Л. и Магидсон [24]. Ими было предложено ввести эффективную емкость границы зерна  $k_s$  при учете количества вещества на границах. Позднее Гиббс предложил модифицировать модель Фишера введя коэффициент обогащения границы ( $s$ ) и модифицировав решение Фишера, введя

$$C_{gb} = sc \quad (26)$$

В рамках такого подхода, в решении Фишера можно только заменить двойное произведение  $\delta D_{\Gamma 3}$  тройным произведением  $P = s \delta D_{\Gamma 3}$  без изменения остальных членов уравнения:

$$c(y, z, t) = c_{\text{макс}} \cdot \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (27)$$

$$L = \sqrt{\frac{s\delta D_{ГЗ}^{\phi}}{2}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}} \quad (28)$$

Аналогичные преобразования справедливы и для решения Уиппла

$$c(y, z, t) = c_{\text{макс}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{c_{\text{макс}} z}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_1^{\infty} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\sigma Dt}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left( \frac{y - \frac{\delta}{2}}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma - 1)D^{3/2}t^{1/2}}{s\delta D_{ГЗ}^y} \right)\right] d\sigma \quad (29)$$

Отметим, что в этом подходе не рассматриваются причины линейной связи зернограничной и объемной концентраций, а лишь вводится некоторый закон, связывающий эти величины. Введенный коэффициент обогащения позволяет описать влияние обогащения границы зерна на отток вещества с ГЗ в объем. Естественно, что чем больше отношение  $c_{ГЗ}/c$  тем меньше будет этот отток и тем глубже будет проникновение вдоль границы зерна.

Учитывая, что диффузионный процесс в объеме достаточно медленный, а в границе устанавливается режим, близкий к стационарному можно сделать предположение об установлении локального равновесия между границей зерна и прилежащим к нему объемом. Тогда можно рассматривать адсорбцию как равновесный эффект и использовать термодинамическое описание адсорбции, например, с использованием изотерм адсорбции.

В простейшем случае соотношение концентраций на границе зерен и в объеме описывают линейной изотермой – так называемой изотермой Генри:

$$s = \left(\frac{C_{ГЗ}}{C}\right)_{x=\pm\frac{\delta}{2}} \quad (30)$$

где  $C_{ГЗ}$  – концентрация в ГЗ,  $C$  - концентрации в объеме.



Обычно, эта зависимость выполняется при концентрациях значительно меньше предельной растворимости элементов в матрице. Очевидно, что такое соотношение не может выполняться и для систем с полной растворимостью. Более общее описание адсорбции на границах зерен было дано МакЛином, а позднее – Хондросом и Си. В этих работах было дано теоретическое и экспериментальное обоснование применения изотерм, аналогичных изотерме Лангмюра и изотерме БЭТ, выведенных для адсорбции газов (паров) на поверхности твердых тел.

При этом можно увидеть, что при малых концентрациях эти изотермы переходят в линейные. Учитывая, что в диффузионных экспериментах часто используются очень малые концентрации (например, в методе радиоактивных изотопов), а для обработки данных используют «хвосты» концентрационных профилей, то линейная связь между концентрацией на границах зерен и в объеме оправдана при использовании диффузионных моделей во многих случаях.

Обработывая большой массив экспериментальных данных (см. рисунок 5) Хондрос и Си вывели корреляцию между коэффициентом обогащения ГЗ и растворимостью адсорбирующегося элемента – так называемое правило Хондроса и Си [25]:

$$s = \frac{K}{C_B} \quad (31)$$

где  $K$  – некоторая константа.

То есть коэффициент сегрегации обратно пропорционален пределу растворимости сегрегирующей примеси при данной температуре, показанной на рисунке 5.

Таким образом, появляется возможность качественно предсказать поведение диффундирующего элемента в сравнении с самодиффузией.

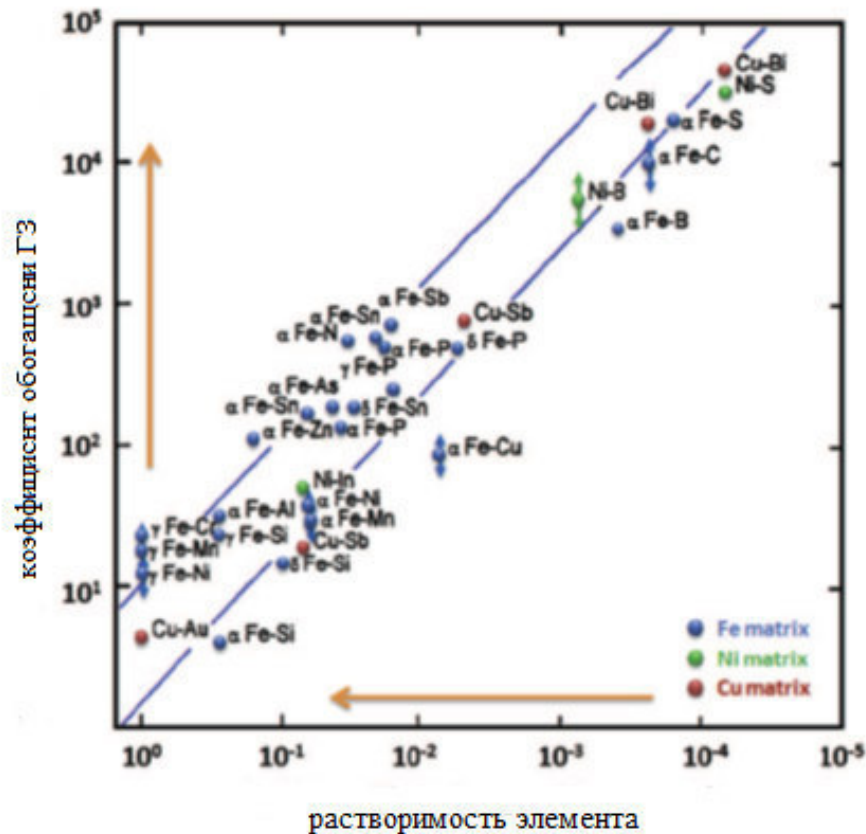


Рисунок 5 – Корреляция между растворимостью и коэффициентом обогащения

Следует отметить тот факт, что практически во всех указанных на рисунке 5 системах примесь понижает температуру ликвидус.

Согласно модели Бартона это означает, что адсорбция на ГЗ в этих системах должна быть положительной. В рамках этой модели коэффициент обогащения определяется соотношением производных

$\left(\frac{\partial T_l}{\partial c}\right) / \left(\frac{\partial T_s}{\partial c}\right)$  определяемых линиями ликвидуса и солидуса. Возрастание

температур ликвидуса и солидуса соответствует отрицательной адсорбции, а убывание – положительной

Бокштейн, Фрадков Беке [26] показали, что концентрационный профиль должен искривляться, а сама диффузия замедляться при приближении к насыщенному зернограничному раствору, что хорошо видно из изменения оттока вещества при больших концентрациях. В той же работе они проанализировали влияние взаимодействия атомов в рамках модели

регулярного раствора. Используя изотерму Фаулера авторы показали, что уравнение, описывающее зернограничную диффузию изменяется. Аналогичный подход был реализован [27] при учете неоднородности поверхности с использованием изотермы Темкина [28]. Эти работы фактически не выходят за пределы модели Фишера-Гиббса, так как учитывается только изменения коэффициента обогащения ГЗ и, как следствие этого, оттока вещества в объем.

Дальнейшее развитие моделей макроскопического описания ЗГД было сопряжено с отказом от некоторых представлений, введенных Фишером. В частности, были рассмотрены эффекты, связанные с сильным взаимодействием атомов между собой, что приводило к необходимости отказаться от ряда представлений, введенных Фишером:

- Эффект «отравления». Предполагалось, что из-за сильного отталкивания между атомами разного типа диффузанта не может занимать места, рядом с атомами определенного типа. Этот эффект может быть связан со структурой ГЗ, при котором места на ГЗ обладает очень высокой энергией или с наличием примесей, которые предварительно имеются в матрице, адсорбируются на ГЗ, и исключают эти места из диффузионного процесса, за счет значительного отталкивания атомов диффузанта и данной примеси [29]. Такое поведение показано в работе [30], при легировании меди железом тройное произведение ЗГД серебра уменьшается практически линейно с увеличением концентрации железа и при добавлении 1% ат. железа уменьшение составляет порядка 30%.

- Эффект комплексообразования. Предполагалось, что ряд атомов теряет свою подвижность, если он связывается в комплексы с другими атомами такого же или другого типа.

В рамках модели образования атомных комплексов предполагается, что атомы диффундирующего элемента на ГЗ могут находиться в двух состояниях:

- в виде свободных атомов, то есть в состоянии, когда они могут перемещаться независимым образом как обычный компонент раствора;

- в виде атомов, связанных в комплекс определенного химического состава, неспособных к перемещению до того момента, пока комплекс не распадется.

Таким образом, атомный комплекс - это неподвижное образование из двух и более атомов, время жизни которого много больше, чем величина, обратная частоте атомных скачков в границе зерна. Если дополнительно предположить, что время жизни атомных комплексов сравнимо с промежутком между скачками атомов в объеме зерна, то понятно, что при установлении квазиравновесия между границей зерна и объемом процессы перехода атома из объема на ГЗ (и наоборот) и образования атомных комплексов происходят одновременно и находятся в динамическом равновесии. Модель была подробно рассмотрена в нескольких публикациях [31,32,33].

Дальнейшие исследования по образованию комплексов стало возможно с помощью компьютерного моделирования. Так, моделируя систему с сильным притяжением между атомами разного типа (Al-Fe), было показано [34], что атомы Fe в границе зерна располагаются не хаотично, а образуя определенные структуры, с координационным числом близким к соединению  $Al_3Fe$ . Качество потенциала взаимодействия при этом было достаточно высокое, так как оно позволило полностью описать коэффициент объемной диффузии Fe в Al. В работе по моделированию диффузии в системе Cu-Fe [35] было получено, что атомы образуют комплексы, размеры которых могут расти со временем. Скорость роста определяется энергией взаимодействия и параметрами диффузии. Образовав комплекс атомы исключаются из диффузионного процесса. Таким образом эффект образования кластеров является одной из причин замедления ЗГД, так как при этом практически не остается подвижных или свободных атомов.

Описанные выше эффекты связаны с модификацией числа диффундирующих атомов или числа позиций, в которых атомы могут находиться. Еще одним эффектом, связанным с адсорбцией, является появление дополнительной движущей силы (эффект Марангони), связанной с градиентом поверхностного натяжения.

- Эффект градиента поверхностного натяжения, возникающего при химической диффузии за счет градиента концентрации.

Наличие градиента концентрации в системах с сильной адсорбцией на поверхности (положительной или отрицательной), согласно модели Гиббса, возникает градиент поверхностного натяжения. Соответственно, необходимо учесть этот эффект и при зернограничной химической диффузии, так как при самодиффузии энергия границы зерна не изменяется. Системы можно разделить на три группы:

- слабая адсорбция на границах и отсутствие градиента поверхностной энергии;
- диффузانت адсорбируется положительно на ГЗ и понижает ее поверхностную энергию;
- диффузانت адсорбируется положительно на ГЗ и повышает ее поверхностную энергию.

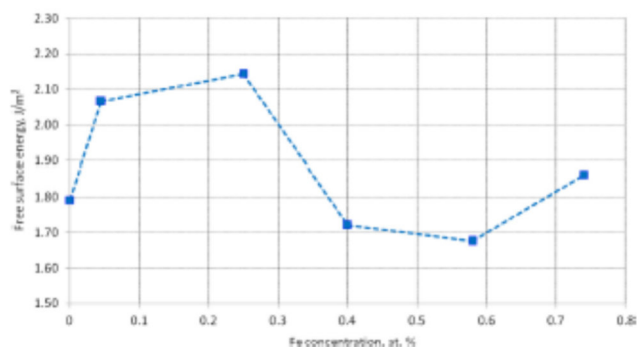
При положительной адсорбции градиент поверхностной энергии границы зерна направлен противоположно градиенту концентрации, а движущие силы со-направлены. При отрицательной адсорбции силы действуют в противоположных направлениях.

Из сравнения можно сделать следующие выводы:

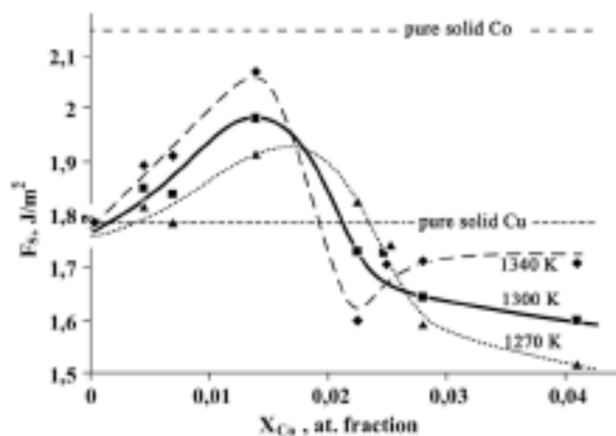
1 Поверхностное натяжение оказывает дополнительное влияние на концентрационный профиль, причем действует в ту же сторону, что и коэффициент обогащения, усиливая эффект.

2 Эффект, связанный с градиентом поверхностного натяжения, сильнее для отрицательной адсорбции, чем для положительной.

К настоящему моменту систематические исследования поверхностного натяжения проведены только на меди, для большого количества двойных систем [36]. Для примесей, положительно адсорбирующихся на поверхности, поверхностное натяжение падает, для отрицательных – возрастает. При легировании меди железом и кобальтом увеличение концентрации этих элементов приводит к увеличению поверхностного натяжения по сравнению с чистой медью, показано на рисунке 6 [6,7].



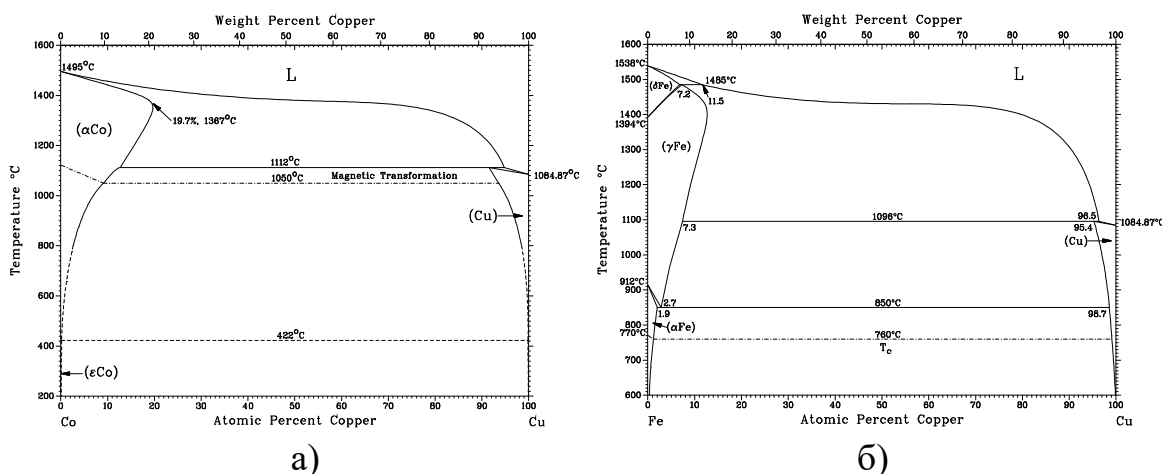
а



б

Рисунок 6 – Изотермы поверхностного натяжения для сплавов меди с железом (а) [7], кобальтом (б) [6].

В этом смысле, описанный выше эффект увеличения поверхностного натяжения в сплавах Fe-Cu и Co-Cu предсказуем, так как обе системы перитектического типа рисунок 7, а значит этот эффект соответствует правилу Бартона.



а)

б)

а – Co-Cu, б – Fe-Cu

Рисунок 7 – Фазовые диаграммы

Недавние исследования методом радиоактивных изотопов для кобальта и железа [37-38] позволили определить параметры зернограничной диффузии в режимах «В» и «С». При этом значения тройных произведений для диффузии в меди, оказались ниже, чем для самодиффузии и диффузии никеля в меди, что соответствует идее отрицательной адсорбции, хотя сами авторы работ считают, что адсорбция положительна. Следует отметить, что численное подтверждение положительной адсорбции, полученное в этих работах изначально предполагало, что она будет большой и положительной, так как при этом использовали диффузионный метод определения коэффициента обогащения на основе сравнения тройного произведения ЗГД, полученного в режиме «В» с коэффициентом ЗГД, полученным из режима «С».

При этом было показано, что если в медь предварительно ввести железо, то при одной температуре картина резко меняется, и параметры зернограничной диффузии значительно вырастают, а при остальных- ничего не происходит. Это полностью соответствует наличию максимума на изотерме поверхностного натяжения и переходу от отрицательной адсорбции к положительной со значительным увеличением значения тройного произведения.

Также в работе [39], в которой изучалась сегрегация никеля в медь, авторы выделяют, что на форме кривой сегрегации на стороне богатой медью

параметр сегрегации практически равен нулю, т.е. для малых составов не наблюдается тенденции к сегрегации. Подробное исследование адсорбции в работе [40] также показало склонность к отрицательной адсорбции никеля во всем концентрационном диапазоне. Для моделирования адсорбции в системах сплавов Ni-Cu использовались многочисленные модели (методы), например: Монте-Карло [41]; методы, основанные на электронной структуре [42] и модель Ленгмюра-Маклина [43]. Все приведенные выше модели предсказывают, что атомы Cu будут сегрегировать на поверхность (для всего диапазона составов) сплава Ni-Cu, а, соответственно, никель будет адсорбироваться отрицательно. Это предсказание было подтверждено экспериментально методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [44], атомно-зондовой полевой ионной микроскопии (AP-FIM) [45], спектроскопии ионного рассеяния (ISS) [46], рассеяния низкоэнергетических ионов (LEIS) [47] и электронной Оже-спектроскопией (ОЭС) [48]. Таким образом, можно считать, что никель в меди, наряду с железом и кобальтом представляет собой элемент с отрицательной адсорбцией.

### **1.3 Исследование диффузии в меди**

Экспериментальные исследования диффузии в меди достаточно обширны и разнообразны как по элементам, так и по методам.

Наиболее точными методами считаются методы, основанные на диффузии радиоактивных изотопов. Метод применим как для исследования химической диффузии, так и для случая самодиффузии. Метод делится на определение радиоактивности тонкого слоя, отделяемого от основного образца, или, наоборот, измерении активности оставшейся части. На данный момент характерные толщины слоев, которые могут быть отделены и проанализированы, равны примерно 0,5 - 1 мкм. Учитывая, что активность пропорциональна количеству радиоактивного вещества в исследуемом объеме, то вместо концентрации элемента можно использовать его



активность. К относительным недостаткам этого метода следует отнести тот факт, что уровень концентрации всегда крайне мал, и при изучении концентрационных зависимостей требуется изготавливать большое количество образцов для каждой концентрации, проводя исследования отдельно в каждом образце.

Следующим, достаточно надежным способом определения коэффициента диффузии является послойный химический анализ, когда химическим методом определяется концентрация в снятых слоях. В последнее время этот метод применяется редко, в связи с большой трудоемкостью, так как требует проведения экспериментального определения концентрации в каждом снятом слое. При этом толщина слоя должна быть достаточной, для определения количества определяемого элемента. Одной из причин отказа от послойного химического анализа является развитие метода микрорентгеноспектрального анализа, проводимого с помощью энерго-дисперсионного или волно-дисперсионного анализаторов. Эти устройства являются стандартной приставкой к растровой электронной микроскопии и сочетают относительно высокое пространственное разрешение (1-5 мкм) с достаточно высокой точностью и чувствительностью (в зависимости от элемента, до 0,1%). Преимуществом является, что за относительно короткое время можно определять непосредственно концентрации элементов как функции концентрации, что особенно важно при изучении систем с сильной зависимостью коэффициента диффузии от концентрации.

Существуют другие методы, основанные на измерении сопротивления, микротвердости, травимости (металлографический метод), однако они не являются общими для разных материалов и выбор индивидуален в каждом случае. Кроме того, переход от измеряемой величины к концентрации часто неоднозначен.

Поэтому при анализе литературных данных в основном выбирали наиболее надежные данные, относящиеся к изотопным методам, или, измеренные с помощью микрорентгеноспектрального анализа.

Далее приведены основные результаты в виде таблиц с данными и в графическом представлении, а также обзор соответствующей литературы.

### 1.3.1 Данные по объемной диффузии в меди

В данном подразделе рассмотрены основные данные по объемной диффузии в меди. В таблице 1 представлены диффундирующие элементы, основные параметры их диффузии, температурные интервалы, краткое описание эксперимента и ссылки на работы.

Основной массив данных получен радиоизотопным методом с измерением активности от снятого слоя или остаточной активности образца. Микрорентгеноспектральный анализ в основном использован для исследований систем с большой растворимостью. По данным таблице 1 были построены зависимости логарифма объемной диффузии  $\log(D)$  от обратной температуры  $1/T$ . График зависимости представлен на рисунке 8. Для удобства сравнения диффузионные данные были экстраполированы на интервал температур  $0,5 - 0,9T_{mCu}$ .

Среди изученных элементов можно выделить центральный массив данных, с параметрами диффузии, близкими к случаю самодиффузии меди. Существенно большие энергии активации и более низкие коэффициенты диффузии имеют Rh, Ru, Nb ( $E > 240$  кДж/моль), далее следуют Ni, Co, Fe, Pt, Cr, Pd ( $210 < E < 240$  кДж/моль). Отдельно выделяется церий с аномально низким значением энергии активации. Остальная группа элементов относится к группе со значением энергии активации диффузии, отличающейся всего на 10 % от самодиффузии.

Таблица 1 – Литературные данные по объемной диффузии различных элементов в Cu

Элемент	Темп. диапазон	Метод измерения	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E_A, \text{кДж/моль}$	Год [ссылка]
<i>Ag</i>	550 – 1000	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{110}\text{Ag}$ .	$6,1 \times 10^{-5}$	194,7	1970 [49]
<i>Au</i>	812 – 1069	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{110}\text{Au}$	$9,0 \times 10^{-5}$	212,5	1977 [50]
<i>Pb</i>	733 – 952	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{210}\text{Pb}$	$8,6 \times 10^{-5}$	182,4	1977 [50]
<i>Fe</i>	732 – 1024	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{59}\text{Fe}$	$1,3 \times 10^{-4}$	215,6	1973 [51]
<i>Al</i>	700 – 1075	Микрорентгеноспектральный анализ	$8,0 \times 10^{-6}$	181,3	1973 [52]
<i>Ni</i>	700 – 1050	Микрорентгеноспектральный анализ	$2,3 \times 10^{-4}$	235,3	1971 [53]
<i>Pd</i>	807 – 1050	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя	$1,7 \times 10^{-4}$	227,6	1963 [54]
<i>Co</i>	807 – 1078	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{60}\text{Co}$	$1,9 \times 10^{-4}$	226,5	1958 [55]
<i>Ge</i>	702 – 1016	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{68}\text{Ge}$	$4,0 \times 10^{-5}$	187,4	1970 [56]
<i>Bi</i>	801 – 1075	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{207}\text{Bi}$	$7,7 \times 10^{-5}$	178,1	1977 [50]
<i>Zn</i>	895 – 947	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{65}\text{Zn}$	$4,1 \times 10^{-5}$	192,8	1967 [57]
<i>Cu</i>	890 – 1061	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{64}\text{Cu}$ и $^{67}\text{Cu}$	$7,8 \times 10^{-5}$	211,3	1969 [58]
<i>In</i>	798 – 1081	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{114}\text{In}$	$1,9 \times 10^{-4}$	196,4	1978 [59]
<i>Pt</i>	750 – 1075	Микрорентгеноспектральный анализ	$6,7 \times 10^{-4}$	233	1976 [60]
<i>Rh</i>	750 – 1075	Микрорентгеноспектральный анализ	$3,3 \times 10^{-4}$	242,4	1976 [61]
<i>Ru</i>	948 – 1062	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{103}\text{Ru}$	$8,5 \times 10^{-4}$	257,1	1973 [62]
<i>Be</i>	700 – 1075	Микрорентгеноспектральный анализ	$6,6 \times 10^{-5}$	195,6	1973 [63]
<i>Ce</i>	752 – 970	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{207}\text{Ce}$	$2,4 \times 10^{-8}$	111,6	1970 [64]
<i>Cr</i>	800 – 1070	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{51}\text{Cr}$	$1,2 \times 10^{-4}$	223,6	1971 [65]
<i>Nb</i>	807 – 906	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{95}\text{Nb}$	$2,4 \times 10^{-4}$	251	1970 [66]
<i>S</i>	800 – 1000	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{35}\text{S}$	$2,3 \times 10^{-3}$	206,6	1970 [67]

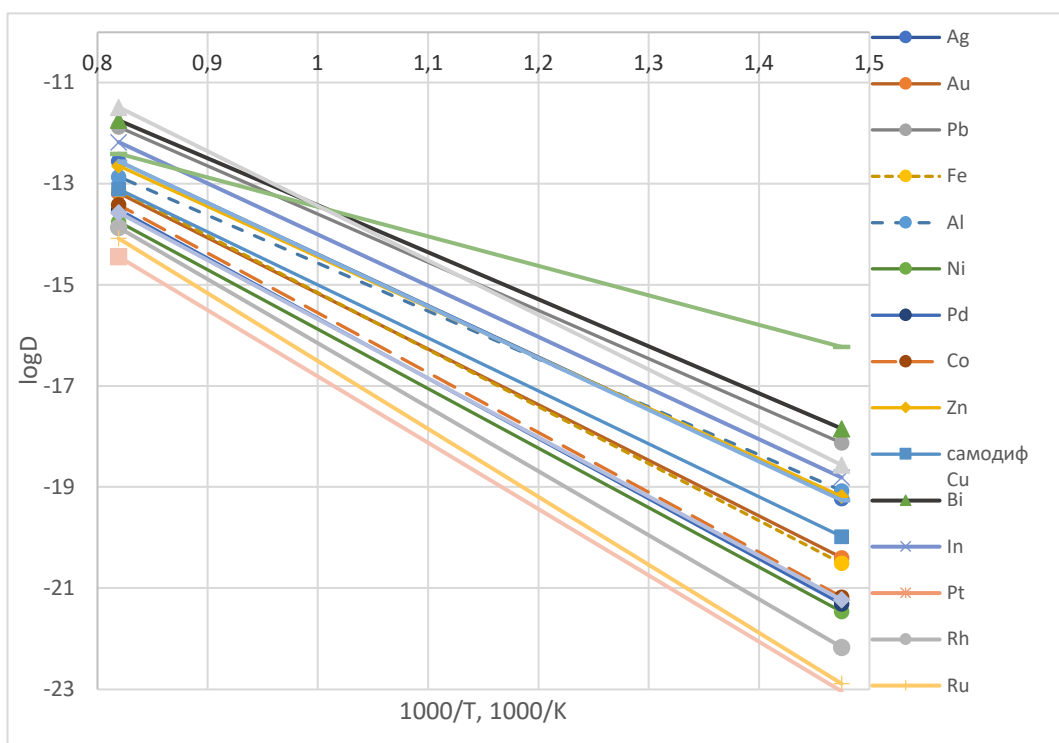


Рисунок 8 – Зависимость  $\log D$  от  $1000/T$  для диффузии в Cu различных элементов

Чтобы продемонстрировать сходимость результатов разных авторов проанализируем их на примере диффузии никеля и железа. В следующей таблице 2 и на рисунке 9 представлены данные по объемной диффузии Ni в Cu известные на настоящее время. Интервал температур для диффузии Ni в Cu составляет от 340 до 1076 °C. В 4-х исследованиях из 6 применялся радиоизотопный метод.

Таблица 2 – Литературные данные по объемной диффузии Ni в Cu

№	Элемент	$T$ , °C	Метод, особенности эксперимента	$D_0$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$E_{об}$ , кДж/моль	год, ссылка
1	Ni	340 – 677	Масс-спектрометрия вторичных ионов	$7,6 \times 10^{-5}$	225	1996 [68]
2	Ni	743 – 1076	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{63}\text{Ni}$	$2,7 \times 10^{-4}$	236,6	1958 [55]
3	Ni	695 – 1069	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{63}\text{Ni}$	$3,8 \times 10^{-4}$	237,8	1959 [69]
4	Ni	899 – 1067	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{63}\text{Ni}$	$1,7 \times 10^{-4}$	231,5	1964 [70]
5	Ni	700 – 1075	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{66}\text{Ni}$	$1,9 \times 10^{-4}$	232,8	1972 [71]
6	Ni	700 – 1050	Микрорентгеноспектральный анализ	$2,3 \times 10^{-4}$	235,3	1971 [53]

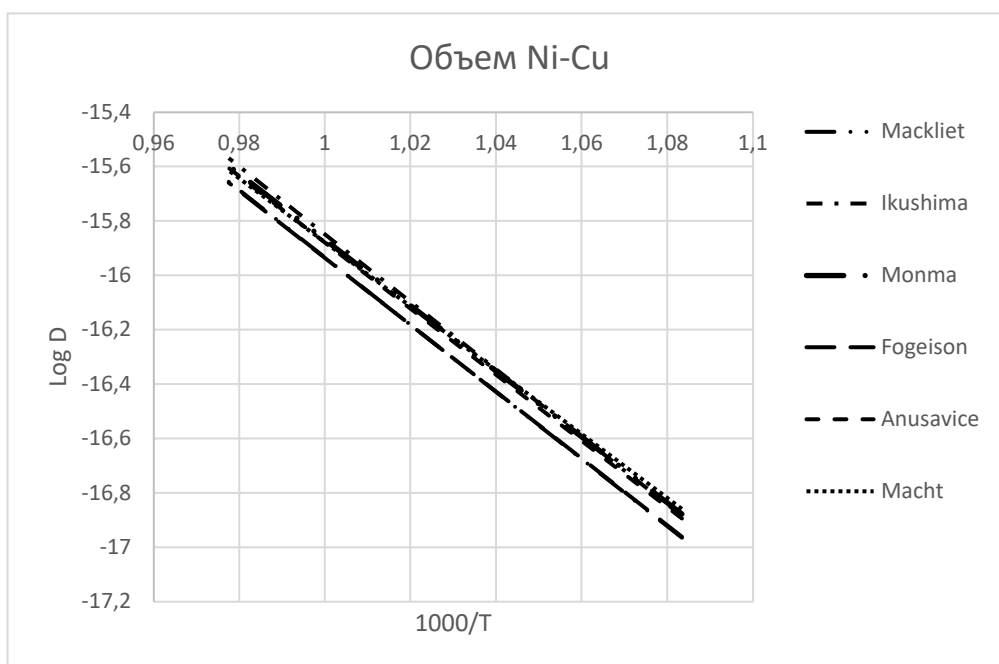


Рисунок 9 – Зависимость  $\log D$  от  $1000/T$  для диффузии Ni в Cu

В таблице 3 и на рисунке 10 приведены данные по объемной диффузии Fe в Cu, в том числе 4 работы, использующие метод радиоактивных изотопов и 1 работа, в которой бы применен метод микрорентгеноспектрального анализа.

Таблица 3 – Литературные данные по объемной диффузии Fe в Cu

№	Элемент	$T$ , °C	Метод, особенности эксперимента	$D_0$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$E_{об}$ , кДж/моль	год, ссылка
1	Fe	732 – 1024	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{59}\text{Fe}$	$1,3 \times 10^{-4}$	215,6	1973 [51]
2	Fe	790 – 1001	Резистометрический метод	$1,13 \times 10^{-4}$	214,1	1978 [72]
3	Fe	695 – 1069	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{59}\text{Fe}$	$1,4 \times 10^{-4}$	216,9	1958 [55]
4	Fe	717 – 1056	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя $^{59}\text{Fe}$	$1,0 \times 10^{-4}$	213,3	1961 [73]
5	Fe	700 – 1075	Снятие слоев с измерением остаточной активности $^{59}\text{Fe}$	$1,4 \times 10^{-4}$	217,7	1971 [74]
6	Fe	650 – 1000	Микрорентгеноспектральный анализ	$3 \times 10^{-6}$	187	2012 [75]
7	Fe	378 – 1074	Масс-спектрометрия вторичных ионов	$1 \times 10^{-5}$	196,8	1996 [76]

Для объемных диффузионных данных Fe в Cu были построены зависимости логарифма объемной диффузии  $\log(D)$  от обратной температуры  $1/T$ . График зависимости представлен на рисунке 10.

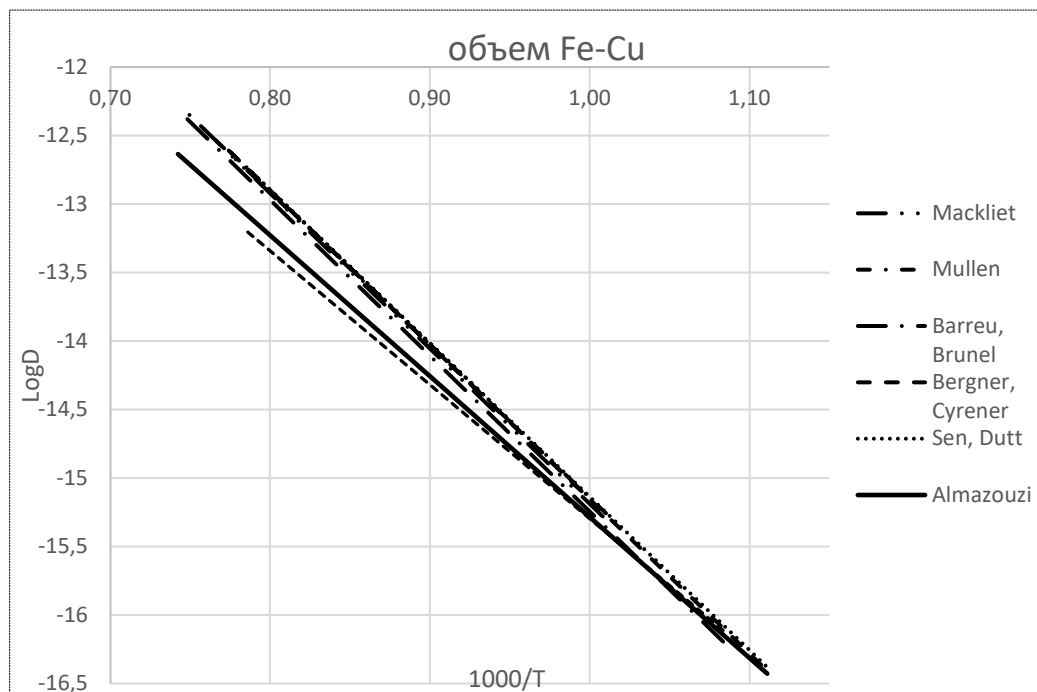


Рисунок 10 – Зависимость  $\log D$  от  $1000/T$  для диффузии Fe в Cu

Представленные данные показывают хорошую сходимость данных разных авторов. Причем для никеля в меди наблюдается некоторое различие в предэкспоненциальном множителе, а энергия активации практически совпадает. Для железа – имеется небольшое различие в энергии активации (чуть более 10%), которое приводит к некоторому различию предсказываемых коэффициентов диффузии при высоких температурах и практически полное совпадение – при низких.

В целом различие в коэффициентах диффузии не превышает 20-30%.

### 1.3.2 Данные по ЗГД в меди

В данном подразделе рассмотрены основные данные по ЗГД в меди. В таблице 4 также по аналогии с разделом 1.3.1 представлены литературные данные по тройным произведениям ЗГД 14 элементов в меди. Ниже приведены

эти данные представлены на рисунке 11 в виде аррениусовской зависимости, приведенные для единого интервала температур ( $0,5 - 0,9T_{плCu}$ ).

Таблица 4 – Литературные данные по ЗГД различных элементов в Cu

№	Элемент	$T$ , °C	Метод, особенности эксперимента	$s\delta D_{Г30}$ , м <sup>3</sup> /с	$E_{гз}$ , кДж/моль	год, ссылка
1	<i>Ag</i>	398 – 618	Снятие слоев с измерением остаточной активности <sup>110</sup> <i>Ag</i> .	$2,3 \times 10^{-15}$	75,3	1970 [49]
2	<i>Au</i>	400 – 700	Микрорентгеноспектральный анализ	$5 \times 10^{-16}$	83,9	1969 [77]
3	<i>As</i>	336 – 543	Снятие слоев с измерением остаточной активности <sup>73</sup> <i>As</i>	$7,9 \times 10^{-16}$	51,7	1970 [78]
4	<i>Cd</i>	340 – 500	Авторадиография	$5,1 \times 10^{-13}$	48,5	1961 [79]
5	<i>In</i>	500 – 546	Масс-спектрометрия вторичных ионов	$1,2 \times 10^{-14}$	86	1972 [80]
6	<i>Cu</i>	685 – 1062	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>64</sup> <i>Cu</i>	$2,3 \times 10^{-14}$	107	1972 [81]
7	<i>Zn</i>	500 – 660	Снятие слоев с измерением остаточной активности <sup>65</sup> <i>Zn</i>	$3,1 \times 10^{-14}$	96,7	1977 [82]
8	<i>P</i>	685 – 1062	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>32</sup> <i>P</i>	$8,6 \times 10^{-13}$	81	1978 [83]
9	<i>S</i>	685 – 1062	Снятие слоев с измерением остаточной активности <sup>35</sup> <i>S</i>	$1,0 \times 10^{-12}$	81,6	1973 [84]
10	<i>Bi</i>	427 – 1062	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>207</sup> <i>Bi</i>	$2,8 \times 10^{-12}$	95,1	2004 [85]
11	<i>Ni</i> *	203 – 883	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>63</sup> <i>Ni</i>	$1,9 \times 10^{-16}$	73,8	2007 [86]
12	<i>Fe</i> *	676 – 974	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>59</sup> <i>Fe</i>	$9,1 \times 10^{-12}$	121	2019 [87]
13	<i>Co</i>	577 – 877	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>57</sup> <i>Co</i>	$7,4 \times 10^{-17}$	66,2	2017 [88]
14	<i>Ge</i>	353 – 650	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>68</sup> <i>Ge</i>	$4,2 \times 10^{-16}$	58,6	2017 [89]

\* – подробнее диффузия этих элементов рассмотрена ниже. В данной таблице приведены только одно выбранное значение.

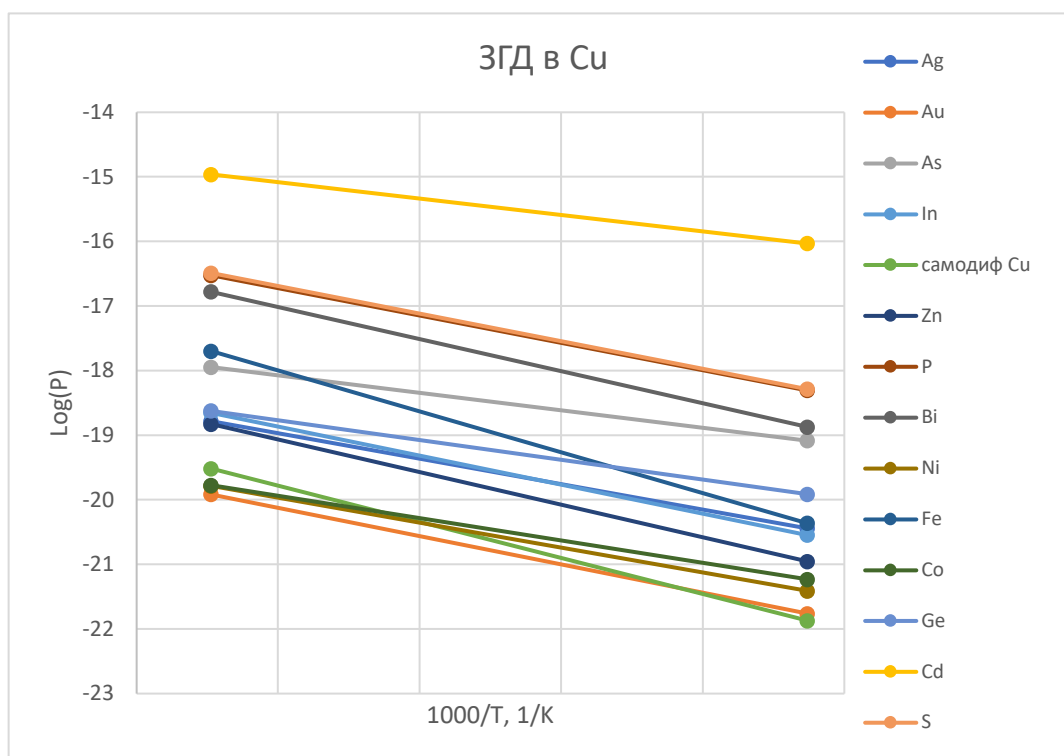


Рисунок 11 – Зависимость  $\log(P)$  от  $1000/T$  для диффузии в Cu различных элементов

На рисунке виден большой разброс данных, достигающий  $10^5$ - $10^6$ . Наименьшие значения относятся к самодиффузии и диффузии Ni, Co, In. Отметим, что из этой группы Ni имеет полную растворимость в твердом состоянии, Zn и In – высокую, а Co – низкую. Последний, имея малую растворимость должен был бы иметь высокий коэффициент обогащения и, соответственно, высокое значение тройного произведения. Достаточно близко к кобальту при низких температурах располагается и железо, про которое можно было бы сказать тоже самое.

В следующей таблице 5 представлены данные по ЗГД Ni в Cu известные на настоящее время. Экспериментальное определение проводили в широком диапазоне температур (обобщенно от 203 до 1067 °C), диапазоны для каждой работы приведены в таблице, а на рисунке 12 результаты представлены в виде зависимостей, приведенных к одному интервалу температур. Результаты отличаются значительным разбросом (почти два порядка величины), причем значения энергий активаций отличаются в 2 раза (74 и 157 кДж/моль). Еще одной особенностью является то, что значения тройных произведений,



полученные микрорентгеноспектральным анализом [90] существенно больше, чем величины, измеренные радиоактивным методом с измерением среднеслойной активности. Обычно, изотопный метод дает более высокие значения. Это связано с тем, что при измерении среднеслойной активности наибольший вклад дают те границы, в которых диффузия идет наиболее быстро, тогда как МРСА позволяет получать значения для каждой границы и можно приводить среднюю величину, или максимальные и минимальные значения.

Таблица 5 – Литературные данные по ЗГД Ni в Cu

№	Элемент	T, °C	Метод, особенности эксперимента	$s\delta D_{ГЗ0}$ , м <sup>3</sup> /с	E <sub>гз</sub> , кДж/моль	год, ссылка
1	Ni	203 – 883	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>63</sup> Ni	1.9×10 <sup>-16</sup>	73.8	2007 [86]
2	Ni	675 – 775	Микрорентгеноспектральный анализ	8,8×10 <sup>-16</sup>	80	1958 [90]
3	Ni	650 – 925	Авторадиография	3,8×10 <sup>-13</sup>	157,3	1955 [91]
4	Ni	899 – 1067	Расчет из зависимости объемного коэффициента диффузии от размера зерна	-	96	1970 [92]
5	Ni	676 – 850	Авторадиография	4.5×10 <sup>-14</sup>	108.8	1970 [93]
6	Ni	465 – 616	Снятие слоев с измерением остаточной активности <sup>63</sup> Ni	6.3×10 <sup>-13</sup>	175.7	1973 [51]

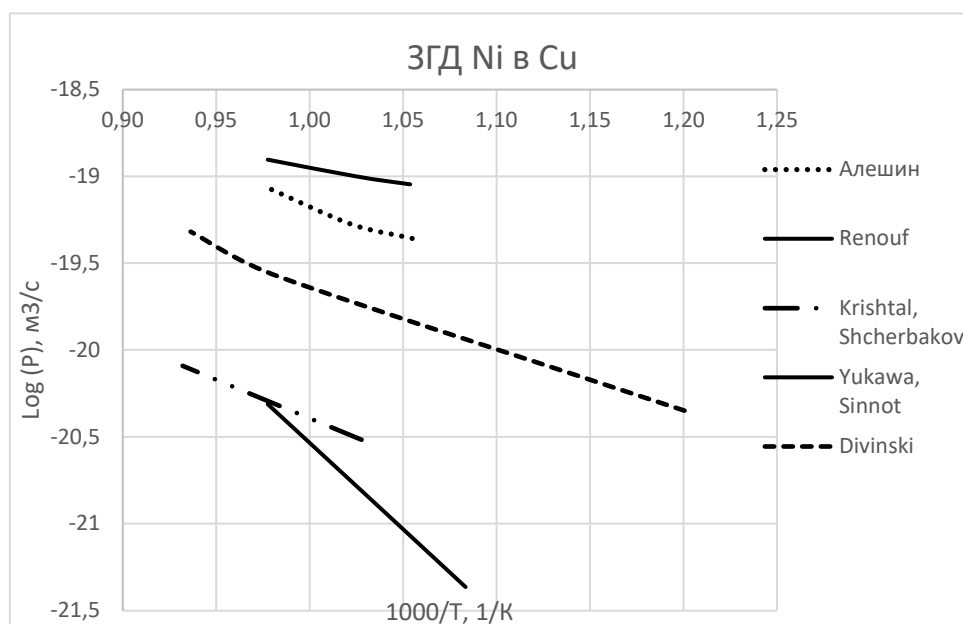


Рисунок 12 – Зависимость  $\log(P)$  от  $1000/T$  для диффузии Ni в Cu

Данные по ЗГД Fe в Cu очень еще более противоречивы. На данный момент имеется всего две работы с использованием метода радиоактивных изотопов, в которых была измерена ЗГД в интервале температур и одна работа, с измерением ЗГД при одной температуре [94]. В работе [94] было получено тройное произведение равное  $5,9 \times 10^{-22}$  м<sup>3</sup>/с при температуре 446 °С, также авторы отмечают, что профили имеют сильное искривление кверху, которое они предполагают связано с сильной сегрегацией железа по границе зерна. При этом более ранняя работа [95] методом автордиографии дает данные схожие с параметрами объемной диффузии Fe в Cu. Тогда как в работе [96] параметры ЗГД сопоставимы с ЗГД других элементов, но при этом энергия активации выше остальных. В таблице 6 показаны данные по ЗГД Fe в Cu.

Таблица 6 – Литературные данные по ЗГД Fe в Cu

№	Элемент	T, °С	Метод, особенности эксперимента	$s\delta D_{Г30}$ , м <sup>3</sup> /с (* $s\delta D_{Г3}$ )м <sup>3</sup> /с	E <sub>Г3</sub> , кДж/моль	год, ссылка
1	Fe	676 – 974	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>59</sup> Fe	$9,1 \times 10^{-12}$	121	2019 [96]
2	Fe	460 – 1070	Автордиография	$6,04 \times 10^{-3}$	209,2	1971 [95]
3	Fe	446	Снятие слоев с измерениями активности удаленного слоя <sup>59</sup> Fe	* $5,9 \times 10^{-22}$	-	2003 [94]

Предварительные исследования, который были проведены микрорентгеноспектральным анализом показали, что при диффузии железа и кобальта в меди никакой опережающей диффузии не наблюдается в очень широком диапазоне температур (от 550 до 850 °C).

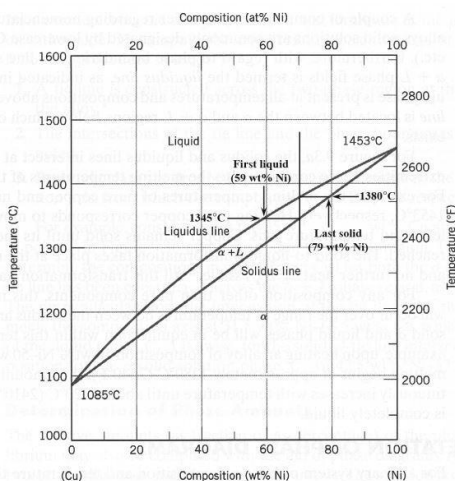
Следует отметить еще одну работу, в которой была проведена оценка зернограничной диффузии железа и кобальта в меди [97]. В работе использовали данные по скорости роста железно-кобальтовых частиц на границах зерен в насыщенном растворе на основе меди. Полученные значения соответствуют коэффициентам самодиффузии и не демонстрируют никаких аномалий.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что с одной стороны исследования зернограничной диффузии, в том числе в меди носят систематический характер, однако, если параметры объемной диффузии для разных элементов различаются в пределах порядка от среднего значения для разных элементов, то параметры зернограничной диффузии различаются на 5 порядков в одном и том же температурном диапазоне. Даже для выбранных элементов (например, никель) различие между данными в разных работах при одной и той же температуре составляет более 2-х порядков.

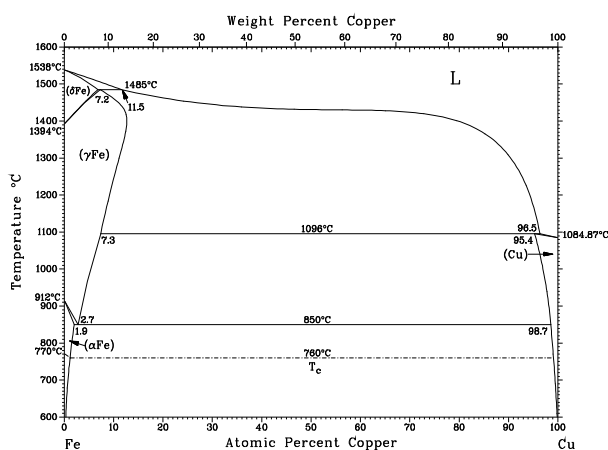
Изучение диффузии железа в меди показало, что проникновение по границам зерен носит аномальный характер

Термодинамическая особенность систем Cu-Ni и Cu-Fe.

Фазовые диаграммы этих систем представлен на рисунке 13.



а)



б)

Рисунок 13 – Фазовые диаграммы для а) Ni-Cu б) Fe-Cu

Как видно из них, система Cu-Ni характеризуется полной растворимостью в жидком и твердом состоянии. Температуры ликвидус и солидус монотонно поднимаются от температуры плавления меди (1084 °С) до температуры плавления никеля. Термодинамические свойства системы достаточно хорошо описаны. При низких температурах наблюдается упорядочение.

Система Cu-Fe – типичный представитель систем с ограниченной растворимостью в твердом состоянии перитектического типа. Линия ликвидус, как и в предыдущем случае монотонно поднимается от температуры плавления меди (1084 °С) до температуры плавления железа. Термодинамическое описание этой системы дано в работах [98] и позволяет определить численные значения пределов растворимости при разных температурах. Согласно его описанию, и согласно работам [99] растворимость Fe в Cu приведена в таблице 7.

Таблица 7 – Растворимость Fe в Cu при различных температурах

Температура, °С	Растворимость Fe в Cu, ат.%
1050	2,6
970	1,9
890	1,1
850	0,9
800	0,65
750	0,46
700	0,3
650	0,2

Из приведенного анализа литературы следует, что результаты исследований зернограничной диффузии носят противоречивый характер. Согласно имеющимся данным, наиболее медленными диффузантами по границам зерен меди являются никель, кобальт и индий, а хорошо адсорбирующиеся элементы, такие как висмут диффундируют крайне быстро. Никель, согласно результатам изотопных диффузионных измерений, характеризуется коэффициентом обогащения существенно больше 1 (порядка 10), а согласно результатам многочисленных адсорбционных измерений, характеризуется отрицательной адсорбцией. Параметры же зернограничной диффузии сравнимы с самодиффузией при изотопных исследованиях. Исследования при значительных концентрациях никеля показывают еще большие значения зернограничной диффузии. Сравнивая параметры ЗГД кобальта и железа можно видеть значительное различие в скоростях диффузии, хотя термодинамические характеристики этих элементов в меди близки. Для обоих этих элементов обработку результатов делали в приближении очень высокого коэффициента обогащения, а при этом оценка энергии сегрегации по диффузионным данным дает почти нулевое значение. Сам факт, что границы зерен меди обогащены этими компонентами противоречит результатам измерений поверхностной энергии. При этом изучение диффузии кобальта и железа по границам зерен методом энергодисперсионного анализа вообще не показало опережающей зернограничной диффузии, что соответствует предложенной ранее модели, дополнительного замедления зернограничной

диффузии за счет дополнительного фактора – градиента поверхностной энергии [29].

Из этого анализа следует, что диффузия элементов с отрицательной адсорбцией на границах зерен может носить аномальный замедленный характер, а таких экспериментальных исследований практически не проводили. Поэтому была сформулирована цель настоящего исследования – проведение систематических диффузионных исследований зернограничной диффузии элементов с отрицательной адсорбцией на границах зерен на примере никеля и железа в меди. При этом необходимо использовать методы исследования, позволяющие проводить измерения в области больших концентрация, поэтому в качестве основного метода исследования выбран метод микрорентгеноспектрального анализа совмещенный со сканирующей электронной микроскопией.

## 2 Экспериментальная часть

Диффузионные исследования проводили в 5 системах: Ni-Cu, Ni-(Fe+Cu), Fe-Cu, Fe-(Fe+Cu), Fe-(S+Cu), используя одинаковые температурно-временные режимы, соответствующие, согласно предварительным оценкам, режиму “В” по Хариссону. Для оценки воспроизводимости результатов и исключения возможного внесения погрешностей при пробоподготовке исследования проводили на двух типах образцов: массивные образцы, имитирующие полубесконечный образец, и тонкие фольги. В первом случае распределение концентрации изучали на шлифах, в плоскости, параллельной направлению диффузии, а во втором случае не требовалось никакой дополнительной обработки, так как измерения концентрации диффундирующего элемента проводили на противоположной стороне фольги. В качестве основного метода определения концентрации был выбран энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДС EDX), обладающий как относительно высокой локальностью (1-3 мкм для меди), так и достаточной чувствительностью (порядка 0,1 %). Распределение концентрации изучали как вблизи границы зерна, так и вдали от нее. Это позволило получать данные путем прямого сравнения глубин проникновения элементов. При значительной разнице в глубинах проникновения существует возможность раздельного определения параметров зернограничной и объемной диффузии. Учитывая чувствительность и точность метода микроанализа концентрационные профили анализировали только в области концентраций выше 0,2 %.

## 2.1 Методика подготовки образцов и результаты

### 2.1.1 Методика подготовки образцов для исследований диффузии никеля в медь с сплава (Fe+Cu)

Для проведения диффузионных исследований были приготовлены массивные образцы из меди чистотой 99,995% в виде цилиндров диаметром около 2 см, высотой около 5 см. Образцы деформировали осадкой на 70 %, а затем из них вырезали образцы в форме пластин толщиной и шириной 3-5 мм и длиной около 20 мм. Поверхность шлифовали и полировали с использованием оборудования фирмы Buehler. Шлифовку проводили на абразивных кругах с шероховатостью Р 320, 600, 800, 1200, 2500, а полировку – на тканых шлифовальных кругах с использованием алмазной суспензии 3 и 6 мкм. Перед нанесением никеля образцы отжигали при температуре 1000 °С для релаксации напряжений и очистки поверхности в атмосфере сухого водорода в течение 2 часов. Охлаждение проводили непосредственно охлаждением реактора на воздухе. Никель наносили на поверхность электролитическим методом.

Для этого была собрана электролитическая ячейка, состоящая из источника постоянного тока – 1, соединительных проводов – 2, стеклянного стакана – 3, анодной пластины – 4 катода (медный образец) – 5. Схема электролитической ячейки представлена на рисунке 14. В качестве анода использовался никель чистотой 99,9%.



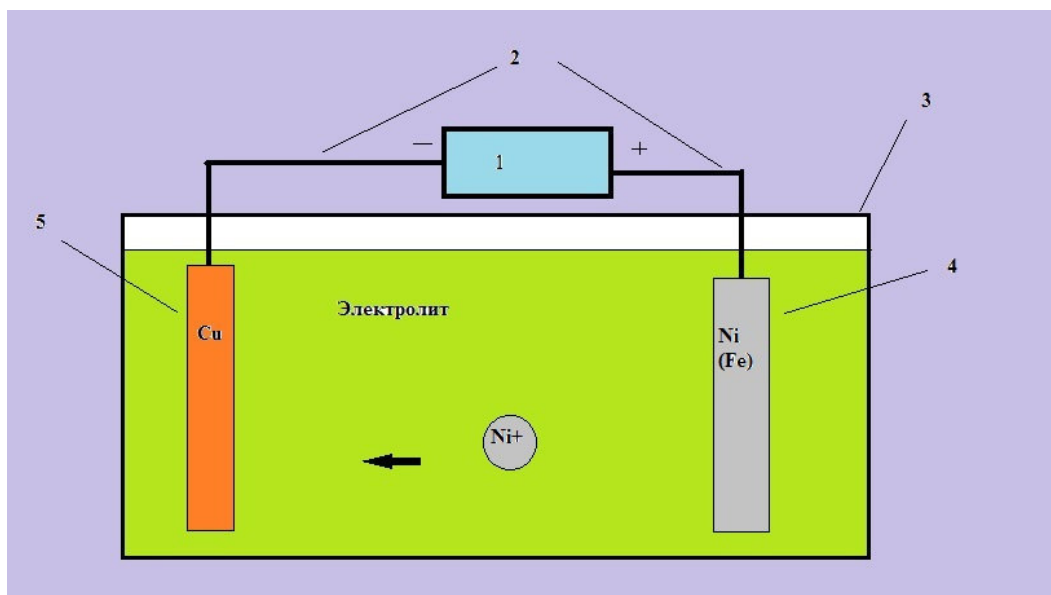


Рисунок 14 – Схема электролитической ячейки

Для нанесения никеля был выбран водный сульфатный электролит [100]. Электролит готовили добавлением в теплую ( $t \approx 40-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) дистиллированную воду сульфата никеля 250 г/л, борной кислоты (30 г/л) и хлорида натрия (10 г/л). Состав электролита и режим нанесения приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Состав и режимы нанесения сульфатного электролита для никелирования

компонент	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{NaCl}$
г/л	250-300	25-30	3-15
$t, ^{\circ}\text{C}$	20-60		
$i, \text{A}/\text{дм}^2$	1-2		

Условия нанесения подбирали таким образом, чтобы покрытие получалось равномерным и блестящим, а его толщина составляла 20-25 мкм.

