



УДК 548.526

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ В СИСТЕМЕ CU-CO⁹⁾

А.А. Ицкович, А.Х. Хайруллин, А.О. Родин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049, Россия,e-mail: AlexeyXh.box@gmail.com, aika-88@inbox.ru, rodin@misis.ru

Аннотация. Изучена диффузия кобальта в меди. Обнаружено аномальное поведение Co в Cu, заключающееся в отсутствии опережающего проникновения вещества по ГЗ.

Ключевые слова: диффузия, медные сплавы, кобальт, границы зерен.

1. Введение. Изучение объемной диффузии и диффузии в границах зерен (ЗГД) в металлах представляет значительный интерес, как с фундаментальной, так и практической точки зрения. Считается общепринятым, что коэффициент ЗГД намного больше, чем коэффициент диффузии в объеме, и различие тем больше, чем ниже температуры [1]. Предположение об опережающей ЗГД с оттоком в объем лежит в основе общепринятой модели Фишера [2]. Однако, недавно [3] было показано, что при типичных для исследований ЗГД параметрах диффузионных отжигов отсутствует ускоренное проникновение железа по границам зерен меди по сравнению с проникновением вдали от них. Отметим, что фазовая диаграмма системы Cu-Fe, также как и системы Cu-Co представляет собой диаграмму перитектического типа [4], и температуры плавления Fe и Co значительно выше, чем у Cu. Данная работа посвящена изучению диффузии Co в Cu. Отметим, что данных по объемной диффузии Co в Cu мало [5,6], а данных по ЗГД в литературе отсутствуют.

Таблица 1

Температура плавления и коэффициенты диффузии Co, Fe и Ni в Cu

Параметр	Co	Fe	Ni
T, K	1768	1809	1726
$D_0 \cdot 10^{-4}, ^2/c$	1,93 [2]	1,4 [2]	1,94 [3]
$E_a, кДж/моль$	226,5 [2]	216.9 [2]	232,8 [4]

Полученные результаты будут сравнены с диффузией Ni в Cu, так как он имеет близкие к кобальту коэффициент диффузии и температуру плавления (см. табл. 1).

⁹⁾Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №12-03-31237, с использованием оборудования центра коллективного пользования (номер контракта 16.513.12.3009 от 18.08.2011г.) «Материаловедение и Металлургия», за что авторы выражают благодарность



ЗГД никеля в медь хорошо изучено [8–14]. Согласно работе [14], в температурном интервале 948-1048К и временах отжига в течение сотен часов наблюдалась опережающая ЗГД никеля в медь. Никель наносился на медь электролитически толщиной 100 мкм, а измерение концентрации проводилось методом МРСА. В настоящей работе для проведения диффузионного эксперимента были выбраны близкие к изложенным в работе [10] режимы: 800° (130 ч), 700° (130ч), 600° (1530 ч).

2. Материалы и методики. Для изготовления образцов была использована медь чистотой 5N8. Подготовка образцов включала: полировку и кратковременный отжиг при температуре последующего диффузионного эксперимента. Отжиг необходим для подготовки поверхности к электролитическому нанесению, уменьшения напряжений и устранения поверхностных дефектов, образовавшихся в процессе предварительной обработки. Кобальт наносили на подготовленные образцы электролитически, в качестве анода использовали кобальт, а катодом служила медная пластина. Параметры нанесения были подобраны таким образом, что покрытие получалось равномерным, без видимых дефектов. Средняя толщина покрытия после нанесения составляла около 50 мкм. Образцы были отожжены в запаянных кварцевых ампулах, с предварительно откаченным воздухом до 10^{-3} мм.рт.ст. Отожженные образцы разрезали в плоскости перпендикулярной поверхности, на которой наносили диффузанта, затем полировали и подвергали травлению, для выявления зеренной структуры. В качестве травителя использовали 40% водный раствор аммиака с добавлением 1-2% водного раствора 10%-ого пероксида водорода. 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).

3. Эксперимент. На рис. 1 представлена типичная микрофотография отполированного, протравленного образца. На ней хорошо видны ГЗ. В нижней части рисунка виден слой нанесенного кобальта. Между матрицей и покрытием нет пустот и расслоений. Точками на рисунке обозначены места измерения элементного состава с помощью МРСА. Исследование элементного состава нанесенного слоя кобальта не выявило содержание примесей других элементов.



Рис. 1. Микрофотография (РЭМ) поверхности шлифа после травления (белыми точками указаны места МРСА анализа).



