

Аномальный массоперенос в окрестностях границы раздела двух металлических сред

© М.Г. Исаков, В.А. Карпельев

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина,
107005 Москва, Россия

E-mail: ferrumsc@websrv.crifm.gost.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2000 г.
В окончательной редакции 3 августа 2000 г.)

Экспериментально, с использованием радиоактивного изотопа никель-63 исследована диффузия никеля в меди в системе покрытие (никель)–металл (медь) в температурном интервале 250–375°С. Обнаружены аномально высокие значения коэффициентов диффузии и аномально низкое значение энергии активации. Для объяснения этого эффекта предложен новый способ описания диффузионных процессов в окрестностях границы раздела двух металлических сред, учитывающий наличие больших градиентов химических потенциалов вблизи границы. На основе принципов нелинейной термодинамики необратимых процессов получена системы дифференциальных уравнений диффузии в окрестностях границы раздела. Анализ кинетики формирования диффузионной зоны показал, что учет влияния градиентов химических потенциалов приводит к значительному ускорению диффузионных процессов в окрестностях границы раздела. Сравнение расчетной кинетики формирования диффузионной зоны с полученной при экспериментальном исследовании диффузии показывает их качественное соответствие.

В практике часто встречаются металлические системы, в которых существуют границы раздела. Это покрытия на металлических поверхностях, биметаллы, контакт деталей из разнородных материалов и т.п. Во многих случаях такие системы подвергаются дополнительной термической обработке для улучшения физических и механических свойств или режим их эксплуатации соответствует повышенным температурам, что вызывает диффузионное перераспределение компонентов контактирующих металлических материалов. В целом в настоящее время существует хорошо разработанный теоретический аппарат описания такого типа процессов, что позволяет достаточно надежно проводить соответствующее прогнозирование [1].

Вместе с тем в ряде случаев при исследовании диффузионных процессов в системах металл–покрытие в области низких температур получены экспериментальные данные, свидетельствующие об отклонении от известных закономерностей. В работе [2] приведены результаты исследований процессов диффузии в системах металл–металлическое покрытие в различных полях облучения, на основании которых, например, установлено, что при облучении гамма-квантами при комнатной температуре сплава Ni-10%Mn с покрытием из Mn, значение коэффициента диффузии марганца по порядку величины соответствует коэффициенту термической диффузии при 850°С. Аналогичный результат наблюдается и на других металлах с покрытием. В рамках модели радиационно-стимулированной диффузии такое увеличение коэффициентов диффузии объяснить не удастся, поэтому сделано предположение о том, что природа наблюдаемого эффекта связана с наличием градиентов концентраций компонентов в окрестности границы раздела покрытие–металл.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование диффузии в системе металл–покрытие при низких (до 500°С) температурах и теоретическое описание диффузионных процессов в областях, прилегающих к границе раздела, с учетом больших градиентов концентрации компонентов.

1. Экспериментальное исследование диффузии в системе металл–покрытие¹

Экспериментальное исследование диффузии при наличии больших градиентов концентрации проводилось с использованием радиоизотопного абсорбционного метода [3]. Суть метода состоит в том, что на образец наносится покрытие, помеченное радиоактивными атомами, и измеряется кинетическая зависимость уменьшения радиоактивности образца на его поверхности, вызванного поглощением излучения меченых атомов вследствие их проникновения в глубь образца во время диффузионного отжига. Затем из сравнения экспериментальной и теоретической кинетических зависимостей определяют коэффициент диффузии.

В качестве образцов использовалась поликристаллическая медь, а в качестве покрытия — никель, который метился радиоактивным изотопом никель-63, имеющим мягкое β -излучение, и электролитическим осаждением наносился на одну из поверхностей образца. Толщина покрытия составляла около 0.02 μm . Отжиг проводился в вакуумной камере. Температурный интервал диффузионных отжигов находился в области 250–375°С. Время отжига составляло 4–4.5 часа. Несмотря на довольно

¹ Выполнено с участием В.А. Лазарева.

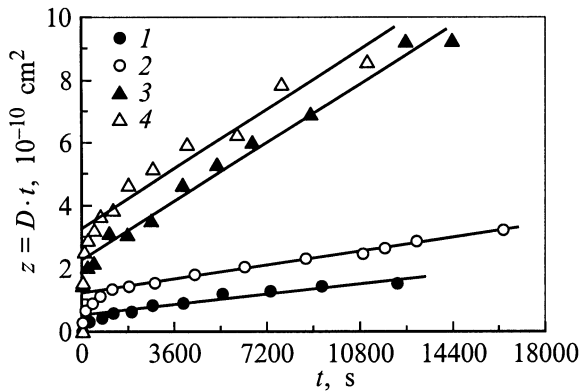


Рис. 1. Кривые сравнения экспериментальных зависимостей изменения интенсивности излучения образца с теоретической (выражение (1)) для различных температур диффузионного отжига, T , °C: 1 — 250, 2 — 300, 3 — 350, 4 — 375.