Массу наносимого никеля рассчитывали по закону Фарадея:

$$m = QAzF \quad (32)$$

где  $m$  – масса металла, г;

$Q$  – количество электричества, прошедшего через электролит, Кл;

$A$  – атомная масса металла, г;

$z$  – валентность ионов, выделяющихся при электролизе;

$F$ -число Фарадея, равное 96485 Кл/моль.

Количество осажденного металла зависит от плотности тока, которая определяет скорость процесса, и длительности электролиза:

$$\begin{aligned} h &= i\tau(V_m/zF) \\ i &= I/S \end{aligned} \quad (33)$$

где  $h$  – толщина слоя полученного металла, м;

$i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>;

$\tau$  – длительность электролиза, с;

$V_m$  – объём одного моля металла, м<sup>3</sup>;

$I$  – общий ток, А;

$S$  – площадь покрываемой поверхности, м<sup>2</sup>.

Оценки показывают, что требуемой время нанесения должно быть около 40 минут. После нанесения слоя никеля образцы запаивали в кварцевые ампулы, вакуумированные до 10<sup>-3</sup>мм.рт.ст.. Ампулы с образцами помещали в печь для дальнейшего диффузионного отжига.

Типичный образец с нанесенным слоем никеля показан на рисунке 15.



Рисунок 15 – Типичный образец с нанесенным слоем никеля

После отжига образцы разрезали на электроэрозионном станке вдоль направления диффузии (рисунок 16).



Рисунок 16 – Образец, нарезанный после диффузионного отжига

Затем нарезанные образцы запрессовывали в фенольную проводящую смолу на прессовочной машине Buehler, шлифовали и полировали. После окончания полировки образцы промывали сначала в водопроводной воде, а затем в дистиллированной. После полирования образцы химически травили для выявления зеренной структуры. Для травления был использован 40% водный раствор аммиака с добавлением 1-2% водного раствора 10%-ого пероксида водорода [101]. Типичные фотографии подготовленных таким образом образцов представлена на рисунке 17.



Рисунок 17 – Образцы, после процедур запрессовки в смолу, шлифовки, полировки и химического травления

Полученные шлифы изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6480LV фирмы JEOL (Япония) с приставкой для энерго-дисперсионного анализа INCA ENERGY Dry Cool фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Великобритания), позволяющей проводить микрорентгенспектральный анализ (МРСА). МРСА позволил получить данные концентрации элементов путем прямого сравнения глубин проникновения (рисунок 18).

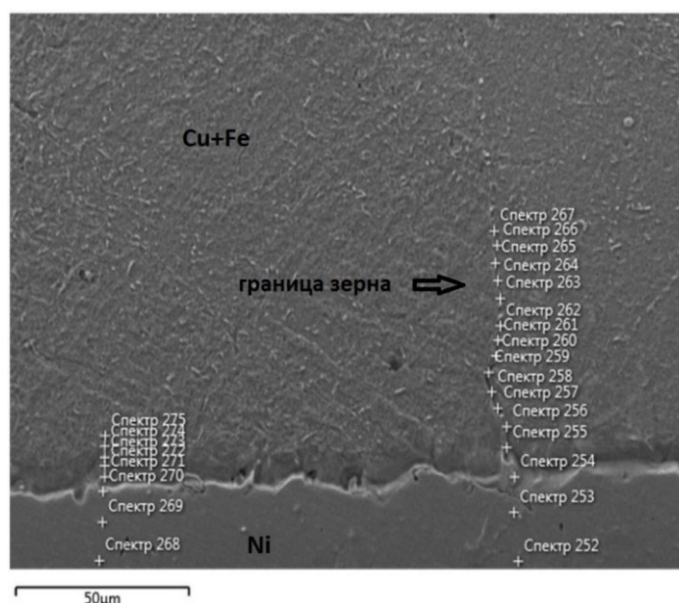


Рисунок 18 – Фотография протравленного образца сплава (Fe+Cu) с нанесенным слоем никеля (сканирующая электронная микроскопия, крестиками обозначены места МРСА.)

На рисунке 18 «крестиками» указаны места микрорентгенспектрального анализа, которые проведены в объеме зерна (спектр 268-275) и вблизи границы (спектр 252-267).

Второй тип массивных образцов представлял из себя сплав меди с железом. Сплавы медь-железо готовили прямым сплавлением меди чистотой 99.995 % с карбонильным железом чистотой 99,9 % в кварцевом реакторе в атмосфере аргона и водорода при температуре 1200 °С. Плавку проводили в течение 4 часов в тигле. Затем проводили гомогенизационный отжиг для выравнивания состава. После этого реактор с полученным сплавом вынимали и проводили охлаждение на воздухе в защитной атмосфере. Получившиеся

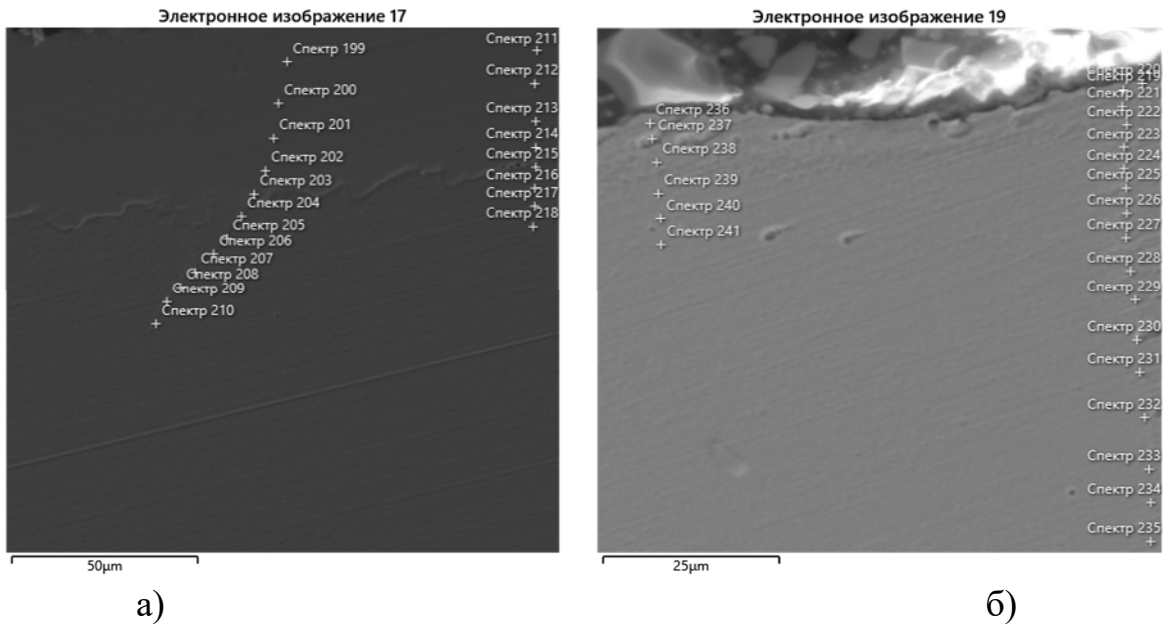
образцы в форме цилиндра (см. рисунок 19) (диаметр около 20 мм) выдерживали при температуре 1050 °С в атмосфере аргона в течение 20 ч.



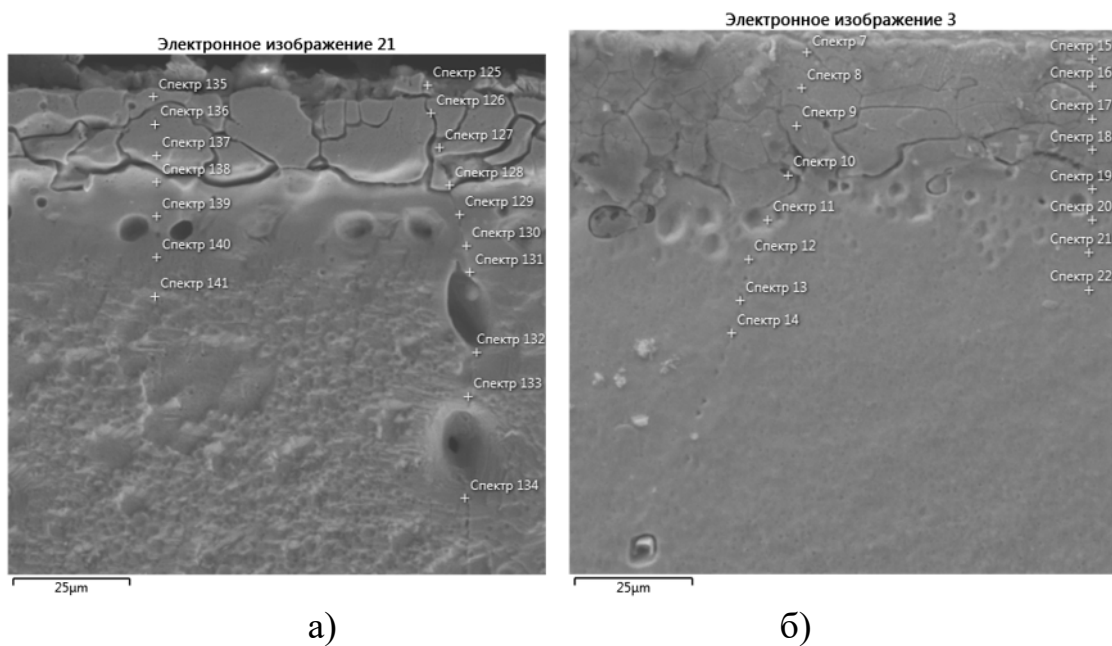
Рисунок 19 – Исходный образец сплава меди с железом

Их разрезали на диски толщиной примерно 3 - 4 мм, затем они были тщательно отшлифованы, утонены деформацией (70%) и отполированы. После этого проводили рекристаллизационный отжиг в атмосфере водорода при 1000 °С в течение 1 ч. Содержание железа в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. В итоге, были получены два типа образцов с 0,4 ат. % и 0,3 ат. %. Дальнейшие исследования проводили по схеме, аналогичной описанной выше, для массивных образцов: электролитическое нанесение никеля – отжиг в запаянной ампуле – подготовка шлифов вдоль направления диффузии – исследование методом ЭДС.

В итоге, полученные образцы были исследованы в интервале температур от 650-750 °С и времен 30-190 часов (рисунок 20-23, таблица 9-12).



а) при 750°C, 30 ч б) при 650°C, 138 ч  
Рисунок 20 – Микрофотография образца Ni-Cu после отжига



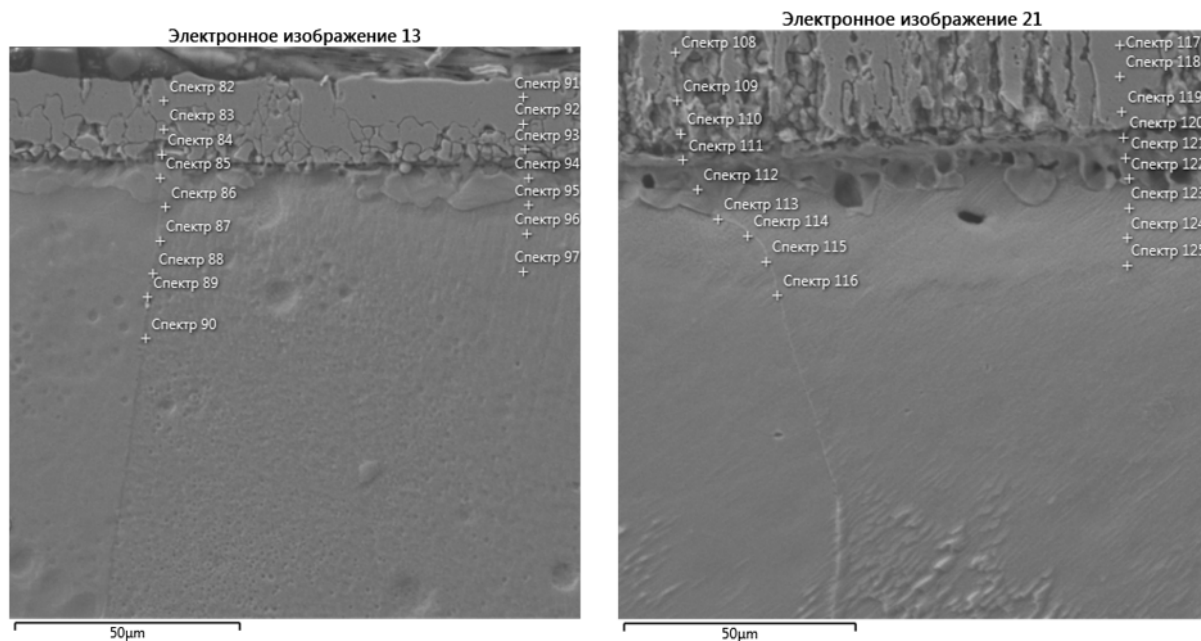
а) при 750°C 51 ч б) при 750°C 30 ч  
Рисунок 21 – Микрофотография образца сплава (Fe+Cu) с нанесенным никелем после отжигов

Таблица 9 – Концентрация Ni в образце чистой меди, после отжига при 750°C 30ч и 650°C 138ч в ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Ni, ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Ni ат.%
<b>750°C, 30ч</b>			<b>750°C, 30ч</b>		
199	0	100	209	74	0,4
200	13	99,2	210	81	0,3
201	22	98,5	211	0	100
202	32	86,6	212	9	99,3
203	39	17,2	213	19	98,7
204	46	1,2	214	26	66,3
205	53	1,1	215	33	1,7
206	59	1,1	216	37	0,5
207	63	0,7	217	43	0,3
208	69	0,5	218	49	0
№ спектра	граница, х, мкм	С, Ni, ат.%	№ спектра	объем, х, мкм	С, Ni, ат.%
<b>650°C, 138ч</b>			<b>650°C, 138ч</b>		
219	0	4,6	232	51	1,1
220	2	4,1	233	60	0,8
221	5	4,2	234	64	0,7
222	7	3,6	235	70	0,3
223	10	2,7	236	0	6,2
224	13	2,5	237	3	5,8
225	17	2,5	238	6	3,9
226	20	2,6	239	11	0,9
227	24	2,4	240	15	0,3
228	29	2,4	241	19	0
229	33	2	–	–	–
230	39	1,7	–	–	–
231	44	1,4	–	–	–

Таблица 10 – Концентрация Ni в образце меди, легированной железом, после диффузионного отжига при 750°C 51ч и 750°C 30ч в ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Ni ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Ni ат.%
750°C, 51ч			750°C, 51ч		
125	0	96	134	69	0
126	7	83,6	135	0	95
127	14	68,7	136	6	85,1
128	20	40,9	137	12	71,8
129	27	24,1	138	19	39,4
130	32	12,2	139	26	17
131	40	7,3	140	36	2,5
132	49	2,9	141	44	0
133	60	1,6			
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Ni ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Ni ат.%
750°C, 30ч			750°C, 30ч		
7	1	99,5	15	0	99,69
8	17	72,3	16	18	74,67
9	36	14,7	17	31	17,14
10	42	3,3	18	36	3,87
11	46	0,9	19	38	1,84
12	50	0,5	20	41	0,79
13	53	0,3	21	43	0,3
14	58	0	22	46	0



а)

б)

а) 700°C 72 ч б) 700°C 49 ч

Рисунок 22 – Микрофотография образца (Fe+Cu) с нанесенным никелем после отжига при



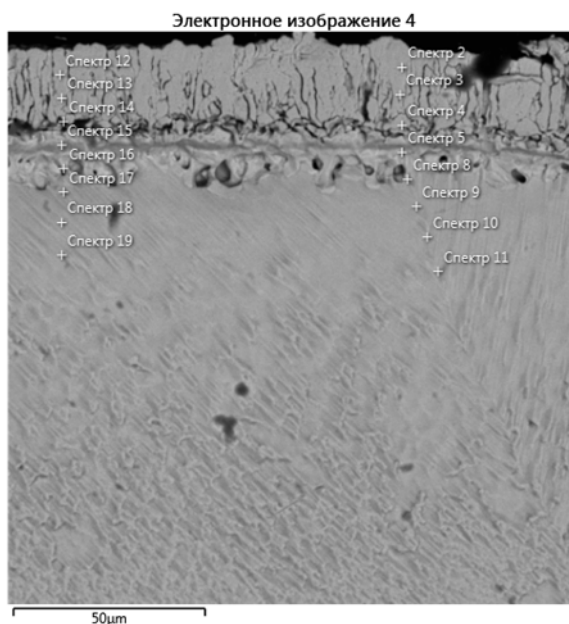


Рисунок 23 – Микрофотография образца (Fe+Cu) с нанесенным никелем после отжига при 650°C 138 ч.

Таблица 11 – Концентрация Ni в образце меди, легированной железом, после диффузионных отжигов 700 °С 72ч и 700°C 49ч в ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Ni ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Ni ат. %
700°C, 72ч			700°C, 72ч		
82	0	100	90	52	0
83	6	100	91	0	100
84	12	65,1	92	6	100
85	17	19,7	93	13	92,3
86	24	6,8	94	18	19,4
87	31	4,6	95	25	1
88	39	1,8	96	29	0,7
89	43	1	97	39	0
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Ni ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Ni ат. %
700°C, 49ч			700°C, 49ч		
108	0	100	117	0	100
109	9	98,9	118	7	100
110	17	83,6	119	15	86,5
111	22	36	120	21	17,7
112	30	9	121	25	3,9
113	37	2,4	122	31	3,1
114	44	1,1	123	36	2,2
115	54	0,7	124	42	1
116	62	0	125	48	0,1

Таблица 12 – Концентрация Ni в образце меди, легированной железом после диффузионного отжига 650°C 138ч в ГЗ и вдали от нее

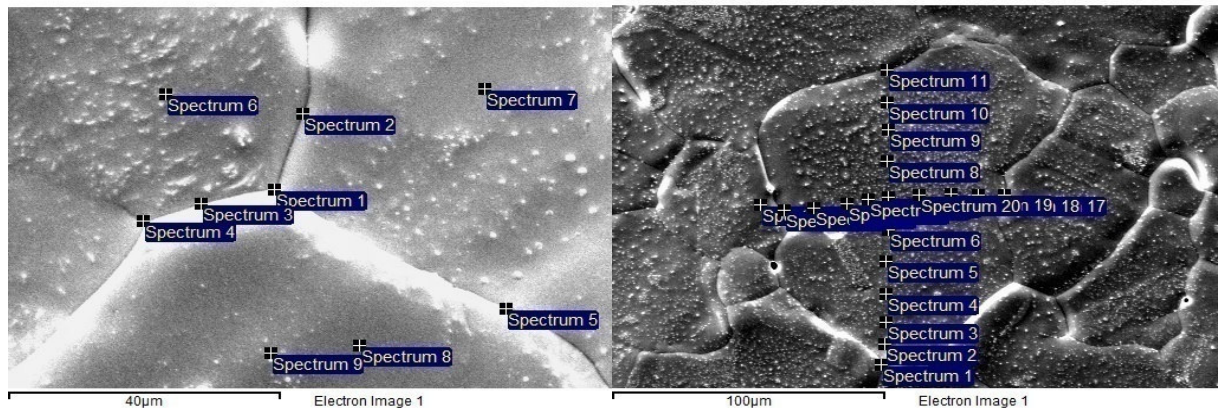
№ спектра	Граница, х, мкм	C, Ni ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	C, Ni ат. %
650°C, 138ч			650°C, 138ч		
2	0	100	12	0	100
3	6	100	13	6	100
4	14	83	14	12	100
5	20	60,2	15	18	60,1
6	30	16,9	16	23	24,2
7	37	1,5	17	29	6,2
8	45	0,7	18	37	1
9	48	0,3	19	44	0
10	51	0			

Исследования также проводили на медных фольгах (медь чистотой 99,995% ат.) толщиной около 18 мкм. Перед нанесением никеля на одну из поверхностей были проведены предварительные отжиги при температуре 1000С для выявления зеренной структуры за счет термического травления см. рисунок 24. Как видно из рисунка после такой обработки зерна и тройные стыки хорошо выявляются.

Затем на одну из поверхностей наносили диффузانت (никель или железо) электролитическим способом. Фольги после диффузионных отжигов исследовали с обратной стороны от нанесенного диффузанта в границе зерна и вдали от них.

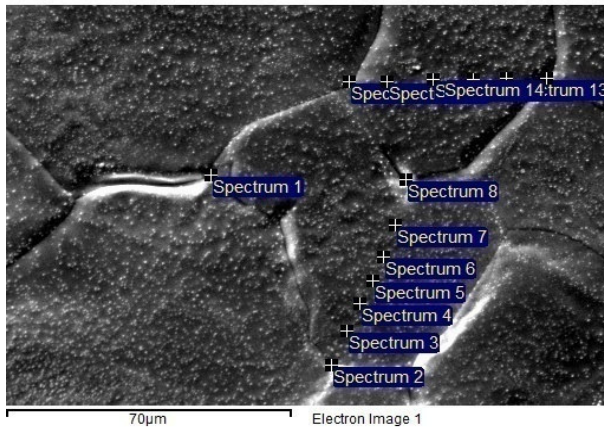
Фольги были исследованы в диапазоне температур 650-750°C и интервале времен 5 – 70 часов.

Характерные микрофотографии для разных режимов обработки приведены на рисунке 24, а измеренные значения концентраций в точках в таблице 13. Для представления выбраны фотографии для фольг, отожженных при тех же условиях, что и массивные образцы. Остальные результаты представлены в приложении.

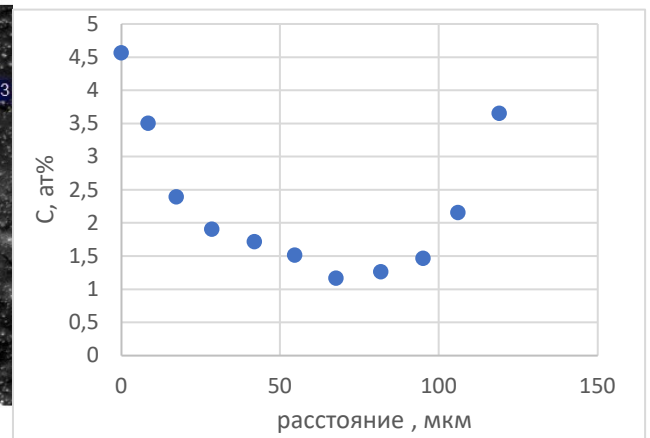


а)

б)



в)



г)

а) 750°C, 27 ч; б) 700°C, 68,5 ч; в) 700°C, 45 ч; г) зависимость концентрации никеля от расстояния от границы зерна. Координаты соответствуют точкам на фотографии б

Рисунок 24 – Микрофотографии обратной стороны медной фольги с нанесенным никелем после отжига

Таблица 13 – Концентрация никеля в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны медной фольги после отжига 750°C - 27 ч, 700°C - 68,5 ч, 700°C - 45 ч

Граница спектра	№	Ni, ат.%	Объем спектра	№	Ni, ат.%	Граница спектра	№	Ni, ат.%	Объем спектра	№	Ni, ат.%
Точки в соответствии с рисунком 2а					Точки в соответствии с рисунком 2б						
	2	1,6		6	1,2		1	4,6		2	2,7
	3	1,9		7	1,2		11	4,1		3	2,4
	5	1,5		8	0,8		13	3,6		4	1,9
	1	1,5		9	0,6		17	3,7		5	1,7
	4	2	Среднее		0,95	среднее		4		6	1,5
среднее		1,7								7	1,2
Точки в соответствии с рисунком 2в											
	1	4,6		3	1,3					8	1,3
	2	1,2		4	1,2					9	1,5
	8	2		5	1,2					10	2,2
	9	4,9		6	1,3					14	2,6
	14	3,4		7	1,3					15	1,6
				11	2,3					16	1,3
				12	2,1					18	2,3
				13	2,5					19	1,8
										20	1,3
среднее		3,2	Среднее		1,7				среднее		1,8

### 2.1.2 Результаты исследований диффузии никеля в меди

В результате исследований были получены зависимости концентрации от глубины. Типичные концентрационные профили для системы Ni-Cu представлены на рисунках 24-25.

Обработку данных и расчет параметров диффузии проводили в приближении, что коэффициент взаимной диффузии не зависит от концентрации. Геометрию массивных образцов можно считать соответствующей полубесконечному образцы с источником диффузанта конечной толщины. Такой задаче соответствует следующее решение задачи диффузии в объеме:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x+a}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{x-a}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (34)$$

Для диффузии по границам зерен такая задача не вполне соответствует имеющимся решениям, но решение Уиппла для источника с постоянной концентрацией может быть легко модифицировано.

Для этого, по-прежнему представим решение в виде двух слагаемых как и для уравнения 16. Однако теперь первое слагаемое описывается уравнением (34), а второе может быть представлено в следующем виде:

$$C_{b1}(x, y, t) = \frac{C_0 * (x-a)}{4\sqrt{\pi Dt}} \int_1^\Delta \frac{1}{\sigma^{3/2}} * \exp\left[\frac{(x-a)^2}{4\sigma Dt}\right] * \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{D_{ГЗ}-D}{D_{ГЗ}-\sigma D}\right)^{0.5} * \left[\frac{y-\frac{\delta}{2}}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma-1)D\sqrt{Dt}}{s\delta D_{ГЗ}}\right]\right] d\sigma \quad (35)$$

Ниже, на рисунках 24-25. представлены кривые, соответствующие решениям по уравнениям (34-35) в сравнении с экспериментальными данными. Вертикальные пунктирные линии на рисунке обозначают интервалы 15-18 мкм от границы раздела Ni-Cu, на которых можно сравнивать значения концентрации в массивном образце и на обратной стороне фольги.



Рисунок 24 – Концентрационные профили Ni-Cu при 750 °C и 30 ч объемная диффузия и ЗГД. (Штрих-пунктирные вертикальные линии рядов 5,6 обозначают интервал 15-18 мкм от границы раздела, в который попадают значения, измеренные на фольгах при этих же параметрах отжига)

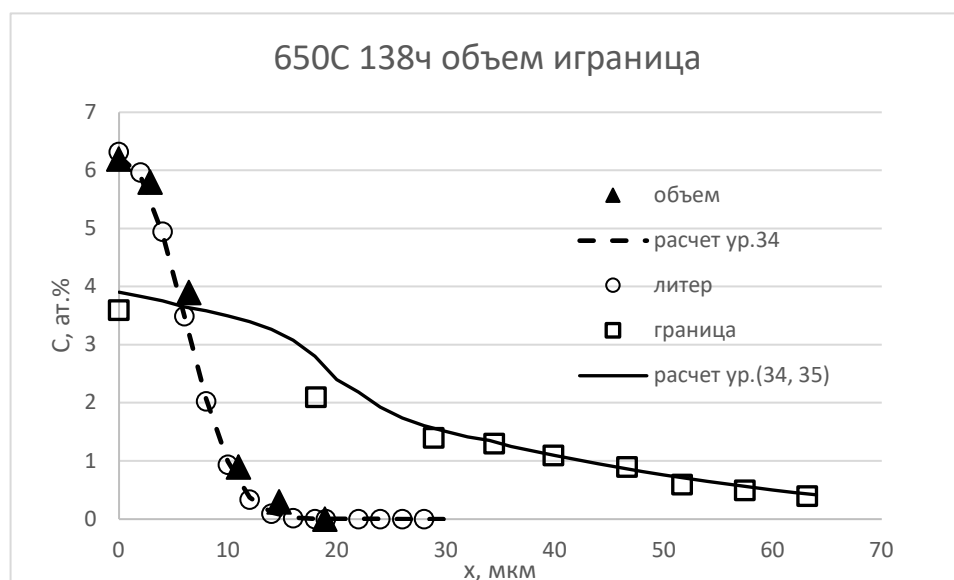


Рисунок 25 – Концентрационные профили Ni в меди после отжига при 650 °C и 138ч (объемная диффузия и ЗГД)

Как видно из рисунков 24-25 в системе Ni-Cu прослеживается опережающее проникновение диффузанта по границе зерна в сравнение с объемом. Если при диффузии вдали от границы зерна изменение концентрации наблюдается на расстояниях порядка 10-15 мкм, то вблизи границ на тех же образцах – порядка 30-40 мкм.

Из рисунков видно, что выбранные решения с учетом сделанной модификации хорошо описывают экспериментальные профили, а полученные значения коэффициентов объемной диффузии не сильно отличаются от литературных данных. Ниже в таблице 14 представлены полученные параметры объемной и зернограничной диффузии в сравнении с литературными данными.

Таблица 14 – коэффициенты объемной диффузии ( $D$ ) и тройные произведения ( $P$ ) никеля в медь

Коэффициенты объемной диффузии $D \cdot 10^{16}$ , м <sup>2</sup> /с		
№	750C 30ч	650C 138ч
1	1,1	0,14
2	1,6	0,11
3	1,9	
4	0,4	
5	0,6	
$D_{cp}$	1,1	0,13
$D_{лит}$	2,3	0,13

Тройные произведения $P \cdot 10^{21}$ , м <sup>3</sup> /с		
№	750С 30ч	650С 138ч
1	1,3	0,21
2	2,6	0,28
3	2,5	
4	2,3	
5	1,3	
$s\delta D_{\text{гзср}}$	2	0,25
$s\delta D_{\text{гз}}[92]$	4,9	0,43
$s\delta D_{\text{гз}} [86]$	34	12
$s\delta D_{\text{гз}}[91]$	86	44

Второй тип образцов представлял из себя тонкие фольги. Режимы обработки и результаты исследований в виде средних значений концентрации Ni в месте выхода на обратную сторону границы зерна и вдали от границы представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Средние значения Ni на обратной стороне фольги вблизи границы и вдали от нее при различных режимах отжига

Ni-Cu	среднее значение Ni ат.% в границе фольги	среднее значение Ni ат.% в объем
650°C, 26h	1,3	0,8
650°C, 65h	1,1	0,6
650°C, 70h	1,70	1
700°C, 24h	1,6	0,6
700°C, 45h	3,2	1,7
700°C, 68,5h	4	1,8
750°C, 5h	1,4	0,7
750°C, 10h	1,5	1,3

### 2.1.3 Результаты исследований диффузии никеля в сплав Fe+Cu

Диффузия никеля в сплав медь-железо изучали при температурах 650, 700, 750 °С (см. таблицу 16).

Таблица 16 – Температурно-временные интервалы системы Ni-(Fe+Cu)

Массивные Образцы	Ni-(Cu+0,4Fe at.%)	700	72
	Ni-(Cu+0,3Fe at.%)	750	30
	Ni-(Cu+0,3Fe at.%)	650	138
	Ni-(Cu+0,4Fe at.%)	650	190
	Ni-(Cu+0,3Fe at.%)	700	48

В итоге были получены концентрационные зависимости от глубины. Типичные концентрационные профили Ni- (Fe+Cu) представлены на рисунках 26-30.

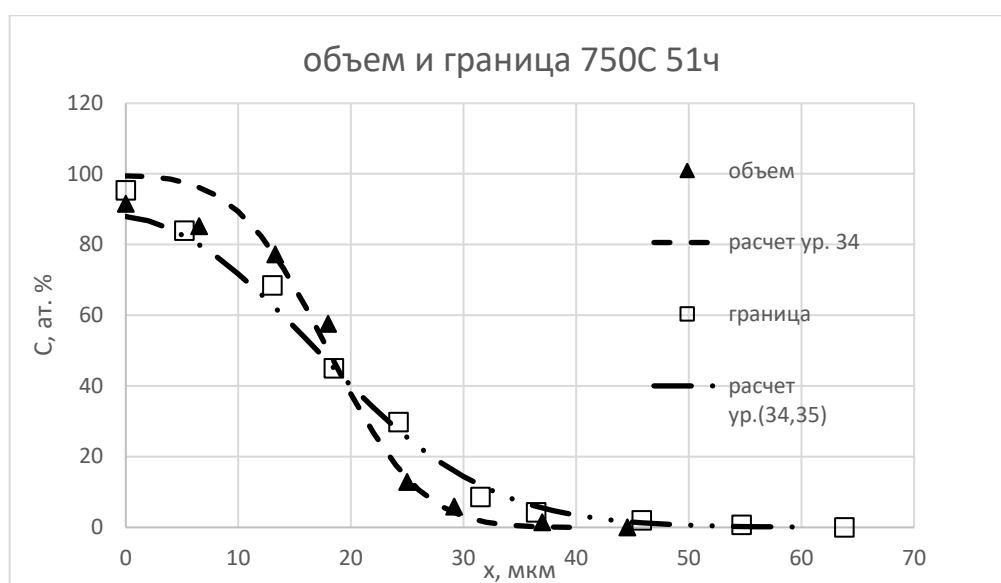


Рисунок 26 – Концентрационные профили никеля в сплаве (0,4 ат.% Fe+Cu) после отжига при 750 °C и 51 ч объемная диффузия и ЗГД

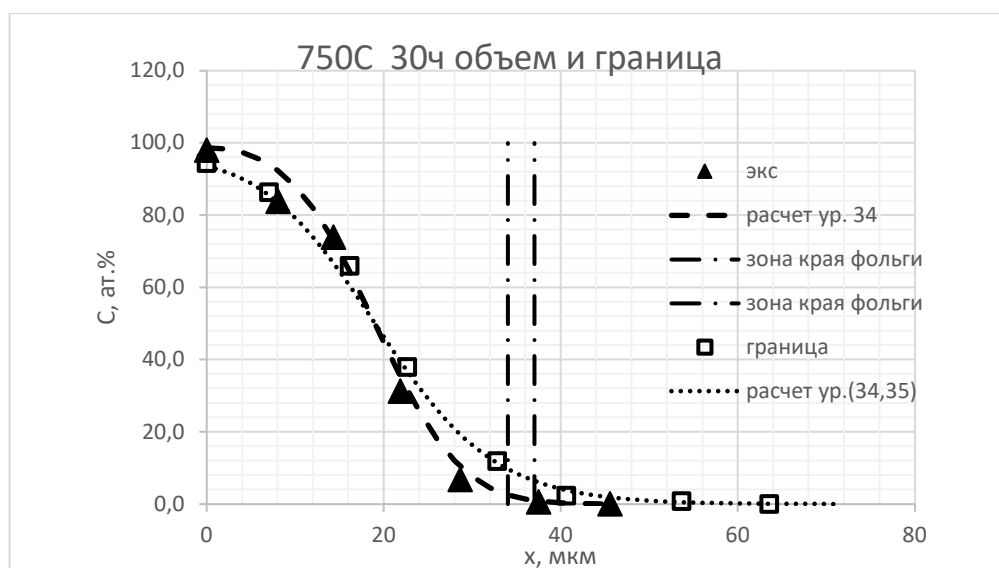


Рисунок 27 – Концентрационные профили никеля в сплаве (0,3 ат.% Fe+Cu) после отжига при 750 °C и 30 ч. объемная диффузия и ЗГД



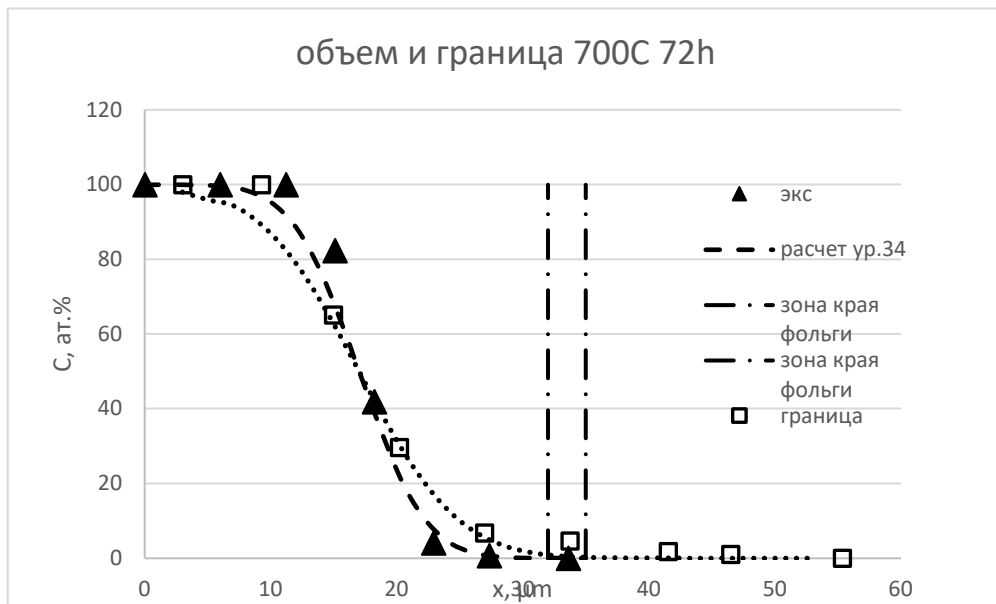


Рисунок 28 – Концентрационные профили никеля в сплаве (0,4 ат.% Fe+Cu) после отжига при 700 °С и 72 ч. объемная диффузия и ЗГД

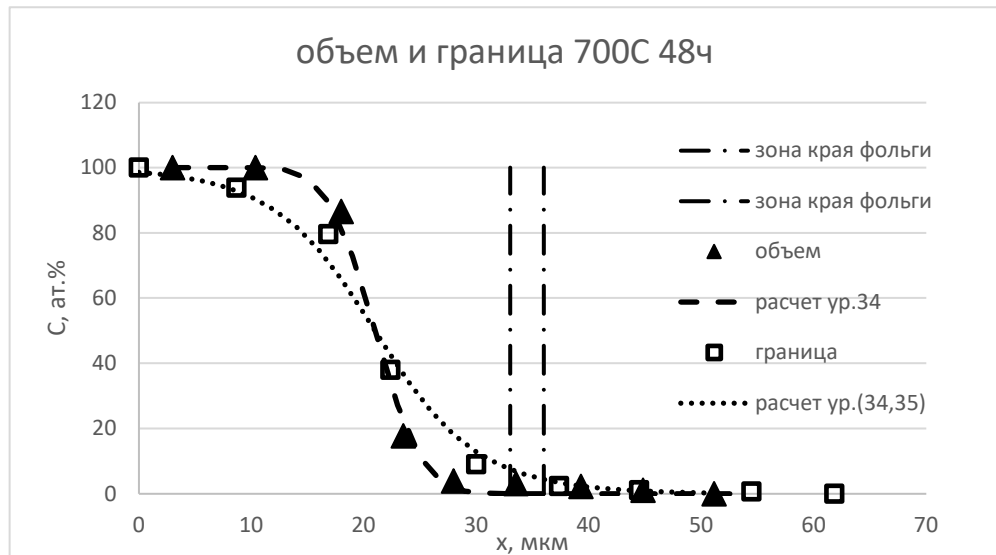


Рисунок 29 – Концентрационные профили никеля в сплаве (0,3 ат.% Fe+Cu) после отжига при 700 °С и 48 ч. а) объемная диффузия б) ЗГД

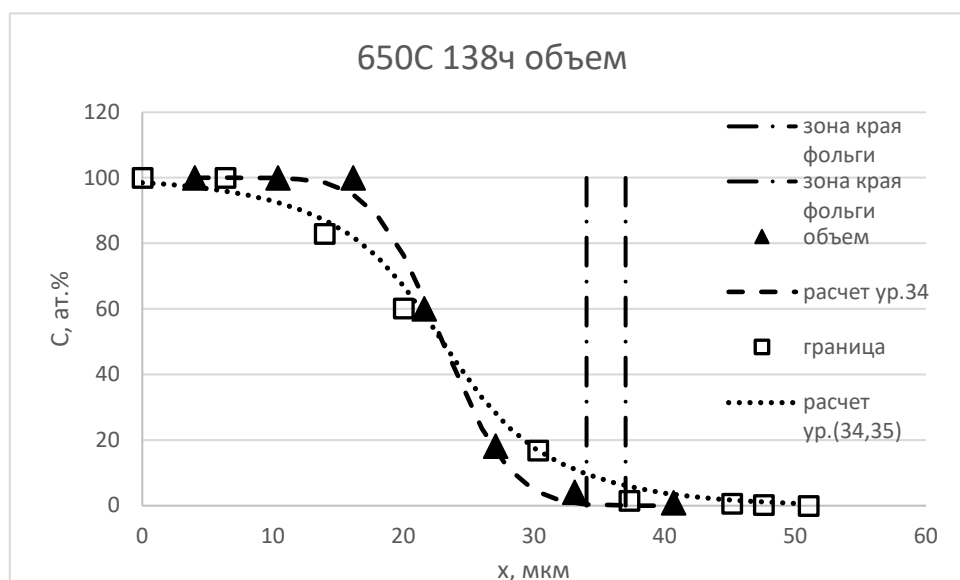


Рисунок 30 – Концентрационные профили никеля в сплаве (0,3 ат.% Fe + Cu) после отжига при 650 °С и 138 ч. объемная диффузия и ЗГД

По рисункам 26-30 видно, что как и для диффузии никеля в чистую медь, при диффузии в сплав четко прослеживается опережающая ЗГД Ni, не зависящая от степени легирования железом.

Для сравнения ниже представлена таблица 17 сравнения концентрации Ni в массивных образцах и фольгах при сопоставимых временах и температурах отжига для системы Ni-Cu и Ni-(Fe+Cu).

Таблица 17 – Сравнение концентраций Ni в массивных образцах и фольгах

Фольга, сред зн. Ni ат.%			Массивный обр. ср. знач, Ni ат.%		
Температура, время	граница	объем	Температура, время	граница	Объем
750°С, 27ч	1,7	1	750°С, 30ч	4,2	2
700°С, 68,5ч	4	1,8	700°С, 72ч	2,2	1,5
700°С, 45ч	3,2	1,7	700°С, 48ч	2,4	1,9

Так как концентрации никеля на обратных сторонах фольг сравнительно не велики, то в тех случаях, когда температурно-временные режимы массивных образцов и фольг близки эти данные могут быть сравнены с данными по диффузии в объемных образцах. Зная толщину фольги (около 18 мкм) и взяв средний размер зоны возбуждения при микрорентгеновском

анализе около 3 мкм, можно провести сравнение данных полученных с обратной стороны фольги и на этой глубине в массивных образцах. На массивных образцах было отложено расстояния 15-18 мкм от раздела фаз Ni-Cu, на которых были получены данные концентрации никеля. В большинстве случаев эти данные были близки как в объеме, так и в границе зерна. Это указывает на то, что результаты экспериментов без дополнительного воздействия на образцы во время пробоподготовки совпадают с данными по исследованию разрезанных образцов.

Ниже представлена таблица 18 с коэффициентами объемной диффузии и значениями тройного произведения диффузии никеля в сплавы (Fe+Cu).

Таблица 18 – Коэффициенты диффузии Ni в сплав (Fe+Cu), объемная  $D \cdot 10^{16}$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$  и тройные произведения  $P \cdot 10^{21}$ ,  $\text{м}^3/\text{с}$

Номер линии	650 °C 138 ч 0,3Fe%		700°C 48 ч 0,3Fe%		72 ч 0,4Fe%		750°C 30 ч 0,3Fe%		51 ч 0,4Fe%	
	D	sδD <sub>гз</sub>	D	sδD <sub>гз</sub>	D	з	D	з	D	з
пр 1	0.17	0.48	0.31	1.2	0.57	0.12	2.7	4.8	2.1	2.5
пр2	0.1	0,04	0.44	0.96	0.49	0.72	2.1	5.1	2.8	1.9
пр3	0.42	0,06	0.23	0.48	0.33	0.17	2.8	5.2		3.2
пр4	0.26	0.32	0.49	0.72	0.32	4.8				
пр 5	0.5	0.24			0.33	0.12				
пр6					0.3					
среднее значение	0.18	0.23	0.41	0.84	0.4	1.2	2.5	5.0	2.5	2.5
D <sub>ср</sub> [70]	0.13		0.6		0.6		2.3		2.3	
sδD <sub>гз</sub> , [90]		26		46		46		86		86
sδD <sub>гз</sub> , [86]		12		21		21		34		34

2.1.4 Методика подготовки диффузионных образцов для изучения диффузии железа в меди и сплавы на ее основе

Для изучения диффузии железа приготовление образцов проводили по методике, схожей с описанной выше. Железо наносили электролитически с

помощью сульфатного электролита. Водный электролит готовили добавлением в теплую ( $t \approx 60^\circ\text{C}$ ) дистиллированную воду семиводного сульфата железа 230 г/л, сульфата калия (125 г/л) и щавелевой кислоты (2 г/л).

Состав электролита и режим нанесения приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Состав и режимы нанесения сульфатного электролита для железнения

компонент	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
г/л	200-250	100-150	1-4
$t, ^\circ\text{C}$	20-60		
$i, \text{A}/\text{дм}^2$	3-10		

Перед нанесением железа, свежеприготовленный электролит прорабатывали током для восстановления ионов  $\text{Fe}^{+3}$  до  $\text{Fe}^{+2}$  так как наличие ионов  $\text{Fe}^{+3}$  оказывает значительное влияние на выход по току. Также при железнении происходит наводораживания катода, для снижения этого процесса электролит нагревали до  $40-60^\circ\text{C}$ . Типичный вид образца представлен на рисунке 31.

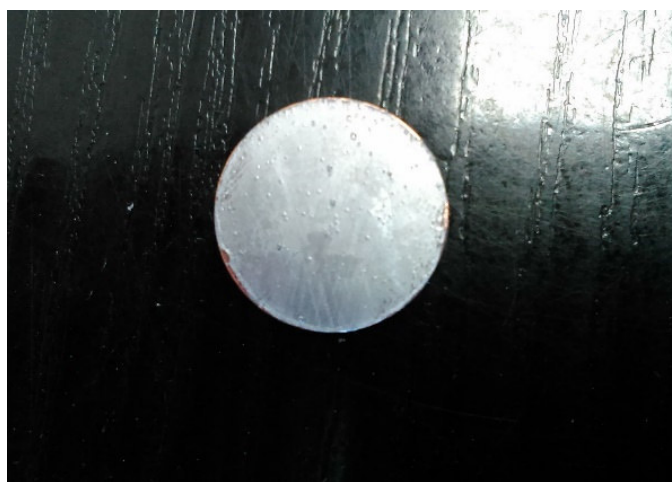


Рисунок 31 – Типичный вид образца с нанесенным слоем железа

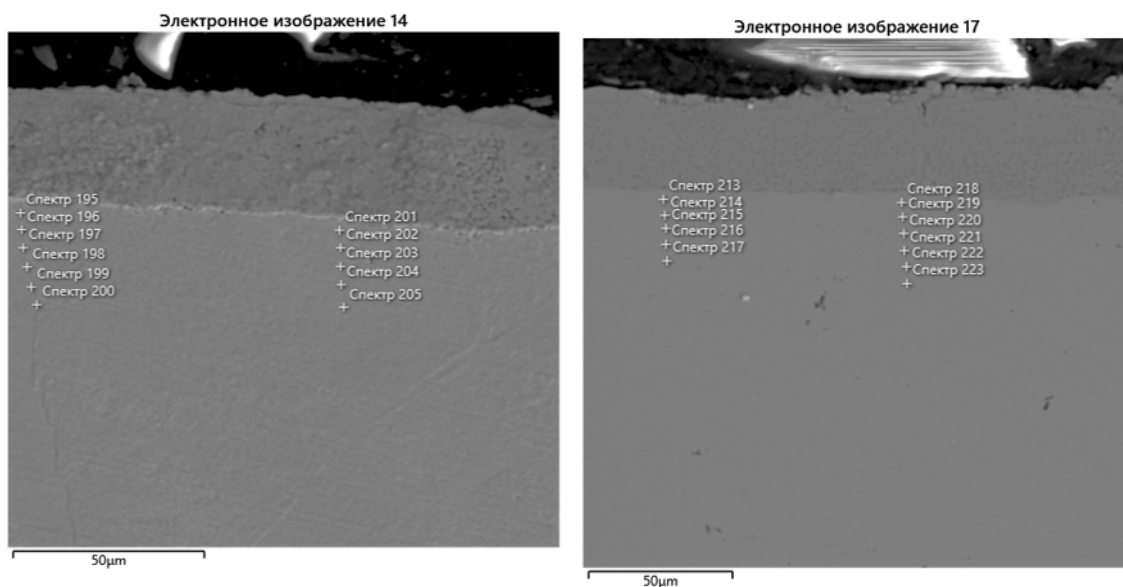
Кроме того, проводили исследования диффузии в сплавы, предварительно легированные железом и серой. Описание приготовления сплава с железом приведено выше. Сплавы меди с серой готовили путем

прямого сплавления чистой меди и предварительно приготовленного мастер–сплава.

Мастер–сплав был получен нагреванием металлической меди с серой в атмосфере аргона с водородом при температуре 1200 °С в кварцевом реакторе. Время выдержки в печи – 2 часа. Для приготовления мастер–сплава использовали слиток меди чистотой 99,995 % и кристаллическую серу. Для плавки был выбран графитовый тигель. Содержание серы в мастер-сплаве определяли методом окислительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи в присутствии флюса (стружка чистой меди). Детектирование серы было проведено по количеству выделившегося газообразного SO<sub>2</sub> методом инфракрасной абсорбции на газоанализаторе Leco CS600 (США, LECO Corporation). Массовая доля серы в мастер-сплаве составила 0,25 процентов.

Для получения образцов с необходимой концентрацией серы, мастер–сплав сплавляли с чистой медью в определенных пропорциях.

Для плавки печь была предварительно нагрета до температуры 1200<sup>0</sup>С. В нагретую печь помещали кварцевую трубку с тиглем, продуваемую аргоном. При этой температуре сплав был выдержан в течение 2 часов в атмосфере водорода. Охлаждение проводили в кварцевом реакторе вне печи. Содержание серы в полученных слитках определяли тем же методом, что и в мастер–сплаве, оно составило 0,002 %. Дальнейшие исследования проводили аналогично исследованиям диффузии в чистой меди. Все массивные образцы также были исследованы на растровом электронном микроскопе. Исследования данных образцов проводили в диапазоне температур 650-750 °С и интервале времен отжига 30-312 ч, представлены на рисунках 32-38 и таблицах 20-26.