На рис. 2 представлены экспериментальные данные, полученные с помощью МРСА. Данные, снятые вдоль границы и в объеме (вдали от границы), не имеют существенных отличий, т.е. при данных условиях не наблюдается опережающей зернограничной диффузии кобальта в медь. Учитывая тот факт, что после отжига на поверхности образцов остался кобальт, для обработки экспериментальных данных было использовано решение уравнений диффузии с неисчерпаемым источником:

$$c = c_s \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (1)$$

где c -- концентрация примеси на расстоянии x от поверхности, c_s -- концентрация примеси на поверхности, D -- коэффициент диффузии, t -- время. Были подобраны коэффициент диффузии D и концентрации c_s , согласно формуле (1). По этим данным была построена зависимость концентрации кобальта от расстояния до покрытия (на рис. 2 изображена сплошной линией).

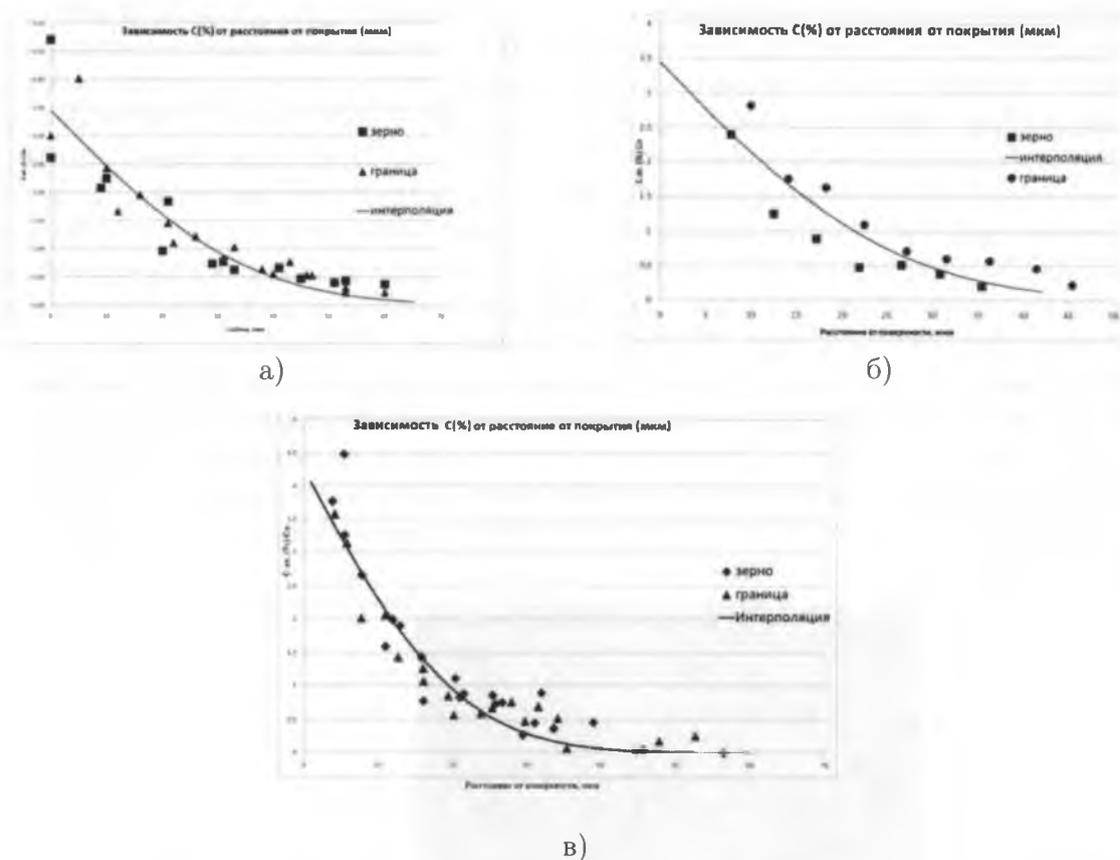


Рис. 2. Экспериментальные данные диффузии кобальта в меди:

а) - 700° (130ч), б) - 800° (130 ч), в) - 600° (1536 ч).

В результате такой обработки были получены следующие значения коэффициента диффузии (см. табл. 2).