низкие температуры для исследования диффузии и сравнительно малую продолжительность диффузионного отжига, чувствительность методики [4] позволила получить кинетические зависимости изменения радиоактивности образцов. Проводилось сравнение экспериментальных кинетических кривых с теоретической зависимостью изменения интенсивности излучения образца вида

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \frac{\int_0^{\infty} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{l-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{l+x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \exp(-\mu x) dx}{2l \int_0^{\infty} \exp(-\mu x) dx}, \quad (1)$$

где $I(0)$ — интенсивность излучения образца в начальный момент времени, $I(t)$ — текущая интенсивность излучения образца, l — толщина слоя покрытия, x — координата, D — коэффициент диффузии, t — время, μ — коэффициент поглощения, β — излучения никеля-63 ($\mu = 25\,000\text{ cm}^{-1}$). Результаты сравнения представлены на рис. 1. Анализ данных показывает, что для всей указанной выше продолжительности диффузионного отжига в температурном интервале 250–375°С линейной зависимости между теоретической и экспериментальными кинетическими кривыми не наблюдается. Особенно заметно отличие на первых этапах диффузионного отжига. Одной из причин такого поведения экспериментальных кинетических кривых может быть зависимость коэффициента диффузии от времени.

Однако на кривых сравнения экспериментальных и теоретической кинетических зависимостей (рис. 1) можно условно выделить время, начиная с которого указанная зависимость удовлетворительно представляется линейной с постоянным значением коэффициента диффузии. Такая операция проведена и показана на рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии, вычисленных без учета начальных этапов диффузионного отжига, представлена на рис. 2 (кривая 2). Видно, что она удовлетворительно может быть описана известным экспоненциальным законом Аррениуса

$D = D_0 \times \exp(-Q/RT)$. Для указанного выше температурного интервала $D_0 = (7.57 \pm 9.16) \cdot 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = 10.5 \pm 2.5\text{ kcal/mol}$. Для сравнения на рис. 2 (кривая 1) представлены данные по диффузии никеля в медь для интервала температур 743–1076°С [5] ($D_0 = 2.7\text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = 56.5\text{ kcal/mol}$). Экстраполяция указанной температурной зависимости в область низких температур представлена на рис. 2 штриховой линией. Сравнение энергии активации диффузии никеля в меди, полученной в настоящей работе, с литературными данными показывает значительное, более чем в 5 раз ее снижение. Такой уровень энергии активации диффузии является аномально низким, он оказывается промежуточным между уровнем энергии миграции вакансий ($\cong 15\text{ kcal/mol}$) и уровнем энергии миграции межузельных атомов ($\cong 5\text{ kcal/mol}$) [6]. В зависимости от температуры значения коэффициентов диффузии никеля, полученные нами, на 7–13 порядков выше, чем интерполированные по литературным данным.

Высокий уровень диффузионной подвижности никеля в поликристаллическом материале при низких температурах возможно объяснить действием нескольких механизмов (зернограничная диффузия, диффузия по дефектам и т. п.). Однако преобладание при низких температурах диффузии по границам приводит к снижению энергии активации только в 1.4–2.8 раза [7]. Если принять во внимание, что переходный слой покрытие–металл имеет значительную дефектность, то можно полагать, что это может привести к облегчению диффузионных процессов. Однако данные работы [8] свидетельствуют от том, что энергия активации диффузии никеля по дефектам составляет $\cong 26.6\text{ kcal/mol}$, что в 2.5 раза выше, чем полученная нами в эксперименте.

Еще один из возможных механизмов ускорения диффузионных процессов — влияние высоких градиентов химических потенциалов в окрестностях границы раздела.

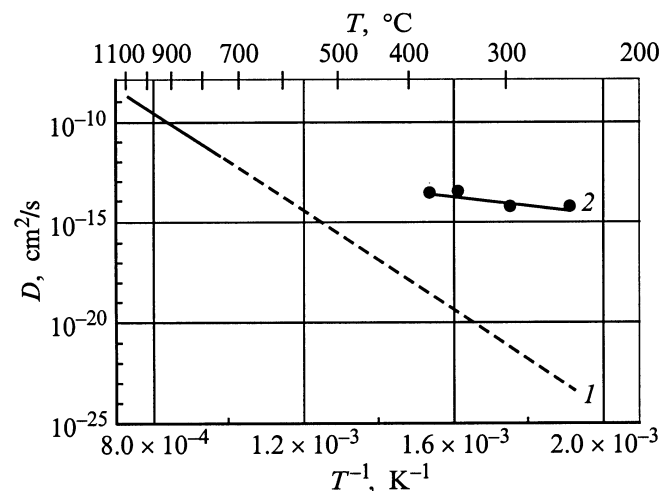


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии никеля в меди: 1 — по данным [5], 2 — настоящая работа.