а)

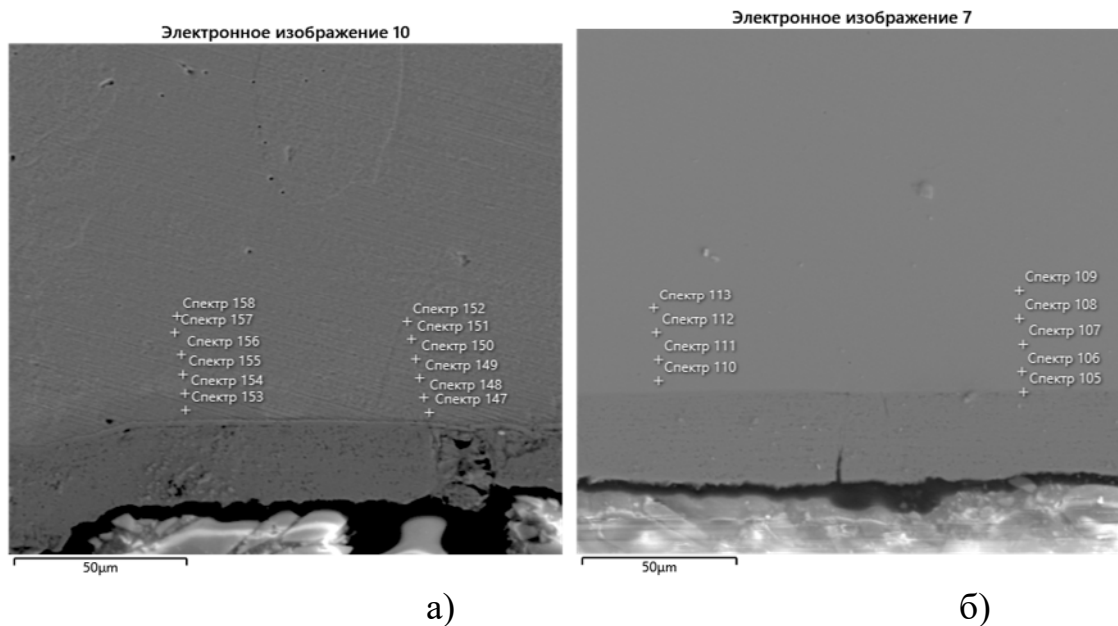
б)

а) с предварительным травлением б) без травления

Рисунок 32 – Микрофотография образца меди с нанесенным железом после отжига при 650 °С 138 ч

Таблица 20 – концентрация Fe в образце 650°С 138ч в ГЗ и вдали от нее

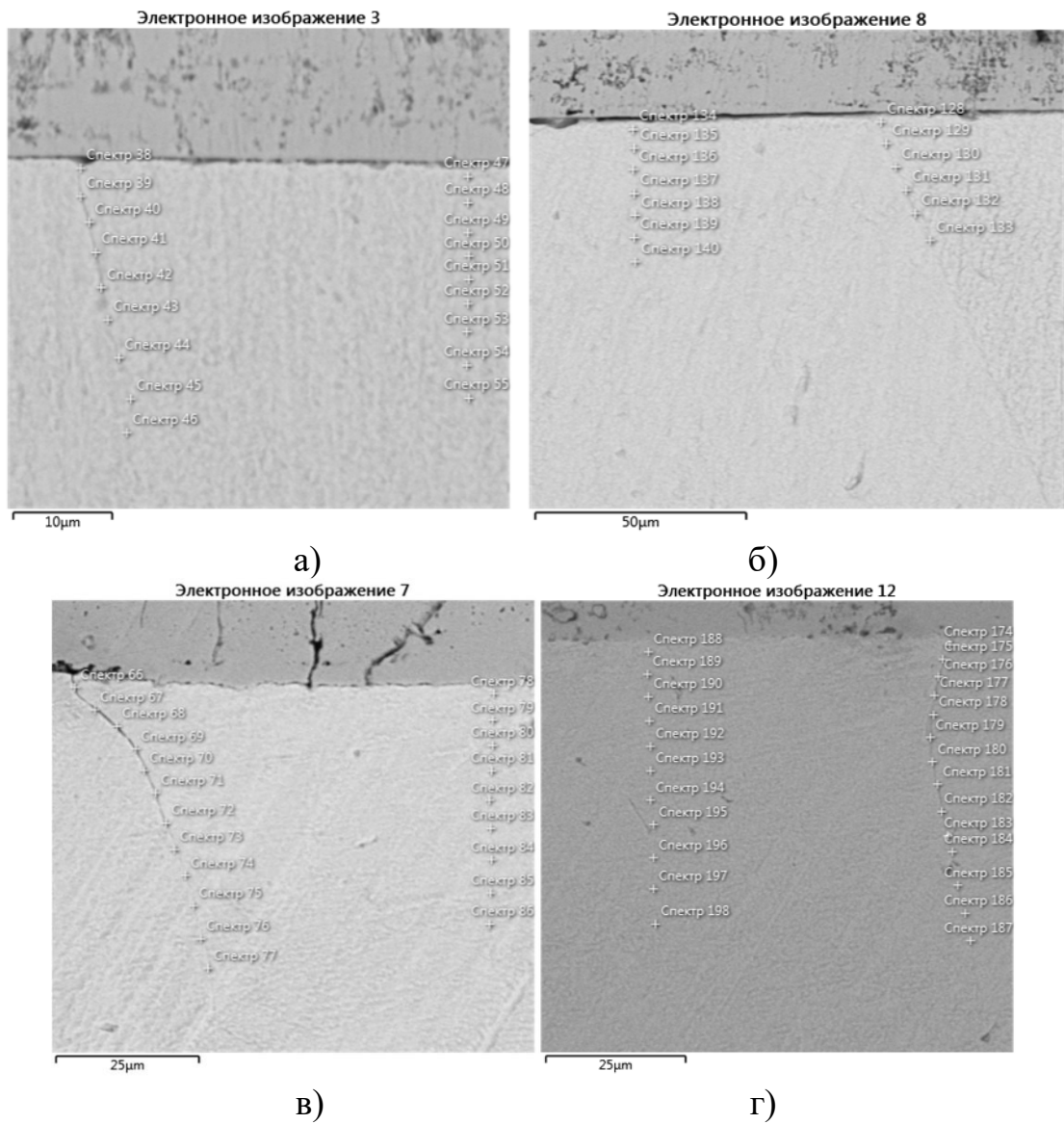
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат. %
<b>650°С, 138ч</b>			<b>650°С, 138ч</b>		
195	4	1,4	201	5	1,5
196	9	0,8	202	10	0,8
197	14	0,5	203	15	0,4
198	19	0,3	204	20	0,3
199	25	0,2	205	26	0
200	27	0			
№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат. %
<b>650°С, 138ч без травления</b>			<b>650°С, 138ч без травления</b>		
213	4	1,5	218	5	1,6
214	9	0,7	219	9	0,9
215	16	0,5	220	15	0,6
216	20	0,2	221	22	0,4
217	27	0	222	28	0



а) с предварительным травлением б) без травления  
 Рисунок 33 – Микрофотография образца меди с нанесенным железом после отжига при 750°С 30 ч

Таблица 21 – Концентрация Fe в образце меди после отжига 750 °С 30ч вблизи ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат. %
<b>750°С, 30ч</b>			<b>750°С, 30ч</b>		
147	3	1,9	153	3	2,1
148	8	1,2	154	9	0,9
149	14	0,5	155	14	0,6
150	20	0,4	156	21	0,4
151	27	0,3	157	28	0,3
152	32	0	158	33	0
№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат. %
<b>750°С, 30ч без травления</b>			<b>750°С, 30ч без травления</b>		
110	5	1,5	106	6	1,3
111	12	0,7	107	16	0,7
112	21	0,4	108	24	0,3
113	30	0	109	34	0



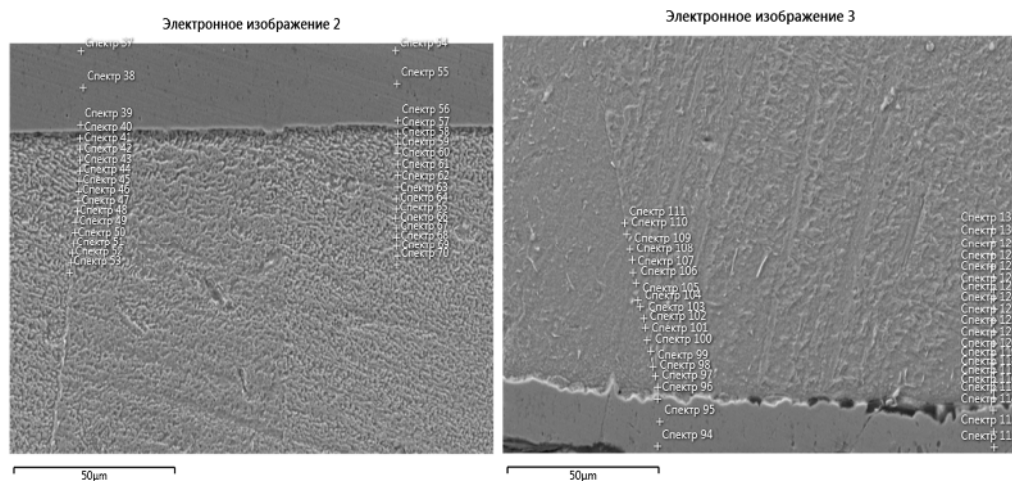
а) 24 ч б) 96 в) 192 г) 312 ч

Рисунок 34 – Микрофотография образца меди с нанесенным железом после отжига при 700°C



Таблица 22 – концентрация Fe в образце 700°C 24, 96, 192, 312 ч в ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
700°C, 24ч			700°C, 24ч		
39	4	2,7	48	4	2,6
40	7	1,7	49	8	1,7
41	10	1,3	50	10	1,4
42	14	1,1	51	12	1
43	18	0,7	52	15	0,8
44	22	0,6	53	18	0,7
45	26	0,4	54	21	0,3
46	30	0	55	27	0
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
700°C, 96ч			700°C, 96ч		
129	9	2,1	135	9	2
130	15	0,9	136	14	1,2
131	22	0,8	137	21	0,8
132	29	0,4	138	27	0,6
133	37	0	139	33	0,4
			140	38	0
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
700°C, 192ч			700°C, 192ч		
67	8	4,9	77	61	0
68	14	3,1	79	7	2,4
69	19	2	80	12	1,4
70	23	1,5	81	17	1
71	28	1	82	23	0,9
72	34	0,9	83	28	0,6
73	39	0,7	84	34	0,4
74	44	0,6	85	40	0,4
75	50	0,5	86	46	0
76	56	0,4			
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
700°C, 312ч			700°C, 312ч		
176	9	3,1	187	59	0
177	12	1,9	189	7	2,3
178	15	1,7	190	12	1,6
179	20	1,4	191	16	1,3
180	24	1	192	21	1
181	29	0,8	193	26	0,6
182	34	0,5	194	31	0,5
183	38	0,4	195	36	0,5
184	41	0,4	196	42	0,4
185	48	0,3	197	48	0,3
186	53	0,1	198	55	0



а)

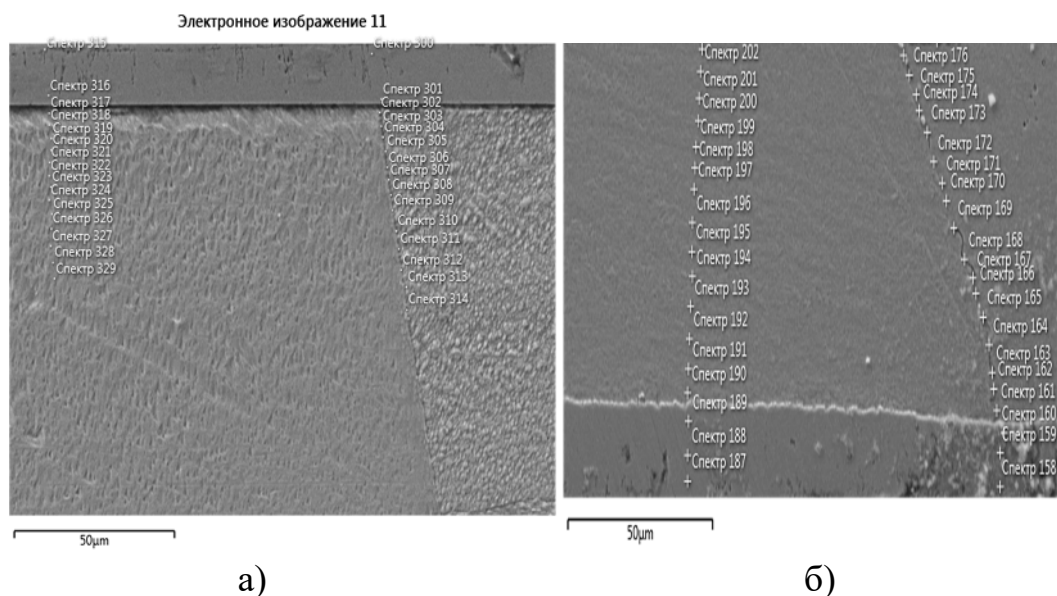
б)

а) 138 ч б) 190ч

Рисунок 35 – Микрофотография образца сплава (Fe+Cu) с нанесенным железом после отжига при 650°C

Таблица 23 – Концентрация Fe в образце 650 °С 138 и 190 ч в ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
<b>650°C, 138ч</b>			<b>650°C, 138ч</b>		
42	0	5,9	58	5	4,3
44	3	3	60	8	2,3
46	6	2,3	62	13	1,2
48	12	1	64	17	1,1
50	14	0,9	66	20	0,7
51	20	0,8	68	23	0,5
53	23	0,4	70	26	0,4
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
<b>650°C, 190ч</b>			<b>650°C, 190ч</b>		
97	0	3,4	116	1	4,8
99	3	2,3	118	3	2,4
101	9	1,8	120	5	1,8
103	13	1,6	122	9	1,6
105	16	1,3	123	12	1,5
107	19	0,9	125	14	1
108	22	0,5	127	17	0,8
109	24	0,3	129	20	0,5
111	26	0,1	130	24	0,3
			131	27	0

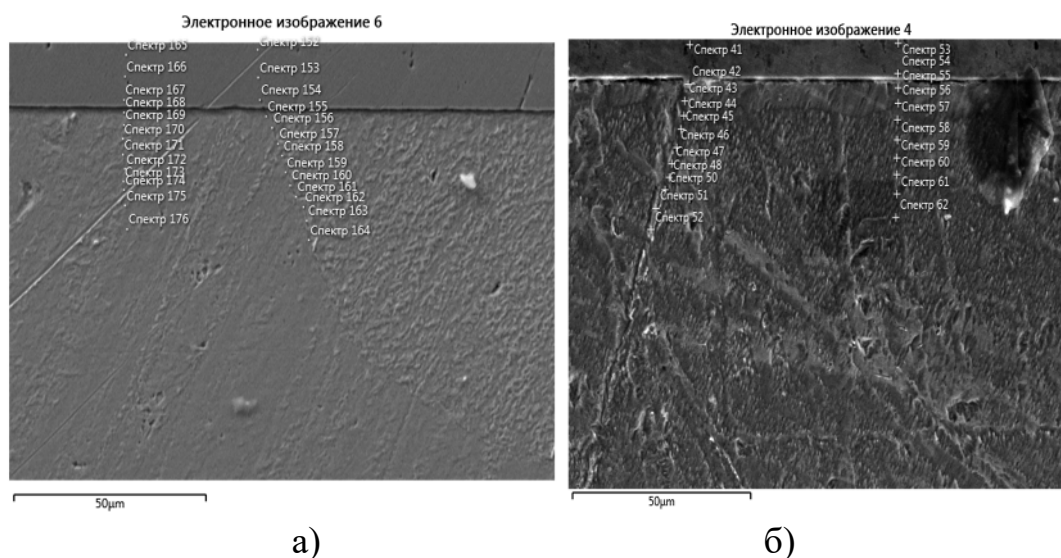


а) 49 ч б) 72

Рисунок 36 – Микрофотография образца сплава (Fe+Cu) с нанесенным железом после отжига при 700°C

Таблица 24 – Концентрация Fe в образце сплава (Fe+Cu) после отжига при 700°C 49 и 72 ч вблизи ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
<b>700°C, 49 ч</b>			<b>700°C, 49 ч</b>		
303	1	3,3	319	1	5,2
305	2	1,9	320	4	2,1
307	6	1,4	322	7	1,7
309	11	0,7	323	10	1
310	14	0,6	324	14	0,8
311	18	0,5	325	17	0,7
312	23	0,3	326	20	0,5
313	28	0,3	327	24	0,4
314	33	0,1	328	28	0,2
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
<b>700°C, 72 ч</b>			<b>700°C, 72 ч</b>		
161	4	3,4	190	1	3,3
162	14	1,8	191	5	2,4
164	20	1,2	1925	10	1,6
166	27	1	193	17	1
167	35	0,4	194	22	0,7
168	38	0,1	195	26	0,4
169	42	0	196	30	0,3
			197	35	0



а) 30 ч б) 51 ч  
Рисунок 37 – Микрофотография образца сплава (Fe+Cu) с нанесенным железом после отжига при 750°C

Таблица 25 – Концентрация Fe в образце сплава (Fe+Cu) после отжига при 750°C 30 и 51 ч в ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
<b>750°C, 30 ч</b>			<b>750°C, 30 ч</b>		
155	1	4,8	168	0	4,3
156	2	2,6	169	3	2,2
157	5	1,7	170	6	1,4
158	8	1	171	9	1,1
159	11	0,9	172	12	0,9
160	14	0,7	173	15	0,7
161	17	0,6	174	17	0,6
162	19	0,5	175	20	0,5
163	22	0,4	176	24	0,1
164	25	0,1			
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат.%	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат.%
<b>750°C, 51 ч</b>			<b>750°C, 51 ч</b>		
161	4	3,4	190	1	3,3
162	14	1,8	191	5	2,4
164	20	1,2	1925	10	1,6
166	27	1	193	17	1
167	35	0,4	194	22	0,7
168	38	0,1	195	26	0,4
169	42	0	196	30	0,3
			197	35	0

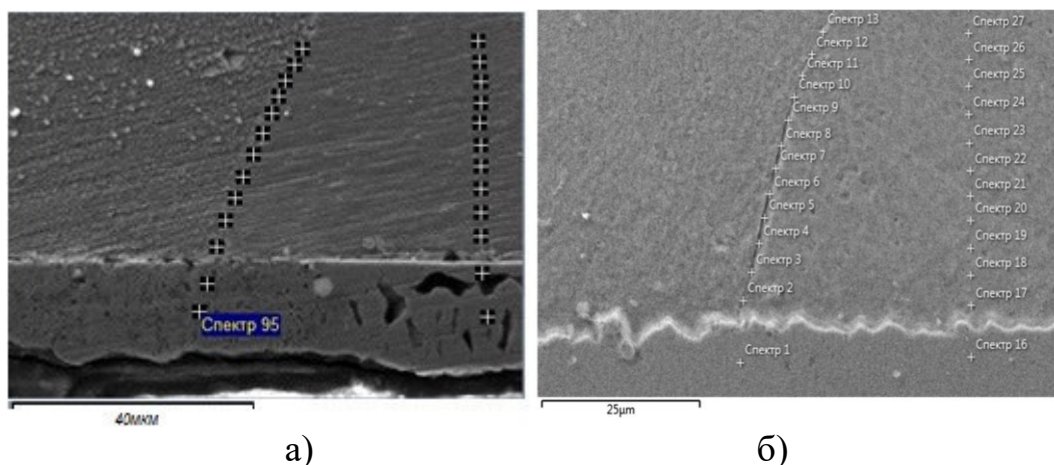


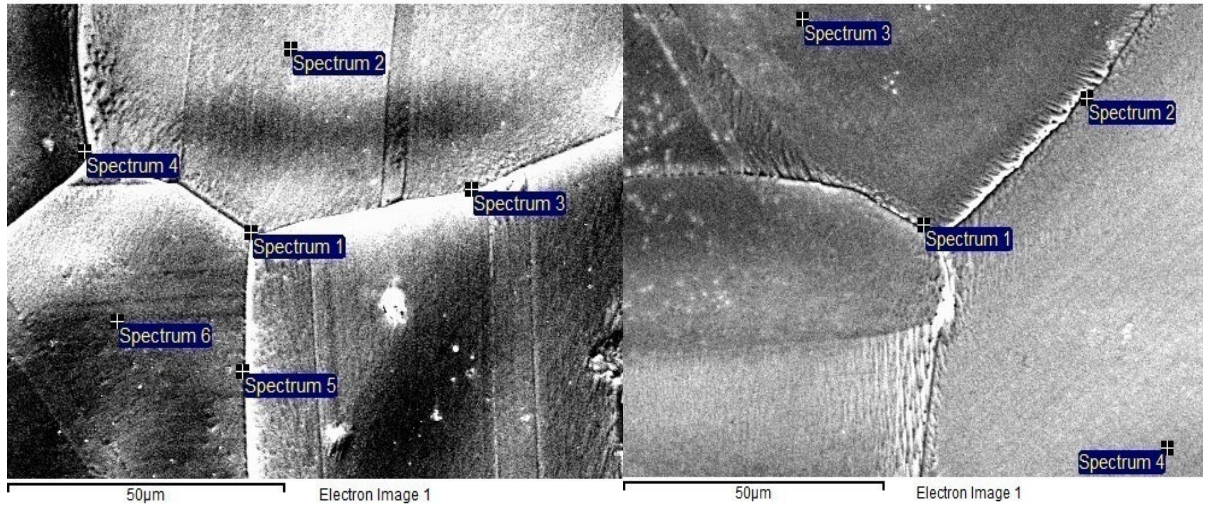
Рисунок 38 – Микрофотография образца сплава (S+Cu) с нанесенным железом после отжига при а) 650°C 720 ч б) 750°C 168 ч

Таблица 26 – Концентрация Fe в образце меди с добавлением серы после отжига при 650°C 720 ч и 750°C 168ч вблизи ГЗ и вдали от нее

№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат. %
<b>650°C, 720 ч</b>			<b>650°C, 720 ч</b>		
97	8	1,5	110	8	1,9
98	13	1,3	111	12	1,4
99	21	0,9	112	15	1,2
100	25	0,8	113	19	0,9
101	29	0,7	114	22	0,8
102	32	0,6	115	30	0,5
103	39	0,5	116	34	0,5
104	44	0,5	117	38	0,4
105	48	0,4	118	43	0,3
106	51	0,3			
107	55	0			
№ спектра	Граница, х, мкм	С, Fe ат. %	№ спектра	Объем, х, мкм	С, Fe ат. %
<b>750°C, 168 ч</b>			<b>750°C, 168 ч</b>		
3	7	1,7	17	3	1,8
4	11	1,5	18	7	1,6
5	14	1,2	20	14	1
7	21	0,9	22	24	0,8
9	27	0,8	24	35	0,5
10	36	0,5	25	38	0,3
11	40	0,3	26	41	0,2

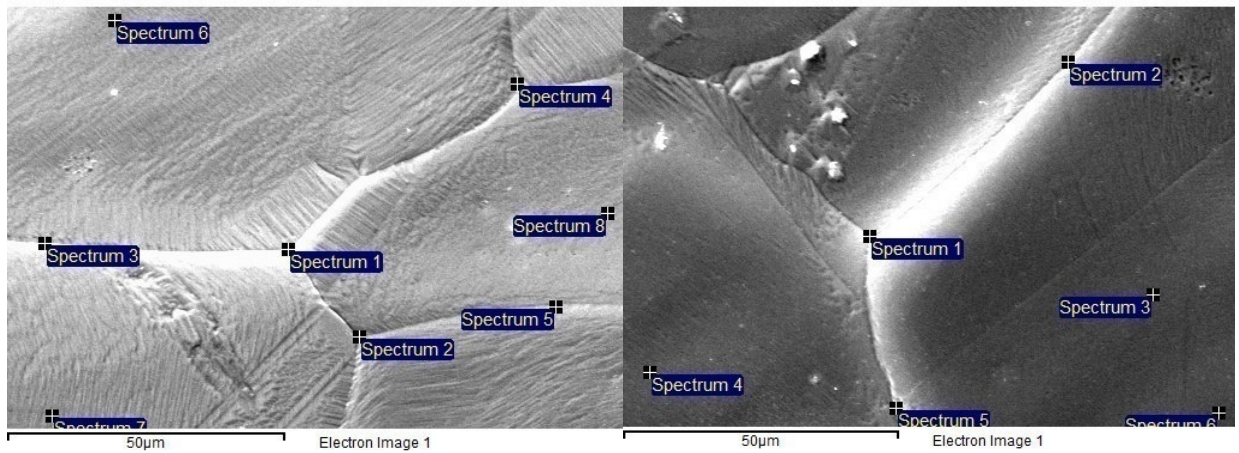
Аналогично с образцами с никелем были подготовлены фольги с нанесенным железом и также исследованы с обратной от нанесенного слоя диффузанта. Отжиги провели в интервале температур 650-750°C и диапазоне

времен 15-169ч. Для представления выбраны фотографии для фольг (рисунок 39 и таблица 27), отожденных при тех же условиях, что и массивные образцы. Остальные результаты представлены в приложении.



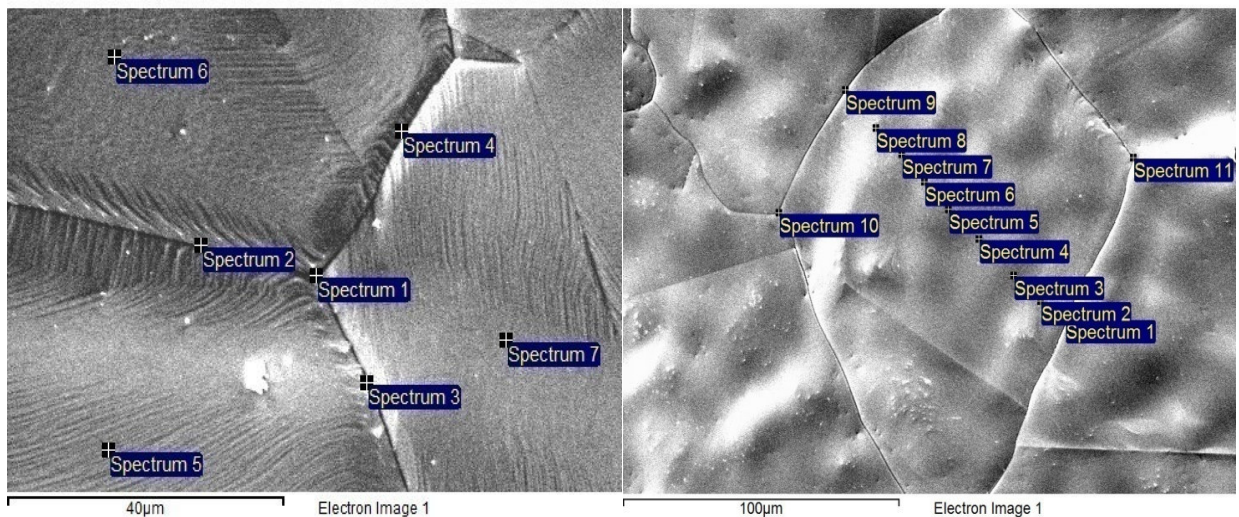
а)

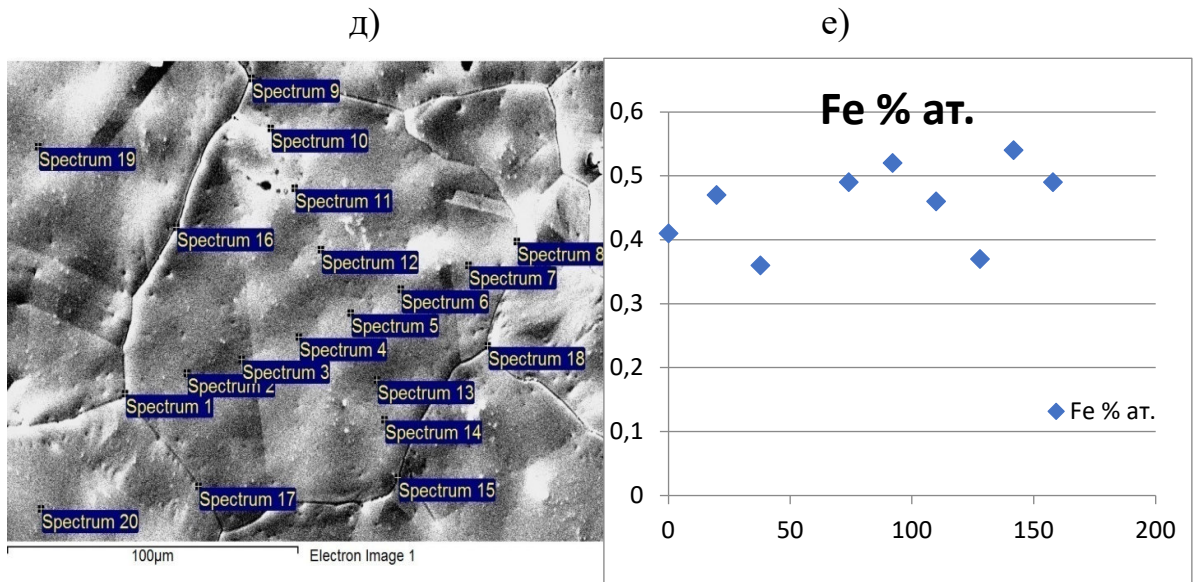
б)



в)

д)





ж) з)

а) 650°C, 120 ч; б) 650°C, 192 ч; в) 700°C, 45 ч; г) 700°C, 68,5 ч; д) 750°C, 27 ч  
 е) 750°C, 70 ч; ж) 750°C, 169 ч; з) зависимость концентрации железа от расстояния от границы зерна. Изменение концентрации железа вдоль линии, пересекающей зерно, в соответствии с рисунком «е». Обратная сторона фольги без нанесенного слоя диффузанта

Рисунок 39 – Микрофотография фольги с нанесенным Fe после отжига

Таблица 27 – Концентрация железа в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны фольги для отжигов 650°C, 120 ч б) 650°C, 192 ч в) 700°C, 45 ч г) 700°C, 68,5 ч д) 750°C, 27 ч е) 750°C, 70 ч ж) 750°C, 169 ч

Граница № спектра	Fe, ат.%	Объем № спектра	Fe, ат.%	Граница № спектра	Fe, ат.%	Объем № спектра	Fe, ат.%
<b>Точки в соответствии с рисунком 39 а</b>				<b>Точки в соответствии с рисунком 39б</b>			
2	0,4	2	0,3	1	0,3	3	0,2
3	0,3	6	0,3	2	0,3	4	0,3
5	0,3	<b>Среднее</b>	0,3	<b>среднее</b>	0,3	<b>среднее</b>	0,3
4	0,3						
<b>Среднее</b>	0,3						
<b>Точки в соответствии с рисунком 39 В</b>				<b>Точки в соответствии с рисунком 39 Г</b>			
1	0,3	6	0,5	1	0,4	3	0,4
2	0,5	7	0,3	2	0,5	4	0,5
3	0,5	<b>8</b>	0,4	<b>5</b>	0,6	<b>6</b>	0,5
4	0,4	<b>Среднее</b>	0,4	<b>среднее</b>	0,5	<b>среднее</b>	0,5
5	0,3						
<b>Среднее</b>	0,4						
<b>Точки в соответствии с рисунком 39 Д</b>				<b>Точки в соответствии с рисунком 39 Е</b>			
1	0,5	5	0,3	1	0,4	2	0,4
2	0,4	6	0,3	9	0,7	3	0,4
3	0,4	7	0,4	<b>10</b>	0,3	<b>4</b>	0,4
4	0,5	<b>Среднее</b>	0,3	<b>11</b>	0,6	<b>5</b>	0,4
<b>Среднее</b>	0,4			<b>среднее</b>	0,5	<b>6</b>	0,5
<b>Точки в соответствии с рисунком 39 Ж</b>						<b>7</b>	0,5
1	0,2	2	0,4			<b>8</b>	0,4
8	0,4	3	0,3			<b>среднее</b>	0,4
9	0,6	4	0,4				
15	0,5	<b>5</b>	0,5				
<b>16</b>	0,4	6	0,5				
<b>17</b>	0,6	7	0,4				
<b>18</b>	0,2	10	0,4				
<b>Среднее</b>	0,4	11	0,4				
		12	0,5				
		13	0,5				
		14	0,6				
		19	0,3				
		20	0,5				
		<b>Среднее</b>	0,4				



## 2.1.5 Результаты исследований диффузии железа в медь

Диффузию железа в чистую медь изучали при температурах 650, 700, 750 °С (см. таблицу 28).

Таблица 28 – Температурно-временные интервалы системы Fe-Cu

Массивные образцы	Fe-Cu	750 °С	30 ч
	Fe-Cu	650 °С	138 ч
	Fe-Cu	700 °С	24 ч
	Fe-Cu	700 °С	96 ч
	Fe-Cu	700 °С	192 ч
	Fe-Cu	700 °С	312 ч
Фольги	Fe-Cu	650 °С	40 ч
	Fe-Cu	650 °С	65 ч
	Fe-Cu	650 °С	120 ч
	Fe-Cu	650 °С	192 ч
	Fe-Cu	700 °С	12 ч
	Fe-Cu	700 °С	24 ч
	Fe-Cu	700 °С	45 ч
	Fe-Cu	700 °С	68,5 ч
	Fe-Cu	750 °С	15 ч
	Fe-Cu	750 °С	27 ч
	Fe-Cu	750 °С	70 ч
	Fe-Cu	750 °С	140 ч
	Fe-Cu	750 °С	169 ч

В ходе исследований были получены концентрационные зависимости от глубины. Типичные концентрационные профили Fe-Cu представлены на рисунках 40-42.

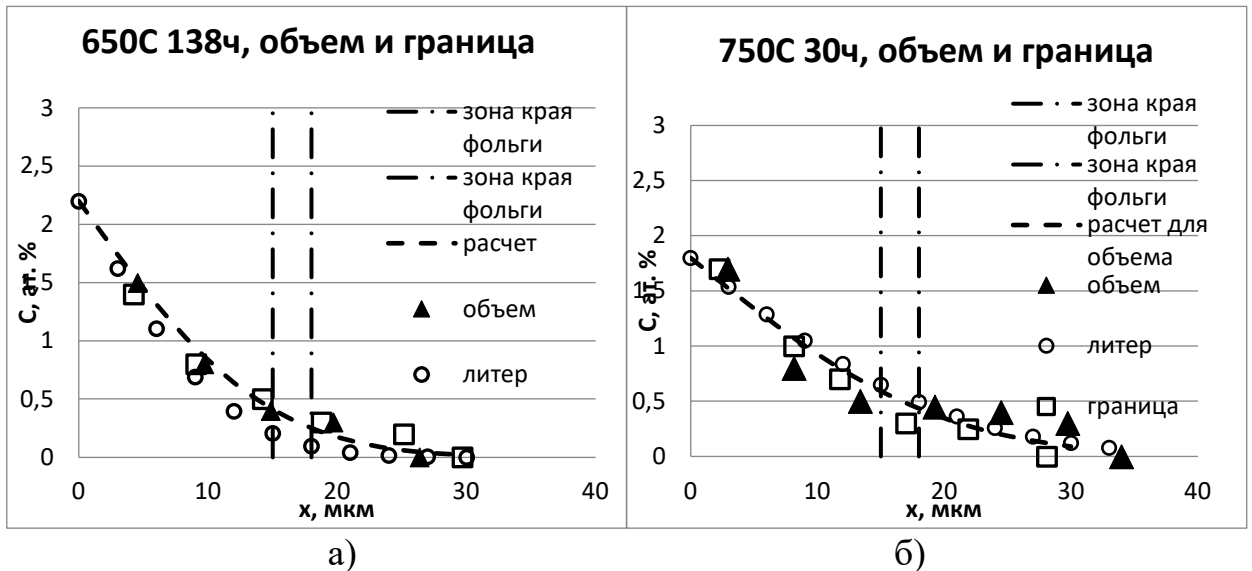


Рисунок 40 – Концентрационные профили Fe-Cu сравнение объемной с ЗГД при а) 650 °С и 138 ч б) 750 °С и 30ч (пунктирные линия интервал 15-18 мкм от граница нанесенного слоя)

Также на тех же образцах были сняты концентрационные профили без предварительного травления по объему образца, для возможного исключения влияния травителя на перенос вещества (см. рис. 41).

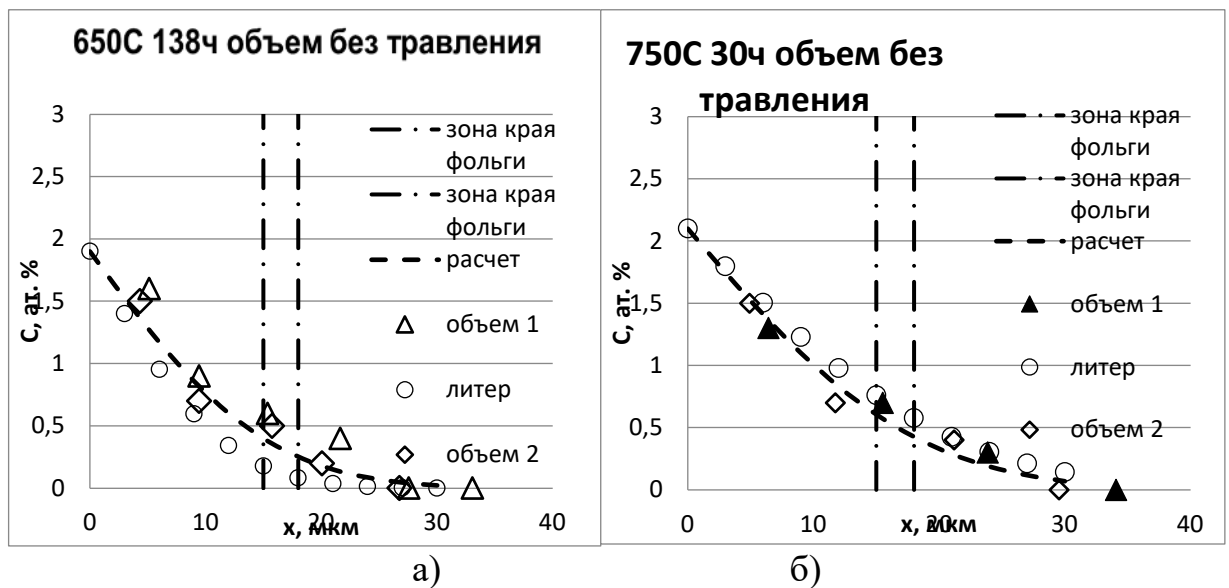


Рисунок 41 – Концентрационные профили железа в меди (образцы без предварительного травления) после отжигов при а) 650 °С и 138 ч б) 750 °С и 30ч (пунктирные линия интервал 15-18 мкм от граница нанесенного слоя)

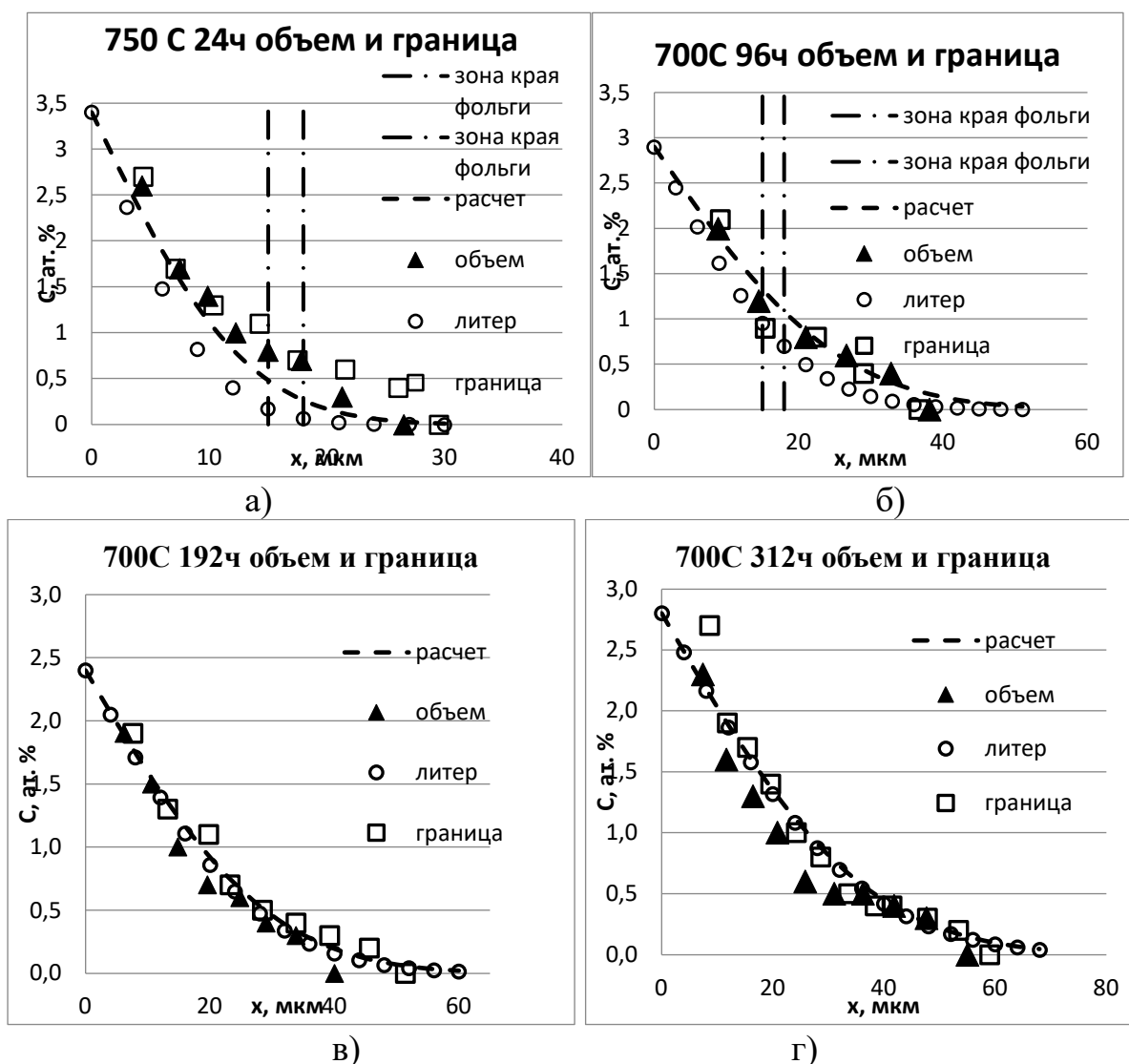


Рисунок 42 – Концентрационные профили железа в меди сравнение объемной с ЗГД после отжига при а) 700 °С и 24 ч б) 700 °С и 96 ч в) 700 °С и 192 ч г) 700 °С и 312 ч (пунктирные линия интервал 15-18 мкм от граница нанесенного слоя)

Обработку полученных концентрационных профилей проводили с использованием  $erfc$ -образного решения для задачи диффузии в полубесконечный образец из источника с постоянной концентрацией на поверхности. Все полученные профили хорошо описываются этим решением, однако можно выделить две аномалии:

- отсутствие опережающей ЗГД;
- формирование пересыщенного твердого раствора железа в меди вблизи границы раздела Fe/Cu.

На рисунках 40-42 четко прослеживается практически идентичные пути проникновения диффузанта, как про границе зерна так и вдали от нее. При этом все полученные профили хорошо описываются уравнением с одними и теми же параметрами. Определенное среднее значение коэффициента диффузии достаточно близко к литературным данным. Естественно, что в таком случае параметры зернограничной диффузии определены быть не могут.

Ниже представлена таблица 29 – с коэффициентами объемной диффузии для железа в меди.

Таблица 29 – Значения коэффициентов диффузии Fe в Cu ( $D^* 10^{16}$ , м<sup>2</sup>/с)

T, С	650°С	700°С				750°С
t, ч	138 ч	24 ч	96 ч	192 ч	312 ч	30ч
1	1,2	8,3	6,3	5,0	2,5	8,9
2	1,3	8,1	5,9	1,9	2,0	7,9
3	1,4	6	2,2	3,3	1,9	9,3
4	2,3	6,2	3,6	3,0	1,7	13
5	3,9	6,8	3,4	4,3	1,1	6,9
6	1,5	11	5,9	11	4,6	11
7	0.1				1,5	26
среднее	1,7	7,8	4,5	4,8	2,2	12
Лит. данные [51]	0.81	3,4	3,4	3,4	3,4	13

При этом для всех профилей наблюдали образование пересыщенного твердого раствора. Оценка максимальной концентрации и ее сравнение с растворимостью представлена в таблице 30. Следует обратить внимание, что максимальная концентрация многократно превышает растворимость при данной температуре.

Таблица 30 – Значения концентрации в твердом растворе вблизи поверхности раздела ( $C_{\text{макс}}$ ), полученные в экспериментах для Fe-Cu, в сравнении с растворимостью ( $C_0$ ) Fe в Cu

T, C	650°C	700°C				750°C
t, ч	138 ч	24 ч	96 ч	192 ч	312 ч	30ч
1	1,5	3	3	1,9	2,8	1,6
2	1,5	3,6	2,9	2,9	5,5	1,5
3	1,6	3,4	4	2,9	2,05	1,5
4	1,5	3,6	3	2,4	1,9	1,3
5	1,4	1,9	3	1,94	4,2	2,1
6	1,8	1,9	2,8	3,9	3,1	1,7
7	1,8				3,9	1,7
$C_{\text{макс}}$ среднее	1,6	2,9	3,1	2,7	3,4	1,6
$C_0$	0,2	0,3				0,45

Результаты, полученные при исследовании диффузии железа в фольгах демонстрируют те же аномалии. Во первых, концентрации в месте выхода границ зерен на поверхность, противоположную поверхности со нанесенным слоем диффузанта, практически совпадают с концентрациями в объеме. На всех графиках значения концентрации в разных точках можно считать одинаковыми (см Приложение А), в отличие от полученных кривых для диффузии Ni в меди Cu, где четко прослеживается «вогнутость» графика в отдалении от границ зерен. Таким образом, можно точно заключить одинаковость концентраций Fe в объеме и границе, а следовательно отсутствие опережающей зернограничной диффузии. Ниже представлена таблица 31 со средними значениями концентрации Fe в границе зерна и в объеме.

Во-вторых, оценки показывают, что такие значения концентрации на обратной стороне фольги могут быть только в случае, если вблизи поверхности раздела Fe/Cu образовалось значительное пересыщение.

Таблица 31 – Средние значения концентрации Fe на обратной стороне фольги вблизи границы и вдали от нее при различных режимах отжига

Fe-Cu	Среднее значение Fe ат.% в границе	среднее значение Fe ат.% в объеме
650°C, 40 ч	0	0
650°C, 65 ч	0,35	0,30
650°C, 120 ч	0,30	0,30
650°C, 162 ч	0,3	0,3
650°C, 192 ч	0,30	0,3
700°C, 12 ч	0	0
700°C, 24 ч	0,3	0,3
700°C, 45 ч	0,4	0,4
700°C, 68,5 ч	0,5	0,5
750°C, 15 ч	0,40	0,30
750°C, 27 ч	0,40	0,4
750°C, 70 ч	0,45	0,45
750°C, 140 ч	0,6	0,6

Ниже представлена таблица 32 сравнения концентраций в фольге и массивных образцах для близких температур и времен.

Таблица 32 – Сравнение уровня концентраций Fe в массивных образцах и фольга

Фольга, сред зн. Fe ат.%			Массивный обр. ср. знач, Fe ат.%		
Температура, время	граница	объем	Температура, время	граница	объем
750°C, 27ч	0,4	0,4	750°C, 30ч	0,5	0,5
700°C, 45ч	0,4	0,4	700°C, 49ч	0,6	0,7
650°C, 120ч	0,3	0,3	650°C, 138ч	0,4	0,4

2.1.6 Результаты исследований диффузии железа в медь, предварительно легированную железом

Диффузию железа в медь, легированную 0,3 и 0,4 ат.% Fe изучали при температурах 650, 700, 750 °C (см. таблицу 33).

Таблица 33 – Температурно-временные интервалы системы Fe-(Fe+Cu)

Массивные Образцы	Fe-(Cu+0,4Fe at.%)	750°C	51ч
	Fe-(Cu+0,3Fe at.%)	750°C	30ч
	Fe-(Cu+0,3Fe at.%)	650°C	138ч
	Fe-(Cu+0,4Fe at.%)	650°C	190ч
	Fe-(Cu+0,3Fe at.%)	700°C	48ч
	Fe-(Cu+0,4Fe at.%)	700°C	72ч

В итоге были получены концентрационные зависимости от глубины. Типичные концентрационные профили железа в сплавы (Fe+Cu) представлены на рисунке 43.

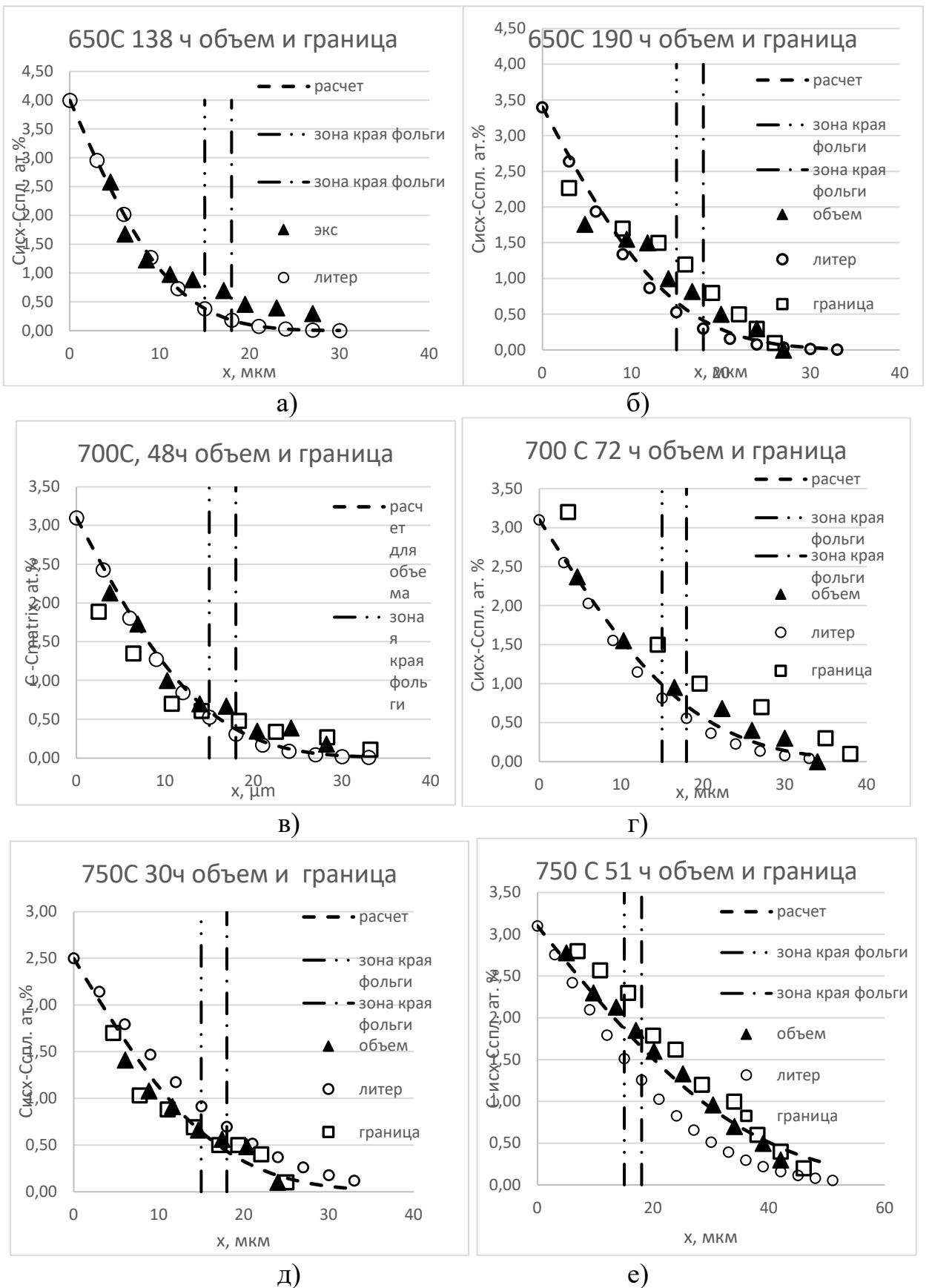


Рисунок 43 – Концентрационные профили железа в сплавы (Fe+Cu) сравнение объемной с ЗГД после отжигов при а) 650 °С и 138 ч б) 650 °С и 190 ч в) 700 °С и 48 ч г) 700 °С и 72 ч д) 750 °С и 30 ч е) 750 °С и 51 ч (пунктирные линия интервал 15-18 мкм от граница нанесенного слоя)



В исследованиях системы Fe-(Fe+Cu) также не обнаружено опережающей ЗГД, как и в системе Fe-Cu, при всех режимах отжига. Были получены схожие глубины проникновения как в границе зерна так и вдали от нее. Коэффициенты объемной диффузии железа в сплавы близки к данным, полученными другими авторами для диффузии Fe в Cu. Ниже представлена таблица 34 коэффициентов объемной диффузии железа в сплавах.

Таблица 34 – Коэффициенты объемной диффузии Fe в сплавах (Fe+Cu)

t, ч	138	190	48	72	30	51
T, °C	650	650	700	700	750	750
at% Fe	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4
D*10 <sup>16</sup> , м <sup>2</sup> /с	D	D	D	D	D	D
пр 1	1,8	1	5,1	4,4	14	23
пр2	1	1,7	1,7	6,4	8,1	19
пр3	0.8	0.5	3,9		9,4	
пр4					7,6	
D <sub>ср</sub>	1,2	1,0	3,5	5,4	11	21
Длит[51]	0.8	0.8	3,5	3,5	13	13

Также и изучении диффузии в этих образцах было обнаружено пересыщение твердого раствора вблизи границы раздела Cu/Fe. Концентрации железа значительно превосходила растворимость железа в меди (таблица 35).

Таблица 35 – Максимальная концентрация железа в меди, полученная аппроксимацией при обработке концентрационных профилей

t, ч	138	190	48	72	30	51
T, °C	650	650	700	700	750	750
at% Fe	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4
Fe-(Cu+Fe)	Смакс	Смакс	Смакс	Смакс	Смакс	Смакс
1	3,5	3,4	3,1	3,1	2,3	3,1
2	6	3,6	2,8	3,5	2,5	2,8
3	4		5		2,5	
4					1,6	
среднее	4,5	3,5	3,6	3,3	2,2	3,0
C <sub>0</sub> лит	0,2	0,3				0,45

Следует обратить внимание, что уровень предварительного легирования соответствовал концентрации насыщенного раствора, однако диффузионное проникновение железа все равно присутствовало.

### 2.1.7 Результаты исследований диффузии в медь, предварительно легированную серой

Диффузия железа в медь, легированную серой в количестве 0,002 ат.% изучалась при температурах 650, 750 °С (см. таблицу 36).

Таблица 36 – Температурно-временные интервалы системы Fe-(Fe+Cu)

Массивные Образцы	Fe-(Cu+0,002S at.%)	750°С	168ч
	Fe-(Cu+0,002S at.%)	650°С	720ч

В итоге были получены концентрационные зависимости от глубины. Типичные концентрационные профили Fe-(S+Cu) представлены на рисунке 44.

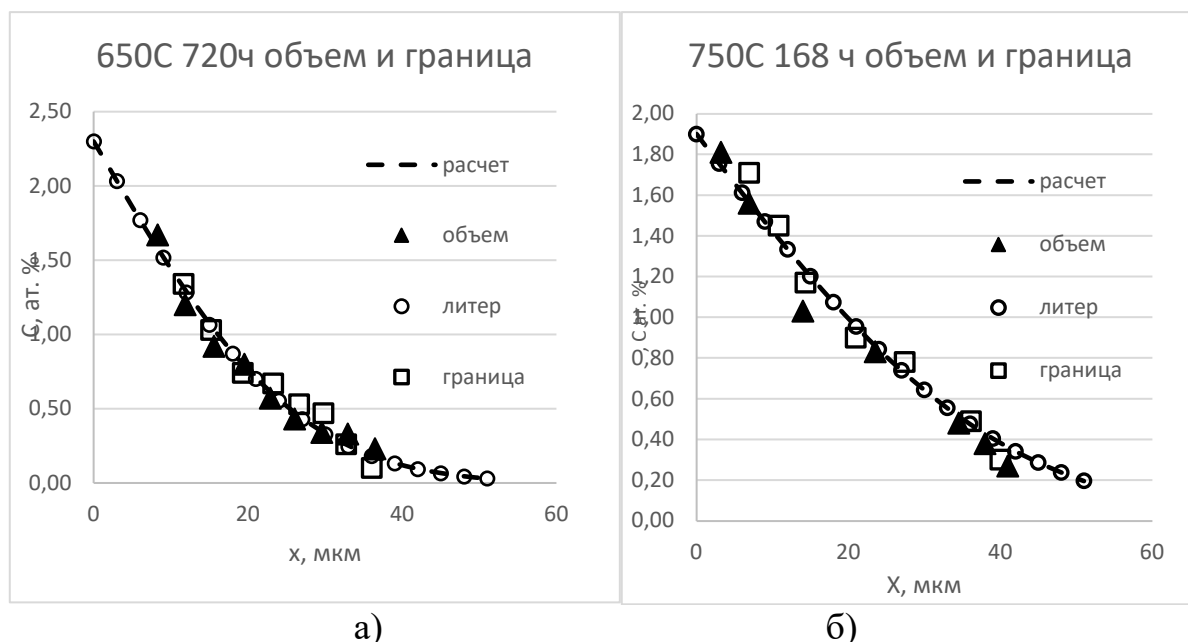


Рисунок 44 – Концентрационные профили железа в сплавы (S+Cu) после отжигов при а) 650 °С и 720 ч б) 750°С и 168 ч. Сравнение объемной диффузии с ЗГД

В итоге в исследованиях диффузии железа в медь, легированную серой были получены результаты схожие с результатами в Fe-Cu и Fe-(Fe+Cu): одинаковые глубины проникновения по объему и по границе зерна при всех температурах и образование пересыщенного твердого раствора диффузионным путем (таблица 37).

Таблица 37 – Максимальная концентрация железа в сплавах меди с серой, полученная аппроксимацией при обработке концентрационных профилей

№	750 °С, 168ч	650°С, 720ч
Fe-(S+Cu)	С <sub>макс</sub> , ат. %	
1	2,5	2,4
2	1,9	1,6
3	2,0	2,3
4	1,9	3,6
С <sub>макс</sub> среднее	2,1	2,5
С <sub>0</sub> лит	0,21	0,46

Ниже представлена таблица 38 коэффициентов объемной диффузии железа в сплавах (S+Cu).

Таблица 38 – Коэффициенты объемной диффузии железа в сплавах (S+Cu)

T, t	650°С 720ч	750°С 168ч
D, 10 <sup>-16</sup> м <sup>2</sup> /с	1,1	15
	1,15	5,7
	1.35	8.2
	1	7,2
D <sub>ср</sub>	1,1	9
D <sub>лит</sub> [51]	0.8	13

### 2.1.8 Основные экспериментальные результаты

Полученные в данной работе экспериментальные результаты можно сформулировать следующим образом:

Диффузия Ni:

- a) получены данные, характерные для «классического» представления об опережающей ЗГД, с ярко выраженной разницей в глубинах проникновения т.е. наглядно видны различия в путях диффузии по границе зерна и вдали от нее. Эффект наблюдается как на массивных образцах, так и на фольгах.
- b) Данные по объемной диффузии хорошо описываются обычным erf-образным решением лишь с малым отклонением в области высоких концентраций никеля. Это свидетельствует о слабой зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Полученные значения коэффициента объемной диффузии практически полностью совпадают с литературными данными см. рисунок 45.
- c) Полученные концентрационные профили для ЗГД хорошо описываются модифицированным решением Уиппла

$$C(x, y, t) = \frac{C_0}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x+a}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{x-a}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + \frac{C_0 * (x-a)}{4\sqrt{\pi Dt}} \int_1^\Delta \frac{1}{\sigma^{3/2}} * \exp \left[ \frac{(x-a)^2}{4\sigma Dt} \right] * \operatorname{erfc} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{D_b - D}{D_b - \sigma D} \right)^{0.5} * \left[ \frac{y - \frac{\delta}{2}}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma - 1)D\sqrt{Dt}}{s\delta D_b} \right] \right] d\sigma$$

, а полученные значения тройных произведений лежат значительно ниже, чем литературные данные [86, 90], хотя и близко к значениям [91] см. рисунок 46.

- d) Предварительное легирование меди железом практически не повлияло ни на объемную, ни на зернограничную диффузию.

Диффузия Fe:

Изучение диффузии железа подтвердило наличие двух аномалий.

- a) В этой системе не наблюдается опережающей зернограничной диффузии во всем интервале использованных температур и времен.
- b) Аппроксимация концентрационного профиля как вблизи, так и вдали от границы зерен показывает наличие значительного пересыщения вблизи поверхности раздела Fe/Cu.

- с) Предварительное легирование меди железом и серой практически не меняет поведение железа в диффузионных экспериментах. При этом уровень легирования железом практически соответствовал растворимости при температуре 650-750 С (0,2-0,45 ат.%), но при этом диффузионное проникновение происходило аналогично нелегированным образцам.
- д) Полученные значения коэффициентов объемной диффузии близки к литературным данным см. рисунок 47.

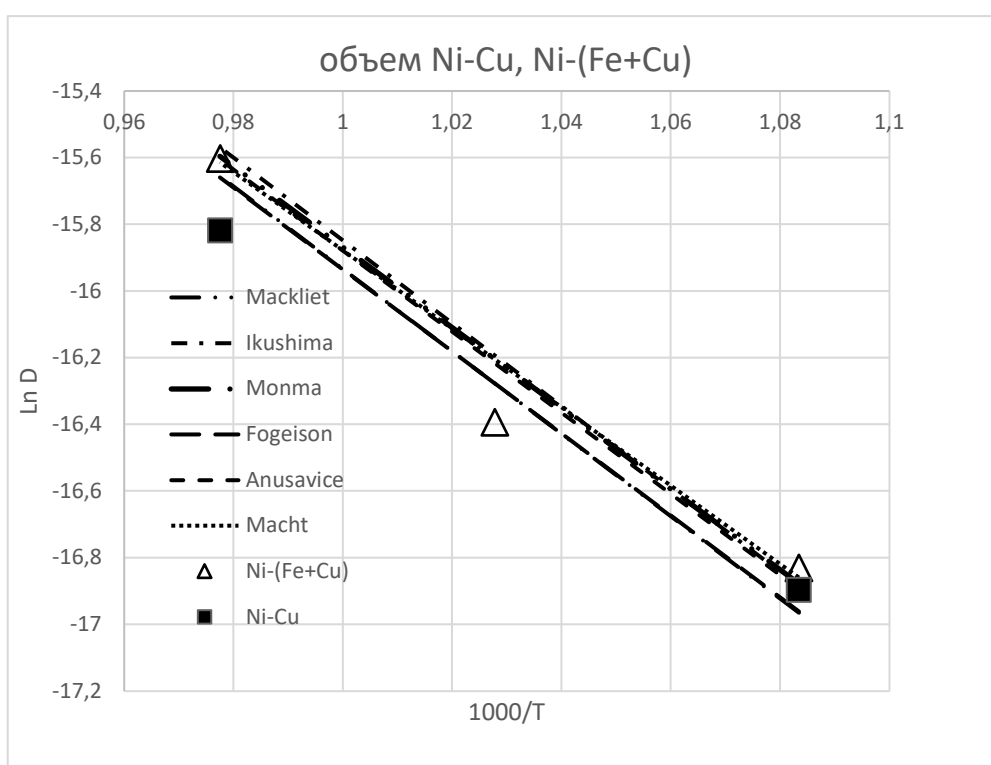


Рисунок 45 – Коэффициенты объемной диффузии Ni-Cu, Ni-(Cu+Fe)

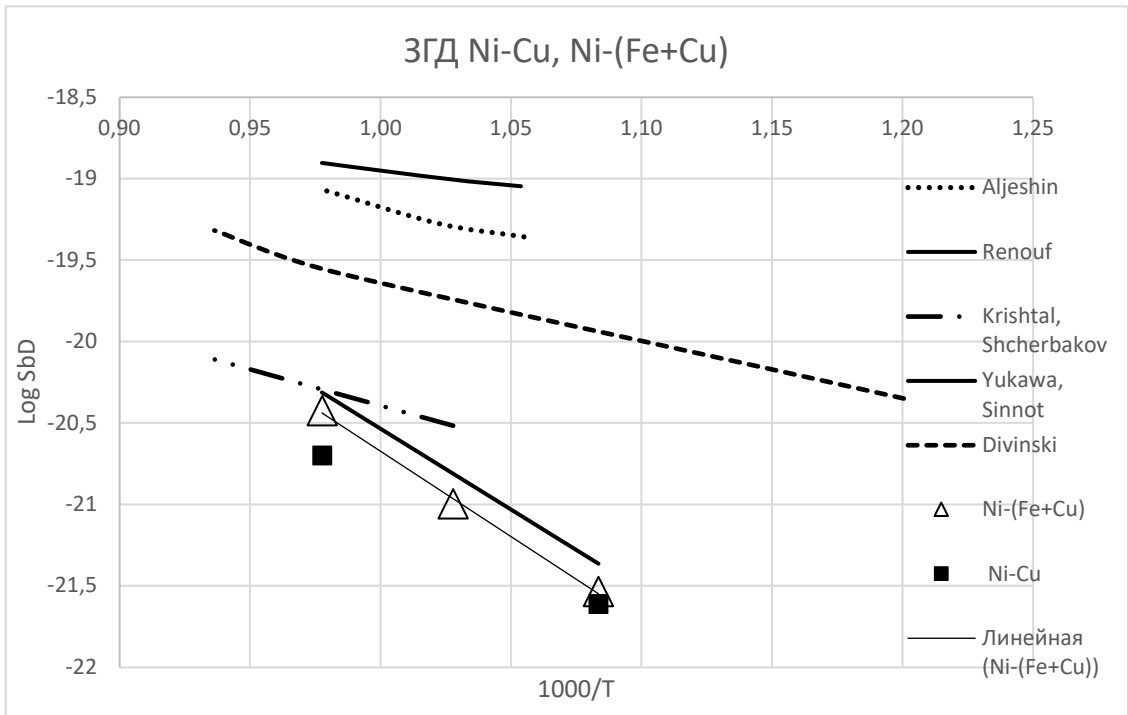


Рисунок 46 –Тройные произведения зернограничной диффузии никеля в меди и в меди, легированной железом

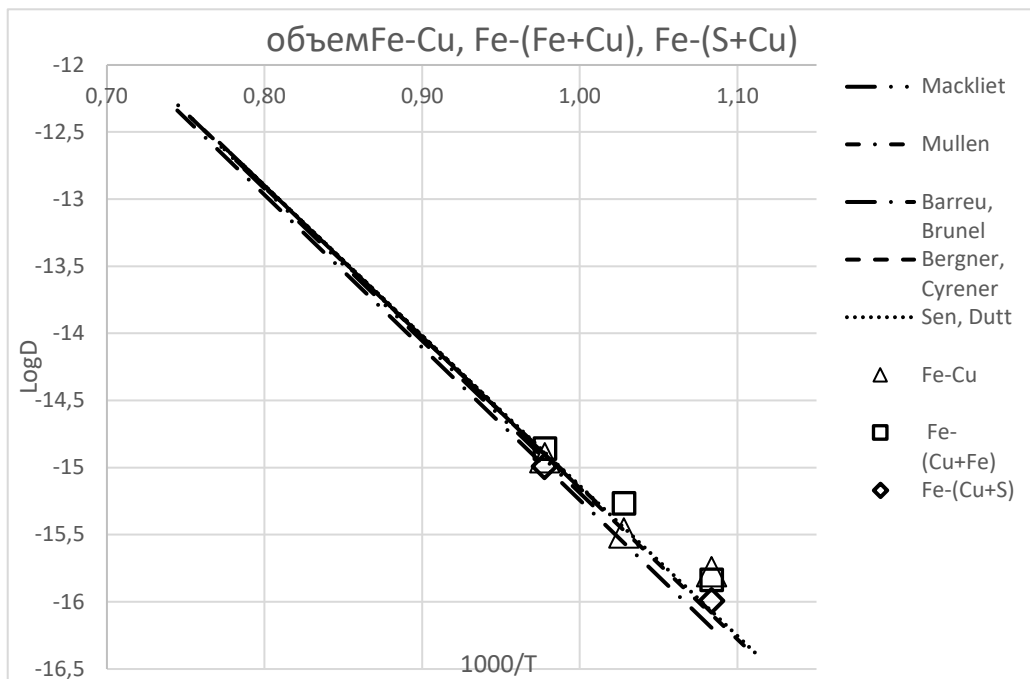


Рисунок 47 – коэффициенты объемной диффузии железа в медь, и в медь, легированную железом и серой

### 3 Обсуждение результатов

#### 3.1 Результаты исследований диффузии никеля в медь

Как было отмечено выше, полученные в работе результаты исследования объемной диффузии никеля практически не нуждаются в обсуждении, так как полностью подтверждают литературные данные. Следует лишь отметить, что согласно литературным данным при температурах около 700 °С наблюдается достаточно слабая и немонотонная концентрационная зависимость коэффициента диффузии, в отличие от высоких температур, при которых коэффициент взаимной диффузии уменьшается на два порядка при увеличении концентрации никеля до 100 % (смотри рисунок 48). Полученные в настоящей работы концентрационные профили, действительно, соответствуют коэффициентам диффузии, приведенным в литературе для концентрации никеля меньше 50 ат. %, а в области высоких концентраций никеля наблюдается лишь небольшое отклонение концентрационных профилей от  $\text{erf}$ -образного решения, соответствующего приближению постоянного коэффициента диффузии.