Таблица 2

Коэффициенты диффузии Co в Cu при разных температурах

Температура, °	Коэффициент диффузии Co в Cu, $10^{-162}/$		
	[5]	[6]	Наша работа
800	18,22	15,93	7,97
700	1,34	1,35	4,38
600	0,05	0,06	0,24

4. Заключение. Результаты исследования диффузии кобальта в меди показали аномальное поведение Co в Cu, заключающееся в отсутствии опережающего проникновения вещества по ГЗ. Похожий эффект наблюдали в системе Cu-Fe [3]. Измеренные коэффициенты диффузии в зерне удовлетворительно соответствуют результатам полученным другими авторами с использованием радиоактивных изотопов [5, 6].

В рамках общепринятой модели Фишера [2] отсутствие опережающей ЗГД означает низкое значение тройного произведения $s\delta D$ (D – коэффициент ЗГД, δ – ширина и s – коэффициент обогащения ГЗ), причем это произведение должно быть меньше, чем в случае ЗГД Ni в Cu по крайней мере в 10^3 раз. Мы не видим причин такого уменьшения.

Другой причиной отсутствия опережающей диффузии может быть проявление дополнительной движущей силы ЗГД, что приводит к изменению модели Фишера. В работе [15] было показано, что такая сила может быть связана с градиентом поверхностного натяжения ГЗ. Увеличение поверхностного натяжения ГЗ Cu с ростом концентрации Co приводит, согласно Гиббсу [16], к отрицательной адсорбции и к появлению силы, противонаправленной градиенту концентрации. При этом скорость диффузии существенно замедляется. Отметим, что имеющиеся данные [17] действительно показывают, что поверхностное натяжение свободной поверхности и ГЗ в данной системе растет с увеличением Co.

Литература

1. Le Claire A. // Philos. Mag. – 1951. – 42. – P.468.
2. Fisher J. // Appl. Phys. – 1951. – 22. – P.74.
3. Prokoshkina D.S, Esin V.A., Rodin A.O. About Fe Diffusion in Cu // Defect and Diffusion Forum. – 2012. – 323-325. – P.171-176.
4. Palumbo M., Curiotto S., Battezzati L. // Calphad. – 2006. – 30;2. – P.171-178.
5. Mackliet C.A. Diffusion of Iron, Cobalt, and Nickel in Single Crystals of Pure Copper // Phys. Rev. – 1958. – 109. – P.1964–1970.
6. Dohl R., Macht M.P., Naundorf V. // Phys. Status Solidi. – 1984. – 86. – P.603.
7. Anusavice K.J., de Hoff R.T. Diffusion of the Tracers Cu^{67} , Ni^{66} and Zn^{65} in Copper-Rich Solid Solutions in the System Cu-Ni-Zn // Metall Trans. – 1972. – 3. – P.1279-1298.
8. Yukawa S., Sinnott M. Institute of Metals Division - Diffusion of Bismuth in Copper Grain Boundaries (TN) Trans. AIME. – 1955. – 203. – P.996.
9. Austin A., Richard N. Grain Boundary Diffusion // Appl. J. Phys. – 1961. – 32. – P.1462-1472.
10. Krishtal M., Shcherbakov L., Mokrov A. // Phys. Met. Metallogr. – 1970. – 29. – P.82.
11. Renouf T. // Phil. Mag. – 1970. – 22. – P.359.



12. Bernardini J., Cabane J. // *Acta Met.* – 1973. – 21. – P.1571.
13. Divinski S., Ribbe J., Schmitz G. // *Acta Materialia.* – 2007. – 55. – P.3337–3346.
14. Aljeshin A., Prokofjev S. // *Poverkhnost, Fizika, Khimiya, Mechanika.* – 1986. – 9. – P.131.
15. Bokstein, B., Rodin A. // *Diffusion, Stress, Segregation and Reactions. Int. Konf.* – 2012. – P.28-34.
16. Гиббс Д. // *Термодинамические работы.* – М.: ГИТТЛ, 1950.
17. Zhevnenko S. // *Metallurgical and Materials Transactions B*, в печати.

FEATURES OF DIFFUSION IN THE SYSTEM CU-CO

A.A. Ichscovich, A.Kh. Khairullin, A.O. Rodin

National University of Science and Technology «MISIS»,
Lenin Av., 4, Moscow, 119049, Russia,

e-mail: AlexeyXh.box@gmail.com, aika-88@inbox.ru, rodin@misis.ru

Abstract. The diffusion of cobalt in copper is investigated. An anomalous behavior of Co in Cu, is the lack of penetration of advanced materials for GBs.

Key words: diffusion, copper alloys, cobalt, grain boundaries.