2. Теоретическое описание диффузионных процессов в системе покрытие–металл с учетом больших градиентов концентрации компонентов

Детальный анализ диффузионных процессов в условиях наличия больших градиентов концентраций и химических потенциалов требует особого подхода, поэтому обычные способы описания диффузионных процессов не могут быть использованы. Для этого случая, исходя из принципов нелинейной термодинамики необратимых процессов [9], запишем выражение для диффузионного потока компонента m в виде

$$-J_m = \sum_j L_{mj} \nabla \mu_j + \frac{1}{3!} \sum_{j,k,n} L_{mjkn} \nabla \mu_j \nabla \mu_k \nabla \mu_n, \quad (m, j, k, n = A, B, V), \quad (2)$$

где L_{mj} — коэффициенты Онзагера, L_{mjkn} — кинетические коэффициенты, $\mu(c_j, c_k, c_m)$ — химические потенциалы, c_m — концентрация компонента m . Индексы A, B, V обозначают соответственно металл покрытия, металл основы и вакансии.

Переходя от градиентов химического потенциала к градиентам концентрации

$$\nabla \mu_m = \sum_j \frac{\partial \mu_m}{\partial c_j} \nabla c_j, \quad (m, j = A, B, V) \quad (3)$$

и используя условие нормировки концентраций

$$\sum_m c_m = 1, \quad (m = A, B, V), \quad (4)$$

запишем выражение для диффузионных потоков в виде

$$-J_m = \sum_j \bar{D}_{mj} \nabla c_j, \quad (m, j = A, B, V). \quad (5)$$

В этом выражении

$$\bar{D}_{mn} = (-1)^k c_V R_{mn} \begin{cases} k = 0, & \text{при } m = n \\ k = 1, & \text{при } m \neq n \end{cases} \quad (m, n = A, B),$$

$$\bar{D}_{AV} = -c_A R_{AV},$$

$$\bar{D}_{BV} = -c_B R_{BV},$$

$$R_{mn} = r_{mn} + \alpha_{mn} (\nabla c_A)^2 + \beta_{mn} (\nabla c_V)^2, \quad (m, n = A, B, V), \quad (6)$$

$r_{mn}, \alpha_{mn}, \beta_{mn}$ — комбинации коэффициентов Онзагера и производных химических потенциалов по концентрациям компонентов. Кроме того, между коэффициентами диффузии \bar{D}_{mj} имеется связь [10]

$$\sum_m \bar{D}_{mA} = 0, \quad \sum_m \bar{D}_{mB} = 0, \quad \sum_m \bar{D}_{mV} = 0, \quad (m = A, B, V). \quad (7)$$

Используя соотношения (4)–(6) и учитывая условия предельного перехода к квазибинарной системе, можно показать, что система уравнений диффузии компонентов в окрестностях границы покрытие–металл записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{AA} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{AV} \frac{\partial c_V}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial c_V}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{VA} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{VV} \frac{\partial c_V}{\partial x} \right), \\ c_A + c_B + c_V &= 1. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь

$$D_{AA} = \bar{D}_{AA} - \bar{D}_{AB} = c_V \left[D_A + |\alpha_{AA} - \alpha_{BB}| \times \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)^2 \right],$$

$$D_{AV} = \bar{D}_{AV} - \bar{D}_{AB} = c_A D_A,$$

$$D_{VA} = \bar{D}_{VA} - \bar{D}_{VB} = c_V (D_A - D_B),$$

$$D_{VV} = \bar{D}_{VV} - \bar{D}_{VB} = c_A D_A + (1 - c_A - c_V) D_B.$$

D_m ($m = A, B$) — коэффициенты подвижности компонента m , α_{AA}, α_{BB} — кинетические коэффициенты.

Система уравнений (8) является нелинейной, поэтому для анализа кинетики формирования диффузионной зоны в окрестностях границы покрытие–металл использовалось численное решение. Оно осуществлялось с использованием разностных схем для приближенного решения систем нелинейных дифференциальных уравнений параболического типа [11].

Решение системы (8) проводилось для двух вариантов модели границы раздела: 1) граница раздела двух однородных полуограниченных сред; 2) граница раздела тонкого слоя покрытия и полуограниченной среды.