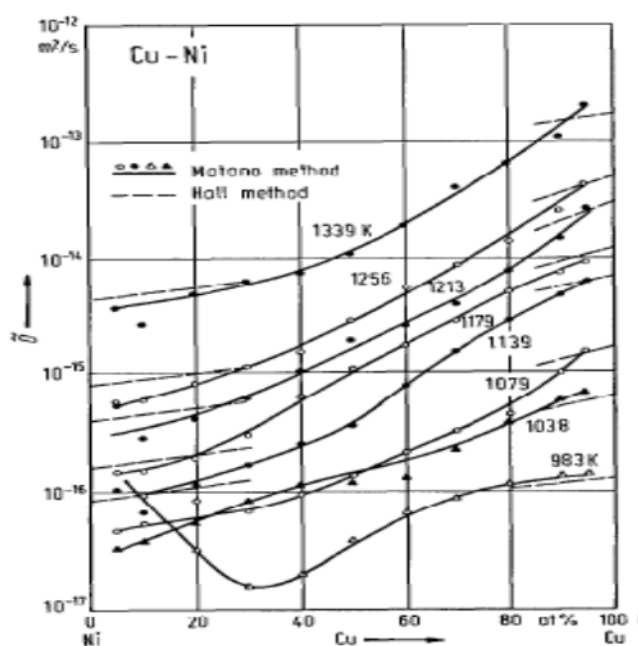


Рисунок 48 – Зависимость взаимной диффузии в системе Ni-Cu

Обсуждение результатов по ЗГД начнем с оценки соответствия условий эксперимента режиму «В» по классификации Харрисона. Для этого необходимо было оценить значения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  по уравнениям (22-23). Результаты приведены в таблице 39.

Таблица – 39 Оценки соответствия выбранных режимов отжига режиму «В» ЗГД Ni-Cu

T, C	t, ч	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta$	2L <sub>ф</sub> , мкм	L, мкм	D*10 <sup>16</sup> , м <sup>2</sup> /с
750	30	5,8	2,1	17	9	2
750	51	3,8	1,1	18	12	2
700	48	9,5	4,8	15	5	0,4
700	72	7,8	4,0	17	6	0,4
650	138	1,1	4,7	13	5	0,11
650	190	9,1	4,0	15	5	0,11

Как видно из таблицы параметры  $\alpha$  и  $\beta$  соответствуют режиму «В» по Харрисону ( $\alpha \ll 1$  и параметра  $\beta \gg 1$ ), также дополнительно были рассчитаны пути диффузии по объему по уравнению (36)

$$L = 2\sqrt{Dt} \quad (36)$$

и удвоенную Фишеровскую длину по уравнению

$$2L_{\Phi} = 2 * \sqrt{\frac{s\delta D_{ГЗ}\sqrt{\pi t}}{2\sqrt{D}}}. \quad (37)$$

Согласно определению Фишеровская длина соответствует глубине, на которой концентрация падает в “e” раз. Удвоенная глубина позволяет сравнивать глубины проникновения по ГЗ и объему так как оцениваемый путь объемной диффузии соответствует глубине, на которой концентрация падает до  $0,16C_0$ , а удвоенная фишеровская длина – до  $0,13C_0$  соответственно. Понятно, что эти величины близки между собой. Видно, что глубина



проникновения по ГЗ превышает глубины проникновения по объему примерно в 2 раза.

Рассмотрим теперь непосредственно величины тройного произведения ЗГД. Они примерно в 20 раз ниже, чем данные, полученные в работе [86] и еще более отличаются от полученных в [90].

Выбрав именно изотопные данные [86] как эталонные, отметим, что более низкие значения тройных произведений, полученных в настоящей работе – проявление естественной особенности используемых методов. Метод радиоактивных изотопов, примененный для поликристаллов, не усредняет диффузионные характеристики, а позволяет определить параметры диффузии по наиболее быстрым границам. В настоящей работе проводили анализ по отдельным границам и лишь потом усредняли значения. Правда, если взять самые большие величины тройных произведений, то и они отличаются от литературных данных в несколько раз.

Кроме того, следует отметить значительную разницу в эффективной энергии активации ЗГД. Приведенные на рисунке 46 и в таблицах 14, 18 данные хорошо описываются аррениусовской зависимостью:

$$P=8 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-165000/RT) \text{ м}^3/\text{с}.$$

Полученное значение 165 кДж/моль значительно выше типичного значения 0,5Е от объемной диффузии (примерно 100-110 кДж/моль) и параметров для других элементов, приведенных в аналитическом обзоре (таблица 4). При этом легирование Fe никак не повлияло на вышеперечисленные параметры.

Можно предположить, что ширина границ зерен примерно одинакова для металлов и не меняется при легировании. Рассмотрим значения коэффициентов обогащения. В работе [86] значения коэффициентов обогащения  $s$ , которые были получены методом диффузионных измерений, варьируются от 3 до 40. Но согласно анализу, приведенному в [102] никель

отрицательно адсорбируется на поверхности и границах зерен, а значит  $s$  должно быть меньше 1 [40] (в зависимости от концентрации примерно равно 0,5). Фактически, это означает, что различие в величинах тройного произведения, появляющееся за счет коэффициента обогащения – порядок и более, а соответственно, сам коэффициент зернограницной диффузии для не сильно меняется с концентрацией.

Вопрос о возможности сравнения коэффициентов обогащения полученных из адсорбционных и диффузионных измерений достаточно активно обсуждался 20-30 лет назад, но систематических исследований проведено не было из-за скудности данных. Однако понятно, что коэффициент обогащения  $s$  полученный из диффузионных данных, особенно при условии коротких времен отжигов не соответствует ни равновесному, ни даже квазистационарному режиму. Это связано с тем, что геометрия исчерпываемого источника приводит к тому, что концентрация в любой точке границы зерна изменяется постоянно. Процесс диффузии с оттоком в объем можно описать как движение диффундирующего элемента по ГЗ и частичный уход атомов в объем от границы зерна. Таким образом, на ГЗ концентрация постоянно больше, чем в соседнем объеме. Исследования с нерадиоактивными изотопами требуют значительно больших времен отжига, концентрация на поверхности всегда соответствует  $C_0/2$ , а в других точках ближе к квазистационарному режиму. Соответственно, коэффициенты обогащения могут значительно отличаться из-за различия в соотношениях между потоками и собственно уровнями концентраций.

Таким образом, можно утверждать, что замедление зернограницной диффузии Ni в Cu (уменьшение значения тройного произведения) связано именно с отрицательной адсорбцией.

Что касается результатов в работе [90], то следует обратить внимание на способ их получения. Исходные данные обрабатывали в рамках модели Фишера-Гиббса, а потом пересчитывали через связь решения Уиппла и Фишера. Однако, ни решение Фишера, ни Уиппла не соответствуют условиям

диффузии в системе медь-никель и требуют модификации. При этом коэффициент пересчета сам зависит от концентраций. В настоящем исследовании для обработки полученных данных использовали решение, приведенное в соответствии с условиями задачи.

### 3.2 Результаты исследований диффузии железа в медь

В системах Fe-Cu, Fe-(Fe+Cu), Fe-(S+Cu) было выявлено отсутствие опережающей ЗГД железа во всем температурно-временном интервале. При этом концентрационные профили по объему и границе зерна близки и накладываются друг на друга. Следует еще раз подчеркнуть, что полученные значения коэффициенты объемной диффузии хорошо совпадают с литературными данными. Кроме того, результаты исследований на фольгах полностью соответствуют результатам, полученным на массивных образцах. Тое есть наблюдаемый эффект не может быть связан с подготовкой образцов для измерений.

Для объяснения эффекта сначала рассмотрим соответствие выбранных параметров отжига режиму «В» зернограничной диффузии, а также промоделируем причины возможного несоответствия расчетных значений и экспериментальных результатов.

Параметры режимов могут быть рассчитаны только с уже известными значениями тройного произведения. Поэтому, для расчета параметров  $\alpha$  и  $\beta$  и глубин проникновения по формулам (36) и (37) были выбраны следующие данные:

- 1) Данные по ЗГД Fe в Cu [3]
- 2) Данные по самодиффузии Cu [81], в приближении, что подвижность атомов железа не должна сильно отличаться от подвижности атомов меди;

- 3) Данные по ЗГД Ni в Cu [86], считая что никель чуть лучше, чем медь, моделирует диффузионные характеристики, в том числе, с учетом фактора обогащения границ.

Коэффициенты объемной диффузии Fe в Cu взяты из результатов настоящей работы. Ниже представлена таблица 40, с рассчитанными параметрами  $\alpha$  и  $\beta$  для вышеуказанных вариантов, где  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  – расчет, с параметрами ЗГД для самодиффузии меди;  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  – ЗГД для Fe в Cu;  $\alpha_3$ ,  $\beta_3$  – ЗГД для Ni в Cu

Таблица 40 – Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  для различных литературных данных

T, °C	t, ч	$\alpha_1 \cdot 10^5$	$\beta_1$	$\alpha_2 \cdot 10^5$	$\beta_2$	$\alpha_3 \cdot 10^5$	$\beta_3$
750	30	2	2,2	2	168,0	2,0	0,9
750	51	2	1,7	1,5	128,8	1,5	0,7
750	168	0,8	1,0	0,9	71,0	0,9	0,4
700	24	4	6,9	3,9	481,4	3,9	3,4
700	96	2	3,4	2,0	240,7	2,0	1,7
700	192	1	2,4	1,4	170,2	1,4	1,2
700	312	1	1,9	1,1	133,5	1,1	1,0
700	48	3	4,9	2,8	340,4	2,8	2,4
700	72	2	4,0	2,3	277,9	2,3	2,0
650	138	3	12,9	3,4	825,4	3,4	8,1
650	190	3	11,0	2,9	703,5	2,9	6,9
650	720	2	5,7	1,5	361,4	1,5	3,5

Как видно из таблицы параметры  $\alpha$  и  $\beta$  соответствуют режиму «В» по Харрисону ( $\alpha \ll 1$  и параметра  $\beta \gg 1$ ) и лишь в последнем случае параметр  $\beta$  иногда не соответствует. Ниже в таблице 41 представлены оценки глубин проникновения для различных литературных данных. Видно, что глубины по ГЗ в 1,5-2 раза больше, чем глубины проникновения по объему зерна.

Таблица 41 – Оценки соответствия выбранных режимов отжига режиму «В» ЗГД

<b>T, °C</b>	<b>t, ч</b>	<b>D*10<sup>16</sup>, м<sup>2</sup>/с</b>	<b>2√Dt, мкм</b>	<b>2L<sub>1</sub>, мкм</b>	<b>2L<sub>2</sub>, мкм</b>	<b>2L<sub>3</sub>, мкм</b>
<b>750</b>	<b>30</b>	14	25	49	43	31
<b>750</b>	<b>51</b>	14	32	56	49	36
<b>750</b>	<b>168</b>	14	59	76	66	48
<b>700</b>	<b>24</b>	4,7	13	44	37	31
<b>700</b>	<b>96</b>	4,7	25	63	53	44
<b>700</b>	<b>192</b>	4,7	36	75	63	53
<b>700</b>	<b>312</b>	4,7	46	84	71	60
<b>700</b>	<b>48</b>	4,7	18	53	44	37
<b>700</b>	<b>72</b>	4,7	22	59	49	41
<b>650</b>	<b>138</b>	1,1	15	70	56	55
<b>650</b>	<b>190</b>	1,1	17	76	60	60
<b>650</b>	<b>720</b>	1,1	33	105	84	83

где -  $2L_1$  рассчитывали по вышеуказанной формуле с использованием значений тройного произведения для самодиффузии меди [81],  $2L_2$  - расчет с использованием значений тройного произведения диффузии Fe в Cu [3],  $2L_3$  – расчет с использованием значений тройного произведения Ni в Cu [86].

Согласно, полученным данным видно, что параметры, рассчитанные в данной работе, соответствуют режимам, при которых должна наблюдаться опережающая ЗГД.

Что изменится в расчетах, если для оценки глубин проникновения, будут взяты данные тройного произведения Ni в Cu, полученные в данной работе? В таблице 42 приведены результаты расчетов, которые показывают, что теперь пути объемной диффузии превышают пути зернограничной, что совпадает с проведенными экспериментами.

Таблица 42 – Результаты расчета параметров ЗГД

<b>T, C</b>	<b>t, ч</b>	<b><math>\alpha \cdot 10^5</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>2L<math>\phi</math>, мкм</b>	<b>2<math>\sqrt{Dt}</math>, мкм</b>	<b>D* 10<sup>16</sup>, м<sup>2</sup>/с</b>
750	30	2,2	0,13	11	25	14
750	51	1,3	0,03	9	32	14
750	168	1,0	0,05	15	59	14
700	24	3,9	0,17	7	13	4,7
700	96	2,0	0,09	10	25	4,7
700	192	1,4	0,06	12	36	4,7
700	312	1,1	0,05	13	46	4,7
700	48	2,8	0,10	8	18	4,7
700	72	2,3	0,12	10	22	4,7
650	138	3,4	0,15	8	15	1,1
650	190	2,9	0,13	8	17	1,1
650	720	1,5	0,07	12	33	1,1

Возможно ли провести эксперименты в условиях, что соотношение между путями объемной и зернограничной диффузии будут совпадать? Расчет времен, соответствующий примерному равенству путей диффузии представлен в таблице 43.

Таблица 43 – Оценки времен для выбранных температурных режимах

<b>T, °C</b>	<b>t, ч</b>	<b>2L<math>\phi</math>, мкм</b>	<b>2<math>\sqrt{Dt}</math>, мкм</b>	<b>D* 10<sup>16</sup>, м<sup>2</sup>/с</b>
750	0,5	3,2	3,2	14
700	2,3	3,9	3,9	4,7
650	10,5	4,0	4,0	1,1

Видно, что для достижения такого условия необходимы очень короткие отжиги, а при этом макроскопическая диффузия будет проходить не более чем на несколько микрон. Естественно, что для того, чтобы путь зернограничной диффузии существенно превышал объемный, времена должны быть еще меньше.

Учитывая приведенное выше обсуждение более медленной диффузии никеля, можно констатировать, что отрицательная адсорбция приводит к существенному уменьшению глубин проникновения, причем в данном случае это приводит к полному отсутствию эффекта опережающей зернограничной

диффузии. Согласно имеющимся экспериментальным данным о концентрационной зависимости поверхностного натяжения и натяжения границ зерен для твердого раствора железа в меди обеднение границ должно быть еще более сильное, чем для никеля, и согласно оценкам, сделанным в [103] составляет 0,1-0,3. При значительных концентрациях эффект отрицательной адсорбции дополнительно сопровождается эффектом градиента поверхностной энергии [29], который еще более усиливает замедление диффузии. Полученные экспериментальные данные соответствуют этим предсказаниям.

Отсутствие эффекта предварительного легирования меди железом на диффузию никеля и меди позволяет сделать вывод, что сам факт введение железа не меняет кинетические характеристики границ зерен в исследуемом диапазоне концентраций. Если считать, что поверхностная энергия при температурах исследования возрастает и за пределами диапазона легирования (0,3-0,4 %), то все указанные эффекты сохраняются.

В литературном обзоре было указано, что при исследовании методом радиоактивных изотопов удалось получить данные о тройном произведении ЗГД. Более того, полученные результаты показывают, что железо аномально быстро диффундирует в сверхчистой меди (чистотой 5N8), а при использовании меди обычной чистоты (4N5) ЗГД существенно медленнее. Еще более удивительно, что при введении железа в количестве 0,8 % тройное произведение ЗГД увеличивается на три порядка (достигая и превышая значения для сверхчистой меди). Добавление железа при других концентрациях и при других температурах не дает значимого эффекта. Эффект представлен на рисунке в виде зависимости тройного произведения от обратной температуры, представленные на рисунке 49.

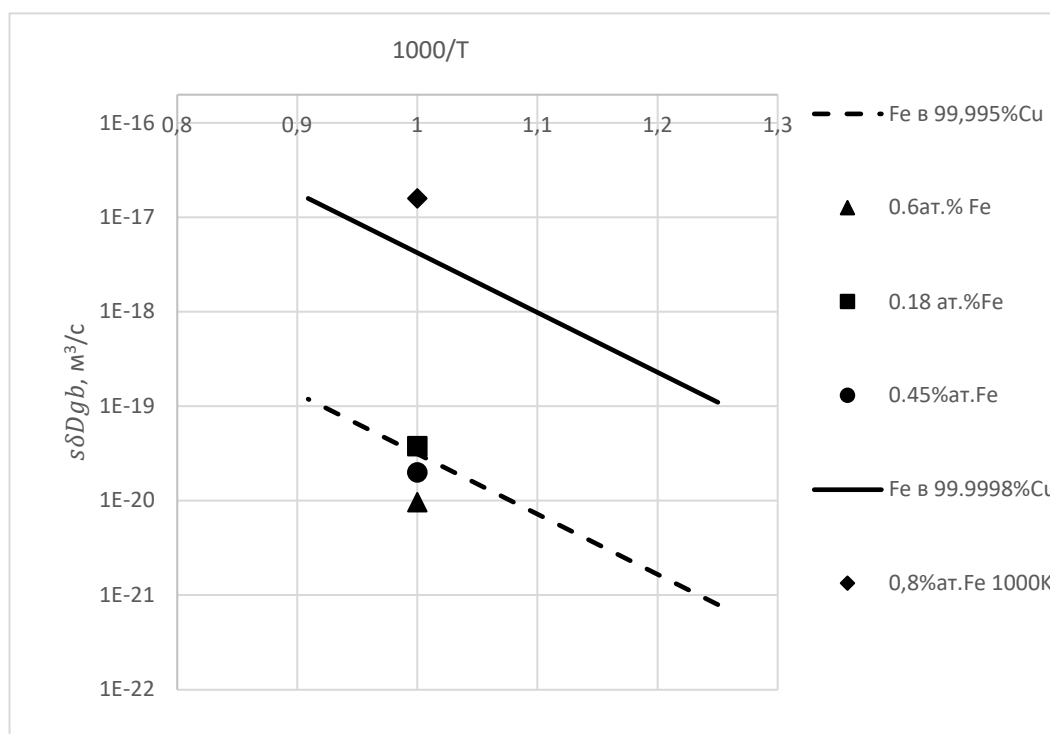


Рисунок 49 – Зависимость  $s\delta D_{гз}$  от  $1000/T$  для ЗГД Fe в Cu, согласно данным [3,4]

Используем предложенную выше концепцию отрицательной адсорбции для объяснения этих результатов.

На рисунке приведены данные по ЗГД Fe в Cu в матрице чистотой 99,9998% вес. на рисунке указана сплошной линией [4] и 99,995% вес. – пунктирная линия [3]. Видно, что тройные произведения различаются примерно на два порядка. При этом тройные произведения легированные от 0,18 до 0,6 % вес. Fe соответственно располагаются в пределах статистической погрешности тройного произведения в чистую медь, а легирование 0,8% вес. Fe близко к тройному произведению в медь чистотой 99,9998% вес. На рисунке 50 представлена зависимость активности изотопа от глубины при различных температурах представленная в работе [3].



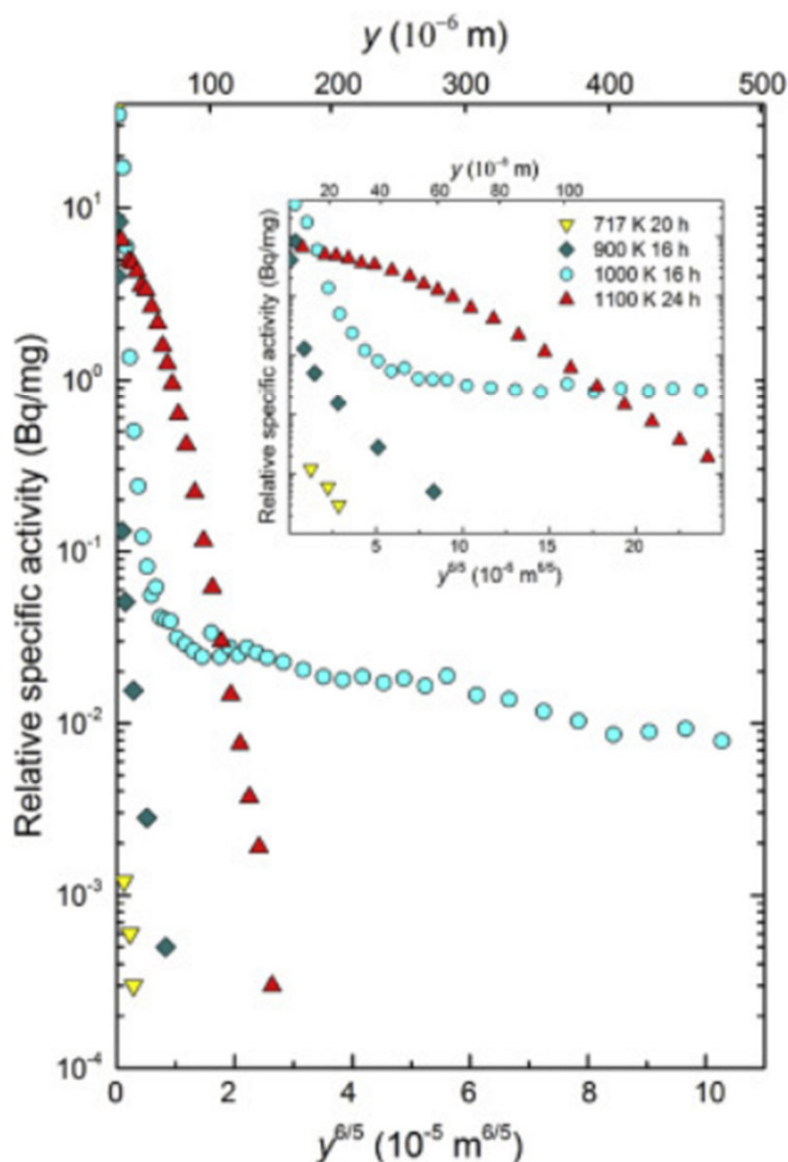


Рисунок 50 – Зависимость активности изотопа от глубины для различных температур согласно работе [3]

Из рисунка видно, что при температурах 717, 900, 1100 К пути ЗГД достигают 130 мкм, а активность изотопа падает на 4 порядка. При этом при температуре 1000К и легированием 0,8% вес. Fe путь ЗГД выделяется из трех остальных режимов. Проведенные расчеты параметров по данным этой работы (представлена в таблице 44) расходятся с данными приведенными авторами.

Таблица 44 – Оценки соответствия выбранных режимов отжига режиму «В» ЗГД Fe-Cu работы [3]

T, °C	t, ч	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta$	2L $\phi$ , мкм	L, мкм	D, м <sup>2</sup> /с
444	20	5,8	42847	2,4	0,1	2,57E-20
627	16	16	49	2,9	3,1	4,1E-17
727 (0,8%Fe)	16	3,9	1692	71	13	7,3E-16
727	16	3,9	2	2,5	13,0	7,3E-16
827	24	0,97	0,3	3,8	51,7	7,74E-15

Из таблицы 44 можно увидеть, что зернограничная диффузия значительно опережает объемную лишь при температуре в 444°C (и 727 °C для сплава с 0,8 % Fe). Как минимум, полученные результаты по ЗГД имеют неоднозначную трактовку. Если же принять предложенную в [29] концепцию о замедленной ЗГД железа из-за отрицательной адсорбции и предположить, что при температурах диффузионного эксперимента сохраняется поведение концентрационной зависимости поверхностной энергии границ зерен для системы медь-железо с максимумом (положение этого максимума может зависеть от температуры), то полученные результаты могут быть объяснены сменой отрицательной адсорбции на положительную при переходе через максимум, то есть в области больших концентраций железа. Таким образом, экспериментально наблюдаемые глубины проникновения не противоречат полученным в настоящей работе данным. Кроме того, авторы работы [4] указывают, что результаты моделирования поведения железа на ГЗ меди прямо указывают на отрицательную адсорбцию, так как в результате моделирования ГЗ меди смещалась так, чтобы железа не было на ГЗ. На это же указывает отсутствие разницы энергий активации зернограничной диффузии и эффективной энергии активации для тройного произведения ЗГД (примерно, равны 120 кДж/моль). Разница между этими значениями обычно объясняется именно энергией адсорбции.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по диффузии железа в медь соответствует модели замедления ЗГД при отрицательной адсорбции вплоть до полного отсутствия опережающей ЗГД, за счет градиента

поверхностного натяжения, как дополнительной движущей (тормозящей) силы диффузии.

### 3.2.1 Образование пересыщенных растворов железа в меди

Второй особенностью диффузии железа в медь явилось формирование пересыщенного твердого раствора на основе меди вблизи поверхности раздела Fe/Cu. На рисунке 51 приведены концентрационные профили при разных температурах, показывающие, что в достаточно широкой зоне твердого раствора на основе меди вблизи поверхности раздела концентрация превышает предельную концентрацию при данной температуре. Если считать справедливым уравнение (10) для данного случая, то степень пересыщения можно характеризовать значением  $C_{\text{макс}}$ , которое может быть получено аппроксимацией решения на нулевую глубину, в сравнении с растворимостью  $C_0$ . Исследования при температуре 700 °С, проведенной в широком диапазоне времен отжига (24-312 часа) показали, что величина  $C_{\text{макс}}$  очень слабо зависит от времени. Согласно литературным данным [104] лишь при увеличении времени до 720 часов приводит к меньшим значениям пересыщения. Среднее пересыщения при разных температурах представлено в виде таблицы 45 в сравнении с растворимостью при данной температуре. Видно, что отношение  $C_{\text{макс}} / C_0$  находится в интервале от 5 до 15 раз.

Таблица 45 – Усредненное пересыщение в диффузионных парах Fe-Cu, Fe-(Fe+Cu) и Fe-(S+Cu)

T, °C	C <sub>макс</sub> , at. % Fe	C <sub>0</sub>	C <sub>макс</sub> /C <sub>0</sub>
650	3,1	0,21	14,8
700	3,0	0,3	9,4
750	2,2	0,46	4,8

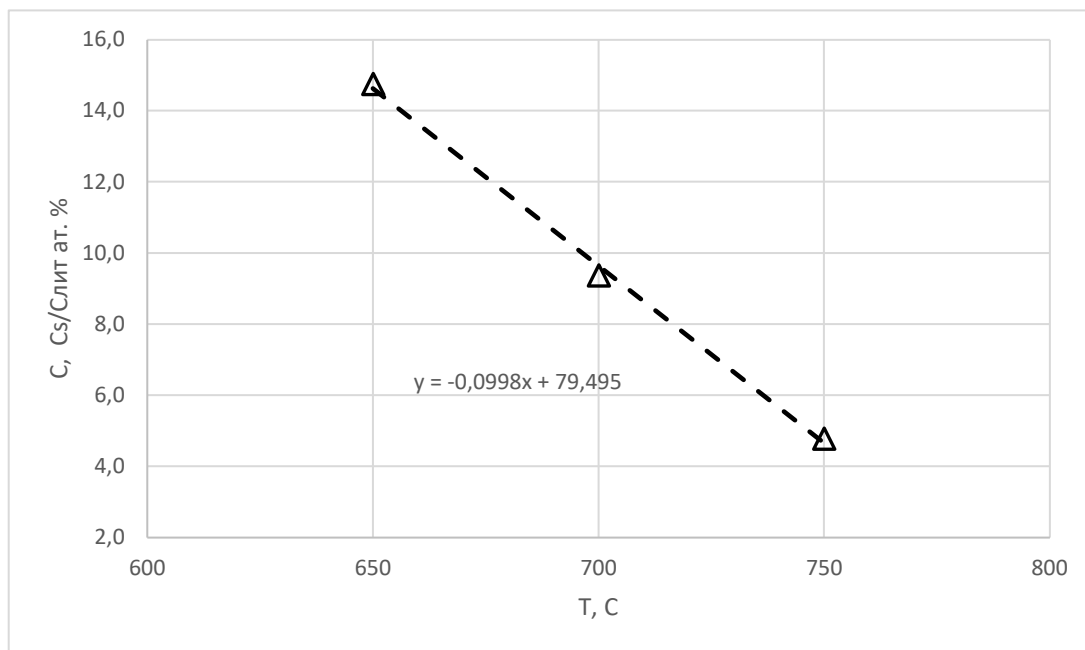


Рисунок 51 – Зависимость отношения усредненного пересыщения к литературной растворимости в Fe-Cu, Fe-(Fe+Cu) и Fe-(S+Cu) в зависимости от температуры

Таким образом, требуется построить обоснование того, что в результате диффузии при относительно низких температурах наблюдается образование пересыщенного раствора при диффузионном проникновении. Следует заметить, что при температурах исследования медь практически не диффундирует в железо [104], что хорошо видно из приведенных ниже данных по путям диффузии в слое диффузанта (таблица 46).

Таблица 46 – Глубины проникновения меди в слой железа

	650 °C, 192 ч	700 °C, 312 ч	750 °C, 51 ч
$C(0)$	3,1	3	2,2
$D$ в Fe, м <sup>2</sup> /с	$7 \times 10^{-21}$	$4.3 \times 10^{-20}$	$2.3 \times 10^{-19}$
$h = 2\sqrt{Dt}$ , м	$1,4 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$

Как видно из таблицы 46, пути диффузии железа в медь составляют до 450 нм, что меньше чем в работе [104].

Далее рассмотрим термодинамическое обоснование возможности образования пересыщенного твердого раствора. Для этого сначала рассмотрим термодинамическое описание этой системы.

Система Fe-Cu это система с ограниченной растворимостью. Первое термодинамическое описание было построено О. Кубашевским, а позднее Т. Массальским [105, 106]. Наиболее аккуратное термодинамическое описание системы с использованием выражений для энергий Гиббса сосуществующих фаз как функции температуры и концентрации было построено М. Турчаниным [98]. Результаты построений хорошо совпали с существующими экспериментальными данными о невариантных равновесиях в системе и с данными по взаимной растворимости меди и железа.

Для построения описания в качестве основных конкурирующих фаз были выбраны ОЦК фаза, ГЦК фаза и жидкий раствор. Построение делали для всей области концентраций, так что ГЦК фаза описывает и твердый раствор на основе меди и на основе железа. Однако, так как при температурах экспериментов жидкой фазы в равновесии нет, то ее использовали только в качестве проверки.

Кривые мольных энергий Гиббса для ОЦК и ГЦК фаз при температурах исследования приведены ниже на рисунке 52.

Истинное равновесие при некоторой температуре определяется минимум энергии Гиббса смеси фаз, которое может соответствовать энергии Гиббса какой-либо фазы (однофазная область) или энергии Гиббса смеси фаз. Так как для смеси фаз справедливо правило простого сложения энергий Гиббса составляющих с учетом их количеств, то для произвольного состава смеси фаз энергия Гиббса смеси определяется общей касательной к кривым энергий Гиббса фаз. Если такая линия находится ниже, чем кривые энергий Гиббса фаз, то это соответствует минимуму для системы, а точки касания, определяют состав равновесных фаз.

Если учесть, что твердый раствор на основе железа не образуется, то точка слева сместится в точку, соответствующую энергии Гиббса чистого

железа (на графике соответствует точке (0,0)). Из рисунков видно, что это не приводит к сколько-то заметному изменению точки касания к твердому раствору на основе меди. Точка касания ГЦК раствора смещается на 0,01% и менее.

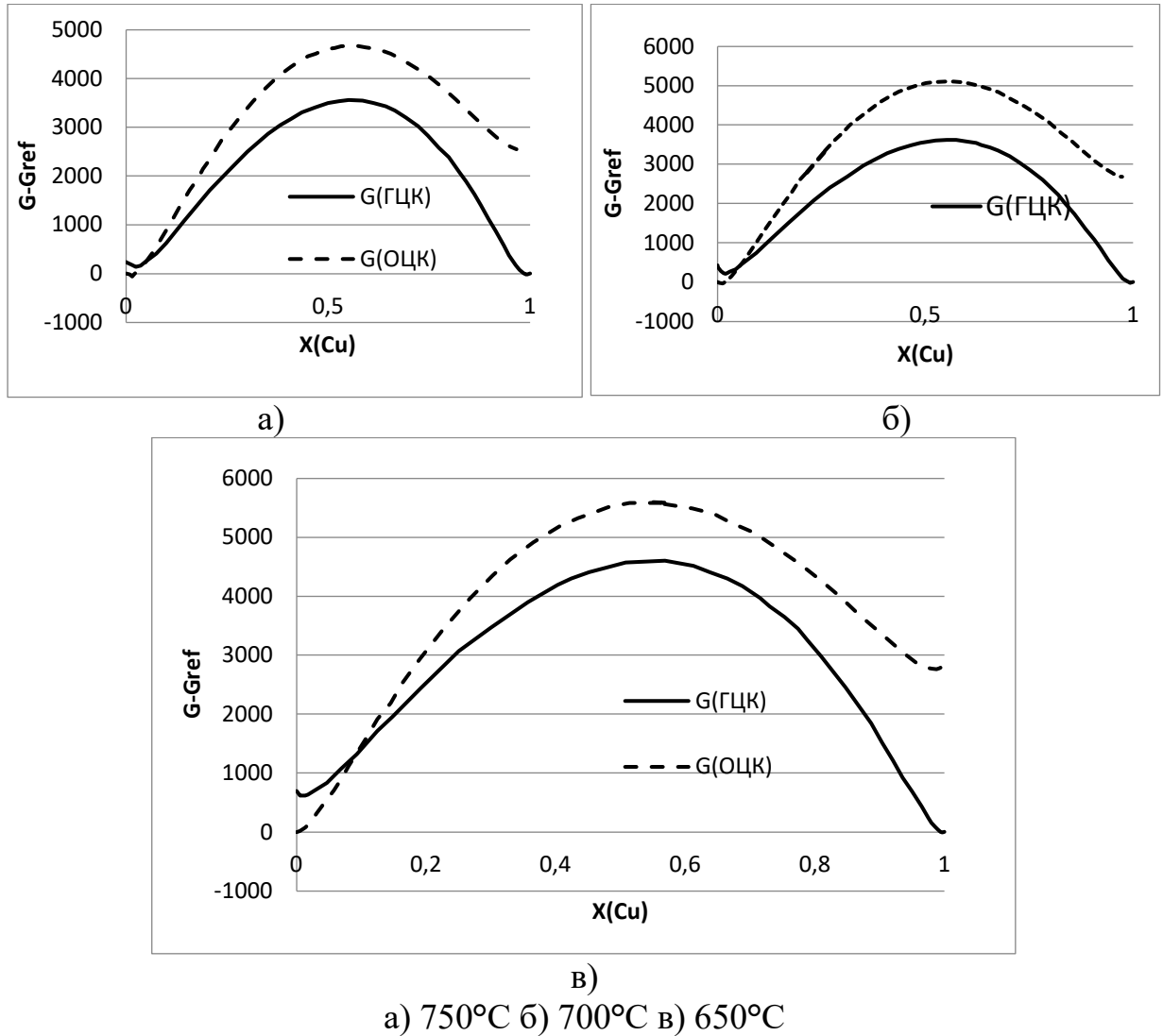


Рисунок 52 – Кривые мольных энергий Гиббса для ОЦК и ГЦК фаз

Чтобы при этом смещение было значимым, энергия Гиббса фазы должны поменяться почти на 10 кДж/моль, что не представляется возможным. Таким образом, нельзя объяснить образование твердого раствора только за счет отсутствия диффузии меди в железе.

Рассмотрим иной подход к описанию системы. Образование твердого раствора на основе меди будет выгодно для раствора любой концентрации, для

которого энергия Гиббса раствора меньше, чем энергия Гиббса чистых компонентов, взятых в соотношении, равном концентрации раствора. В зависимости от концентрации эта линия, соответствует прямой, соединяющей точки, соответствующие энергиям Гиббса чистых компонентов (ОЦК железа и ГЦК меди):

Для 1 моля простой смеси чистого железа и чистой меди полная энергия Гиббса равна:

$$G (\text{смесь чистых элементов}) = k + bX (\text{Cu}) \quad (38)$$

где,  $k = G$  (чистое железо) и  $b = (G$  (чистая медь)  $- G$  (чистое железо))

Кривая для 1 моля раствора уже построена на графике. Ниже на рисунке 53 построена линия согласно уравнению (38) вместе с кривой энергии Гиббса твердого раствора. При построении энергия Гиббса ГЦК-твердого раствора рассчитана относительно чистой меди. Если энергию Гиббса ОЦК твердого раствора построить по отношению к чистому ОЦК - Fe, то энергия Гиббса простой смеси равна 0 для любого состава и совпадает с осью абсцисс. По этому графику можно найти точку пересечения с нулевой линией. Для выбранной системы оно составляет: при 750°C – 1,5 ат.%, при 700°C – 1 ат.% и при 650°C – 0,6 ат.%. Сдвиг в предельной концентрации раствора значителен, но его все же недостаточно для описания результатов.

Возможные причины:

- энергетические кривые Гиббса не являются точными при низких температурах, особенно если принять во внимание, что в поставленной задаче необходимо оперировать кривой в неравновесной зоне пересыщенного твердого раствора;

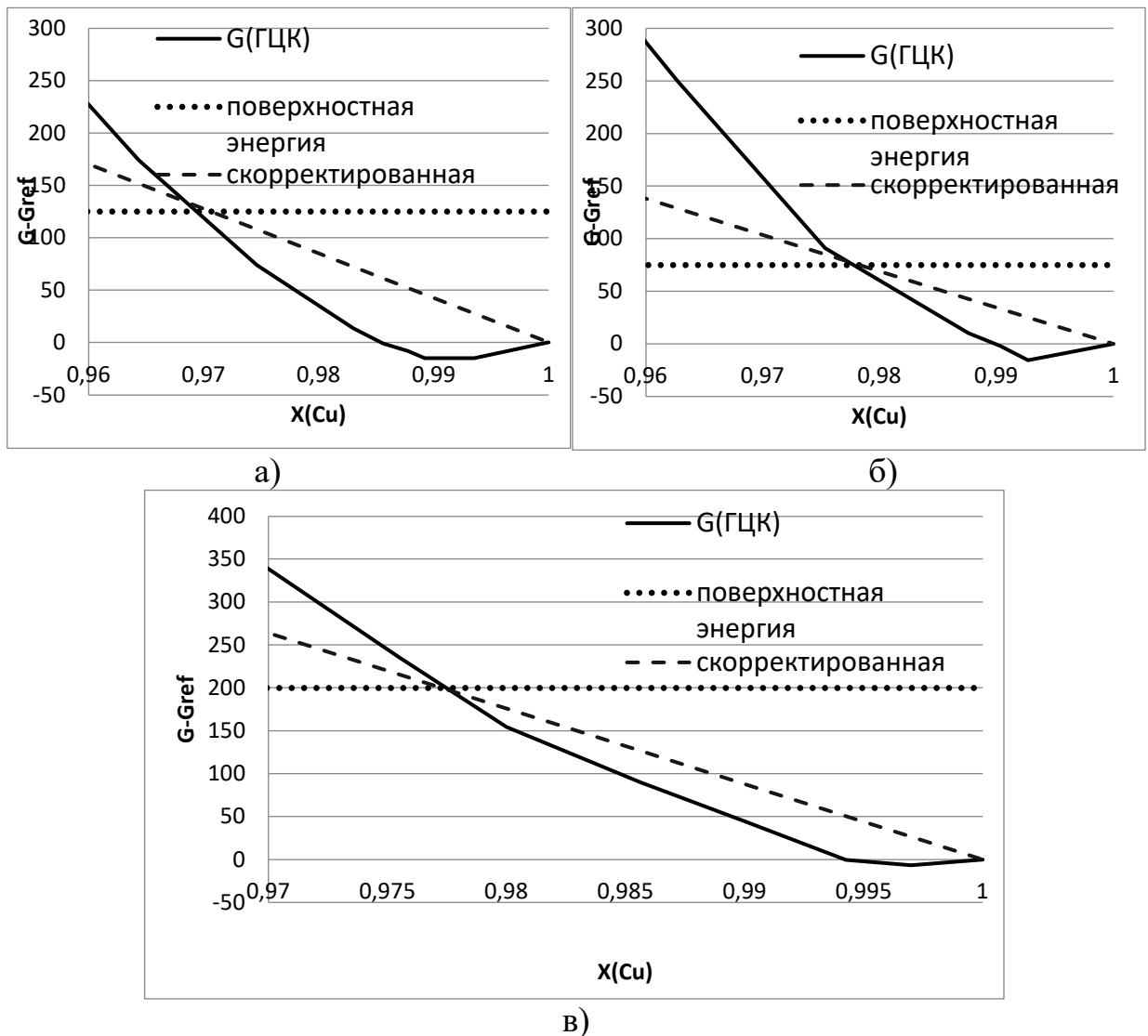
- реальное состояние чистых элементов вблизи границы раздела не соответствует равновесному состоянию.

Первое предположение следует рассматривать как не слишком вероятное, так как растворы с такими концентрациями существуют, их

параметры измеряемы, а выход за пределы зоны существования устойчивых растворов незначителен. Второе предположение требует указания на возможные причины такого отклонения.

Добавим некоторую дополнительную энергию Гиббса для чистого ОЦК-Fe, чтобы смоделировать его нерелаксированное состояние после осаждения для железосодержащего слоя. Линия по уравнению (38) изменяется из-за изменения  $G$  (чистый Fe). На рисунке 53 она обозначена как «скорректированная». Подберем поправку так, чтобы она объясняла экспериментальные результаты. Тогда сдвиг энергий Гиббса составит: 4250 Дж при 750°C, 3450 Дж при 700°C и 8800 Дж при 650°C. Эти значения слишком высоки, чтобы их можно было принять, учитывая, что энергия Гиббса ГЦК-Fe отличается от ОЦК-Fe примерно на 1 кДж для выбранных температур.





а) 750°C б) 700°C в) 650°C

Рисунок 53 – Кривые энергий Гиббса для ОЦК и ГЦК фаз с обогащенной медью «стороны»

Другой причиной может быть нерелаксированная энергия поверхности. Понятно, что при осаждении ( в том числе электрохимическом нанесении) межфазная поверхность не соответствует равновесному состоянию и в этом случае система не может прийти к равновесному состоянию при низкотемпературном отжиге из-за отсутствия диффузии в Fe. Более того, так как Fe остается практически чистым, то эта энергия не исчезает в ходе отжига или ее релаксация очень медленная. Эта избыточная энергия, распределяется по обе стороны границы раздела и изменяет энергию Гиббса и Cu, и Fe в прилегающей зоне. Таким образом, энергия Гиббса Cu и Fe в этой зоне в исходном состоянии выше, чем в объемном. Это значение можно оценить по

типичному значению энергии поверхности. Для чистой меди значение поверхностной энергии составляет около  $1,8 \text{ Дж/м}^2$ , а для ГЗ в Cu – примерно  $0,6 \text{ Дж/м}^2$  [107]. На рисунке 53 построены линии (обозначенные «поверхностная энергия»), таким образом, чтобы можно было описать возможное пересыщение. Видно, что дополнительная энергия для Fe и Cu должна составлять около  $100\text{-}200 \text{ Дж/моль}$  (что соответствует некомпенсированной межфазной энергии  $0,05 \text{ Дж/м}^2$ , распределенной в две фазы на межатомном расстоянии 2-3 атомных слоя). То есть в пределах 10 % от межфазной энергии. Этот эффект позволяет объяснить полученные результаты, показывает, что пересыщение будет проявляться именно при низких температурах, а также показывает, что такое состояние может длиться очень долго. При высоких же температурах, когда диффузия меди в железо становится значительной этот эффект пропадет, в связи с тем, что поверхность будет разделять два насыщенных раствора. Соответственно, избыточная энергия стремится к нулю, а точки, которые определяют составы сосуществующих фаз, сдвигаются в сторону общей касательной.

В результате экспериментально показано возможность формирования пересыщенных твердых растворов на основе меди вблизи поверхности раздела Fe-Cu за счет некомпенсированной межфазной энергии  $0,05 \text{ Дж/м}^2$  распределенной в две фазы на межатомном расстоянии 2-3 атомных слоя, проявляющееся при низких температурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы были проведены исследования особенностей диффузии в системах на основе меди с отрицательной зернограничной адсорбцией. Достоверно об отрицательной адсорбции можно говорить для никеля, железа и кобальта в меди, поэтому для исследований были выбраны системы Ni/Cu и Fe/Cu.

Для этих систем были изучены особенности диффузионных процессов во всем диапазоне существования твердых растворов при типичных для зернограничной диффузии температурах.

Наличие особенностей было выявлено еще на стадии аналитического обзора литературы. Если данные по объемной диффузии хорошо коррелируют друг с другом для обеих систем, то данные по зернограничной диффузии никеля в меди имеют большой разброс, а для диффузии железа в меди – необъясненные аномалии.

Экспериментальные исследования проводили путем сравнения глубин проникновения вблизи и вдали от границ зерен. Основным методом исследования был выбран микрорентгеноспектральный анализ, совмещенный со сканирующей электронной микроскопией на образцах двух различных геометрии: фольги и массивные диффузионные пары.

При проведении исследований были получены результаты:

- параметры диффузии по объему близки к известным литературным данным и можно считать, что концентрационная зависимость коэффициента диффузии при низких температурах достаточно слабая даже для пары никель-медь.

- впервые показано, что зернограничная диффузия никеля в меди при значительных концентрациях никеля существенно медленнее, чем в разбавленных растворах, что соответствует общим закономерностям зернограничной диффузии;

- показано, что для железа в меди не наблюдается опережающей зернограничной диффузии для неразбавленных растворов и глубина проникновения вдоль границы зерна практически не отличается от объемной.

- предварительное введение железа в медь не приводит к значительным изменениям диффузии как железа, так и никеля, что позволяет сделать вывод о слабом влиянии этого элемента на кинетические свойства границ зерен.

Полученные экспериментальные данные являются первым свидетельством корректности модели градиента поверхностного натяжения, как дополнительной движущей силы диффузии.

Для системы железо – медь впервые систематически исследовано явление образования пересыщенного твердого раствора при диффузионном проникновении, причем концентрация твердого раствора многократно превышает растворимость при данной температуре, а степень пересыщения падает с ростом температуры.

На основе полученных результатов были сделаны следующие выводы:

- замедление зернограничной диффузии Ni в Cu и аномальное поведение ЗГД Fe в Cu связано с отрицательной адсорбцией;

- получено модифицированное уравнение Уиппла для корректной обработки профилей для зернограничной диффузии, соответствующее диффузии из слоя конечной толщины в системах с полной растворимостью;

- возможно формирование пересыщенных твердых растворов диффузионным путем при диффузии железа в меди при средних температурах отжига и сформулированы условия их формирования;

- легирование матриц железом не приводит к существенным изменениям диффузионных процессов.

При подготовке диссертационной работе удалось достичь заявленных целей исследования и решить все поставленные задачи.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

- 1 Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз, Пер. с англ. Б. Б. Страумала; Под ред. Л. С Швиндлермана. - М.: Машиностроение, 1991. -448 с: ил. ISBN 5-217-01296-X.
- 2 Bernardini, C. Girardeaux, A. Rolland, Experimental evidence of iron segregation in copper grain boundaries as deduced from type B diffusion measurements, Def. Dif. Forum 249 (2006) 161-166.
- 3 D. Prokoshkina, V. Esin, S. Divinski, Experimental evidence for anomalous grain boundary diffusion of Fe in Cu and Cu-Fe alloys, Acta Materialia, 133 (2017), 240-246.
- 4 J. Ribbe, G. Schmitz, S.V. Divinski, Grain boundary diffusion of Fe in high-purity copper, Def. Dif. Forum 289e292 (2009) 211-217.
- 5 D. Prokoshkina, A. Rodin and V. Esin, DDF, 2012, p 171-176.
- 6 S. N. Zhevnenko, Interfacial Free Energy of Cu-Co Solid Solutions, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 44, pages 2533–2538, (2013)
- 7 S. N. Zhevnenko, Surface Free Energy of Copper-Based Solid Solutions, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 5, 2566–2571
- 8 R.S.Barnes, Nature 166, 1032 (1950).
- 9 A.D.Le Claire, Philos. Mag. 42, 468 (1951).
- 10 R.E.Hoffman, D.Turnbull, J.Appl.Phys. 22, 634-639 (1951).
- 11 J.C. Fisher, J. Appl. Phys. 22, 74 (1951).
- 12 A.Fick, «Ueber Diffusion», Annalen der Physik, vol. 170, no. 1, pp. 59-86, 1855.
- 13 L. G. Harrison, «Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides», Trans. Faraday Soc., vol. 57, p. 1191, 1961.
- 14 Б. С. Бокштейн, Диффузия в металлах, Москва: Metallurgy, 1978.
- 15 R.T.P. Whipple, «Concentration contours in grain boundary diffusion», Philosophical Magazine Series 7, vol. 45, no. 371, pp. 1225-1236, 1954.

- 16 T. Suzuoka, Exact solutions of two ideal cases in grain boundary diffusion problem and the application to sectioning method, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 19 (1964), pp. 839-851.
- 17 I.Kaur, Y. Mishin, W. Gust *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, John Wiley and Sons, Ltd., 1995,
- 18 Chr. Herzig, Y. Mishin, *Grain-Boundary Diffusion in Metals*, Chap. 4 in: *Diffusion in Diffusion in Condensed Matter*, January 2005.
- 19 J. Karger, P.Heitjans, P. Haberlandt (Eds), *Fr. Vieweg und Sohn, Braunschweig/Wiesbaden* 1988, p. 90.
- 20 D.Wolf, S.Yip, *Materials Interfaces – Atomic-level Structure and Properties*, Chapman and Hall, 1992/
- 21 Aleshin A., Bokstein B., Aristov V., Shvindlerman L. Kinetic properties of <111> tilt boundaries in Al. *Physica Status Solidi* 45a (1978) 359-366/
- 22 Bokstein B., Klinger L., Shvindlerman L., Straumal B. In diffusion along interphase twist boundaries Sn-Ge *Scripta Met.* 15(11) (1981) 1197-1200/
- 23 C. L. Briant, Interfacial segregation, bonding, and reactions, in: *Materials Interfaces – Atomic-Level Structure and Properties*, D.Wolf, S.Yip (Eds.), Chapman and Hall, London, 1992, p.463.
- 24 B.S. Bokstein, I.A. Magidson and I.L. Svetlov: *Phys.Met.Metallogr.*, V. 6 (1958), p 81.
- 25 M.P. Seah, E.D. Hondors, *Proc. Royal Soc.* A335, 191 (1973).
- 26 B. S. Bokstein, V. E. Fradkov and D. L. Beke: *Phil. Mag.*, V. 65 A, N 2, (1992) p. 277.
- 27 B.S. Bokstein, A.S. Ostrovsky and A.O. Rodin: *Phil. Mag.*, Vol. 72A (1995), p.829.
- 28 M. Temkin: *Russ. J. of Phys. Chemistry*, V.15 (1941) p. 296
- 29 RODIN Alexey, DOLGOPOLOV Nicolai, KRYUKOV Sergei *Grain Boundary Diffusion. Effect of Segregation or Concentration Dependence of Diffusivity. Defect and Diffusion Forum Vols. 323-325 (2012) pp 165-170.*

- 30 D. Vaganov, S. Zhevnenko and Yuri Terentyev, Grain Boundary Diffusion of Silver in Copper-Iron Alloys, Defect and Diffusion Forum Vols. 323-325 (2012) 161-164.
- 31 Bokstein B.S., Rodin A.O., Smirnov A.N. Thermodynamics of grain boundary adsorption in binary systems with limited solubility. Zt. fur Metkunde 10 (2005) 1094-1099.
- 32 Bokstein B., Rodin A. Concentration phase transition associated with grain boundary segregation in systems with restricted solubility. Intern. Journal of Mater. Research 4 (2009) 522-524.
- 33 Бокштейн Б.С., Есин В.А., Родин А.О. Новая модель зернограничной сегрегации с образованием в границе зерна атомных комплексов. ФММ 109(4) (2010).
- 34 Mendeleev M.I., Rodin A.O., Bokstein B.S COMPUTER SIMULATION OF FE DIFFUSION IN LIQUID AL AND ALONG AL GRAIN BOUNDARIES. Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum. 2011. Т. 309-310. С. 223-230.
- 35 Aleksei Itckovich, Mikhail Mendeleev, Alexey Rodin, Boris Bokstein. Effect of atomic complexes formation in grain boundaries on grain boundary diffusion. Defect and Diffusion Forum, 383 (2018) pp.103-111.
- 36 С. Жевненко. Изотермы поверхностного натяжения твердых растворов на основе меди. Физика металлов и металловедение, 2008, том 106, в 3, стр. 1–8.
- 37 J. J. Ribbe, G. Schmitz, S.V. Divinski, Grain boundary diffusion of Fe in high-purity copper, Acta Materialia, Volume 165, 15 February 2019, Pages 431-443.
- 38 Daniel Gaertner, Gerhard Wilde, Sergiy V. Divinski, Acta Mat. 127 (2017) 407-415.
- 39 F. Fischer\*, S.M. Eich, Analytic description of grain boundary segregation, tension, and formation energy in the copper–nickel system, Acta Materialia 201 (2020) 364–372.

- 40 Yan X., Wang J., Swart H., Terblans J., AES study of Cu and S surface segregation in a ternary Ni-Cu(S) alloy in combination with a linear heating method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, V.768.
- 41 S. Ouannasser, L.T. Wille, H. Dreysse, Cluster expansions at alloy surfaces: formalism and application to segregation in Ni-Cu, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 14245.
- 42 A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, D.Ya Kats, D. Gorelikov, K.W. Jacobsen, H.L. Skriver, Self-consistent electronic structure and segregation profiles of the Cu-Ni (001)random-alloy surface, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11383.
- 43 X.L. Yan, J.Y. Wang, Size effects on surface segregation in Ni-Cu alloy thin films, *Thin Solid Films* 529 (2013) 483e487.
- 44 W.F. Egelhoff Jr., Thermochemical values for Cu-Ni surface and interface segregation deduced from core-level binding-energy shifts, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 587.
- 45 T. Sakurai, T. Hashizume, A. Jimbo, A. Sakai, S. Hyodo, New result in surface segregation of Ni-Cu binary alloys, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 514.
- 46 Y.S. Ng, T.T. Tsong, S.B. McLane Jr., Absolute composition depth profile of a Ni Cu alloy in a surface segregation study, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 588.
- 47 H.H. Brongersma, M.J. Sparnaay, T.M. Buck, Surface segregation in Cu-Ni and Cu-Pt alloys: a comparison of low-energy ion-scattering results with theory, *Surf. Sci.* 71 (1978) 657e678.
- 49 K. Watanabe, M. Hashiba, T. Yamashina, A quantitative analysis of surface segregation and in-depth profile of copper-nickel alloys, *Surf. Sci.* 61 (1976)
- 50 Barreau G., Brunel G., Cizeron G., Lacombe P., *C.R.Acad.Sci (Paris) C* 270, (1970) 516.
- 51 Gorbachev V. A., Klostman S.M., Rabovskiy Ya. A, Talinskiy V.K., Timofeyev A.N., *Fiz. Met. Metalloved.* 44, (1977) 214.
- 52 Bernardini J., Cabane J., *Acta Metall.* 21 (1973) 356.
- 53 Fogelson R.L., Ugay Ya. A, Pokoeyev A.V., *Izv Vyssh Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.* 16 (1973) 143.



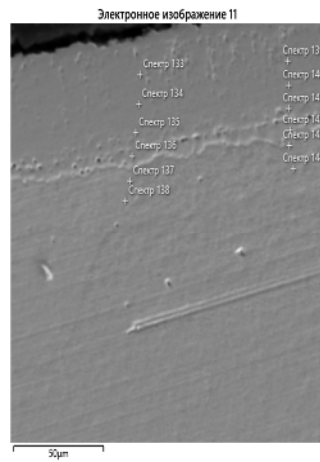
- 54 Fogelson, R.L., Ugay, Ya.A., Pokoev, A.V., Akimova, I.A., Fiz. Tverd. Tela 1971 V. 13.
- 55 Peterson N.L., Phys. Rev. 132 (1963) 2471.
- 56 Mackliet, C.A., Phys.Rev. 1958, V.109.
- 57 Reinke F.D, Dahlstrom C.E.: Philos. Mag. 22(1970) 597.
- 58 Peterson N.L., Rohtman S.J., Phys. Rev. 154 (1967) 558.
- 59 Rohtman S.J., Peterson N.L., Phys. Status Solidi 35 (1969) 305.
- 60 Krautheim G., Neidhardt A., Reinhold U., Krist. Tech. 13 (1978) 1335.
- 61 Fogel'son, R. L., Ugai, Ya. A., and Pokoev, A. V., "Diffusion of Platinum in Copper," (i~ Russian) Fiz. Met. Metalloved 33(5).
- 62 Fogel'son, R. L., Ugay, Ya. A., and Pokoyev, A. V., "Diffusion o Rhodium in Copper," (in Russian) Fiz. Met. Metalloved. 34(5) 1104-1105 (1972) [phys. Met. Metallogr. 34(5)196-199 (1972)].
- 63 Bernardini, J., Moya, F., and Cahane, J. • "Influence of Dislocations on the Diffusion of RutheuiuUl iimi the Single Crystal Copper,"
- 64 Fogel'son, R. L., "Diffusion of Beryllium and Silicon into Copper, (in Russian) Fiz. Met. Metalloved. 35, (6), 1307-1309 (1973).
- 65 Badrinarayanan, S, and Mathur, H. B., "Impurity Diffusion of Rare Earth Metals in Copper." Indian J. Pure Appl. Phys. 8 324-330 (1970).
- 66 Barreau, G., Brunel, G., and Cizeron, G., "Determination of Heterodiffusion Coefficients at Infinite Dilution of Iron and Chrome in Pure Copper," (in French) C. R. Acad. Sci. 272, 618-621 (1971).
- 67 Saxena, M. c., and Sharma; B. D., "Djffusion of 95Nb into Copper," Trans. Indian Inst.Met. 23,16-19 (1970).
- 68 Moya F., Moya-Goutier G. Cabane-Brouty F., Phys. Status Solidi 35 (1969) 893.
- 69 Macht, M.P., Naudorf, V., Dohl, R., DIMETA-82, Diffusion in Metals and Alloys, F.J. Kedves, D.L. Beke, Trans. Tech. Publ., 1983, p 516.
- 70 Ikushima, A., J. Phys. Soc. Jpn. 1959, V. 14.
- 71 Monma, K., Suto, H., Oikawa, H., J.Jpn. Inst. Met. 1964, V. 28

- 72 Anusavice, K.J., de Hoff, R.T., Metall. Trans. 1972, V.3
- 73 Sen S.K., Dutt M.B., Barua A.K., Phys. Status Solidi 45 (1978) 657.
- 74 Mullen, J.G., Phys.Rev. 1961, V.121.
- 75 Barreau G., Brunel G., Cizeron G., C.R.Acad.Sci (Paris) C 272, (1971) 618.
- 76 D. Prokoshkina, A. Rodin and V. Esin, DDF, 2012, p 171-176.
- 77 A Almazouzi, MP Macht, V Naundorf, G Neumann - Physical Review B, 1996 – APS.
- 78 Chatterjee A., Fabian D.J., Acta Met. 17 (1969) 1141.
- 79 Klostman S.M., Rabovskiy Ya. A, Talinskiy V.K., Timofeyev A.N., Fiz. Met. Metalloved. 29, (1970) 127.
- 80 Revo A.L., Phys. Met. Metallogr. 11 (5), (1961) 77.
- 81 Gust W., Hintz M.B., Lodding A., Lucic R., Odelius H., Roll U. Mikrochimica Acta, Suppl. 9 (1981) 307.
- 82 Kuper A., Letaw H., Slifkin L., Sonder E., Tomizuka C.T., Phys. Rev. 96 (1954) 1224.
- 83 Hassner A., Wiss Z., Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt 19 (1977) 619.
- 84 Spindler P., Nachtrieb K.N., Met. Trans. A 9 (1978) 763.
- 85 Moya-Gontier G.E, Moya F., Acta Met. 21 (1973) 701.
- 86 Divinski SV, Lohmann M, Herzig Chr (2004) Acta Mater 53, 1249.
- 87 Sergiy Divinski , Jens Ribbe, Guido Schmitz, Christian Herzig, Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu, Acta Materialia 55 (2007) 3337–3346.
- 88 Ribbe J., Esin V., Divinski S., Acta Met. 165 (2019) 431-443.
- 89 Daniel Gaertner, Gerhard Wilde, Sergiy V. Divinski, Acta Mat. 127 (2017) 407-415.
- 90 Lohmann M, Divinski SV, Herzig Chr. Z Metallkd, 2003, 94, 249.
- 91 Aljeshin A., Prokofjev S., Poverkhnost, Fizika, Khimiya, Mechanika 9 (1986) 131.
- 92 Yukawa S., Sinnott M., Trans. AIME 203 (1955) 996.

- 93 Krishtal M.A., Sherbakov L.M., Mokrov A.P. Markova N.A., Phys. Met. Metallogr. 29 (1970) 82.
- 94 Renouf T.J, Phil. Mag. 22 (1970) 359.
- 95 J. BERNARDINI, CH. GIRARDEAUX AND A. ROLLAND Effect of Grain Boundary Segregation and Migration on Diffusion Profiles: Analysis and Experiments INTERFACE SCIENCE 11, 33–40, 2003.
- 96 Barreau, G., Brunei, G., and Cizeron, G., "Determination of Heterodiffusion Coefficients at Infinite Dilution of iron and Chromium in Pure Copper," Acid sci 1971.
- 97 Ribbe J., Esin V., Divinski S., Acta Met. 165 (2019) 431-443
- 98 By R. Monzen and T. Hasegawa PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS, 1997, VOL. 76, NO. 2, 69± 75 Growth of bcc Fe± Co.
- 99 Turchanin, M.A., Agraval, P.G. & Nikolaenko, I.V. Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system. JPE 24, 307–319 (2003).
- 100 G Salje, M Feller-Kniepmeier - Journal of Applied Physics, 1977.
- 101 Дасоян М.А. и др., Технология электрохимических покрытий: Учебник для средних специальных учебных заведений, Л. Машиностроение, Ленинградское отделение, 1989, - 391 с.
- 102 Пшеничнов Ю.П., Выявление тонкой структуры кристаллов, Справочник, Metallurgia, 1974, с. 528.
- 103 Rodin A., Khairullin A. Peculiarities of Fe and Ni Diffusion in Polycrystalline Cu, Materials 2023, 16, 922.
- 104 B. Bokstein and A. Rodinm Surface Tension Gradient as Additional Driving Force for Grain Boundary Diffusion.Equilibrium and Non-Equilibrium Cases, Metallofiz. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2013, т. 35, № 9, сс. 1223—1230
- 105 A.Rodin, D. Prokoshkina, A. Itckovitch, N. Dolgopolov, About the Formation of the Supersaturated Solid Solutions by Diffusion Process, Defect and Diffusion Forum Online: 2015-05-06, ISSN: 1662-9507, Vol. 363, pp 35-39

- 106 Kubascheuski, Ortrud Iron - binary phase diagrams, Binary Alloy Phase Diagrams-Second edition, Berlin, 1982
- 107 T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors. ASM International, Materials Park, Ohio, USA (1990).
- 108 Zhevnenko, S., Rodin, A., Smirnov, A. Surface phase transition in Cu-Fe solid solutions (2016) Materials Letters, 178, pp. 1-4.

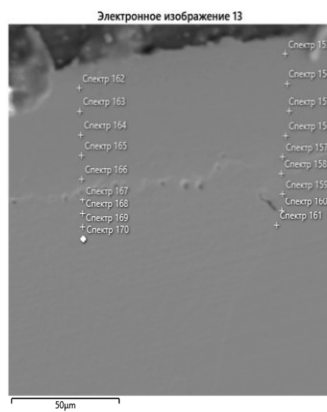
**ПРИЛОЖЕНИЕ А МИКРОФОТОГРАФИИ, ТАБЛИЦЫ РЕЗУЛЬТАТОВ  
ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ, КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРОФИЛИ**



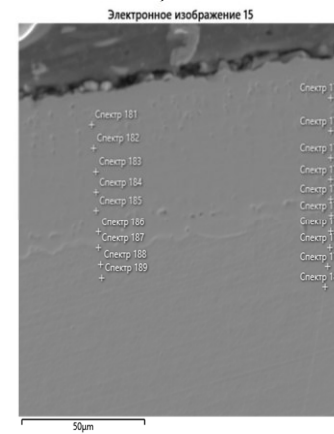
а)



б)



в)

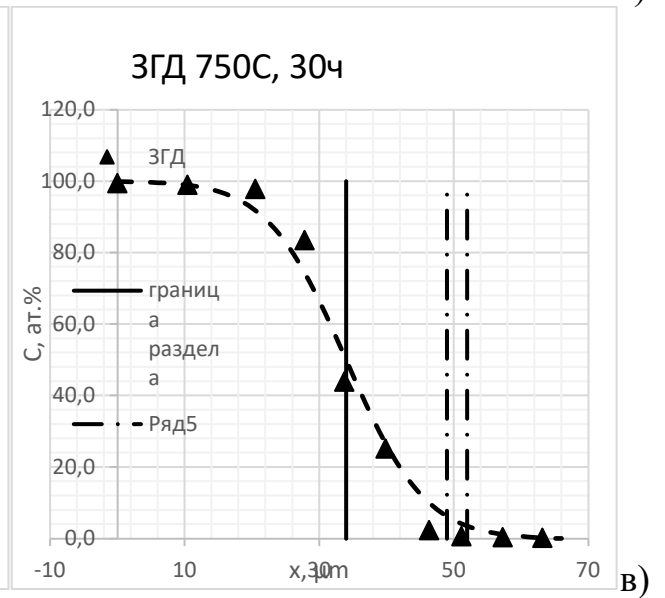
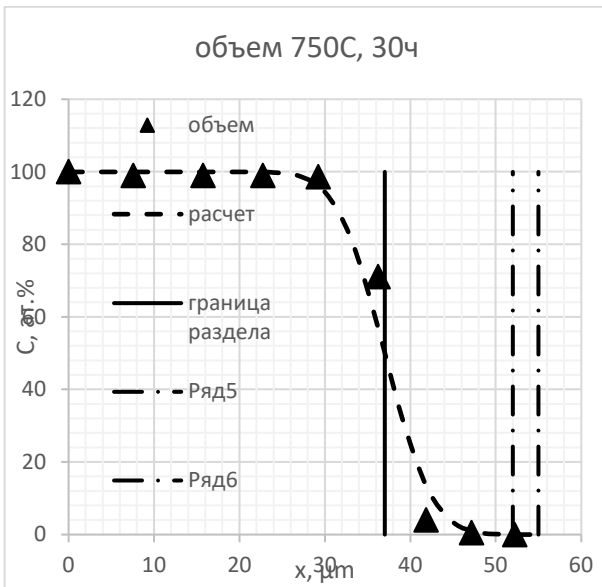
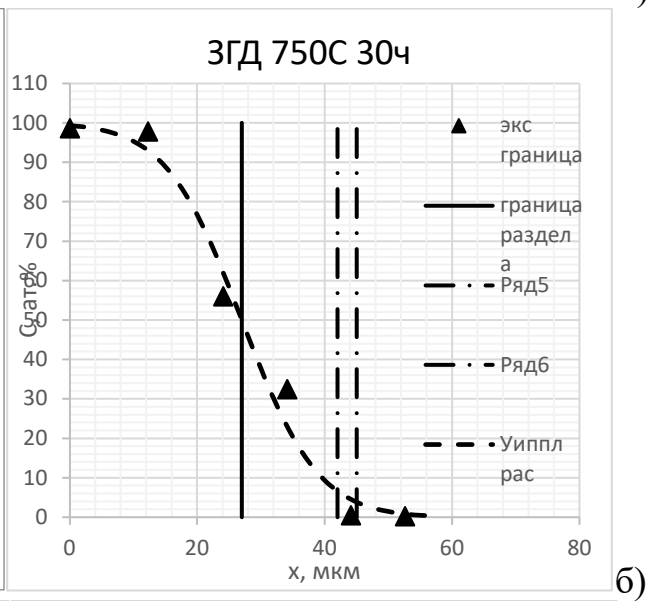
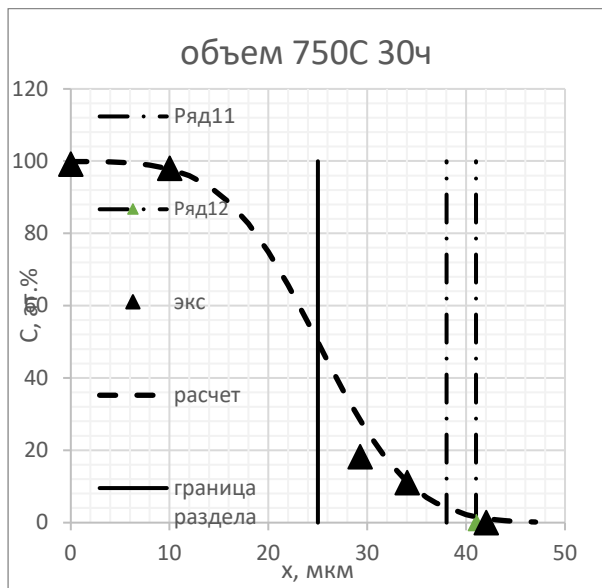
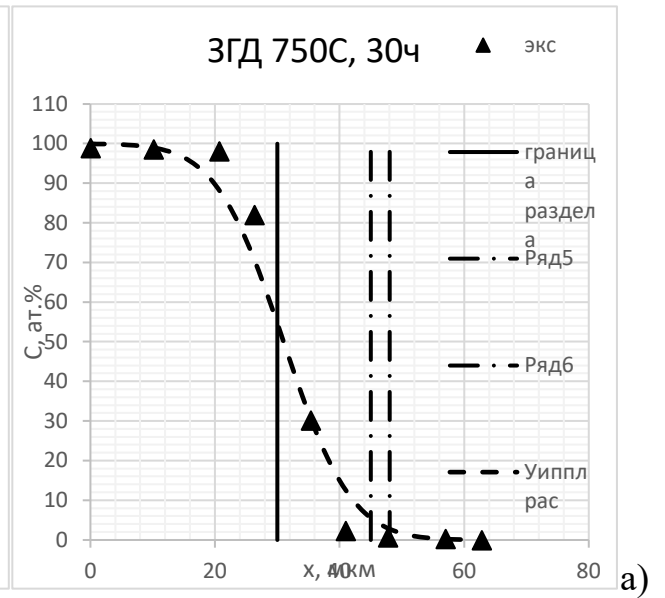
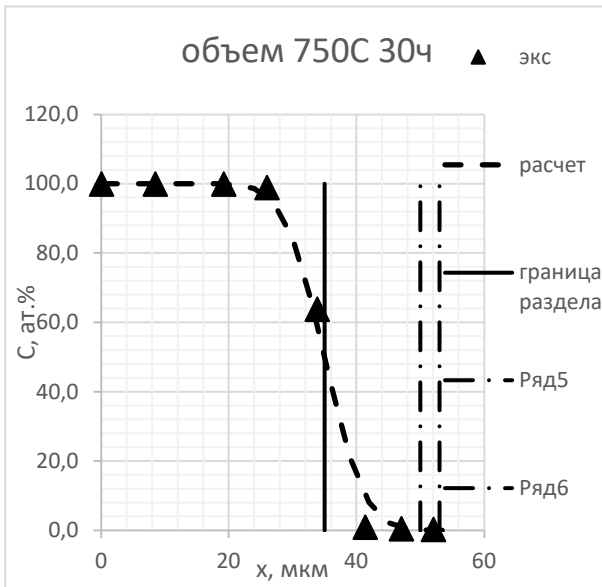


г)

**Рисунок А1 – Микрофотографии образцов Ni-Cu после отжигов  
при 750°C 30 ч**

Таблица А1 – Концентрация Ni с рисунка 1 в образцах после отжигов 750°C 30ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С, Ni	№	объем, х, мкм	С, Ni
спк 133	0	98,6	спк 139	0	99,1
спк 134	12	97,9	спк 140	10	98
спк 135	24	98,8	спк 141	19	97,7
спк 136	34	32,5	спк 142	29	18,2
спк 137	44	0,5	спк 143	34	11
спк 138	53	0,2	спк 144	43	0
спк 113	0	98,9	спк 124	0	100
спк 114	10	98,6	спк 125	8	100
спк 115	21	98,1	спк 126	19	100
спк 116	26	82	спк 127	26	99
спк 117	35	30,2	спк 128	34	63,9
спк 118	41	2,3	спк 129	41	1
спк 119	48	0,7	спк 130	47	0,5
спк 120	57	0,3	спк 131	52	0,3
спк 121	63	0	спк 132	57	0
спк 153	0	100	спк 162	0	100
спк 154	12	98,6	спк 163	11	99
спк 155	24	99,3	спк 164	19	98,6
спк 156	33	85,3	спк 165	28	98,9
спк 157	41	31,1	спк 166	38	65,9
спк 158	48	8,7	спк 167	46	1
спк 159	58	1,45	спк 168	51	0,5
спк 160	64	0,5	спк 169	56	0,4
спк 161	71	0,2	спк 170	61	0
спк 171	0	99,4	спк 181	0	100
спк 172	10	99	спк 182	8	99
спк 173	21	97,8	спк 183	16	99
спк 174	28	83,5	спк 184	23	99
спк 175	34	43,9	спк 185	29	98,6
спк 176	40	25,2	спк 186	36	71,1
спк 177	46	2,3	спк 187	42	4
спк 178	51	0,6	спк 188	47	0,5
спк 179	57	0,4	спк 189	52	0
спк 180	63	0			



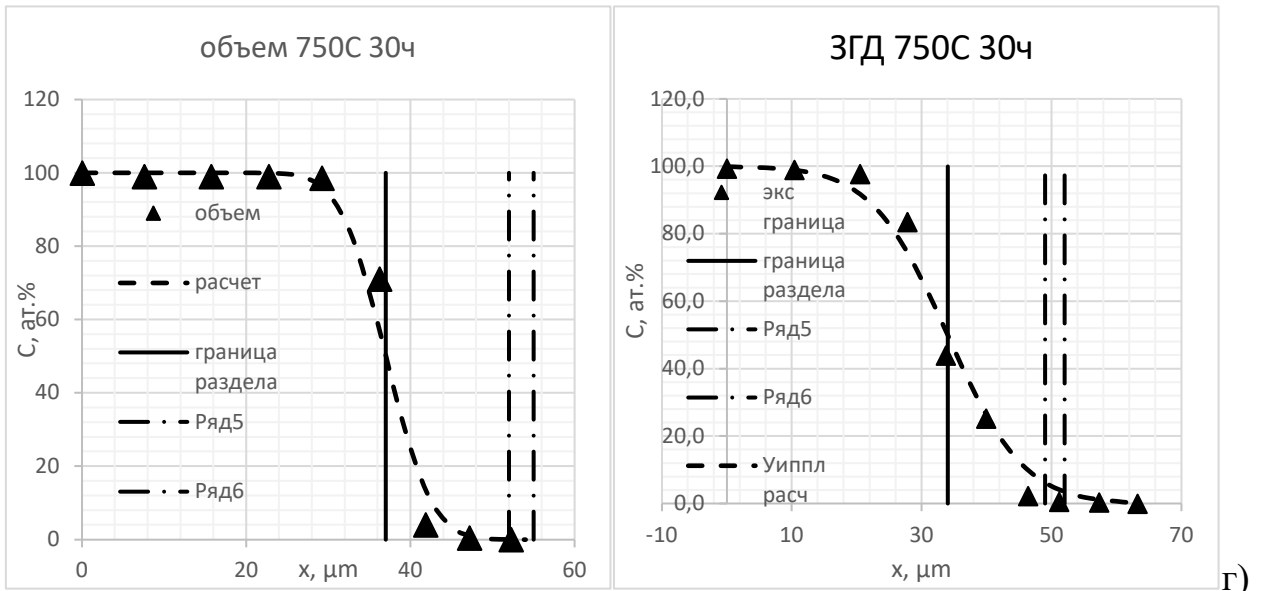


Рисунок А2 - Концентрационные профили Ni-Cu после отжига при 750 °С и 30 ч (подрисуночные подписи соответствуют подписям на рисунке А1).

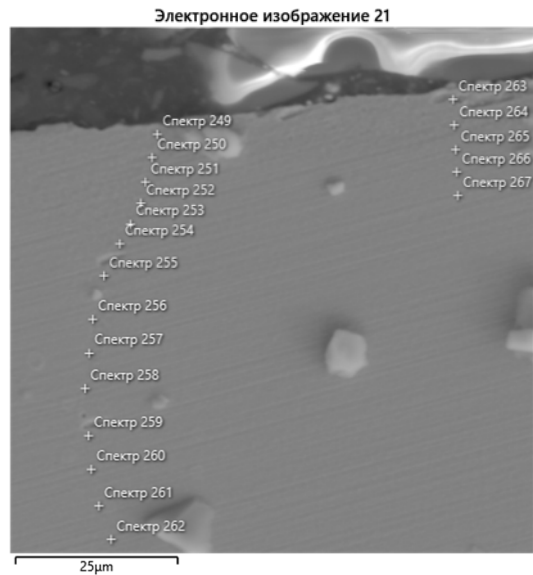


Рисунок А3 – Микрофотография образца Ni-Cu после отжига при 650°С 138



Таблица А2 – концентрация Ni в образце 650°C 138ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, x, мкм	C, Ni	№	объем, x, мкм	C, Ni
спк 249	0	3,6	спк 263	0	4,5
спк 250	3,885135	2,9	спк 264	3,716216	2,6
спк 251	7,939189	1,9	спк 265	7,77027	0,8
спк 252	10,64189	1,7	спк 266	11,48649	0,3
спк 253	14,18919	1,4	спк 267	14,86486	0
спк 254	18,07432	1,7			
спк 255	22,63514	2			
спк 256	28,88514	1,5			
спк 257	34,45946	1,3			
спк 258	39,86486	1,1			
спк 259	46,62162	0,9			
спк 260	51,68919	0,6			
спк 261	57,43243	0,5			
спк 262	63,17568	0,2			

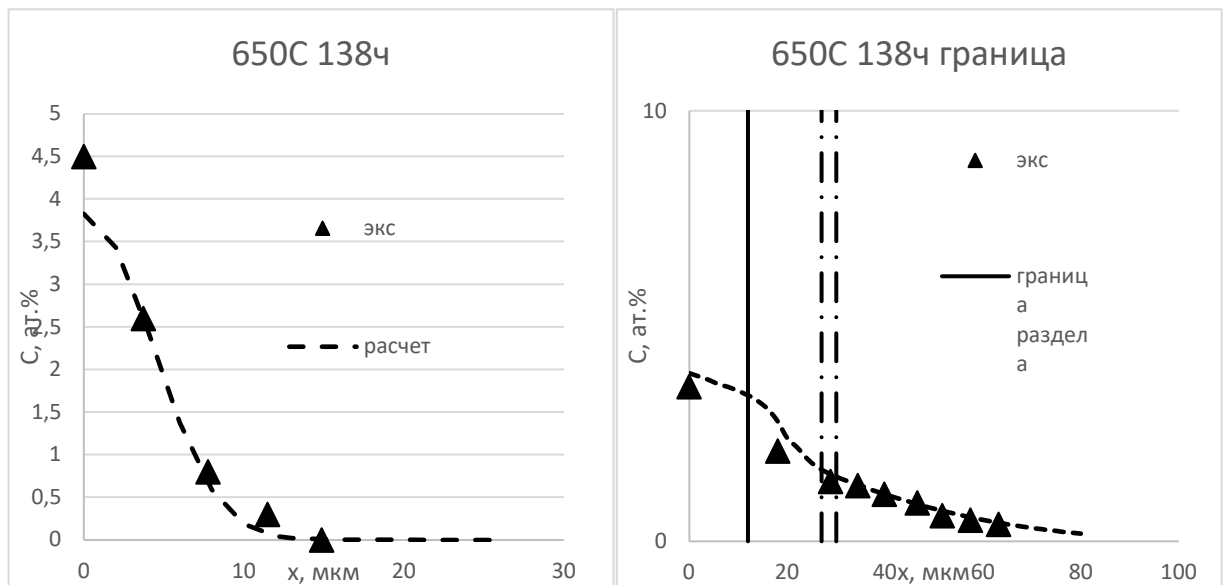


Рисунок А4 - Концентрационные профили Ni-Cu после отжига при 750 °С и 138 ч подрисуночные подписи соответствуют подписям на рисунке А3

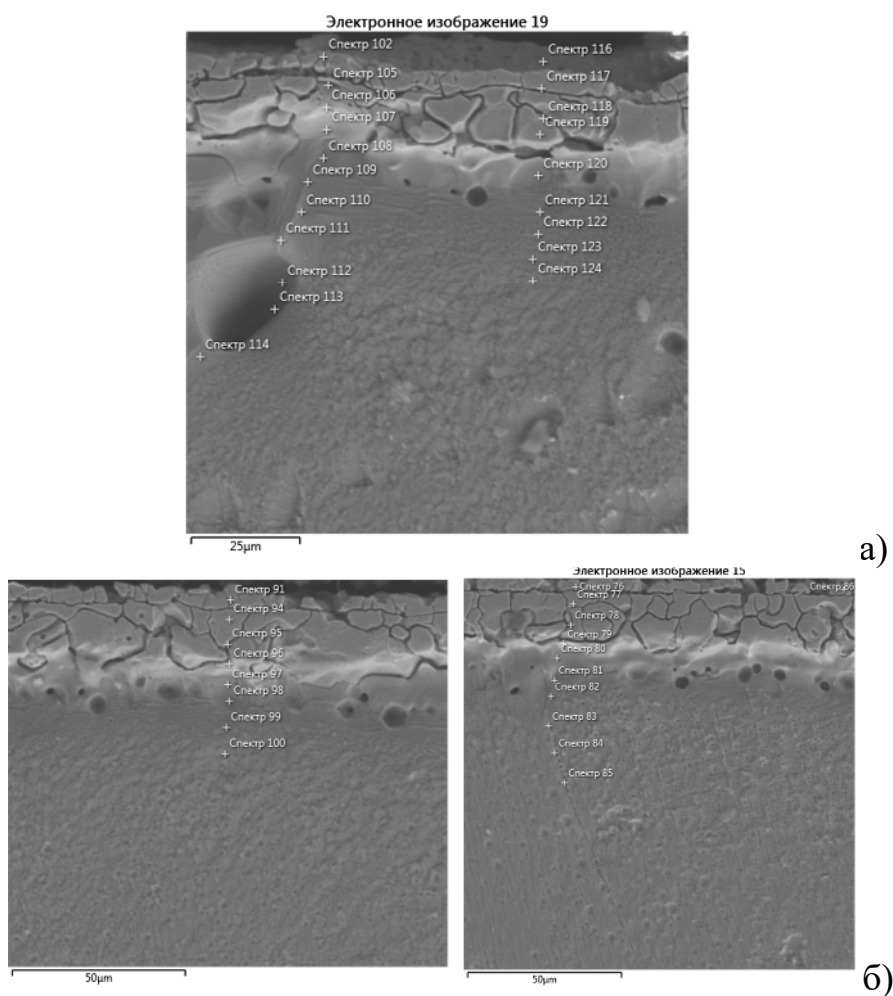
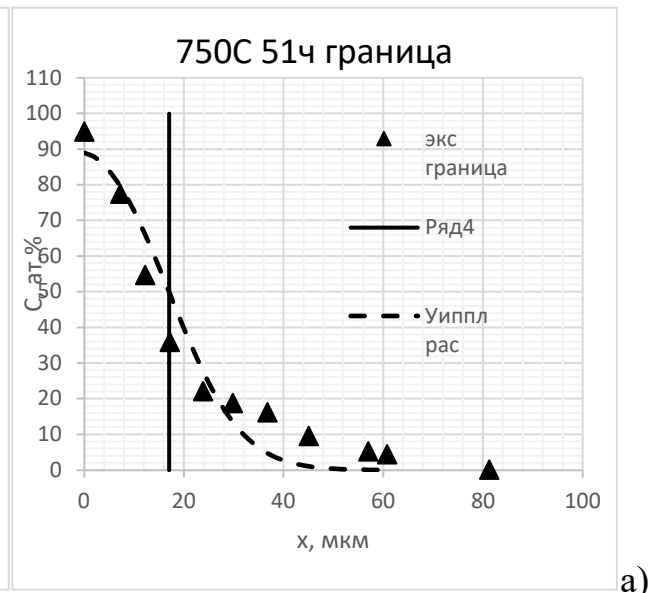
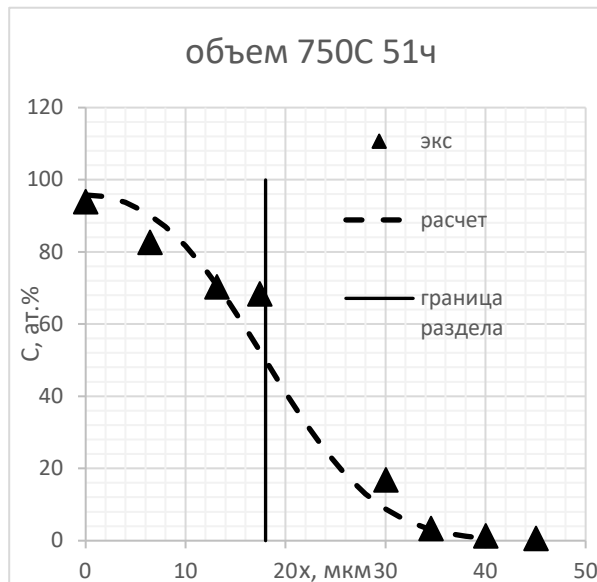


Рисунок А5 – Микрофотография образцов Ni-(Fe+Cu) при 750°C 51 ч

Таблица А3 – Концентрация Ni в образцах с рисунка 5 750°C 51ч в ГЗ и вдали от нее

№	Граница, х, мкм	С, Ni	№	Объем, х, мкм	С, Ni
спк 102	0	95	спк 116	0	94
спк 105	7	77,6	спк 117	6	82,7
спк 106	12	54,8	спк 118	13	70,4
спк 107	17	36	спк 119	17	68,4
спк 108	24	22,2	спк 120	30	16,9
спк 109	30	18,9	спк 121	35	3,4
спк 110	37	16,3	спк 122	40	1,4
спк 111	45	9,6	спк 123	45	0,7
спк 112	57	5,3	спк 124	51	0
спк 113	61	4,5			
спк 114	81	0,2			
спк 76	0	96	спк 91	0	95
спк 77	7	83,6	спк 94	6	85,1
спк 78	14	68,7	спк 95	12	71,8
спк 79	20	40,9	спк 96	19	39,4
спк 80	27	24,1	спк 97	26	17
спк 81	32	12,2	спк 98	36	2,5
спк 82	40	7,3	спк 99	44	0
спк 83	49	2,9	спк 100	51	0
спк 84	60	1,6			
спк 85	69	0			



а)

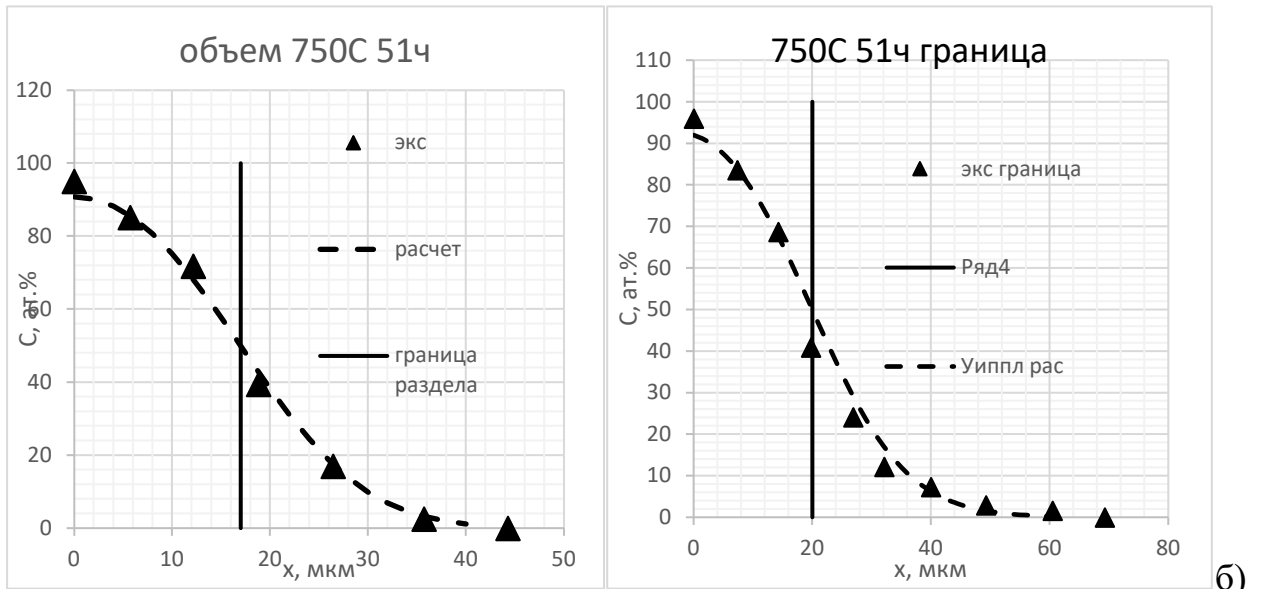


Рисунок А6 - Концентрационные профили Ni-(Fe+Cu) при 750 °С и 51 ч подрисуночные подписи соответствуют подписям на рисунке А5

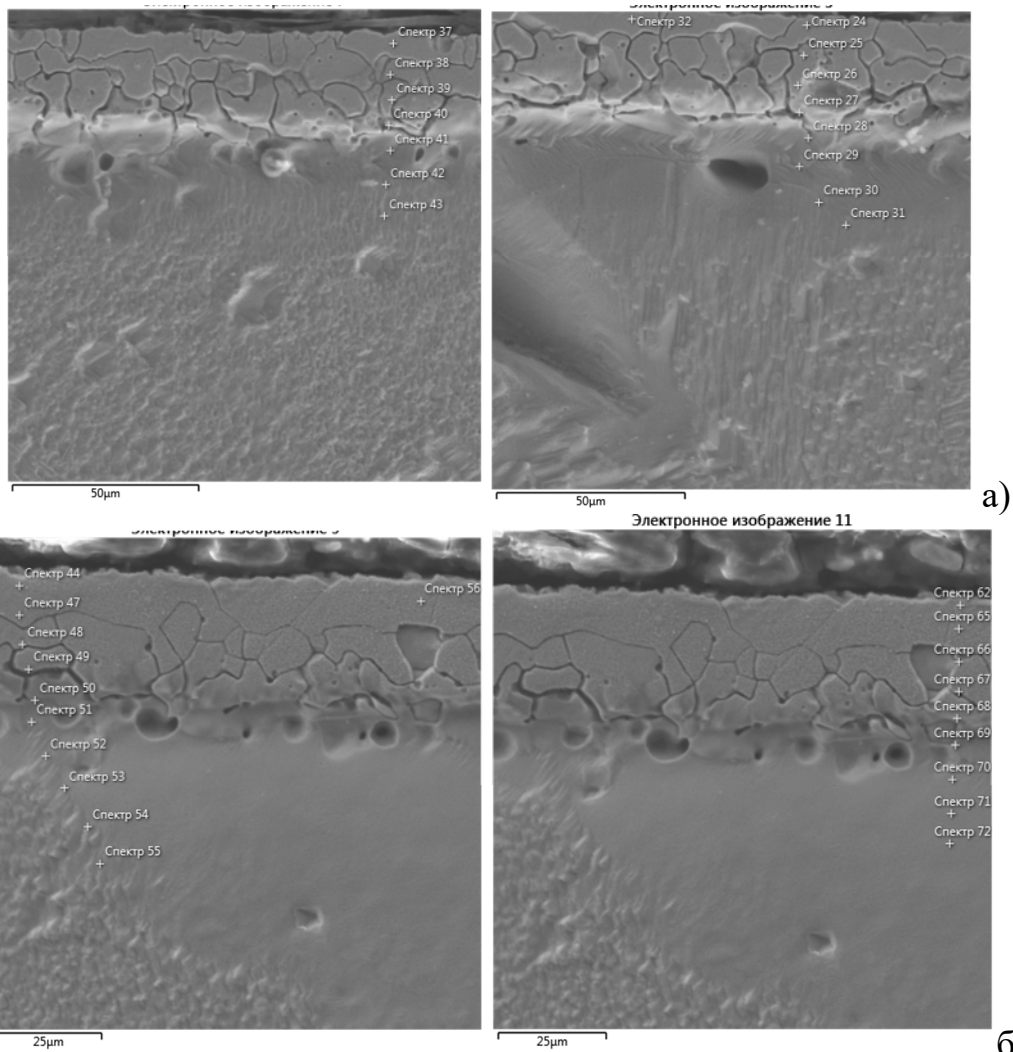


Рисунок А7 – Микрофотография образцов Ni-(Fe+Cu) при 750°С 30 ч

Таблица А4 – Концентрация Ni в образцах с рисунка 6 750°C 30ч в ГЗ и вдали от нее

№	Граница, х, мкм	С, Ni	№	Объем, х, мкм	С, Ni
спк 24	0	94,4	спк 37	0	98,0
спк 25	7	86,3	спк 38	8	83,8
спк 26	16	65,9	спк 39	14	73,9
спк 27	23	37,9	спк 40	22	31,2
спк 28	33	11,9	спк 41	29	6,8
спк 29	41	2,3	спк 42	38	0,6
спк 30	54	0,8	спк 43	46	0,0
спк 31	64	0			
спк 44	0	94,8	спк 62	0	98,0
спк 47	7	91	спк 65	6	86,1
спк 48	14	81,8	спк 66	13	81,7
спк 49	20	72	спк 67	20	78,5
спк 50	27	43	спк 68	26	50
спк 51	32	24,3	спк 69	32	25,9
спк 52	40	5,4	спк 70	40	9,0
спк 53	49	1,2	спк 71	48	0,9
спк 54	60	0,5	спк 72	55	0
спк 55	69	0			

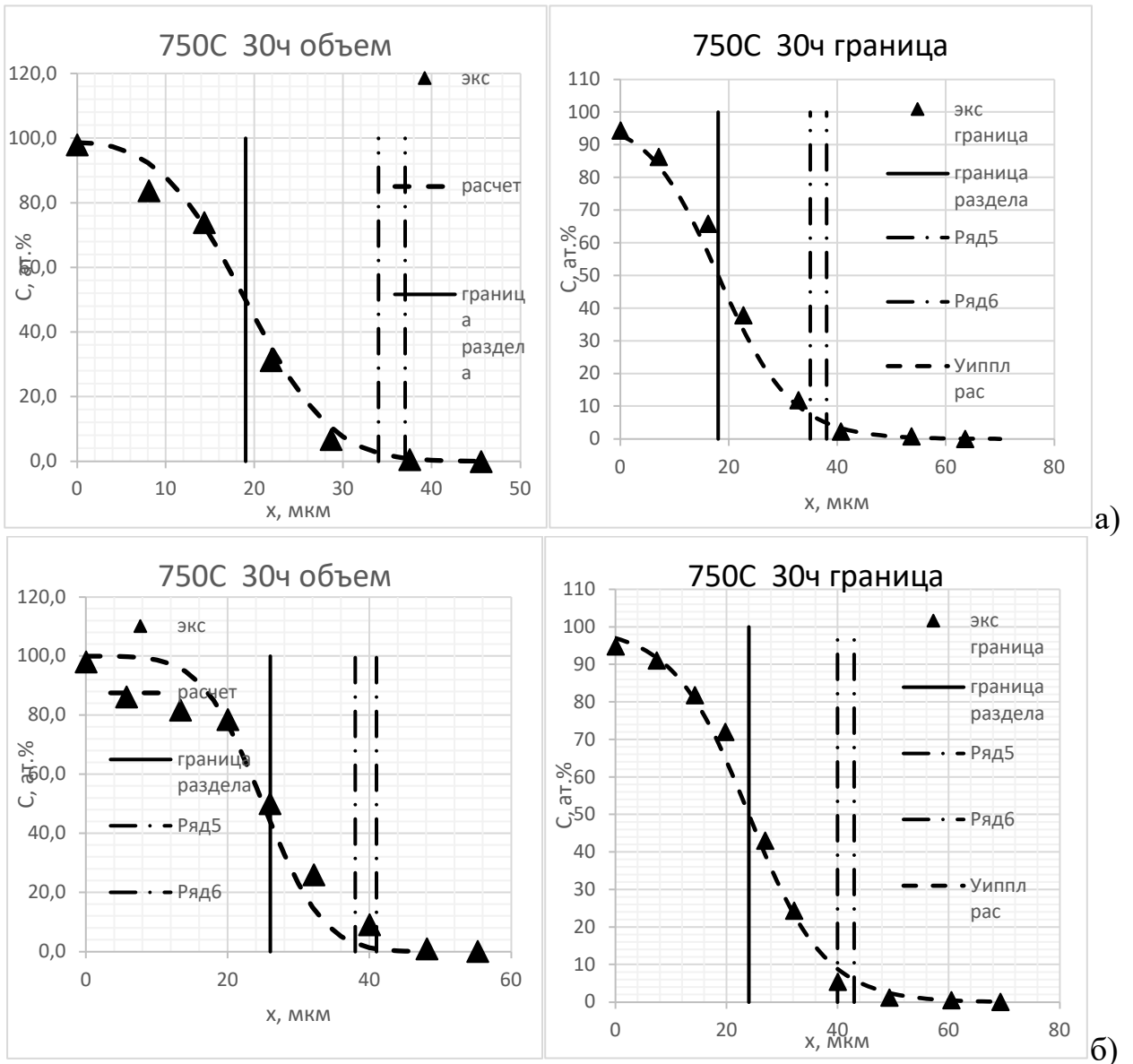


Рисунок А8 - Концентрационные профили Ni-(Fe+Cu) при 750 °С и 30 ч  
 подрисуночные подписи соответствуют подписям на рисунке А7

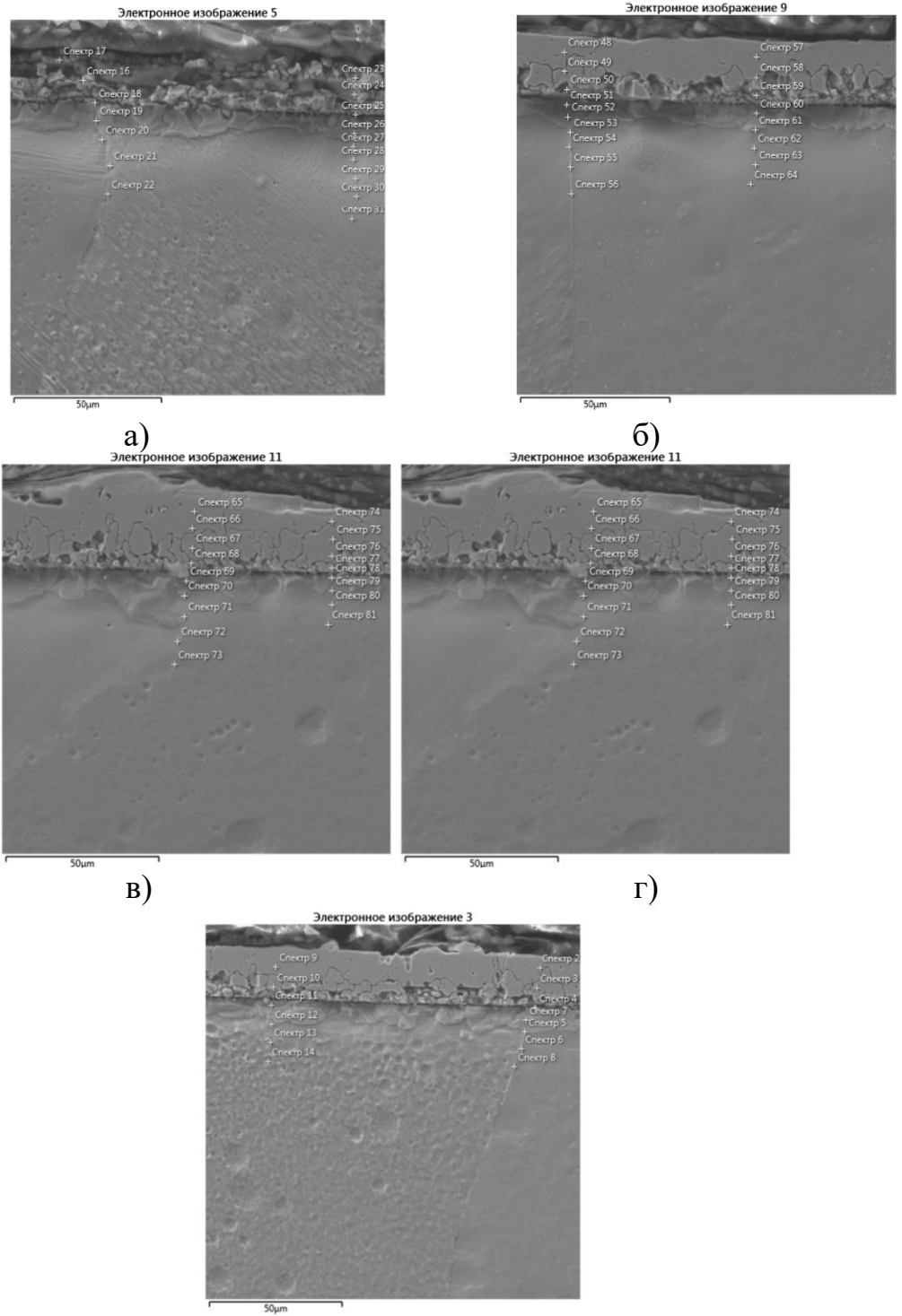
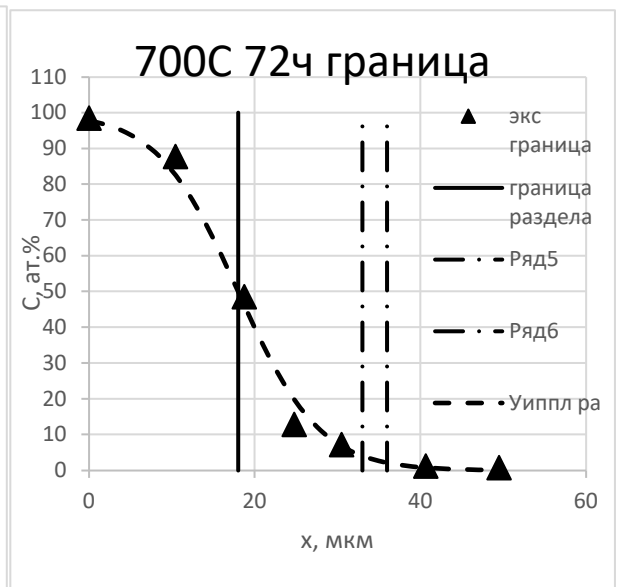
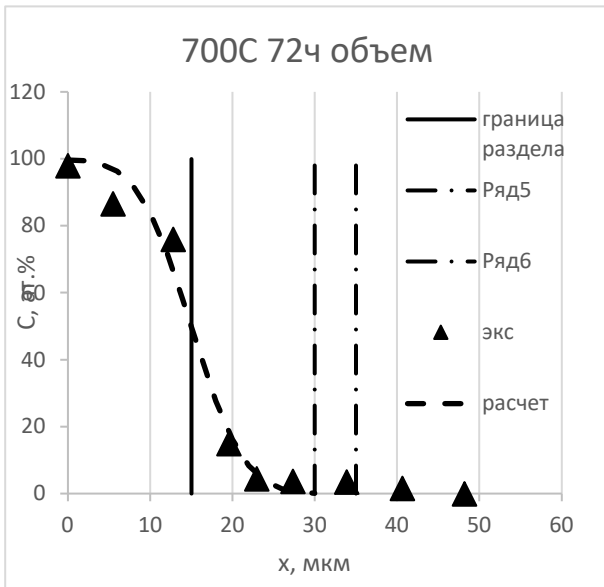


Рисунок А9 – Микрофотография образцов Ni-(Fe+Cu) при 700°C 72 ч

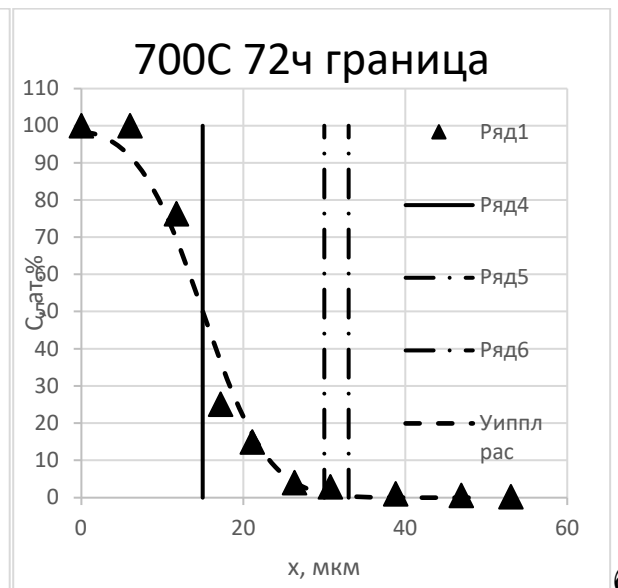
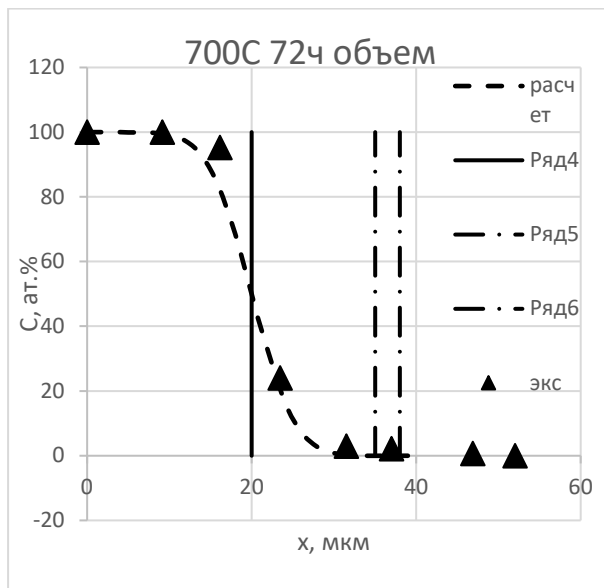
Таблица А5 – Концентрация Ni в образцах Ni-(Fe+Cu) 700°C 72ч в ГЗ и вдали от нее

№	Граница, х, мкм	С, Ni	№	Объем, х, мкм	С, Ni
спк 17	0	98,5	спк 23	0	98,0
спк 16	10	87,7	спк 24	5	86,6
спк 18	19	48,5	спк 25	13	76,0
спк 19	25	12,8	спк 26	20	15,0
спк 20	30	7,2	спк 27	23	4,5
спк 21	41	1,2	спк 28	27	3,7
спк 22	49	0,7	спк 29	34	3,5
			спк 30	41	1,6
			спк 31	48	0
спк 48	0	100	спк 57	0	100
спк 49	6	100	спк 58	9	100
спк 50	12	76,3	спк 59	16	95,2
спк 51	17	25,1	спк 60	23	24
спк 52	21	14,9	спк 61	32	2,9
спк 53	26	4	спк 62	37	2,1
спк 54	31	2,9	спк 63	47	0,7
спк 54	39	1	спк 64	52	0
спк 55	47	0,5			
спк 56	53	0,2			
спк 65	0	100	спк 74	0	100
спк 66	5	100	спк 75	7	97,9
спк 67	11	90	спк 76	13	71,8
спк 68	16	80,1	спк 77	19	19
спк 69	23	23,8	спк 78	24	5,3
спк 70	27	2	спк 79	30	1,5
спк 71	34	0,8	спк 80	36	1
спк 72	42	0,5	спк 81	41	0
спк 73	49	0,2			
спк 1	0	100	спк 9	0	100,0
спк 2	8	100	спк 10	7	100,0
спк 3	14	81,6	спк 11	14	83,3
спк 4	21	31,7	спк 12	21	22,3
спк 5	24	10	спк 13	28	1,3
спк 6	32	1,3	спк 14	36	0,0
спк 7	39	0,6			
спк 8	45	0			

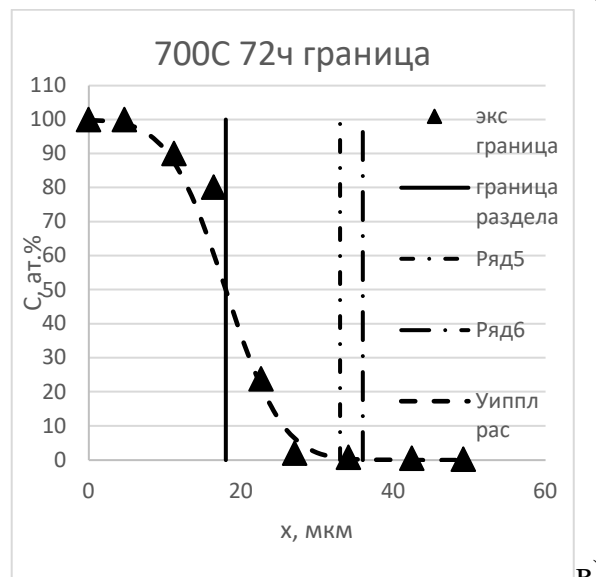
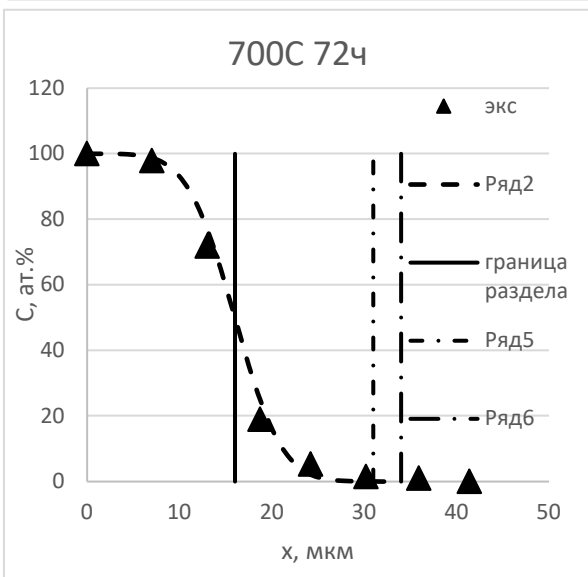




а)



б)



в)

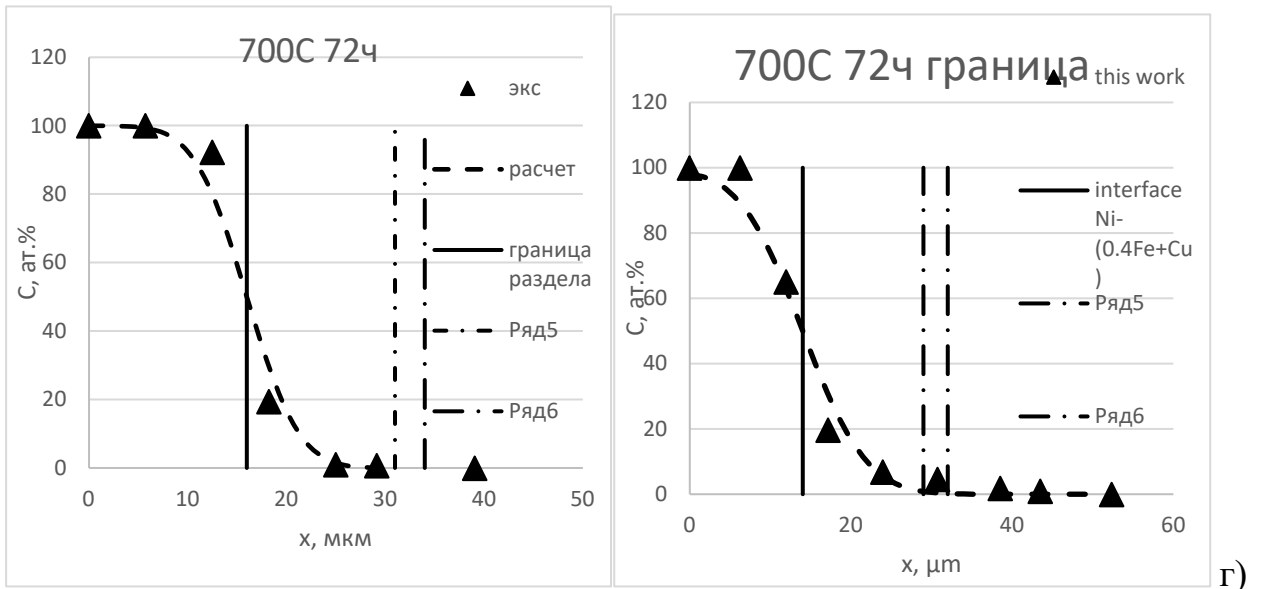


Рисунок А10 - Концентрационные профили Ni-(Fe+Cu) при 700 °С и 72 ч подрисуночные подписи соответствуют подписям на рисунке А9

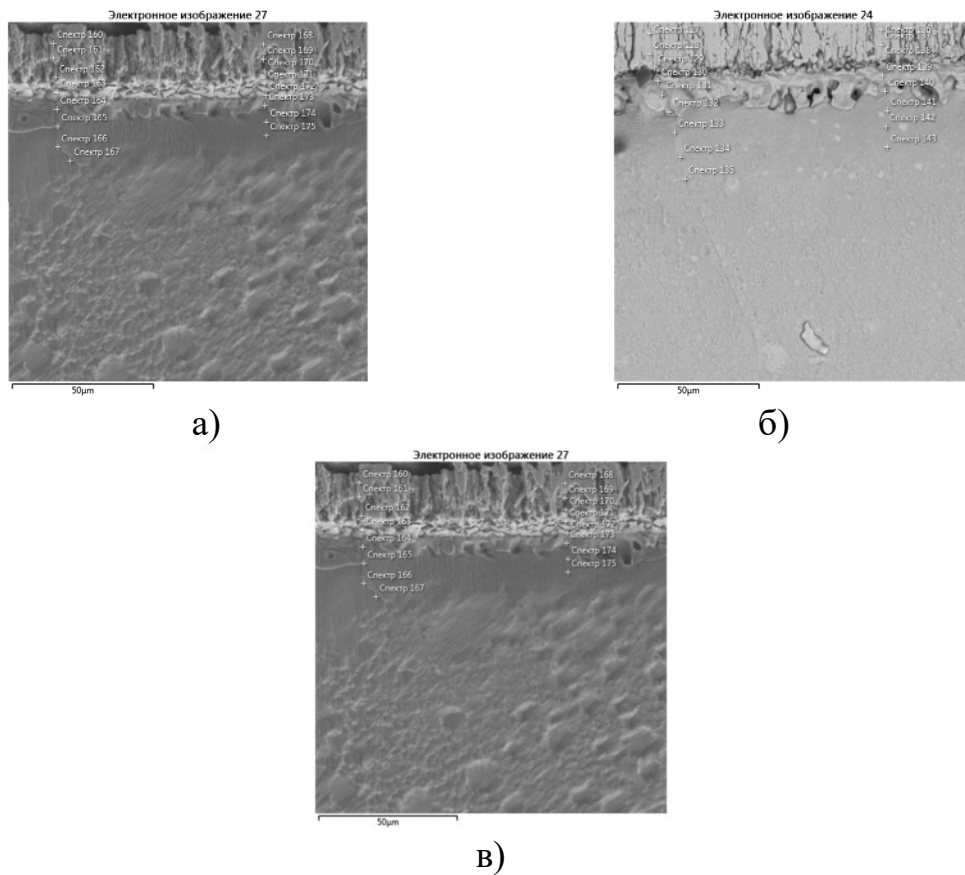


Рисунок А11 – Микрофотография образцов Ni-(Fe+Cu) при 700°С 49 ч

Таблица А6 – Концентрация Ni в образцах с рисунка 10 700°C 49ч в ГЗ и вдали от нее

№	Граница, х, мкм	С, Ni	№	Объем, х, мкм	С, Ni
спк 160	0	100	спк 168	0	99,7
спк 161	6	99	спк 169	5	98,5
спк 162	12	83,5	спк 170	10	86,9
спк 163	16	24	спк 171	14	37,9
спк 164	23	7,8	спк 172	18	15,7
спк 165	29	4,6	спк 173	21	2,8
спк 166	36	0,5	спк 174	27	1,5
спк 167	41	0	спк 175	32	0
спк 127	0	100		0	100,0
спк 128	8	100		6	100,0
спк 129	12	95,8		11	97,0
спк 130	17	53,6		16	33,4
спк 131	23	14,2		22	8,0
спк 132	29	5,4		29	2,3
спк 133	37	2		35	1,3
спк 134	45	0,7		41	0,0
спк 135	52	0			
спк 160	0	100	спк 168	0	99,7
спк 161	6	99	спк 169	5	98,5
спк 162	12	83,5	спк 170	10	86,9
спк 163	16	24	спк 171	14	37,9
спк 164	23	7,8	спк 172	18	15,7
спк 165	29	4,6	спк 173	21	2,8
спк 166	36	0,5	спк 174	27	1,5
спк 167	41	0	спк 175	32	0

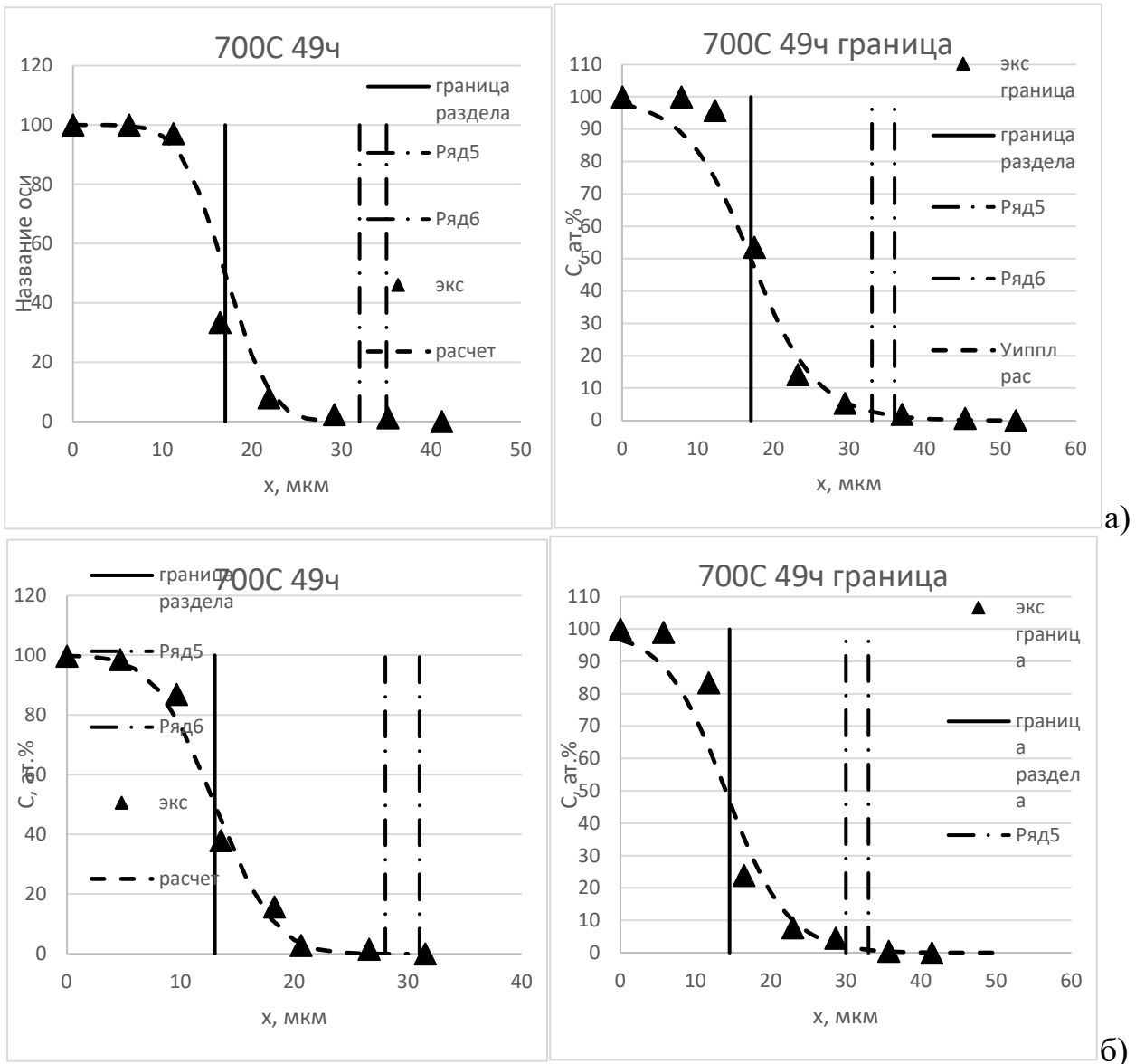
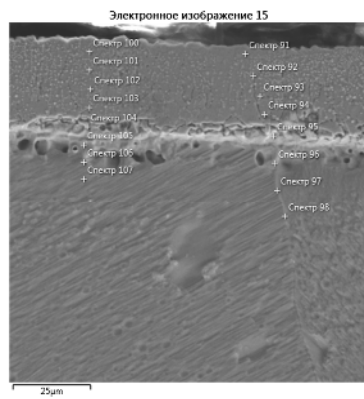
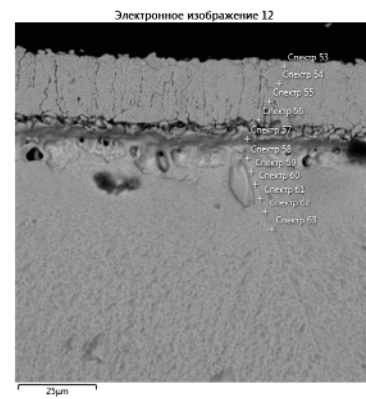


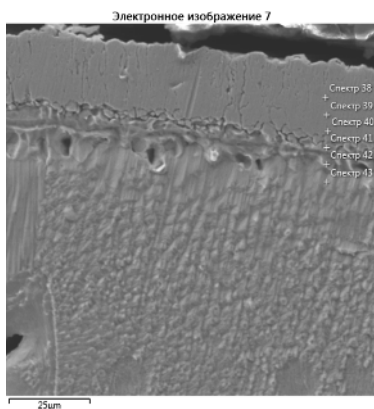
Рисунок А12 - Концентрационные профили Ni-(Fe+Cu) при 700 С и 49 ч  
 подрисуночные подписи соответствуют подписям на рисунке А11



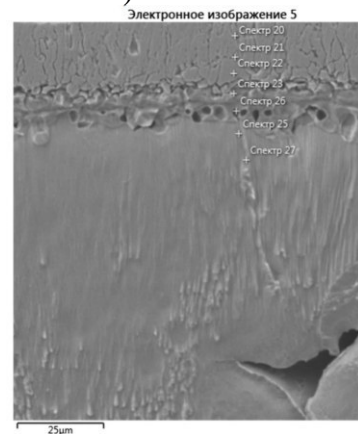
а)



б)



в)



г)

Рисунок А13 – Микрофотография образцов Ni-(Fe+Cu) при 650°C 138 ч

Таблица А7 – Концентрация Ni с рисунка 13 в образцах 650°C 138 ч в ГЗ и  
вдали от нее

№	Граница, х, мкм	С, Ni	№	Объем, х, мкм	С, Ni
спк 91	0	96,3	спк 100	0	98,1
спк 92	8	93	спк 101	6	95,6
спк 93	14	92,2	спк 102	12	
спк 94	20	90	спк 103	19	69,2
спк 95	28	53,4	спк 104	24	57,9
спк 96	35	7,3	спк 105	30	18
спк 97	44	4	спк 106	36	5,7
спк 98	53	0	спк 107	40	0
спк 53	0	97,3		0	100,0
спк 54	5	84,8		7	100
спк 55	12	74,1		13	100
спк 56	19	68,5		20	77,5
спк 57	31	20,0		27	42,9
спк 58	35	8,7		34	3,9
спк 59	40	1,9		40	1,3
спк 60	45	1,2		48	0,8
спк 61	50	0,7		57	0,0
спк 62	56	0,2			
спк 20	0	100	спк 38	0	100
спк 21	8	100	спк 39	4	100
спк 22	11	95	спк 40	8	86,2
спк 23	16	30,5	спк 41	12	73,8
спк 24	22	1	спк 42	16	1,2
спк 25	28	0,8	спк 43	20	0,8
спк 26	35	0,3	спк 44	24	0,3
				30	0

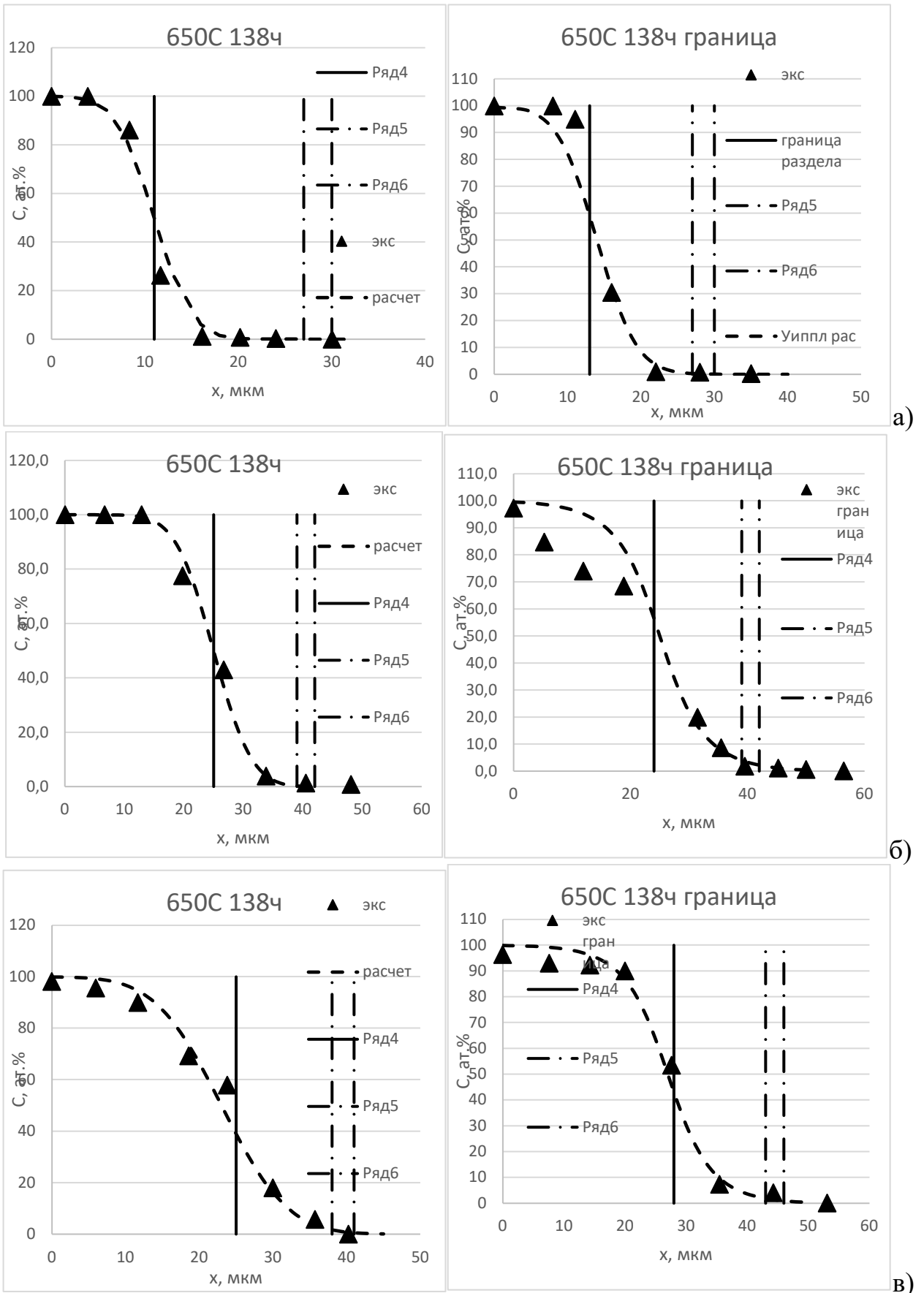


Рисунок А14 - Концентрационные профили Ni-(Fe+Cu) при 650 °С и 138 ч  
 подрисуночные подписи соответствуют подписям на рисунке А13

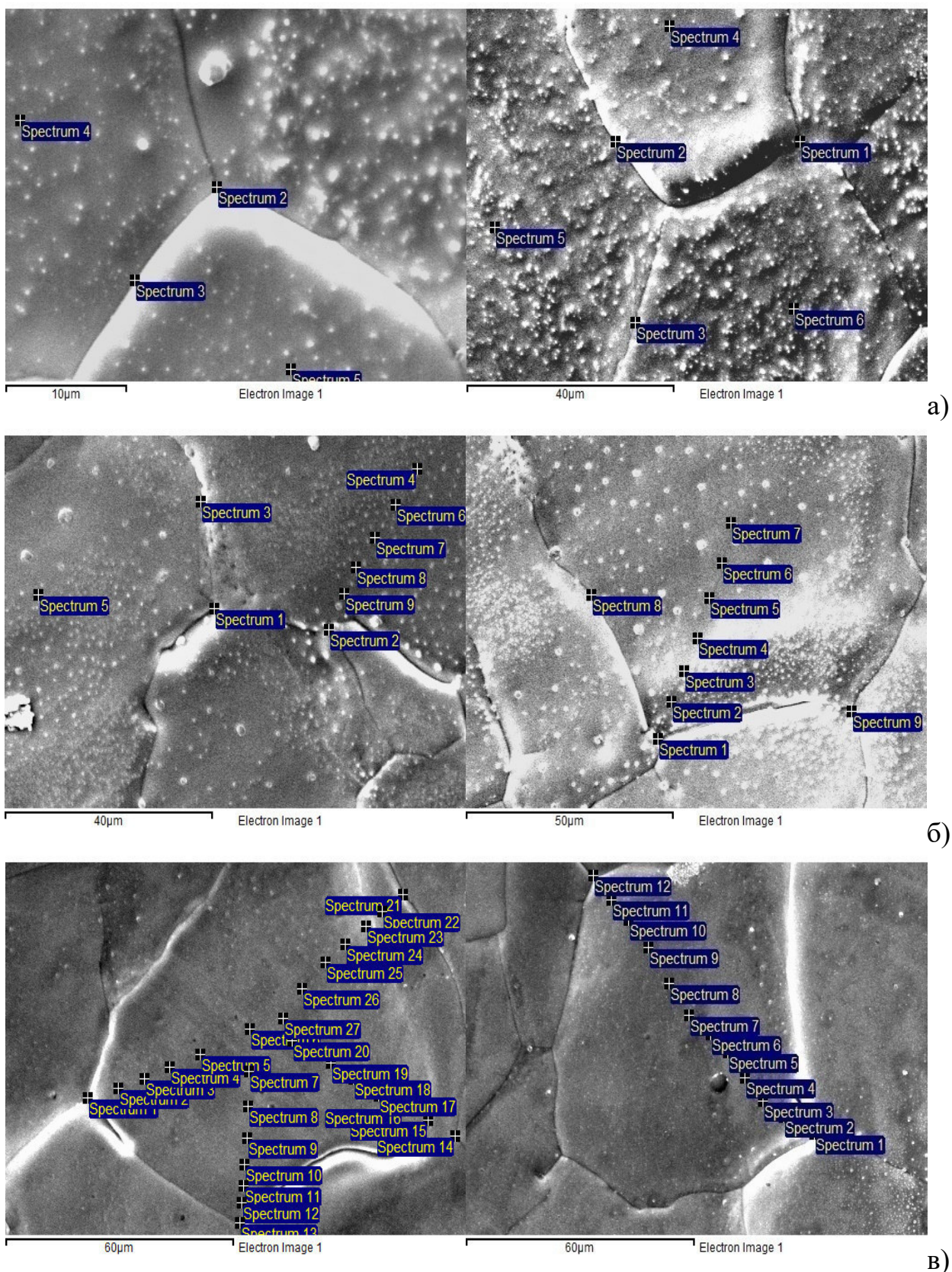


Рисунок А15 – Микрофотография фольг с нанесенным никелем после отжига  
 а) 750°C, 15 ч б) 750°C, 10 ч в) 750°C, 5 ч



Таблица А8 – Концентрация никеля в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны фольги 750°С, 15 ч, 750°С, 10 ч, 750°С, 5 ч

750°С, 15 ч				750°С, 5 ч			
граница	Ni, ат.%	объем	Ni, ат.%	спк 1	1,1	спк 2	0,9
спк 2	2,8	спк 4	1,1	спк 13	0,8	спк 3	0,6
спк 3	3	спк 5	2,1	спк 14	1,3	спк 4	0,5
среднее	2,9	среднее	1,6	спк 21	1,2	спк 5	0,4
спк 1	3,4	спк 4	1,5			спк 6	0,5
спк 2	4	спк 5	0,5			спк 7	0,4
спк 3	1,3	спк 6	1,6			спк 8	0,3
среднее	2,9	среднее	1,2			спк 9	0,4
750°С, 10 ч						спк 10	0,8
спк 1	2	спк 4	0,6			спк 11	0,9
спк 2	1,8	спк 5	1,1			спк 12	0,8
спк 3	1	спк 6	0,6			спк 15	1,1
		спк 7	0,7			спк 16	1,1
		спк 8	1			спк 17	1
		спк 9	1,4			спк 18	0,6
среднее	1,6	среднее	0,9			спк 19	0,7
спк 1	3,5	спк 2	2,5			спк 20	0,4
спк 8	2,5	спк 3	2,4			спк 22	1,1
спк 9	1,9	спк 4	1,8			спк 23	0,7
		спк 5	1,5			спк 24	0,6
		спк 6	1,2			спк 25	0,7
		спк 7	1,1			спк 26	0,6
среднее	2,6	среднее	1,75			спк 27	0,4
				среднее	1,1	среднее	0,7
				спк 1	1,6	спк 2	1
				спк 12	1,5	спк 3	1,1
						спк 4	0,7
						спк 5	0,6
						спк 6	0,5
						спк 7	0,7
						спк 8	0,4
						спк 9	0,4
						спк 10	0,9
						спк 11	0,4
				среднее	1,5	среднее	0,7

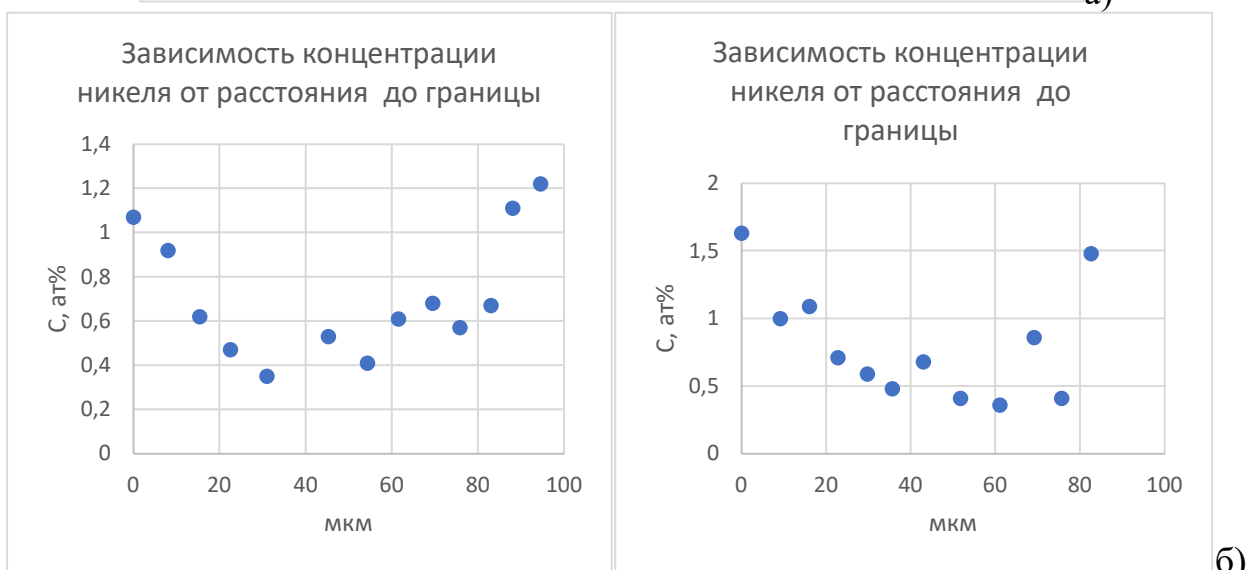
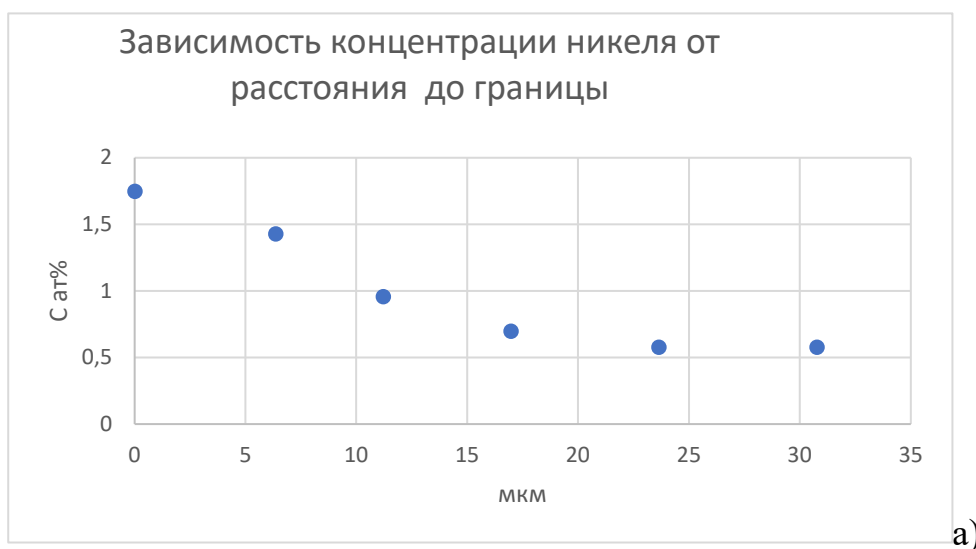


Рисунок А16 – Концентрационный профиль фольги Ni- от границы по зерну  
а) Cu при 750 °С и 10 ч б) Cu при 750 °С и 5 ч

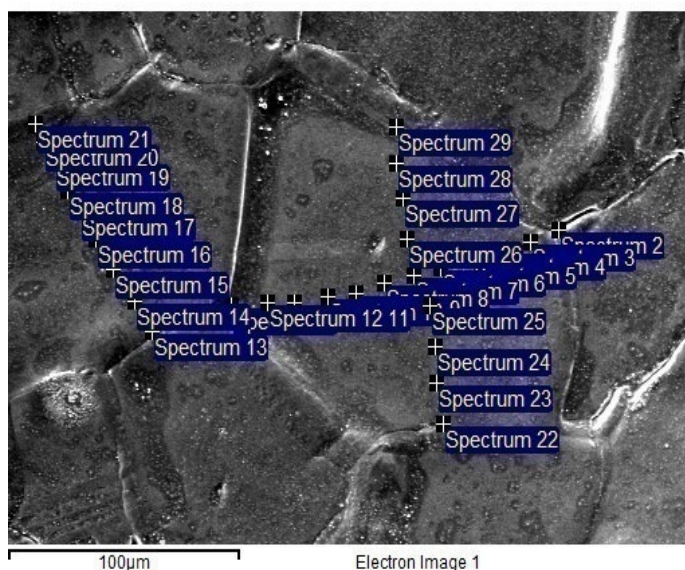


Рисунок А17 – Микрофотография фольги с нанесенным никелем после  
отжига 700°С, 24 ч

Таблица А9 – Концентрация никеля в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны фольги 700°С, 24 ч

граница	Ni, ат.%	объем	Ni, ат.%
спк 1	0,8	спк 3	2
спк 2	4,2	спк 4	1
спк 13	2,1	спк 5	0,7
спк 21	0,7	спк 6	0,8
спк 22	0,7	спк 7	0,5
спк 29	1,2	спк 8	0,5
		спк 9	0,4
		спк 10	0,6
		спк 11	0,5
		спк 12	0,6
		спк 14	0,5
		спк 15	0,3
		спк 16	0,2
		спк 17	0,4
		спк 18	0,4
		спк 19	0,3
		спк 20	0,4
		спк 23	0,5
		спк 24	0,6
		спк 25	0,7
		спк 26	0,6
		спк 27	0,6
		спк 28	0,4
среднее	1,6	среднее	0,6

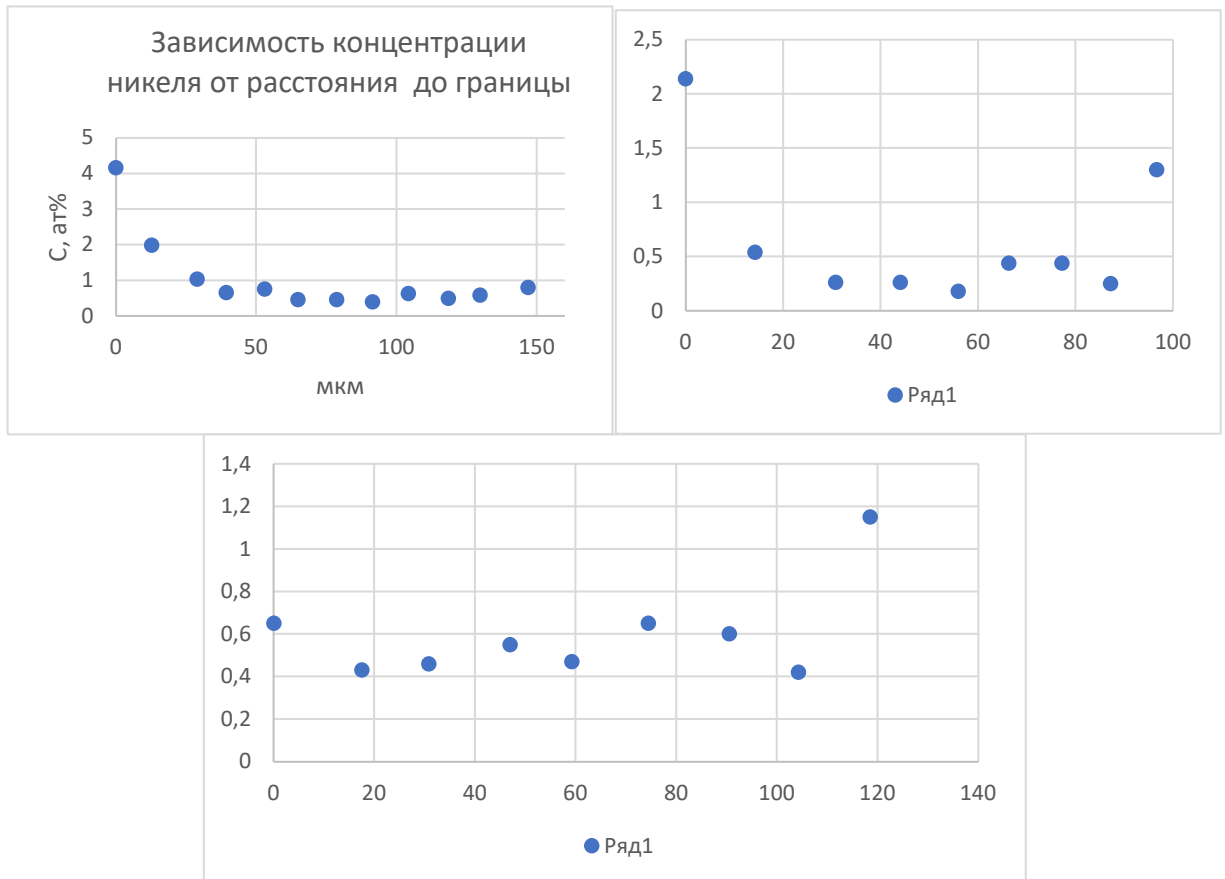


Рисунок А18 - Концентрационный профиль фольги Ni-Cu при 700 °С и 24 ч от границы по зерну

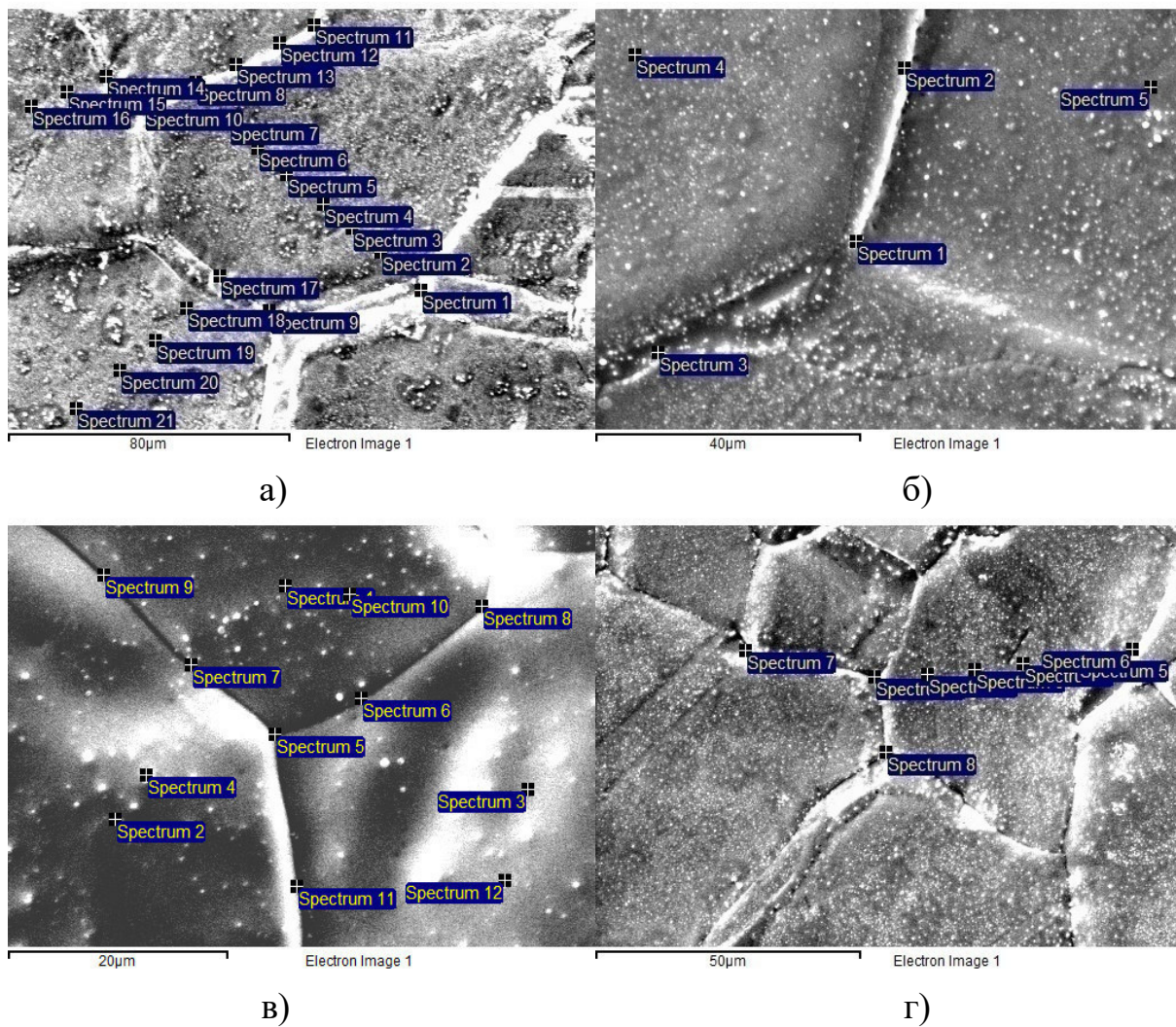
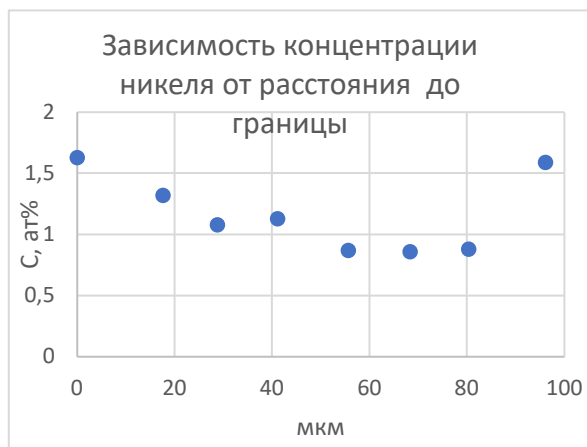


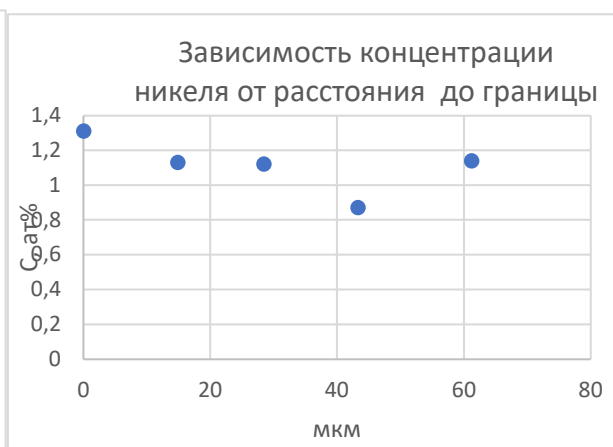
Рисунок А19 – Микрофотография фольги с нанесенным никелем после отжига а) 650°C, 70 ч б) 650°C, 65 ч в) 650°C, 43 ч г) 650°C, 26 ч

Таблица 10 – Концентрация никеля в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны фольги 650°C, 70 ч

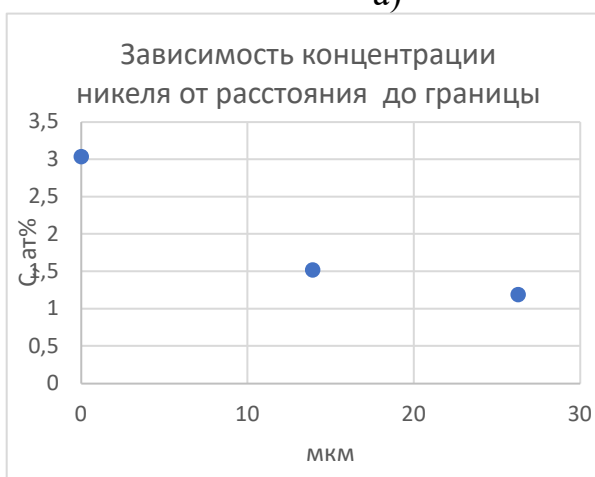
650°C, 70 ч				650°C, 65 ч			
граница	Ni, ат.%	объем	Ni, ат.%	граница	Ni, ат.%	объем	Ni, ат.%
спк 1	1,6	спк 2	1	спк 1	1,2	спк 4	0,5
спк 9	2,6	спк 3	1,1	спк 2	0,9	спк 5	0,6
спк 8	1,6	спк 4	1,1	спк 3	1,1		
спк 10	2,2	спк 5	0,9	среднее	1,1	среднее	0,6
спк 11	1,2	спк 6	0,9				
спк 12	1,1	спк 7	0,9				
спк 13	1,1	спк 16	1,2				
спк 14	3	спк 18	1,1				
спк 15	1,5	спк 19	1,2				
спк 17	1,3	спк 20	0,9				
		спк 21	1				
среднее	1,7	среднее	1				
650°C, 43 ч				650°C, 26 ч			
граница	Ni, ат.%	объем	Ni, ат.%	граница	Ni, ат.%	объем	Ni, ат.%
спк 5	3,6	спк 1	3	спк 1	1,1	спк 2	0,8
спк 6	3,7	спк 2	2,5	спк 6	1,2	спк 3	0,8
спк 7	3,7	спк 3	3,3	спк 7	1,6	спк 4	0,8
спк 8	3,4	спк 4	2,5	спк 8	1,2	спк 5	1,1
спк 9	3,7	спк 10	3,3	среднее	1,3	среднее	0,85
спк 11	4	спк 12	3,2				
среднее	3,7	среднее	3				



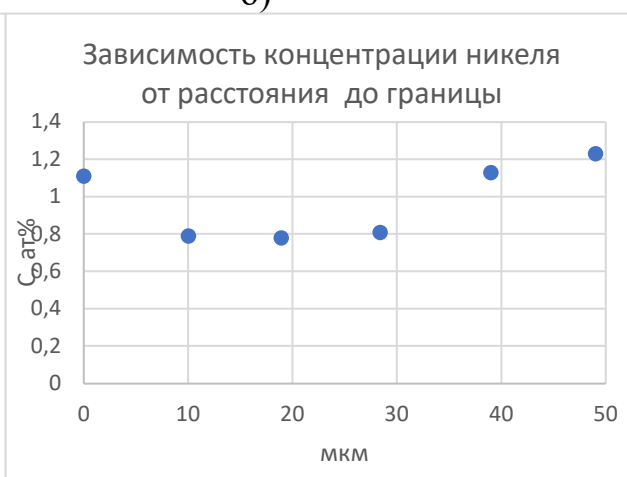
а)



б)



в)



г)

Рисунок А20 - Концентрационный профиль фольги Ni-Cu от границы по зерну а), б) и в) при 650 °С и 70 ч, г) при 650 °С и 26 ч

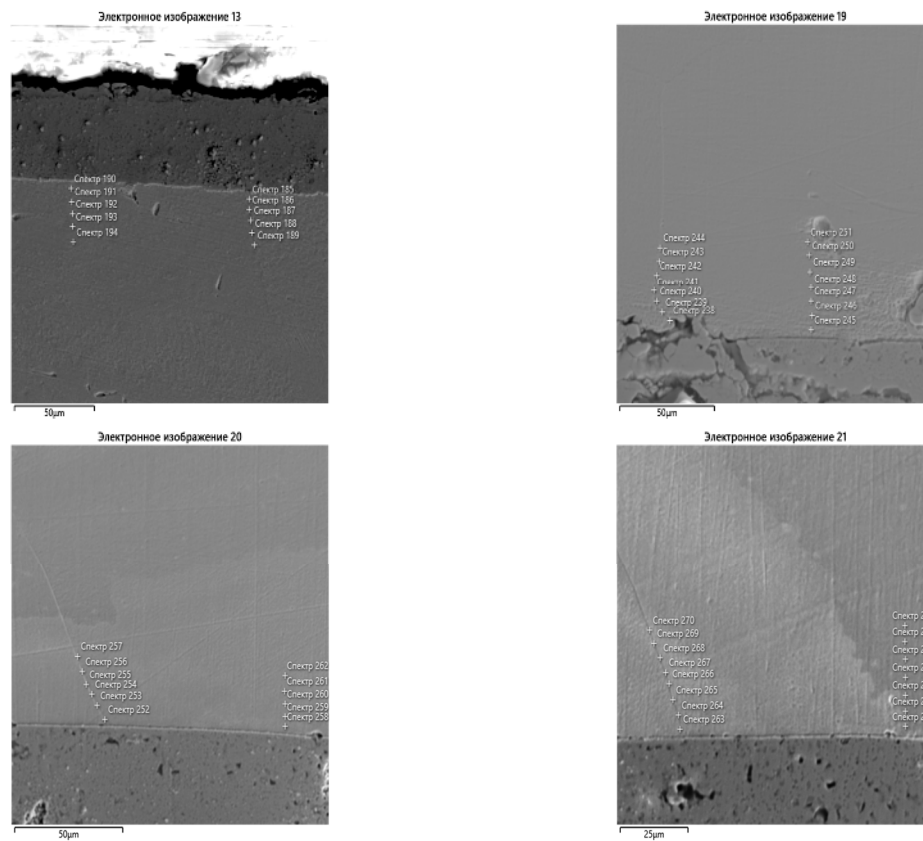
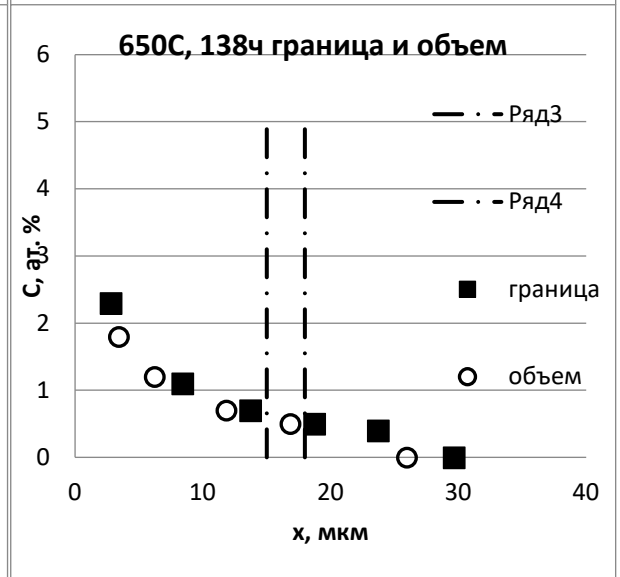
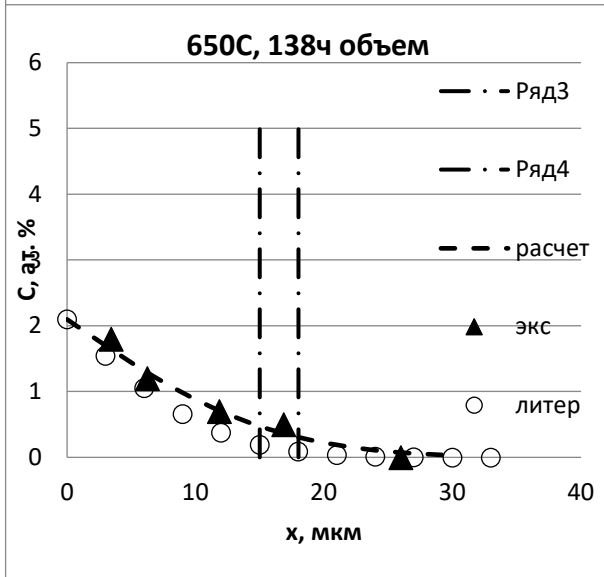
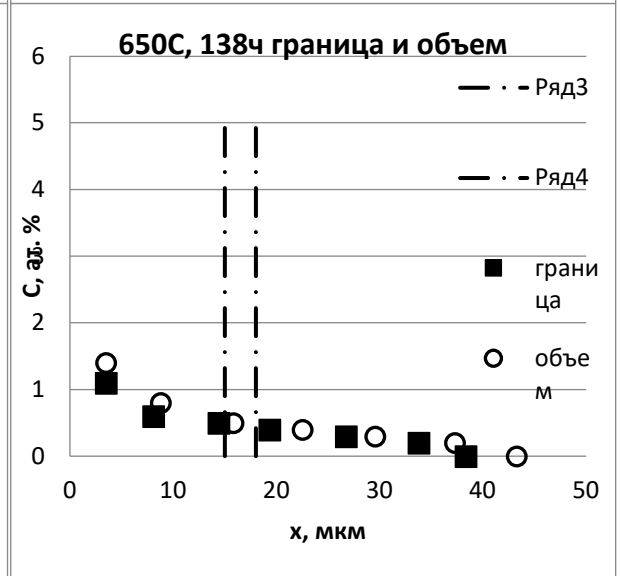
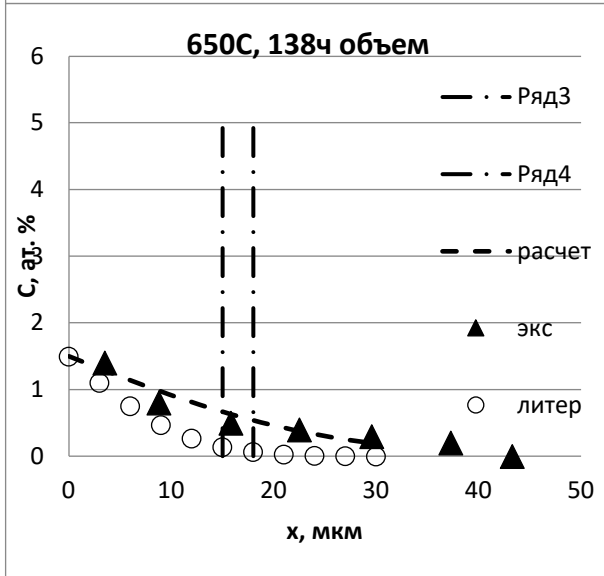
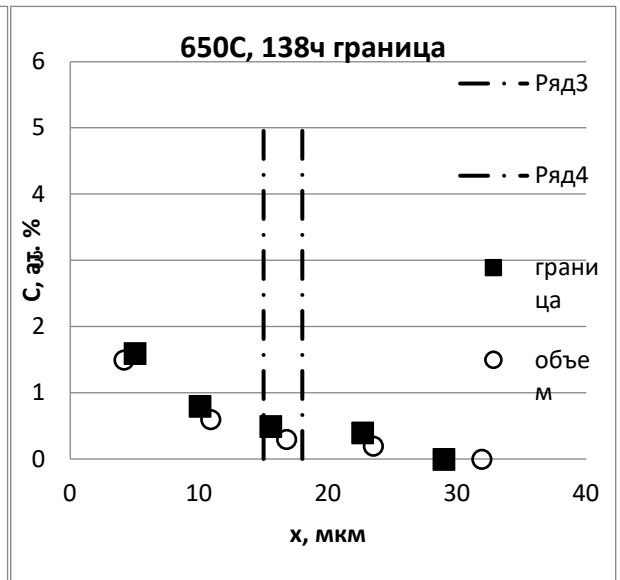
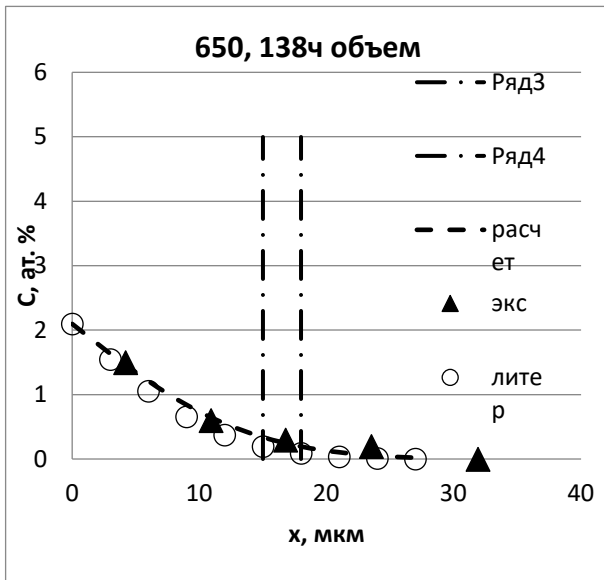


Рисунок А21 – Микрофотография образцов Fe-Cu при 650°C 138 ч



Таблица А11 – Концентрация Fe в образцах 650°C 138ч в ГЗ и вдали от нее

№	Граница, х, мкм	С Fe ат. %	№	Объем, х, мкм	С Fe ат. %	№	Граница, х, мкм	С Fe ат. %	№	Объем, х, мкм	С Fe ат. %
сп1 85	5	1,6	сп1 90	4	1,5	сп2 38	4	1,1	сп2 45	4	1,4
сп1 86	10	0,8	сп1 91	11	0,6	сп2 39	8	0,6	сп2 46	9	0,8
сп1 87	16	0,5	сп1 92	17	0,3	сп2 40	14	0,5	сп2 47	16	0,5
сп1 88	23	0,4	сп1 93	24	0,2	сп2 41	19	0,4	сп2 48	23	0,4
сп1 89	29	0	сп1 94	32	0	сп2 42	27	0,3	сп2 49	30	0,3
						сп2 43	34	0,2	сп2 50	37	0,2
						сп2 44	38	0	сп2 51	43	0
№	Граница, х, мкм	С Fe ат. %	№	Объем, х, мкм	С Fe ат. %	№	Граница, х, мкм	С Fe ат. %	№	Объем, х, мкм	С Fe ат. %
сп2 52	3	2,3	сп2 58	3	1,8	сп2 63	2	2	сп2 71	3	1,8
сп2 53	8	1,1	сп2 59	6	1,2	сп2 64	6	1,2	сп2 72	8	1,1
сп2 54	14	0,7	сп2 60	12	0,7	сп2 65	12	0,8	сп2 73	13	0,6
сп2 55	19	0,5	сп2 61	17	0,5	сп2 66	18	0,5	сп2 74	18	0,5
сп2 56	24	0,4	сп2 62	26	0	сп2 67	20	0,4	сп2 75	24	0,4
сп2 57	30	0				сп2 68	26	0,3	сп2 76	30	0,3
						сп2 69	31	0	сп2 77	35	0



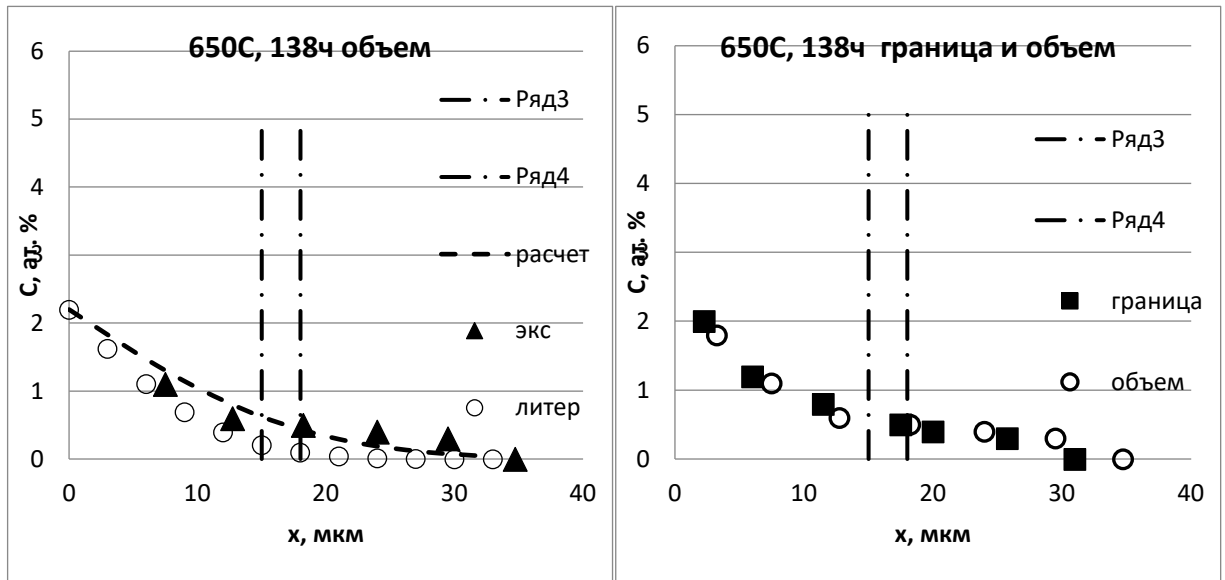


Рисунок А22 - Концентрационные профили Fe -Si при 650 °С и 138 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А21

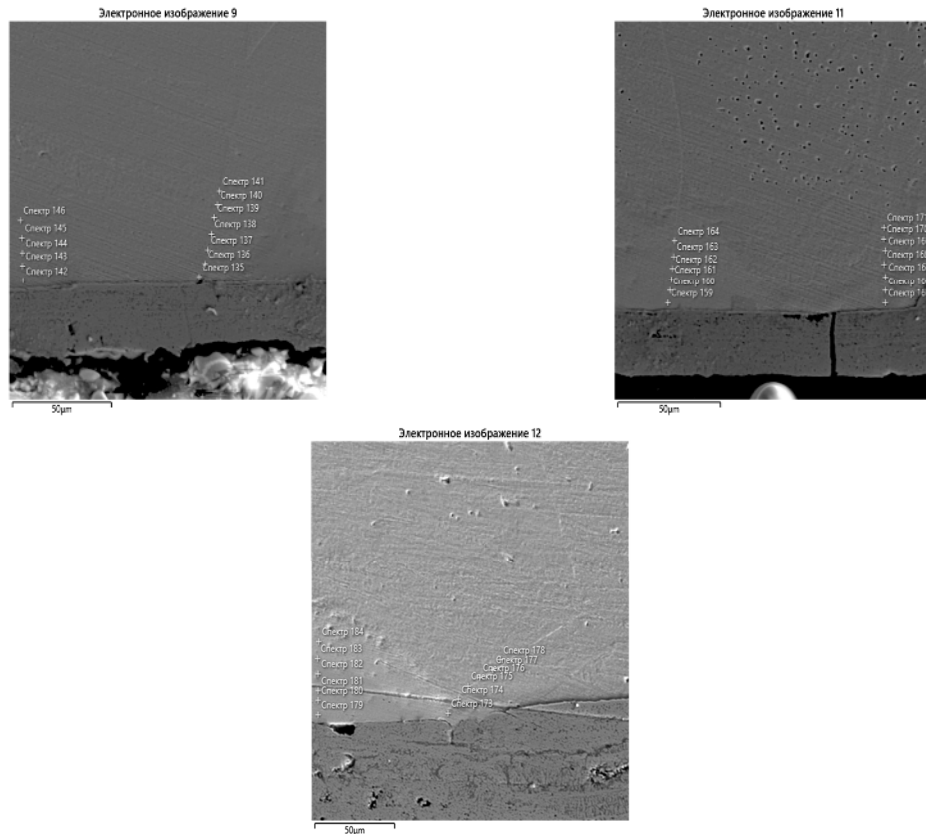
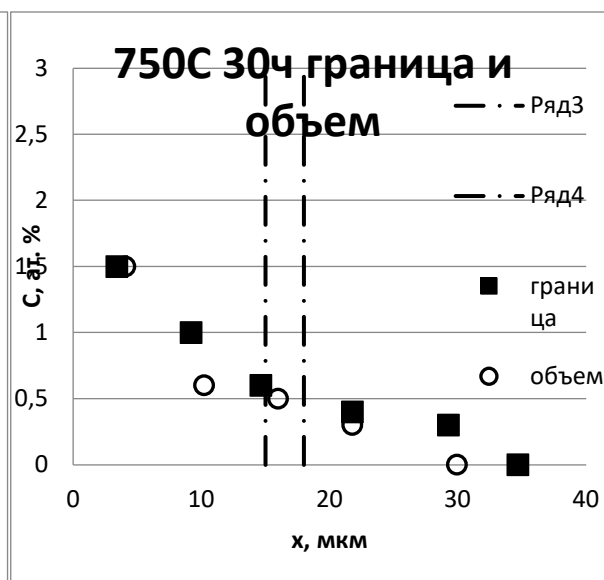
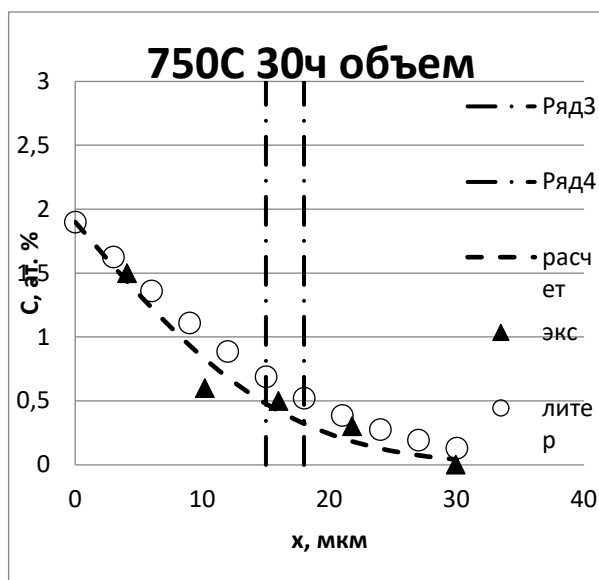


Рисунок А23 – Микрофотография образцов Fe-Si при 750°С 30 ч

Таблица А12 – концентрация Fe в образце 750°C 30ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
сп135	3	1,5	сп142	4	1,5
сп136	9	1	сп143	10	0,6
сп137	15	0,6	сп144	16	0,5
сп138	22	0,4	сп145	22	0,3
сп139	29	0,3	сп146	31	0
сп140	35	0			
сп159	2	1,7	сп165	3	1,7
сп160	8	1	сп166	8	0,8
сп161	12	0,7	сп167	13	0,5
сп162	17	0,3	сп168	19	0,45
сп163	22	0,25	сп169	24	0,4
сп164	28	0	сп170	29	0,3
			сп171	33	0
сп173	3	1,8	сп179	3	1,7
сп174	13	1	сп180	11	0,9
сп175	23	0,6	сп181	16	0,8
сп176	31	0,4	сп182	26	0,7
сп177	40	0,3	сп183	33	0,6
сп178	45	0	сп184	43	0



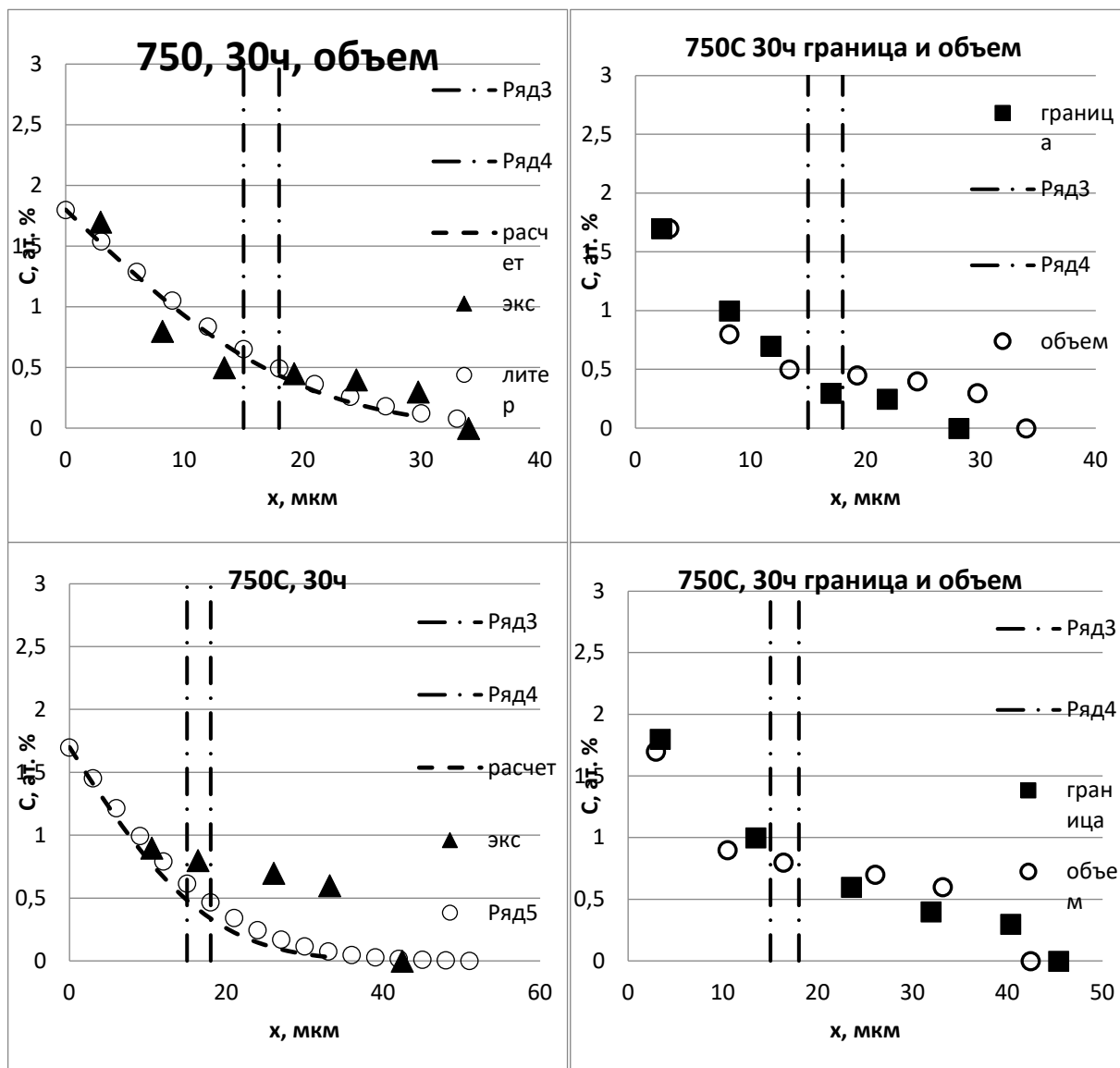


Рисунок А24 - Концентрационные профили Fe -Cu при 750 °С и 30 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка 23.

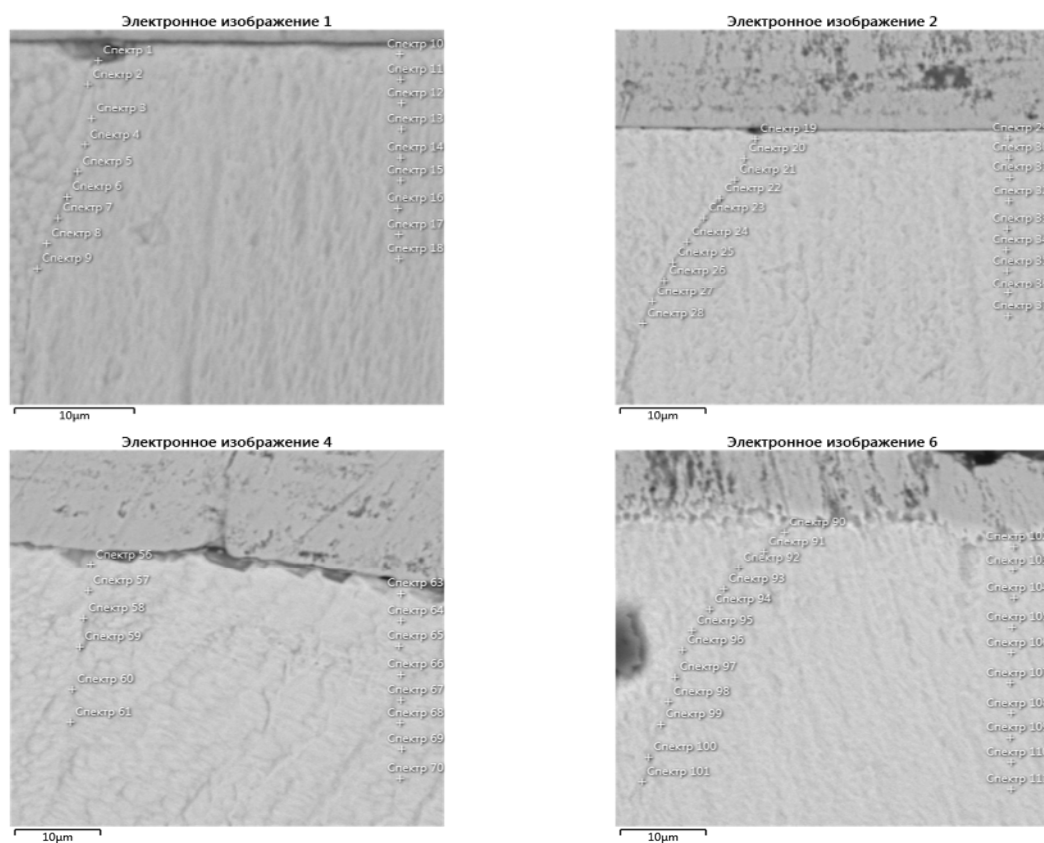
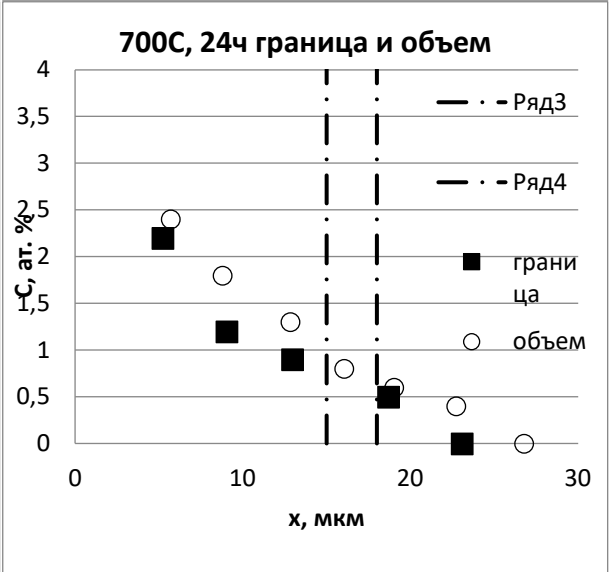
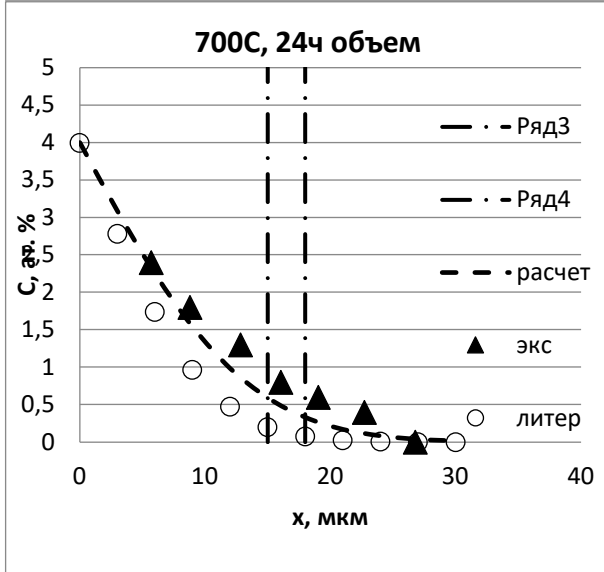
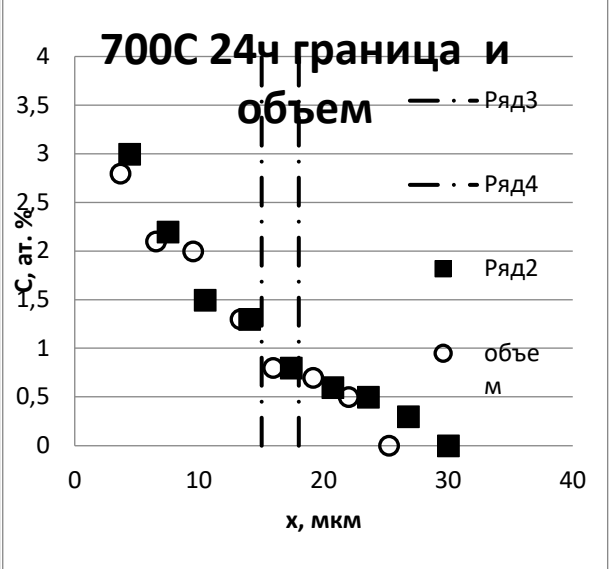
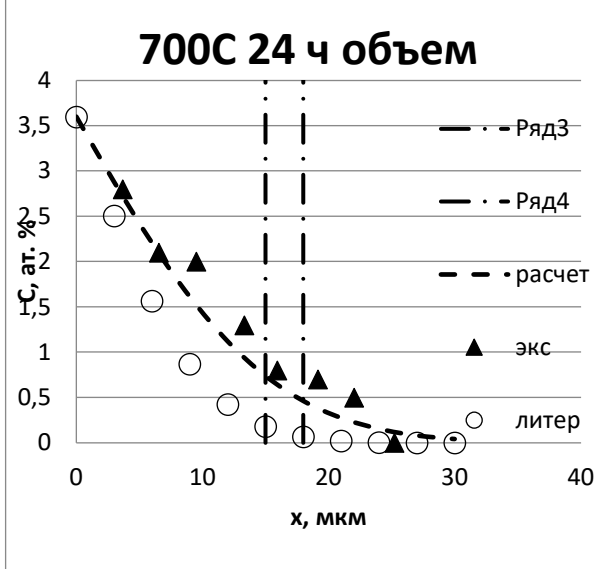
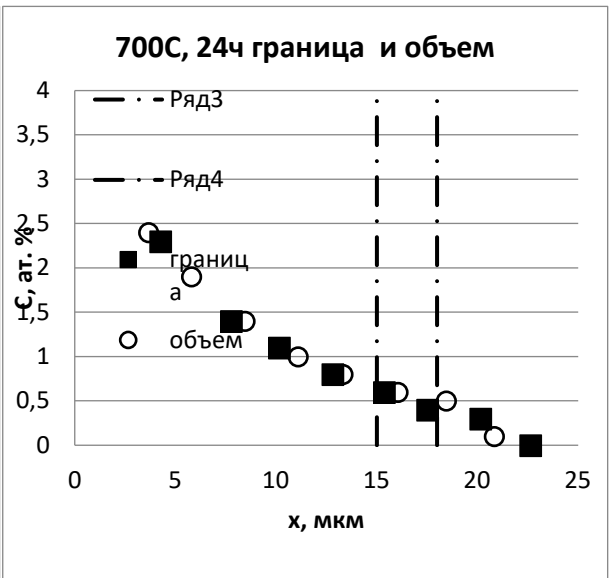
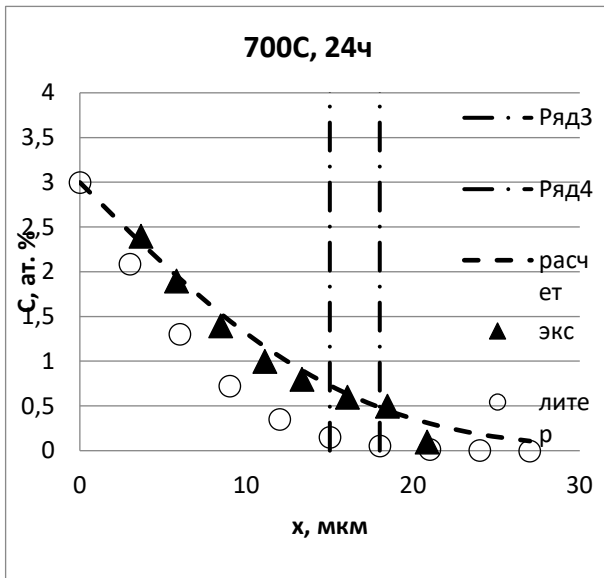


Рисунок А25 – Микрофотография образцов Fe-Cu при 700°C 24 ч

Таблица А13 – концентрация Fe в образцах 700°C 24ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
сп2	4	2,3	сп11	4	2,4
сп3	8	1,4	сп12	6	1,9
сп4	10	1,1	сп13	8	1,4
сп5	13	0,8	сп14	11	1
сп6	15	0,6	сп15	13	0,8
сп7	18	0,4	сп16	16	0,6
сп8	20	0,3	сп17	18	0,5
сп9	23	0	сп18	21	0,1
сп20	4	3	сп30	4	2,8
сп21	8	2,2	сп31	7	2,1
сп22	10	1,5	сп32	10	2
сп23	14	1,3	сп33	13	1,3
сп24	17	0,8	сп34	16	0,8
сп25	21	0,6	сп35	19	0,7
сп26	24	0,5	сп36	22	0,5
сп27	27	0,3	сп37	25	0
сп28	30	0			
сп57	5	2,2	сп64	2,4	6
сп58	9	1,2	сп65	1,8	9

сн59	13	0,9	сн66	1,3	13
сн60	19	0,5	сн67	0,8	16
сн61	23	0	сн68	0,6	19
			сн69	0,4	23
			сн70	0	27
сн72	6	1,9	сн81	4	1,6
сн73	9	1,4	сн82	8	1,3
сн74	13	1,2	сн83	11	0,8
сн75	18	0,8	сн84	14	0,6
сн76	21	0,4	сн85	18	0,5
сн77	25	0,3	сн86	22	0,4
сн78	29	0,2	сн87	24	0,4
сн79	33	0	сн88	28	0,3
			сн89	31	0
сн91	6	2,7	сн103	1,6	5
сн92	9	2,3	сн104	1,2	9
сн93	13	1,6	сн105	0,8	13
сн94	16	1,4	сн106	0,8	16
сн95	20	1,1	сн107	0,5	20
сн96	23	1	сн108	0,4	24
сн97	26	0,8	сн109	0,4	27
сн98	30	0,6	сн110	0,3	31
сн99	33	0,5	сн111	0	34
сн100	37	0,3			
сн101	40	0			





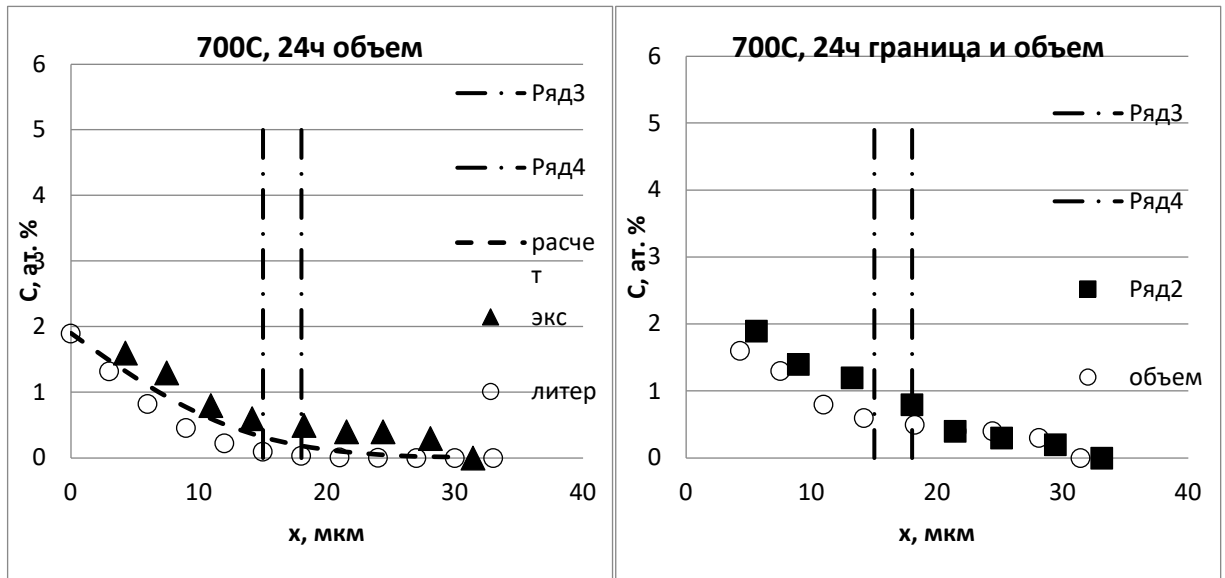


Рисунок А26 - Концентрационные профили Fe -Cu при 700 °С и 24 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А25

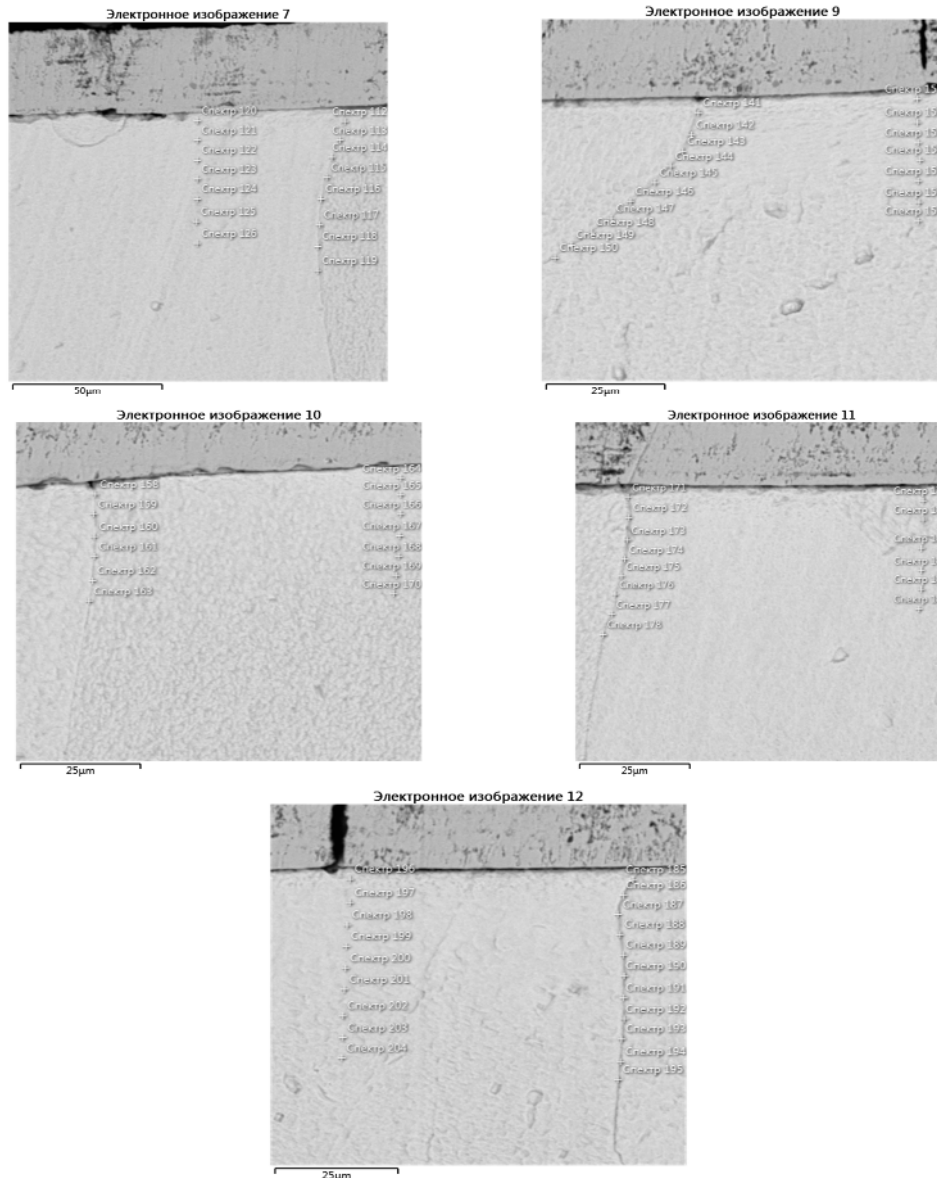
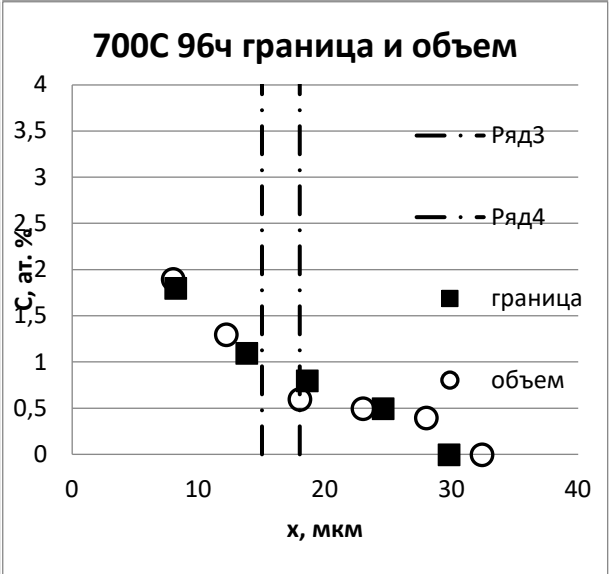
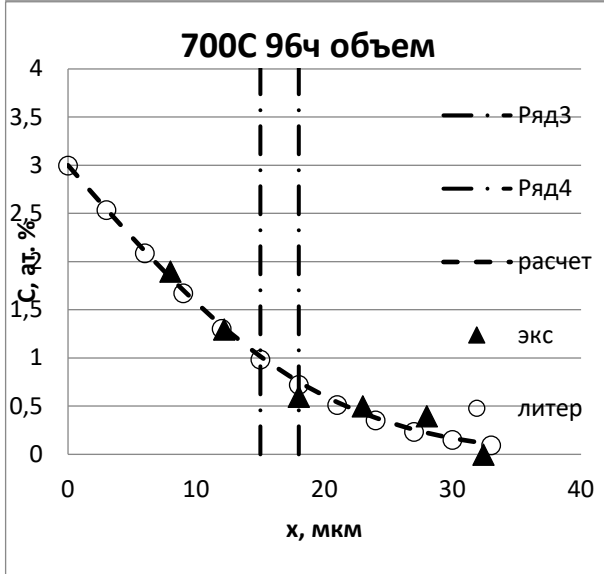
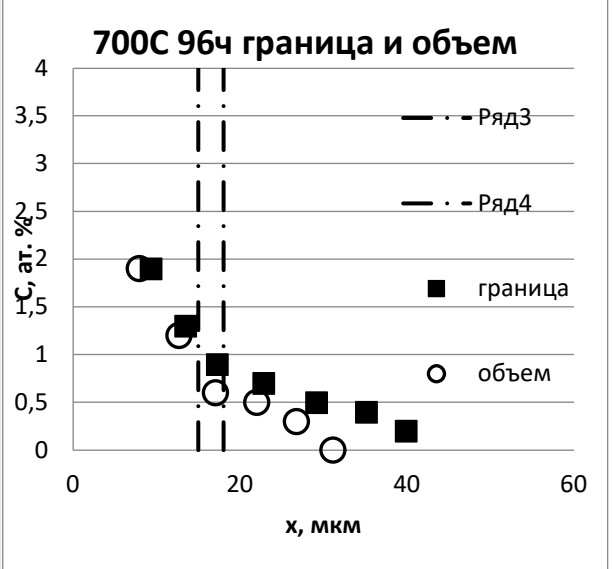
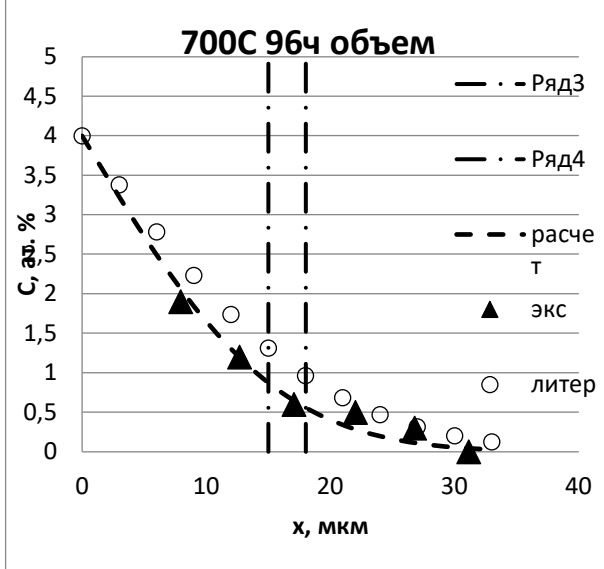
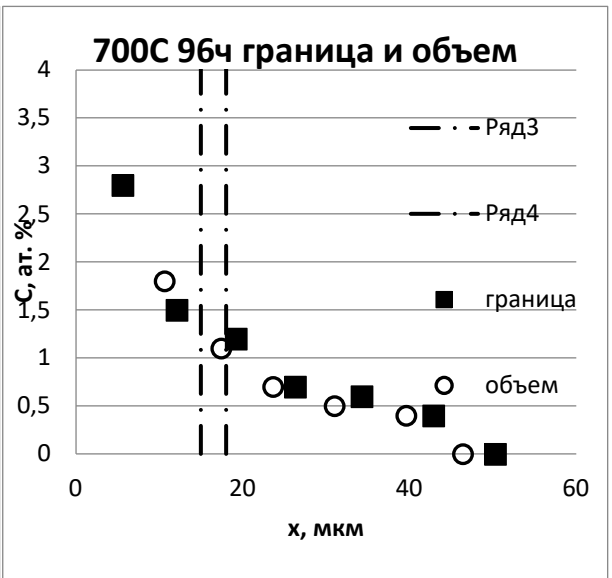
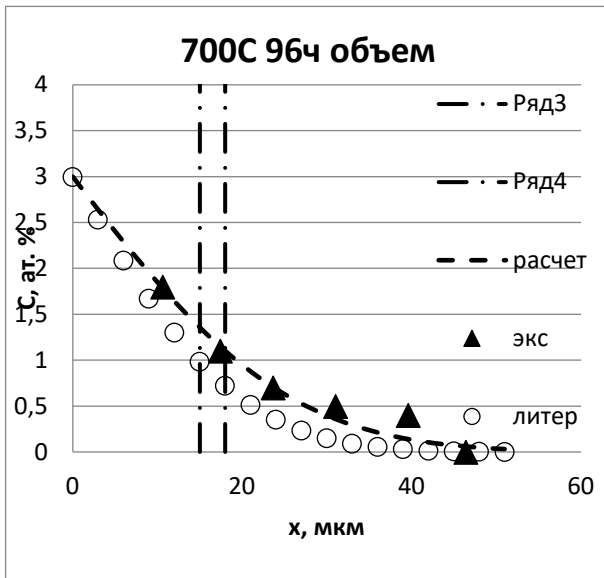


Рисунок А27 – Микрофотография образцов Fe-Cu при 700°С 96 ч

Таблица А14 – концентрация Fe в образце 700°С 96ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
сп113	12	1,5	сп121	10,	1,8
сп114	19	1,2	сп122	17	1,1
сп115	26	0,7	сп123	23,6	0,7
сп116	34	0,6	сп124	31	0,5
сп117	42	0,5	сп125	39	0,4
сп118	50	0	сп126	46	0
сп119	59	0			
сп142	9	1,9	сп152	8	1,9
сп143	13	1,3	сп153	13	1,2
сп144	17	0,9	сп154	17	0,6
сп145	23	0,7	сп155	22	0,5
сп146	29	0,4	сп156	27	0,3
сп147	35	0,4	сп157	31	0
сп148	40	0,3			
сп149	45	0			
сп150	50	0			
сп159	8,2	1,8	сп165	8	1,9
сп160	13,8	1,1	сп166	12,2	1,3
сп161	18,6	0,8	сп167	18	0,6
сп162	24,6	0,5	сп168	23	0,5
сп163	29,8	0	сп169	28	0,4
			сп170	32,4	0
сп172	8,2	1,9	сп180	8,8	1,7
сп173	14	1,1	сп181	16,4	0,8
сп174	18,6	0,7	сп182	21,6	0,5
сп175	22,8	0,5	сп183	26,6	0,3
сп176	27,4	0,4	сп184	31,4	0
сп177	32,6	0,2			
сп178	38	0			
сп186	7	2,5	сп197	8	2,1
сп187	12	1,4	сп198	13	1,3
сп188	16	1,2	сп199	19	0,8
сп189	21	0,8	сп200	24	0,6
сп190	26	0,6	сп201	29	0,5
сп191	31	0,2	сп202	35	0,4
сп192	36	0,4	сп203	40	0,3
сп193	41	0,3	сп204	45	0
сп194	46	0,1			
сп195	50	0			



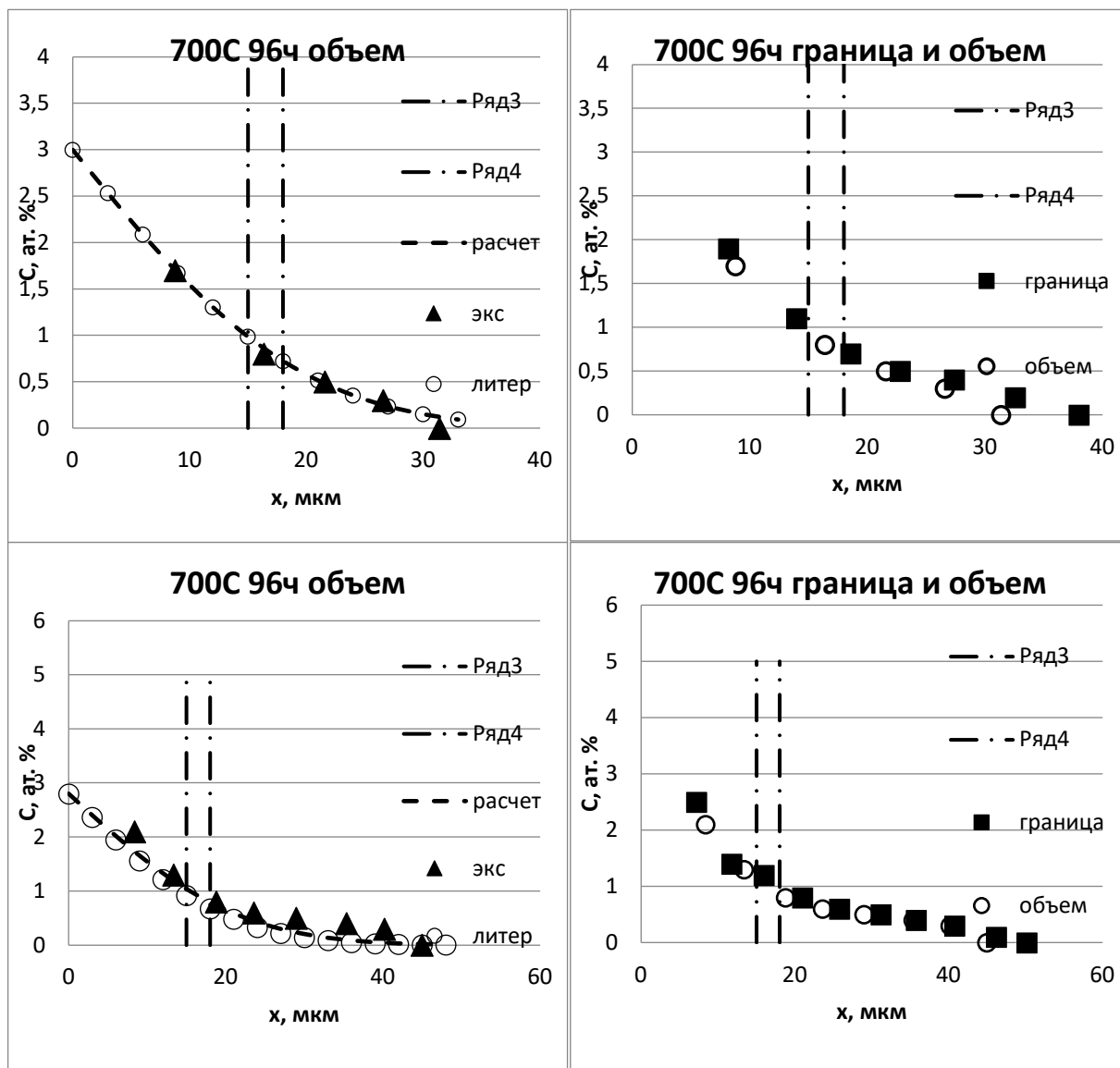


Рисунок А28 - Концентрационные профили Fe -Cu при 700 °С и 96 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А27

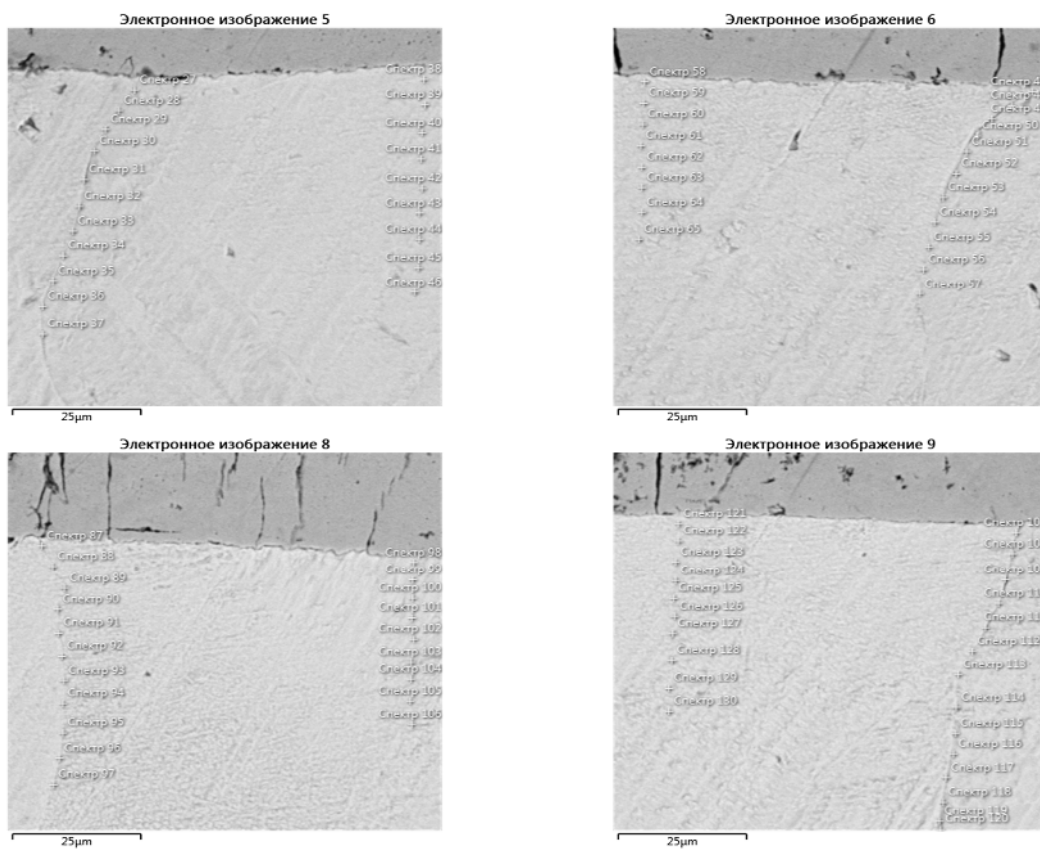


Рисунок А29 – Микрофотография образцов Fe-Cu при 700°C 192 ч

Таблица А15 – концентрация Fe в образце 700°C 192ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
сп28	9,2	3,8	сп39	9	1,5
сп29	13,6	2,9	сп40	15,4	0,9
сп30	19	2,6	сп41	21,2	0,7
сп31	26	2,1	сп42	27,8	0,5
сп32	32,2	1,1	сп43	33,6	0,5
сп33	37,4	1	сп44	39,6	0,4
сп34	43,4	0,9	сп45	45,6	0,3
сп35	49,2	0,7	сп46	51	0
сп36	55,4	0,4			
сп37	62	0			
сп48	5,6	2,3	сп59	6,8	2
сп49	11,2	2,1	сп60	11,6	1
сп50	15,6	1,5	сп61	16,2	1
сп51	19,8	1,3	сп62	21,4	1
сп52	25	1	сп63	25,2	0
сп53	30,8	0,8	сп64	31	0
сп54	36,8	0,6	сп65	37,4	0
сп55	42	0,5			
сп56	47,4	0,3			
сп57	53,2	0			
сп88	8	1,9	сп99	6	1,9
сп89	13	1,3	сп100	11	1,5
сп90	20	1,2	сп101	15	1
сп91	23	0,8	сп102	20	0,7
сп92	28	0,7	сп103	25	0,6
сп93	34	0,6	сп104	29	0,4
сп94	39	0,5	сп105	34	0,3
сп95	46	0,4	сп106	40	0
сп96	51	0			
сп108	7	2,5	сп122	6,2	1,8
сп109	13	2	сп123	11,4	1,1
сп110	18,6	1,5	сп124	15,4	0,9
сп111	24,8	1,1	сп125	19,8	0,7
сп112	30,8	0,7	сп126	23,6	0,6
сп113	36,4	0,6	сп127	27,4	0,5
сп114	44	0,6	сп128	33,4	0,4
сп115	50	0,5	сп129	39,8	0,3
сп116	54,4	0,4	сп130	45	0
сп117	59,8	0			

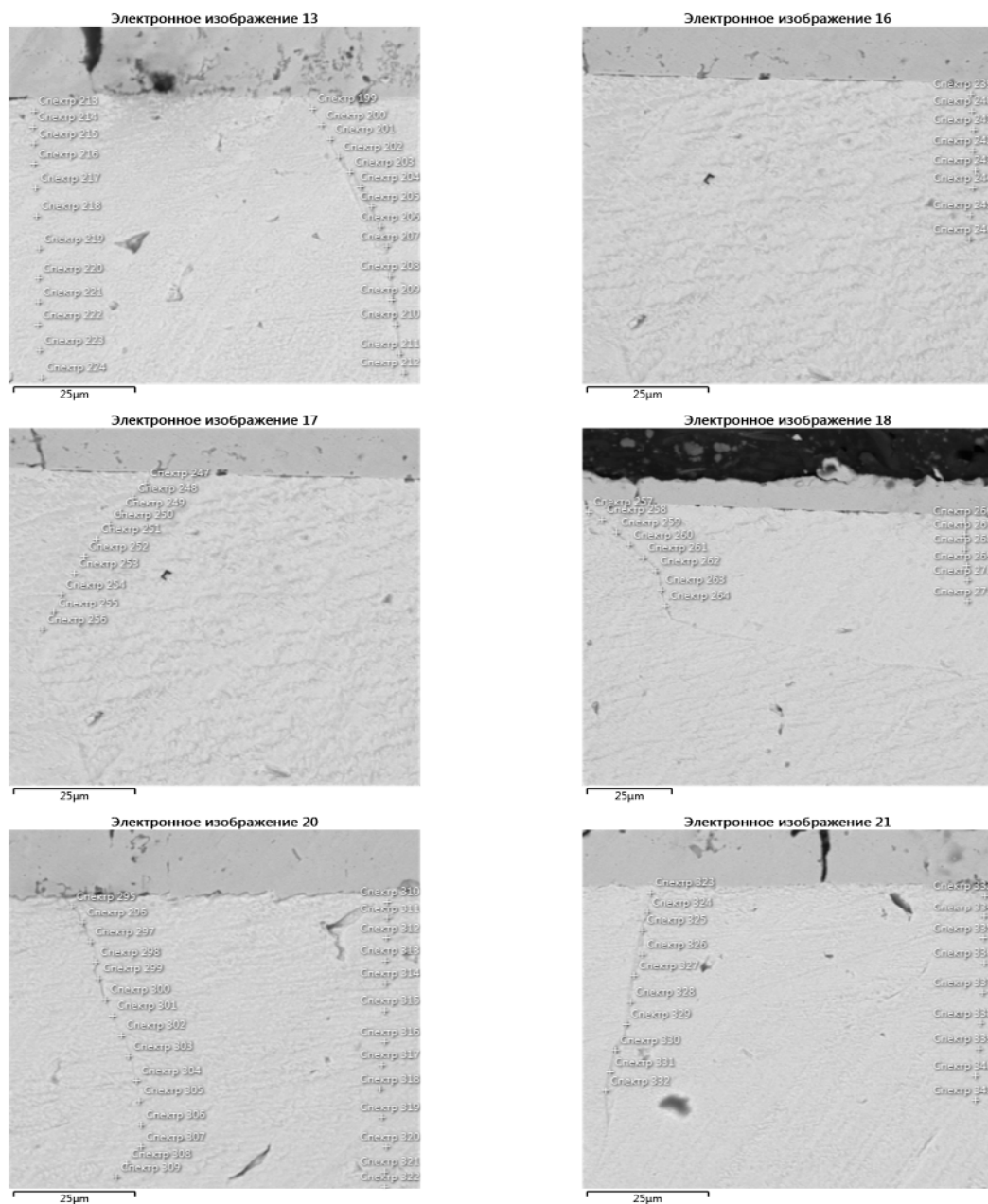


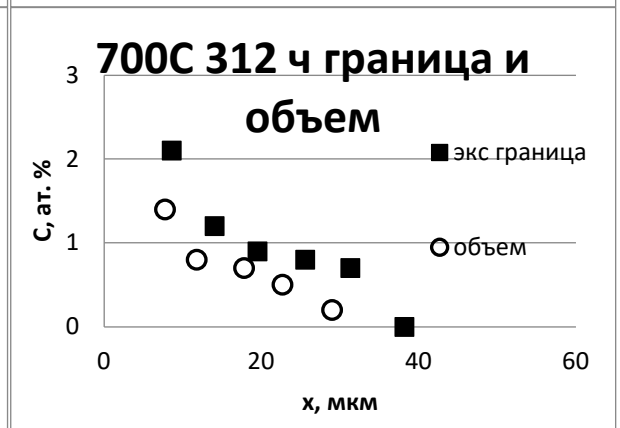
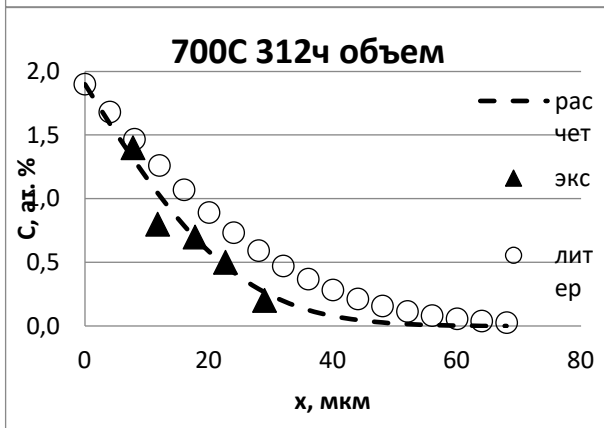
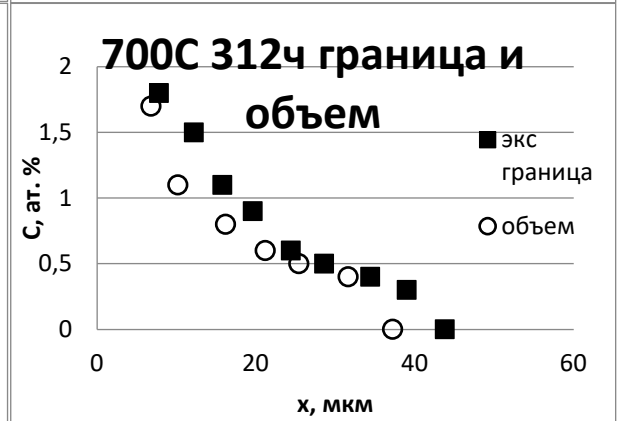
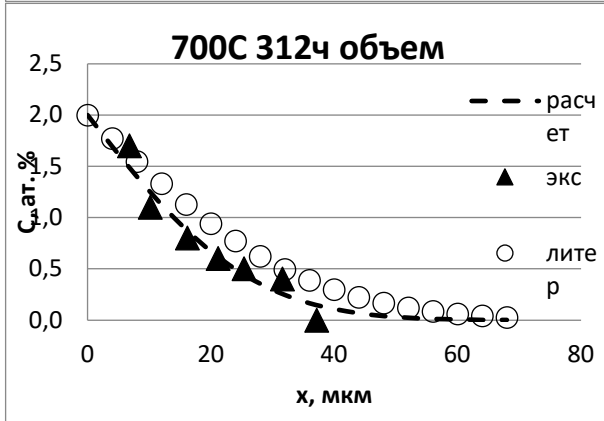
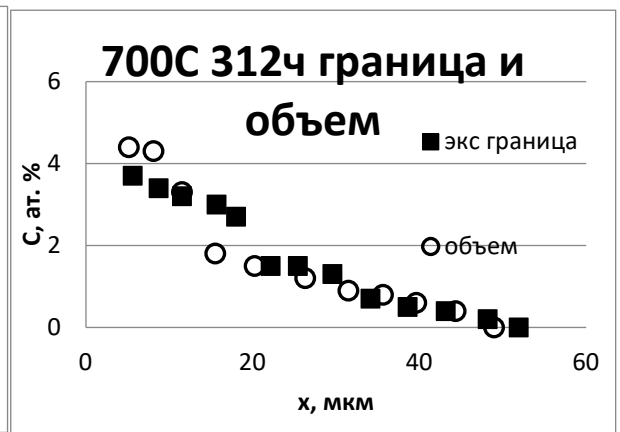
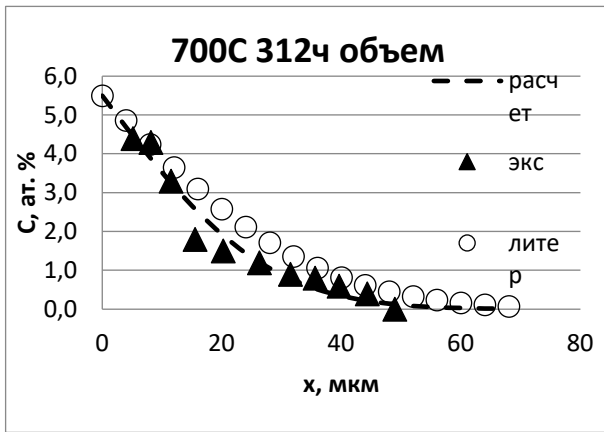
Рисунок А30 – Микрофотография образца Fe-Cu при 700С 312 ч

Таблица А16 – концентрация Fe в образце 700°С 312ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
сп200	6	3,7	сп214	5	4,4
сп201	9	3,4	сп215	8	4,3
сп202	12	3,2	сп216	12	3,3
сп203	16	3	сп217	16	1,8
сп204	18	2,7	сп218	20	1,5
сп205	22	1,5	сп219	26	1,2
сп206	25	1,5	сп220	32	0,9
сп207	30	1,3	сп221	36	0,8

cn208	34	0,7	cn222	40	0,6
cn209	39	0,5	cn223	44	0,4
cn210	43	0,4	cn224	49	0
cn211	48	0,2			
cn212	52	0			
cn248	8	1,8	cn240	7	1,7
cn249	12	1,5	cn241	10	1,1
cn250	16	1,1	cn242	16	0,8
cn251	20	0,9	cn243	21	0,6
cn252	24	0,6	cn244	25	0,5
cn253	29	0,5	cn245	32	0,4
cn254	34	0,4	cn246	37	0
cn255	39	0,3			
cn256	44	0			
cn258	9	2,1	cn267	8	1,4
cn259	14	1,2	cn268	12	0,8
cn260	20	0,9	cn269	18	0,7
cn261	26	0,8	cn270	23	0,5
cn262	31	0,4	cn271	29	0,2
cn263	38	0			
cn296	7	4,9	cn162	7	2,7
cn297	12	4	cn163	12	1,6
cn298	16	2,6	cn164	17	1,5
cn299	21	1,5	cn165	22	0,9
cn300	25	1,1	cn166	29	0,7
cn301	30	1	cn167	36	0,6
cn302	35	0,8	cn168	42	0,6
cn303	40	0,7	cn169	47	0,7
cn304	45	0,7	cn170	54	0,6
cn305	50	0,6	cn171	61	0,5
cn306	56	0,5	cn172	66	0,4
cn307	60	0	cn173	70	0,2
cn324	7	2,1	cn334	8	2,9
cn325	11	1,5	cn335	13	1,5
cn326	17	1,4	cn336	19	1,1
cn327	22	1,1	cn337	26	0,6
cn328	28	0,6	cn338	33	0,5
cn329	33	0,5	cn339	39	0,4
cn330	40	0,4	cn340	45	0,3
cn331	45	0,2	cn341	51	0
cn332	50	0			





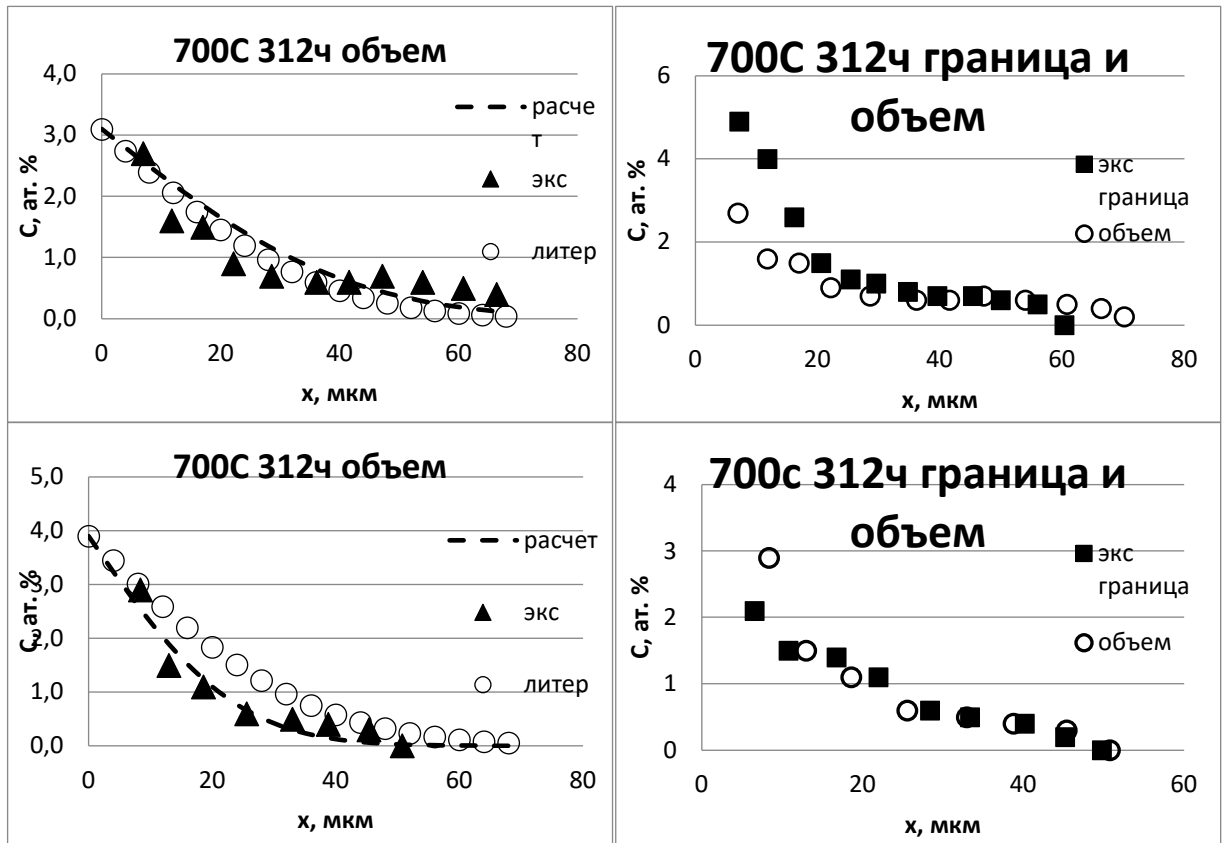


Рисунок А31- Концентрационные профили Fe -Cu при 700 °С и 312ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А30

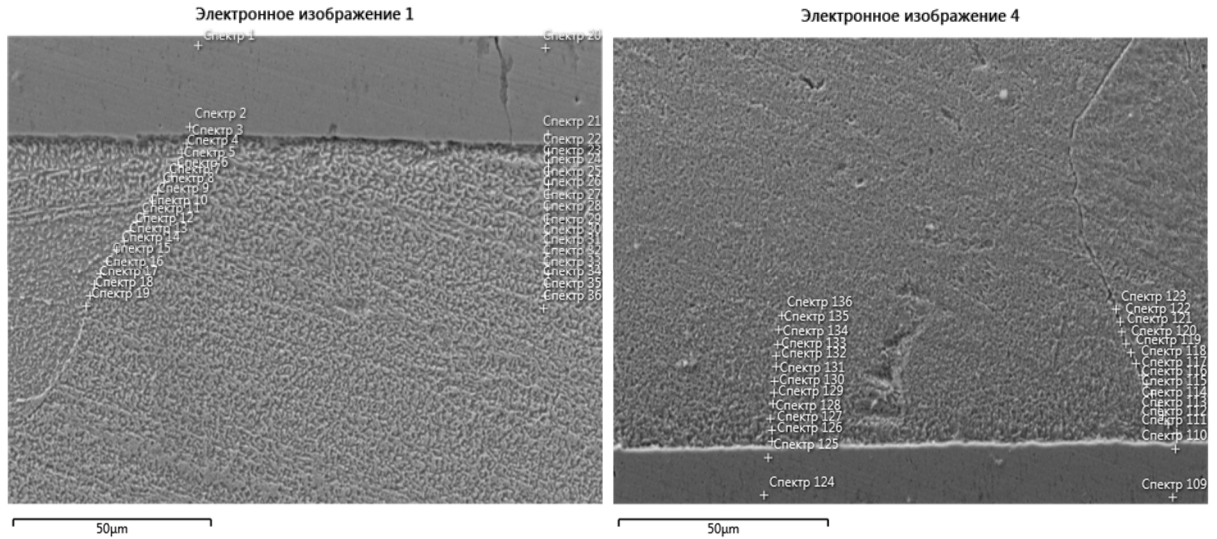


Рисунок А32 – Микрофотография образцов Fe-(Fe+Cu) при 650°С 138 ч

Таблица А17 – Концентрация Fe в образцах 650°C 138ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
спк 5	3	4,2	спк 23	0	4
спк 6	5	2,2	спк 24	3	2,4
спк 7	8	1,9	спк 25	5	2,1
спк 8	12	1,6	спк 26	8	1,3
спк 9	14	1,4	спк 27	10	1,2
спк 11	17	1,3	спк 28	16	1
спк 13	19	1,1	спк 29	19	0,8
спк 14	23	1	спк 30	22	0,7
спк 15	26	0,8	спк 31	24	0,5
спк 16	30	0,7	спк 32	27	0,7
спк 17	32	0,5	спк 33	29	0,5
спк 18	46	0,4	спк 34	32	0,4
спк 19	48	0,1	спк 35	35	0,3
			спк 36	38	0,3
спк 112	2	4,65	спк 127	0	4,6
спк 113	5	2,59	спк 128	5	2,6
спк 114	9	1,29	спк 129	6	1,7
спк 115	13	0,95	спк 130	8	1,2
спк 116	15	0,74	спк 131	11	1
спк 117	17	0,74	спк 132	14	0,9
спк 118	20	0,44	спк 133	17	0,7
спк 119	23	0,58	спк 134	19	0,5
спк 120	28	0,47	спк 135	23	0,4
спк 121	31	0,4	спк 136	27	0,3
спк 122	34	0,24			

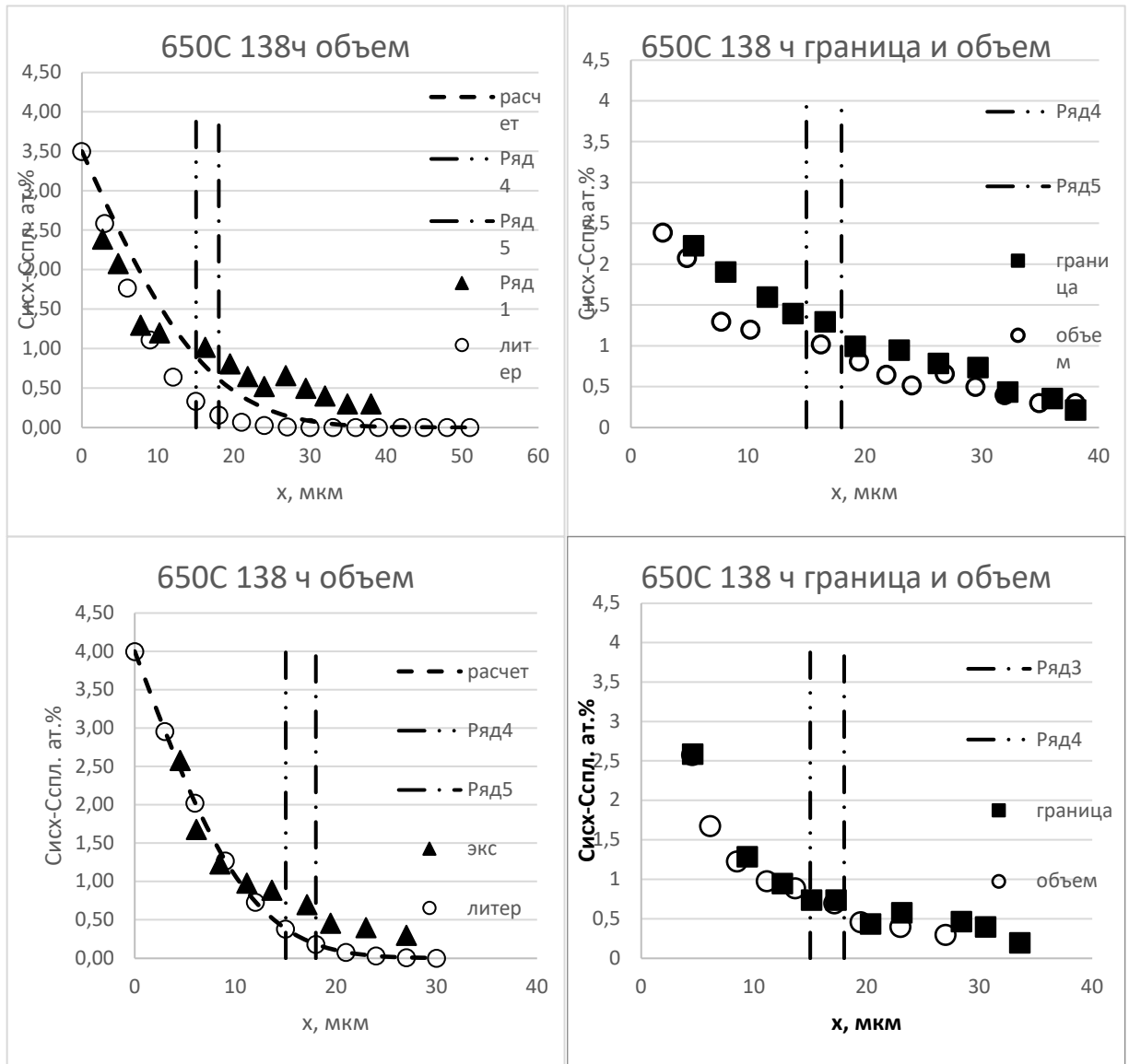


Рисунок А33 - Концентрационные профили Fe-(Fe+Cu) при 650°C 138 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А32

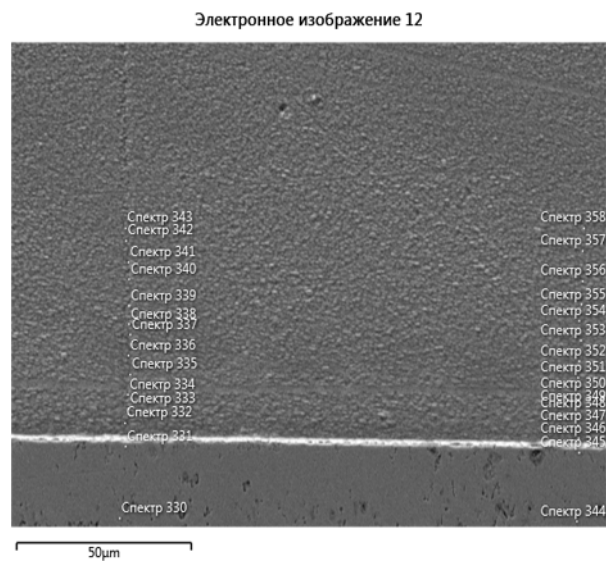


Рисунок А34 – Микрофотография образца Fe-(Fe+Cu) при 700°C 49 ч

Таблица А18 – Концентрация Fe в образце 700°C 49ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
спк 332	2	2,9	спк 346	0	3,8
спк 333	4	2,6	спк 347	4	1,9
спк 334	7	2,5	спк 348	7	1,5
спк 335	13	1,1	спк 349	10	1,1
спк 336	18	1,0	спк 350	12	1,0
спк 337	23	0,8	спк 351	16	0,8
спк 338	26	0,8	спк 352	20	0,7
спк 339	31	0,5	спк 353	24	0,6
спк 340	35	0,1	спк 354	30	0,4
			спк 355	34	0,0

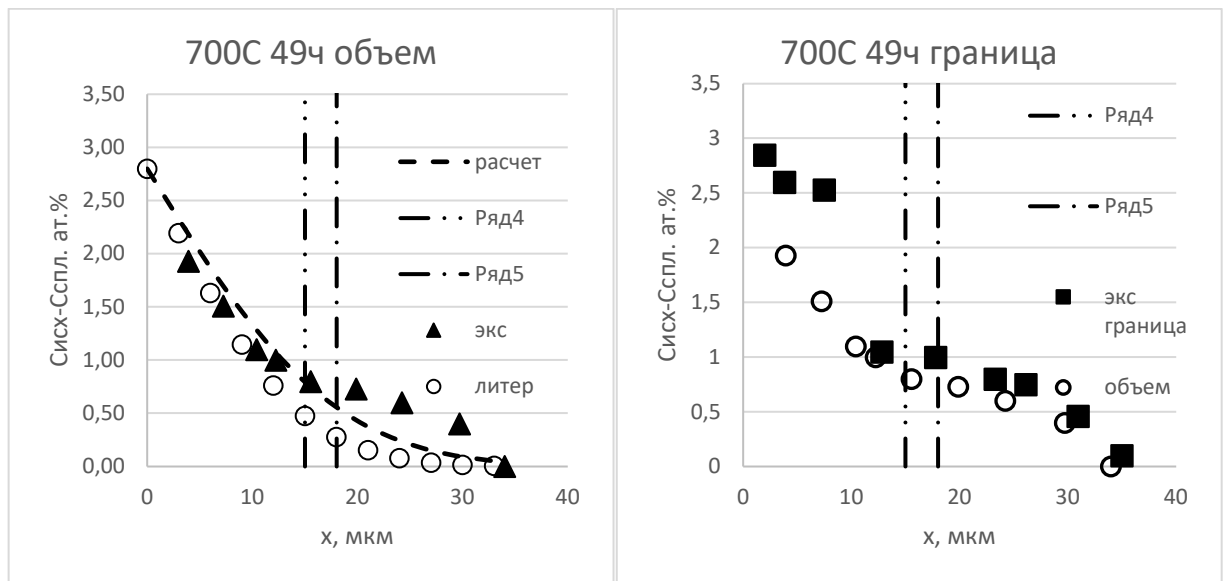


Рисунок А35 - Концентрационные профили Fe-(Fe+Cu) при 700°C 49 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А34

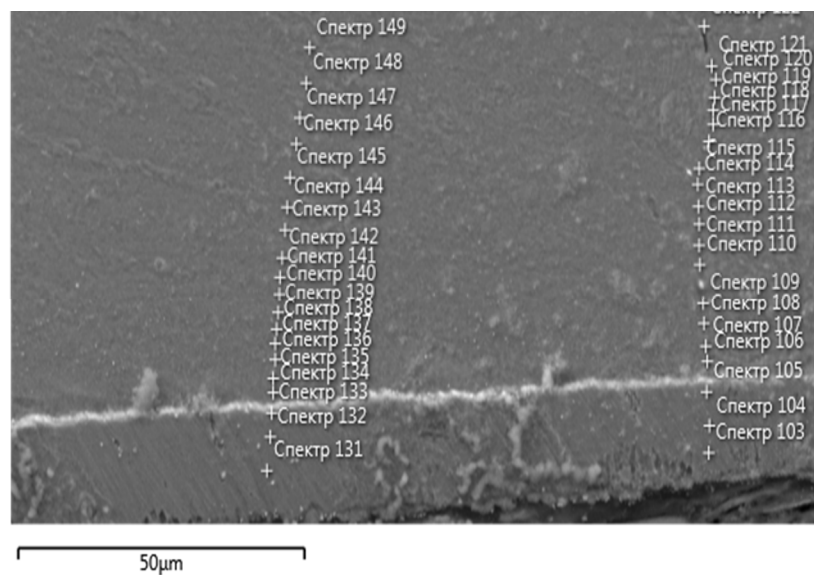


Рисунок А36 – Микрофотография образцов Fe-(Fe+Cu) при 700°C 72ч

Таблица А19 – Концентрация Fe в образцах 700°С 72ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, x, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, x, мкм	С Fe ат.%
спк 105	1	4,0	спк 134	1	3,4
спк 106	7	3,7	спк 135	2	3,0
спк 107	9	2,4	спк 136	5	2,9
спк 108	18	1,8	спк 137	7	2,3
спк 109	21	1,7	спк 138	9	2,2
спк 110	24	0,9	спк 139	12	1,9
спк 111	29	0,8	спк 140	14	1,3
спк 112	32	0,5	спк 141	24	1,0
спк 113	35	0,2	спк 142	30	0,0
			спк 143	30	0,5
			спк 144	34	0,2

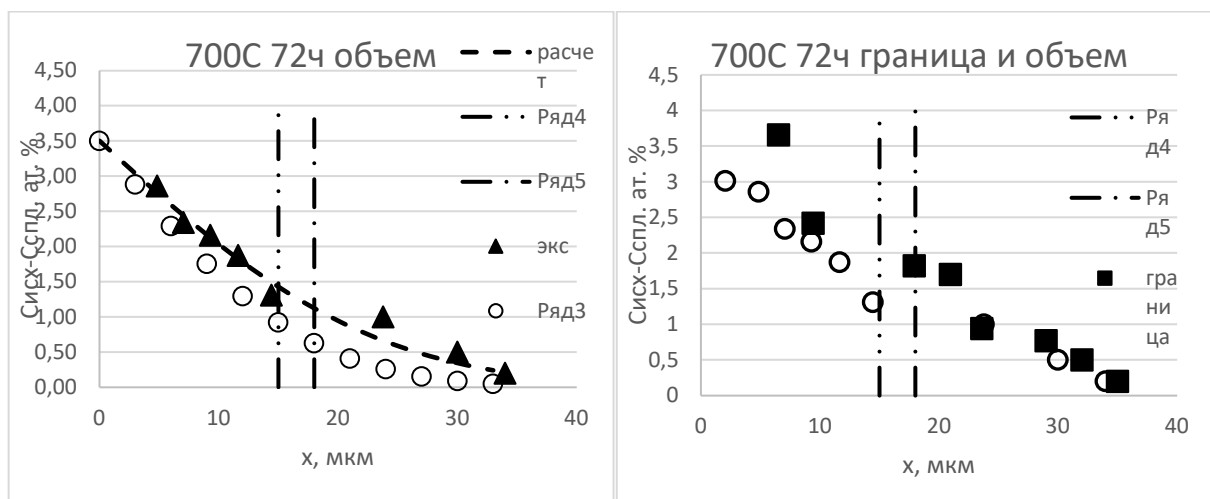


Рисунок А37 - Концентрационные профили Fe-(Fe+Cu) при 700°С 72 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А36

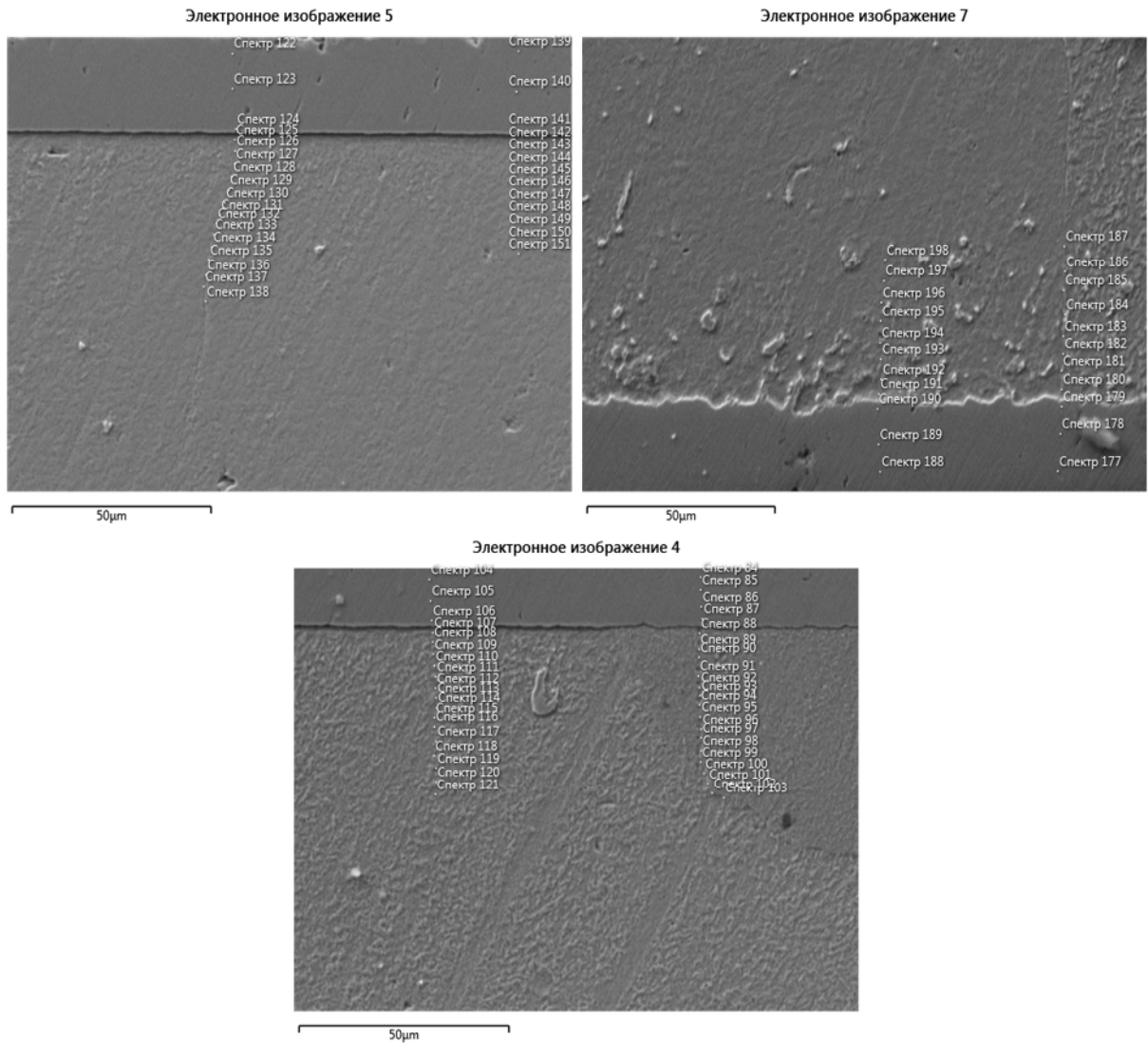


Рисунок А38 – Микрофотография образцов Fe-(Fe+Cu) при 750°C 30 ч

Таблица А20 – Концентрация Fe в образцах 750°С 30 ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
спк 125	0	5,4	спк 141	0	3,3
спк 126	4	3,2	спк 142	2	2,3
спк 127	6	2,9	спк 143	5	1,6
спк 128	12	2,3	спк 144	8	1,2
спк 129	14	2,2	спк 145	10	1,0
спк 130	16	1,8	спк 146	13	0,9
спк 131	22	1,5	спк 147	17	0,6
спк 133	27	1,0	спк 148	19	0,5
спк 135	32	0,4	спк 149	22	0,4
спк 137	35	0,0	спк 150	28	0,3
			спк 151	31	0,2
спк 191	1	1,5	спк 180	1	1,5
спк 192	5	0,8	спк 181	5	1,0
спк 193	9	0,6	спк 182	9	0,7
спк 194	13	0,6	спк 183	13	0,5
спк 195	19	0,4	спк 184	18	0,4
спк 196	25	0,4	спк 185	23	0,3
спк 197	29	0,3	спк 186	28	0,3
спк 198	32	0,0	спк 187	34	0,1
спк 89	1	3,9	спк 107	0	4,6
спк 90	3	1,9	спк 108	3	2,3
спк 92	5	1,2	спк 109	6	1,4
спк 94	8	0,8	спк 110	10	1,0
спк 95	12	0,5	спк 112	14	0,8
спк 96	15	0,4	спк 114	17	0,7
спк 97	18	0,4	спк 116	19	0,6
спк 98	21	0,3	спк 118	23	0,5
спк 99	25	0,2	спк 120	29	0,4
спк 100	29	0,1	спк 121	32	0,1



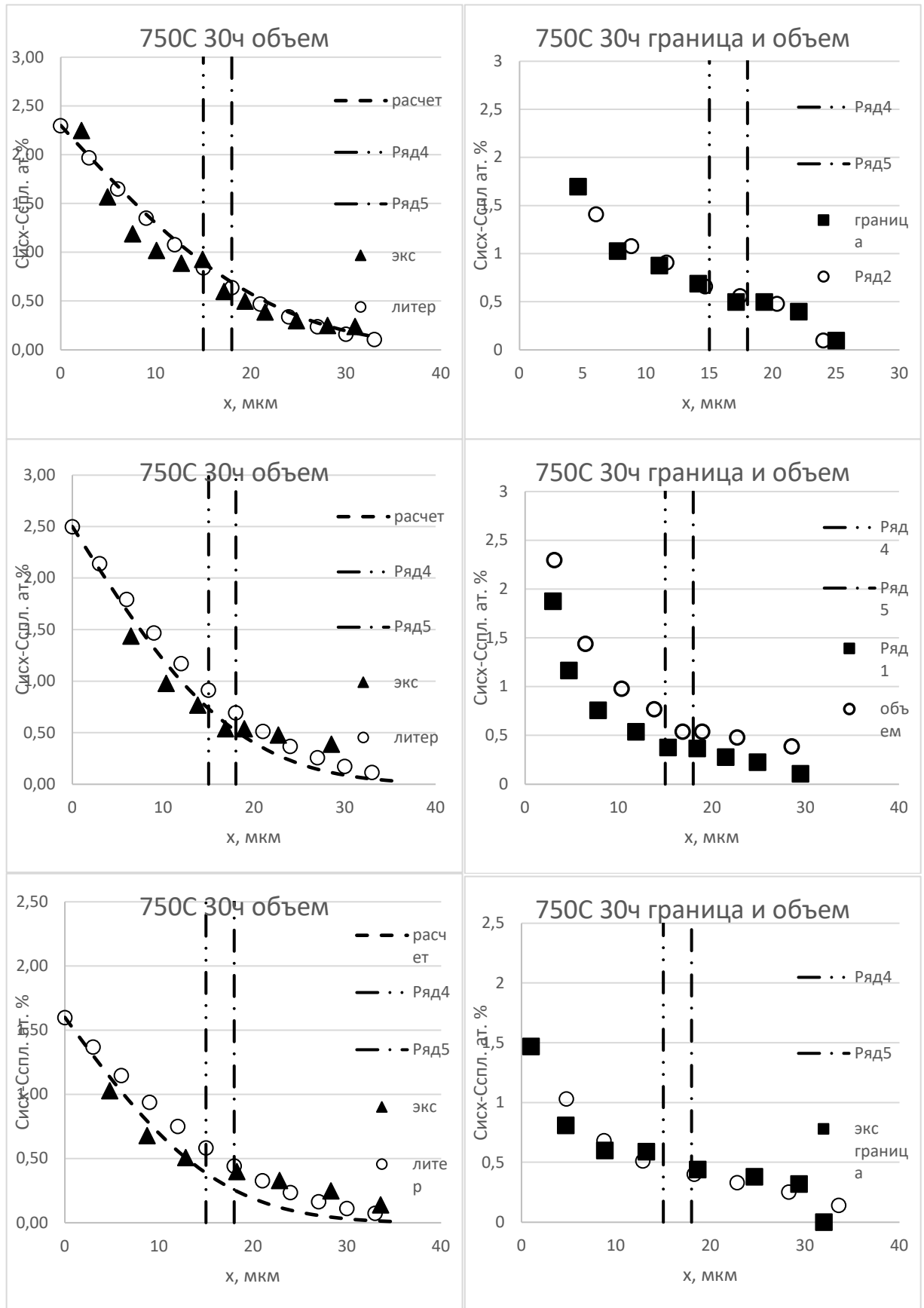


Рисунок А39- Концентрационные профили Fe-(Fe+Cu) при 750°C 30 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А38

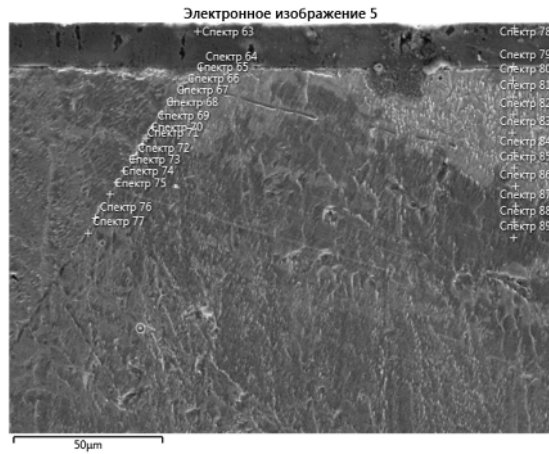


Рисунок А40 – Микрофотография образца Fe-(Fe+Cu) при 750°C 51 ч

Таблица А21 – Концентрация Fe в образце 750°C 51 ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
спк 65	0	4,9	спк 79	2	3,7
спк 66	3	3,5	спк 80	2	3,2
спк 67	7	2,8	спк 81	5	2,8
спк 68	11	2,6	спк 82	10	2,3
спк 69	16	2,3	спк 83	14	2,1
спк 70	20	1,8	спк 84	17	1,9
спк 71	24	1,6	спк 85	20	1,6
спк 72	28	1,2	спк 86	25	1,3
спк 73	34	1,0	спк 86	30	1,0
спк 74	38	0,6	спк 87	34	0,7
спк 75	42	0,4	спк 88	39	0,5
спк 76	46	0,2	спк 89	42	0,3

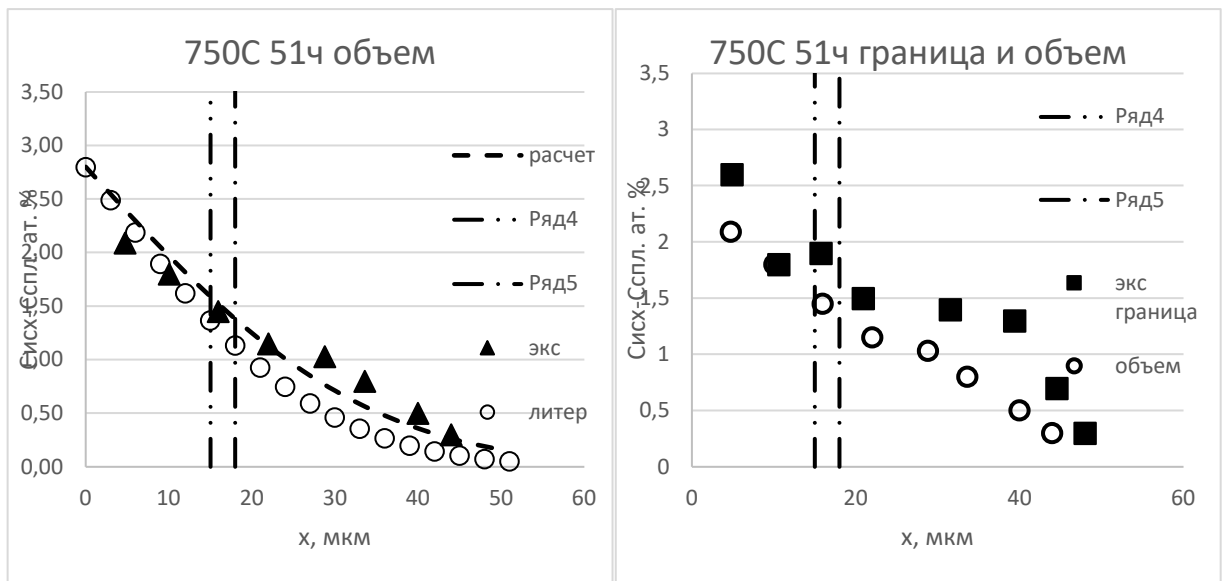


Рисунок А41 - Концентрационные профили Fe-(Fe+Cu) при 750С 51 соответствующие микрофотографиям с рисунка А40

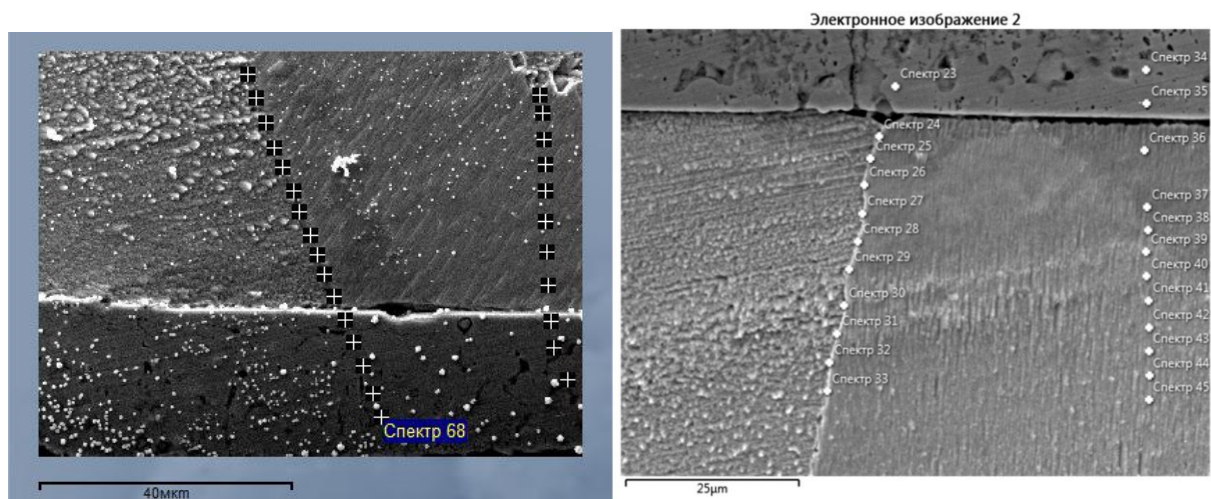


Рисунок А42 – Микрофотография образца Fe-(S+Cu) при 650°C 720 ч

Таблица А22 – Концентрация Fe в образце 650°C 720 ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
спк 74	9	1,7	спк 89	9	1,2
спк 75	13	1,2	спк 90	15	0,9
спк 76	16	0,8	спк 91	19	0,6
спк 77	20	0,5	спк 92	23	0,6
спк 78	24	0,4	спк 93	31	0,4
спк 79	28	0,4	спк 94	34	0,3
спк 80	32	0,3			
спк 81	35	0,2			
спк 25	12	1,3	спк 36	8	1,7
спк 26	15	1,0	спк 37	12	1,2
спк 27	19	0,7	спк 38	16	0,9
спк 28	23	0,7	спк 39	20	0,8
спк 29	27	0,5	спк 40	23	0,6
спк 30	30	0,5	спк 41	26	0,4
спк 31	33	0,3	спк 42	30	0,3
спк 32	36	0,1	спк 43	33	0,3
			спк 44	36	0,2

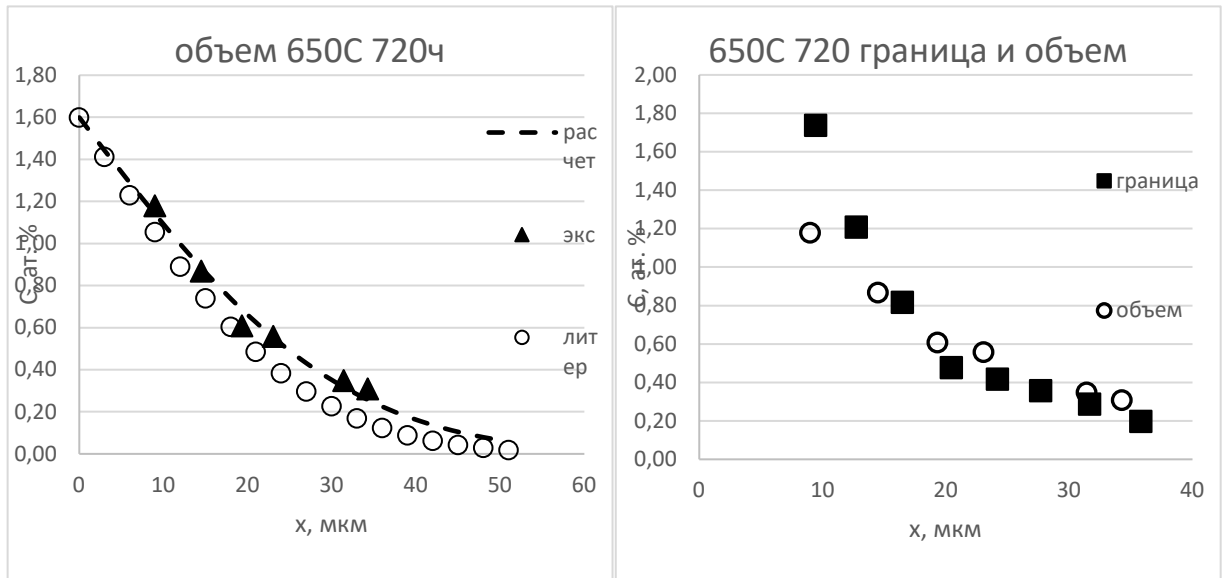


Рисунок А43 - Концентрационные профили Fe-(S+Cu) при 650С 720 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А42

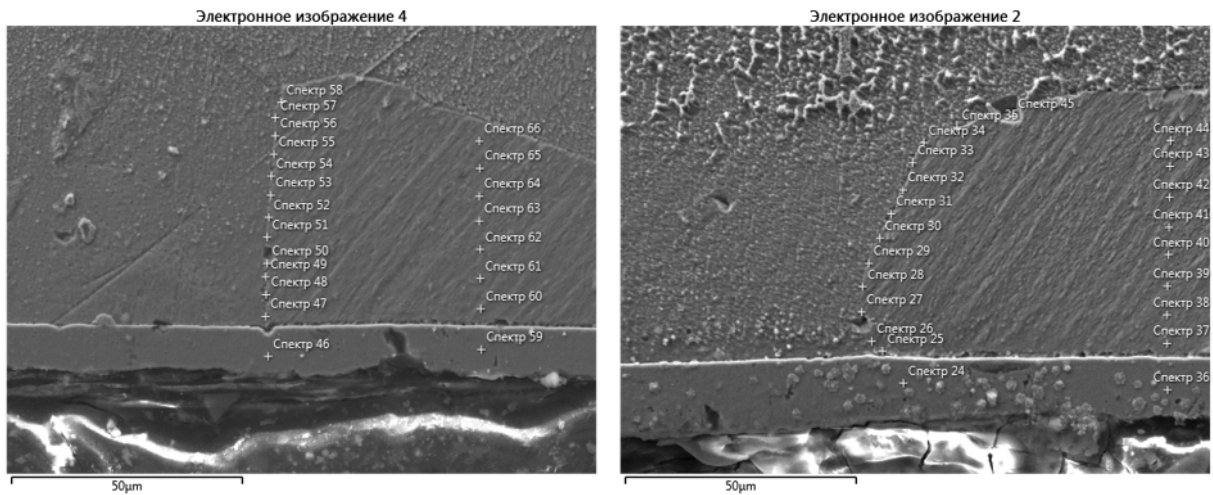


Рисунок А44 – Микрофотография образца Fe-(S+Cu) при 750°С 168 ч

Таблица А23 – Концентрация Fe в образце 750°C 168 ч в ГЗ и вдали от нее

№	граница, х, мкм	С Fe ат.%	№	Объем, х, мкм	С Fe ат.%
спк 48	9	1,3	спк 60	9	1,5
спк 49	14	1,1	спк 61	15	1,0
спк 50	22	0,8	спк 62	21	0,7
спк 51	25	0,6	спк 63	27	0,5
спк 52	31	0,5	спк 64	34	0,4
спк 53	37	0,4	спк 65	40	0,3
спк 54	45	0,4	спк 66	46	0,3
спк 55	48	0,3			
спк 27	10	1,7	спк 38	9	1,8
спк 28	12	1,7	спк 39	15	1,4
спк 29	17	1,2	спк 40	20	1,1
спк 30	21	1,2	спк 41	31	1,0
спк 31	26	1,1	спк 42	36	0,8
спк 32	41	0,7			

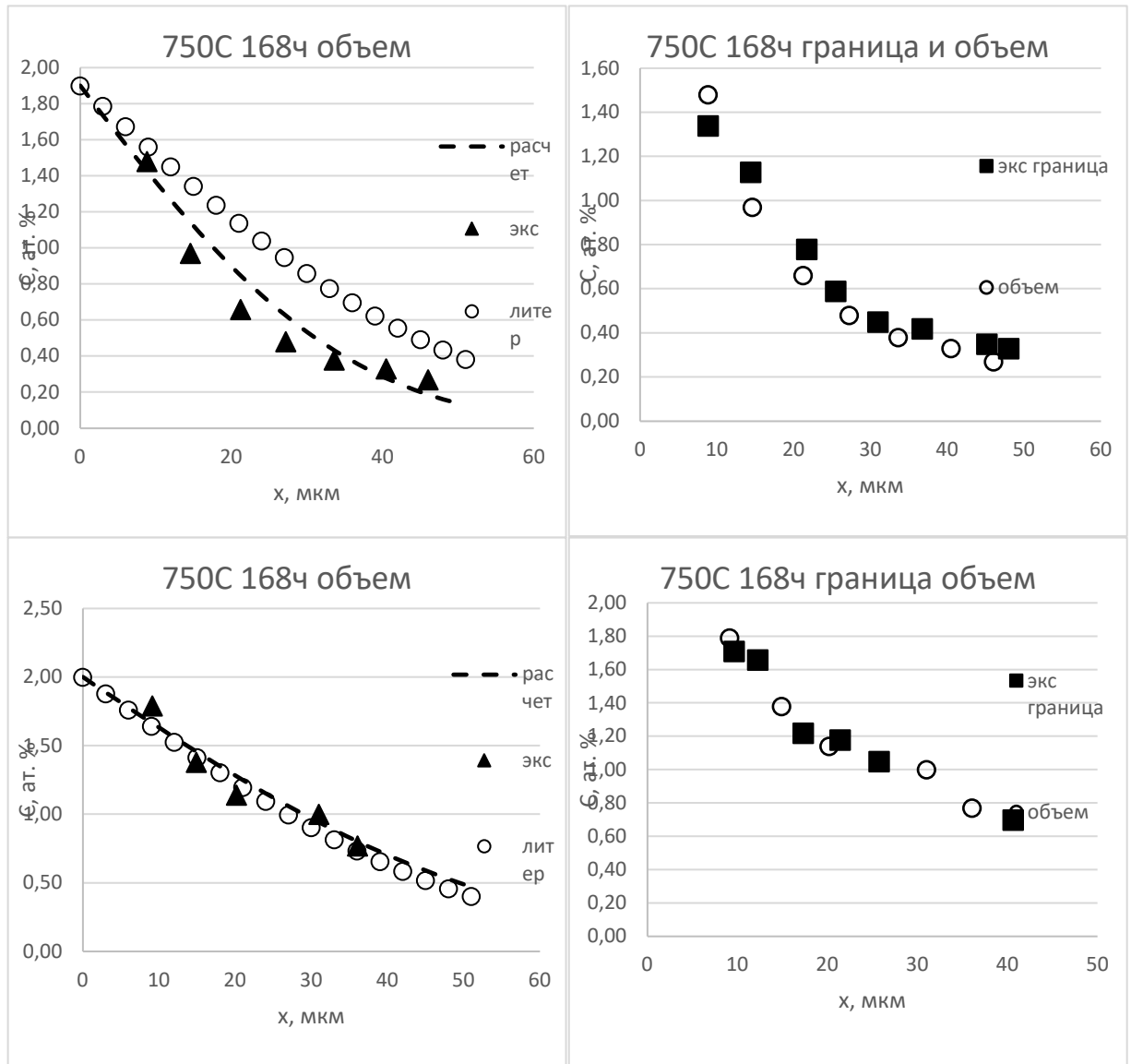
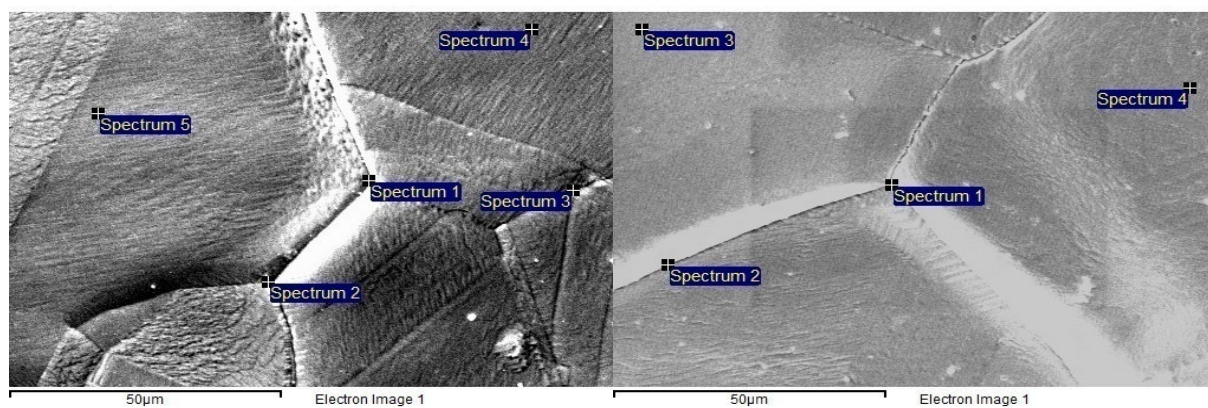
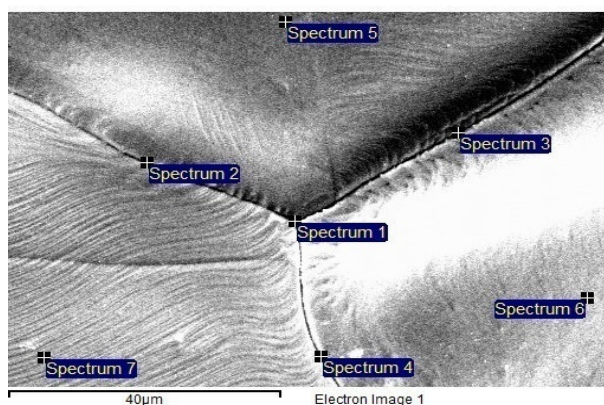


Рисунок А45 - Концентрационные профили Fe-(S+Cu) при 750°C 168 ч соответствующие микрофотографиям с рисунка А44.



а)

б)



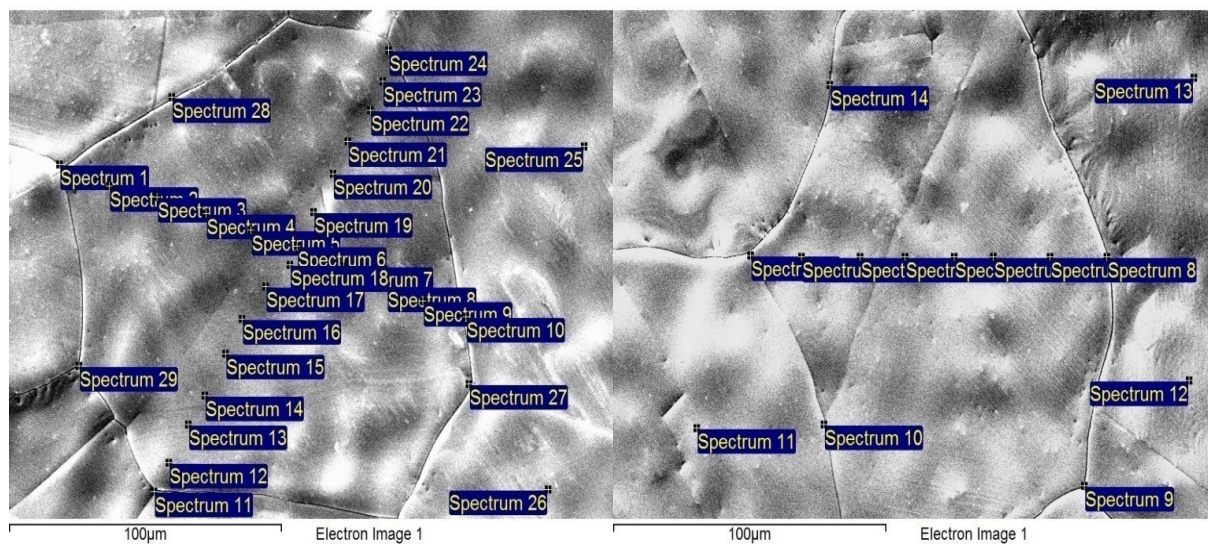
в)

а) 650°C, 162 ч б) 700°C, 24 ч в) 750°C, 15 ч

Рисунок А46 – Микрофотография фольг с нанесенным Fe после отжига

Таблица А24 – Концентрация Fe в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны фольги 650°C 162 ч, 700°C 24 ч, 750°C 15 ч

<b>650°C, 162 ч</b>			
граница	Fe, ат.%	объем	Fe, ат.%
спк 1	0,25	спк 4	0,25
спк 2	0,4	спк 5	0,2
спк 3	0,2		
среднее	0,3		0,2
<b>700°C, 24 ч</b>			
спк 1	0,3	спк 3	0,2
спк 2	0,1	спк 4	0,3
среднее	0,2		0,3
<b>750°C, 15 ч</b>			
спк 1	0,5	спк 5	0,2
спк 2	0,3	спк 6	0,4
спк 3	0,3	спк 7	0,3
спк 4	0,3		
среднее	0,35		0,3



а)

б)

Рисунок А47 – Микрофотография фольги с нанесенным Fe после отжига 750°C, 70 ч



Таблица А25 – Концентрация Fe в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны фольги 750°C, 70 ч

Рисунок 47 а				Рисунок 47 б			
граница	Fe, ат.%	объем	Fe, ат.%	граница	Fe, ат.%	объем	Fe, ат.%
спк 1	0,4	спк 2	0,5	спк 1	0,3	спк 2	0,5
спк 10	0,5	спк 3	0,4	спк 8	0,3	спк 3	0,5
спк 11	0,5	спк 4	0,3	спк 9	0,6	спк 4	0,3
спк 24	0,6	спк 5	0,5	спк 10	0,4	спк 5	0,4
спк 27	0,4	спк 6	0,5	спк 14	0,5	спк 6	0,4
спк 28	0,4	спк 7	0,5			спк 7	0,2
спк 29	0,6	спк 8	0,4			спк 11	0,4
		спк 9	0,5			спк 12	0,4
		спк 12	0,5			спк 13	0,3
		спк 13	0,6	среднее	0,4		0,4
		спк 14	0,2				
		спк 15	0,5				
		спк 16	0,2				
		спк 17	0,5				
		спк 18	0,2				
		спк 19	0,5				
		спк 20	0,4				
		спк 21	0,5				
		спк 22	0,4				
		спк 23	0,5				
		спк 25	0,3				
		спк 26	0,3				
среднее	0,5		0,4				

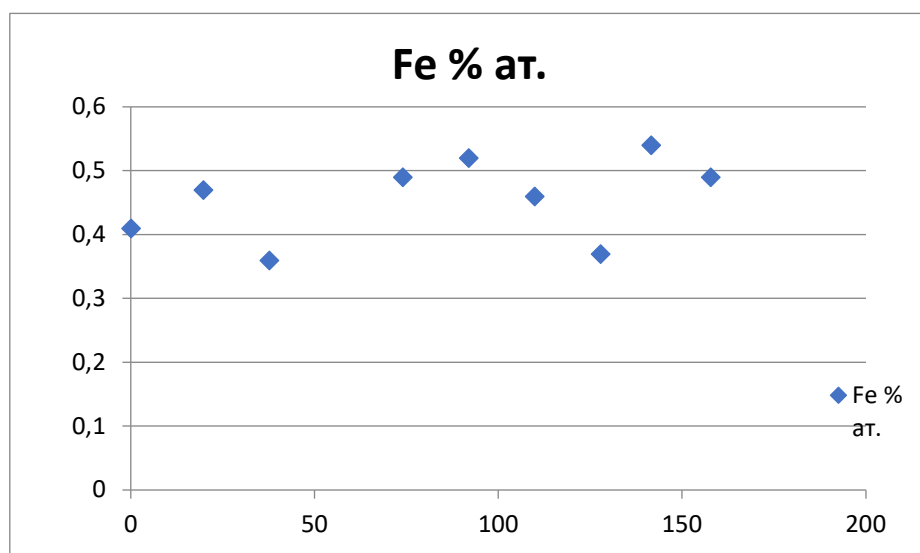
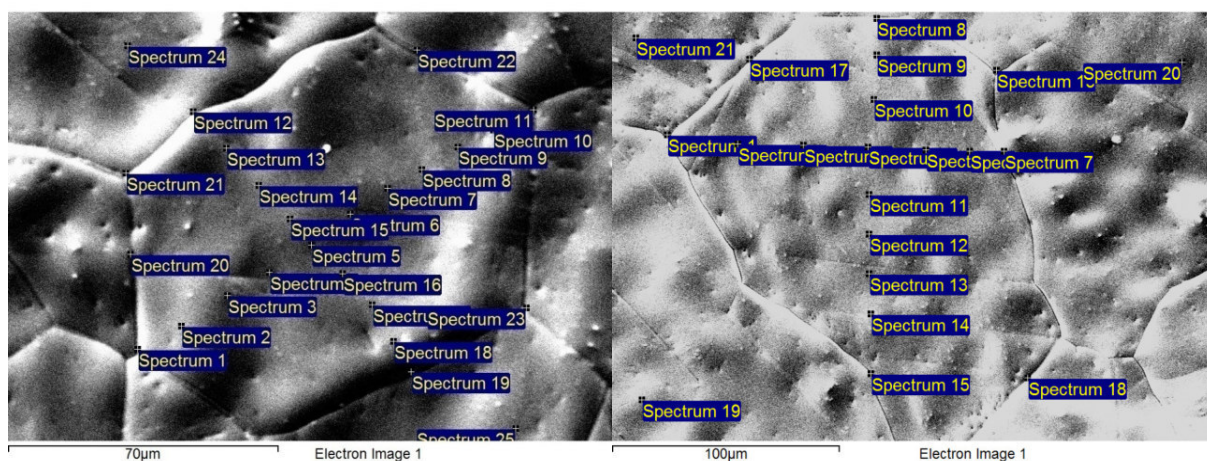


Рисунок А48 – Зависимость концентрации железа от расстояния до границ зерна на фольге 750°С 70ч



а)

б)

а) 750°С, 140 ч, б) 750°С, 169 ч

Рисунок А49 – Микрофотография фольг с нанесенным Fe после отжига

Таблица А26 – Концентрация Fe в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны фольги 750°С, 140 ч

750С, 140 ч				750С, 169 ч			
граница	Fe, ат.%	объем	Fe, ат.%	граница	Fe, ат.%	объем	Fe, ат.%
спк 1	0,5	спк 2	0,7	спк 1	0,4	спк 2	0,2
спк 11	0,7	спк 3	0,6	спк 7	0,7	спк 3	0,4
спк 12	0,4	спк 4	0,5	спк 8	0,2	спк 4	0,3
спк 19	0,6	спк 5	0,8	спк 15	0,2	спк 5	0,4
спк 20	0,8	спк 6	0,5	спк 16	0,3	спк 6	0,3
спк 21	0,5	спк 7	0,5			спк 9	0,4
спк 22	0,6	спк 8	0,5			спк 10	0,3
спк 23	0,6	спк 9	0,8			спк 11	0,2
		спк 10	0,6			спк 12	0,3
		спк 13	0,6			спк 13	0,4
		спк 14	0,5			спк 14	0,4
		спк 15	0,7			спк 19	0,6
		спк 16	0,5			спк 20	0,4
		спк 17	0,6			спк 21	0,3
		спк 18	0,4	среднее	0,4		0,4
		спк 24	0,6				
		спк 25	0,4				
среднее	0,6		0,6				

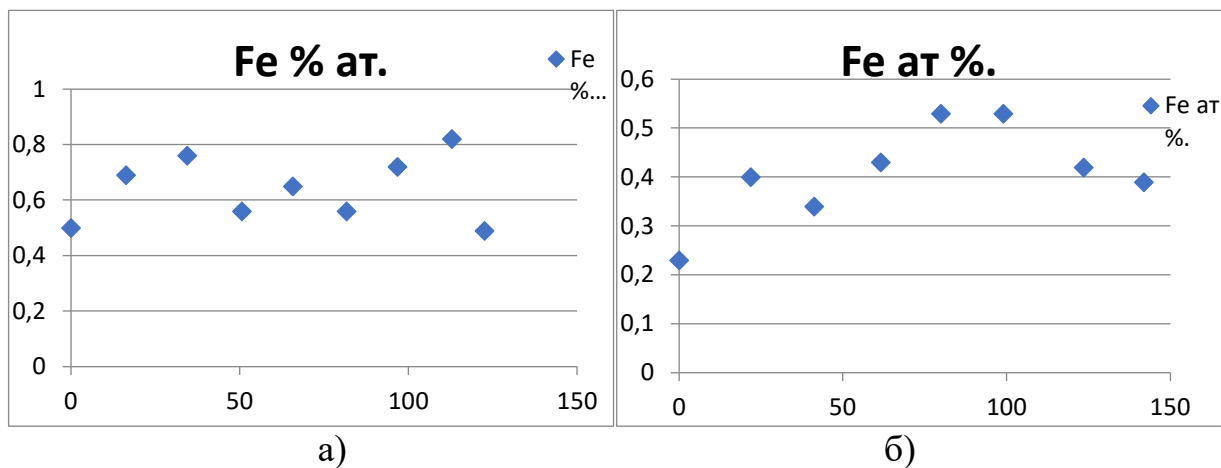
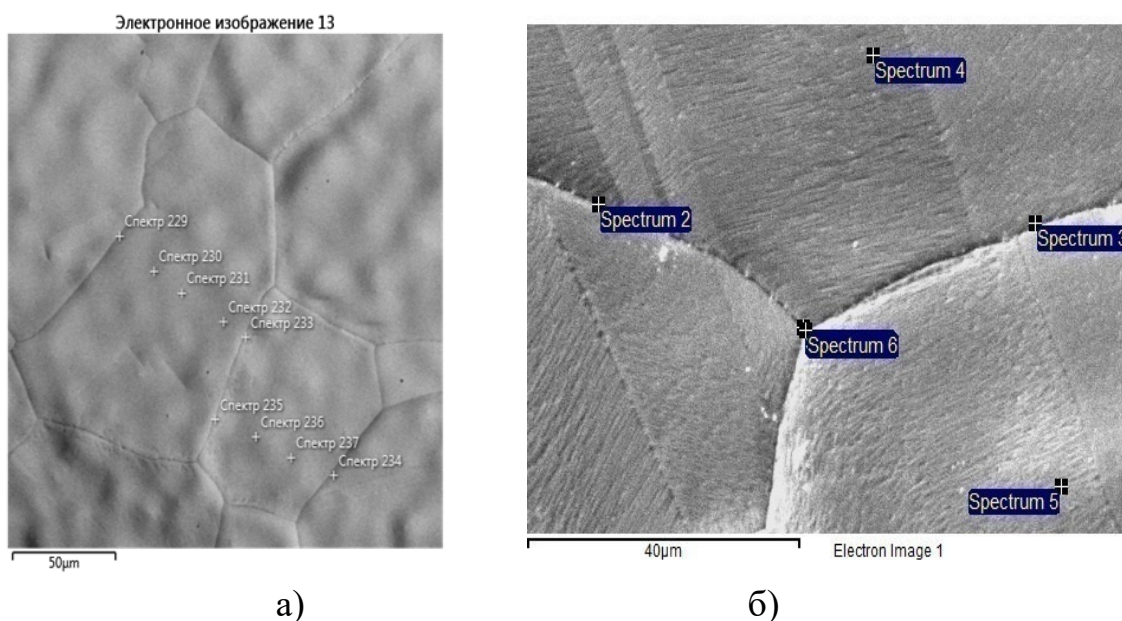
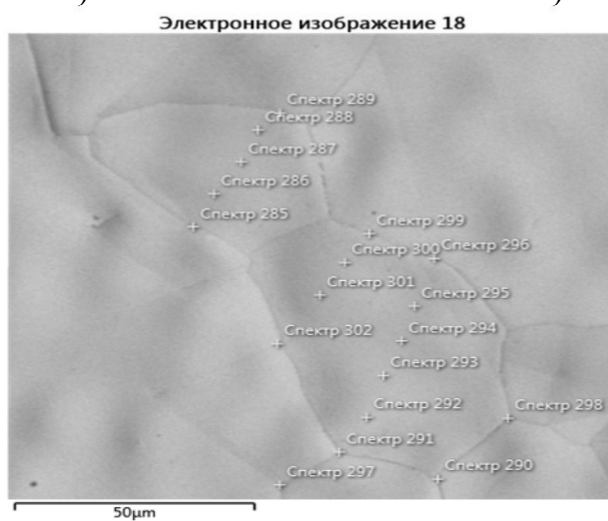


Рисунок А50 – Зависимость концентрации железа от расстояния до границ зерна на фольге а)750°С 140ч б) 750°С 169ч



а) б)



в)

Рисунок А51 – Микрофотография фольг с нанесенным Fe после отжига а)650°С 40 ч, б) 650°С 65 ч в) 700°С 12 ч.

Таблица А27 – Концентрация Fe в границе зерна и вдали от нее с обратной стороны фольги 650°C, 40 ч

650°C 40 ч				650°C 65 ч			
граница	Fe, ат.%	объем	Fe, ат.%	граница	Fe, ат.%	объем	Fe, ат.%
спк 229	0	спк 230	0	спк 2	0,3	спк 4	0,3
спк 233	0	спк 231	0	спк 3	0,4	спк 5	0,3
спк 234	0	спк 232	0	спк 6	0,3		
спк 235	0	спк 236	0	среднее	0,3		0,3
	0	спк 237	0				
среднее	0		0				
700°C 12 ч							
граница	Fe, ат.%	объем	Fe, ат.%				
285	0	286	0				
289	0	287	0				
290	0	288	0				
291	0	292	0				
296	0	293	0				
297	0	294	0				
298	0	295	0				
299	0	300	0				
302	0	301	0				
среднее	0		0				