2.1. Диффузия в окрестностях границы раздела двух однородных полуограниченных сред. Диффузионные расчеты для модели границы раздела двух полуограниченных сред проводились на основе системы (8) с начальными

$$c_A(x, 0) = c_A^1, \quad c_V(x, 0) = c_V^1, \quad (-\infty < x \leq 0),$$

$$c_A(x, 0) = c_A^2, \quad c_V(x, 0) = c_V^2, \quad (0 \leq x < +\infty) \quad (9)$$

и граничными условиями

$$c_A(-\infty, t) = c_A^1, \quad c_V(-\infty, t) = c_V^1,$$

$$c_A(+\infty, t) = c_A^2, \quad c_V(+\infty, t) = c_V^2, \quad (10)$$

где c_A^1 — начальное значение концентрации компонента A в первой среде, c_A^2 — начальное значение концентрации компонента A во второй среде, c_V^1 — начальное значение концентрации вакансий в первой среде, c_V^2 — начальное значение концентрации вакансий во второй среде.

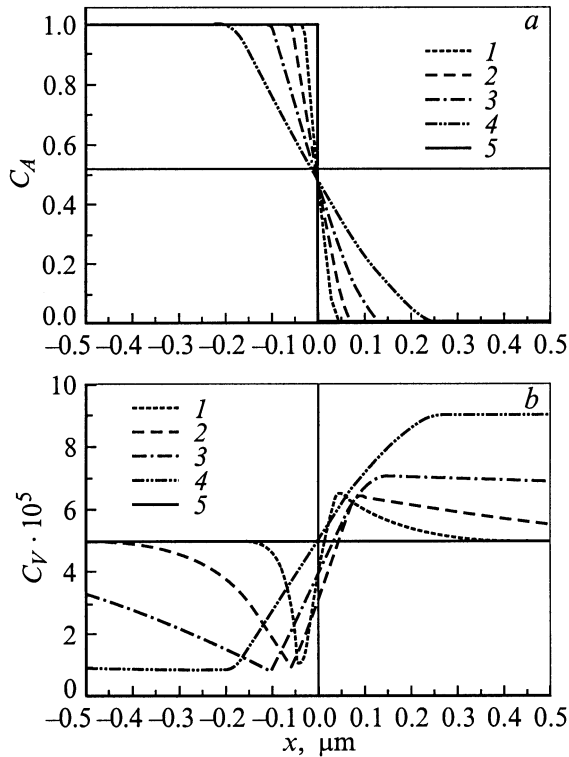


Рис. 3. Распределение компонента A (a) и вакансий (b) в диффузионной зоне границы раздела двух полуограниченных сред в зависимости от времени. t , s : 1 — 1.25, 2 — 12.5, 3 — 125, 4 — 1250, 5 — начальное распределение. $D_A = 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_B = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $c_V^1 = c_V^2 = 5 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 10^{-17}$.

Решение системы (8) с начальными и граничными условиями (9)–(10) выполнено для различных соотношений коэффициентов подвижности компонентов. Рассматривались случаи $D_A = D_B$, $D_A < D_B$, $D_A > D_B$. Начальная концентрация вакансий в обеих средах была одинаковой, т. е. $c_V^1 = c_V^2$.

Влияние величины градиента концентрации компонента A на его диффузионное перераспределение в окрестностях границы раздела изучалось с помощью задания различных значений кинетического коэффициента $\alpha = |\alpha_{AA} - \alpha_{BB}|$. Данные расчетов свидетельствуют о существенном влиянии кинетического параметра α , а вместе с ним и градиента концентрации компонента A на диффузионные процессы в окрестностях границы раздела. С ростом значения параметра α происходит увеличение зоны перераспределения компонентов для всех случаев соотношения коэффициентов подвижности. Следует также отметить, что учет градиента концентрации компонента A в системе уравнений (8) приводит к заметному изменению вида кинетических зависимостей диффузии в окрестностях границы. В случае $\alpha = 0$ координаты точек с заданной концентрацией пропорциональны \sqrt{t} . Если $\alpha \neq 0$, кинетические зависимости значительно отклоняются от этого закона. Наиболее интенсивное развитие диффузионных процессов вблизи

границы наблюдается в начальный момент времени, когда влияние градиента концентрации компонента особенно заметно. По мере увеличения времени диффузии влияние градиента уменьшается. Это связано с величиной градиента, которая имеет максимальное значение при $t \rightarrow 0$. Обработка кинетических кривых показала, что для начальных моментов времени координата x пропорциональна $\sqrt[3]{t}$.

Расчеты показали, что для случаев $D_A < D_B$, $D_A > D_B$ наблюдается перераспределение концентрации вакансий в окрестностях границы двух полуограниченных областей (рис. 3, b), что связано с различием в подвижности атомов в областях. Это различие приводит к возникновению потока вакансий из области с меньшей подвижностью атомов в область с большей подвижностью. Наблюдаемая картина распределения вакансий соответствует идее Бардина и Херринга при объяснении ими эффекта Киркендалла. В результате диффузии с течением времени происходит перераспределение вакансий в областях и экстремальные точки смещаются дальше от границы, при этом концентрация вакансий стремится подстроиться к величине коэффициентов подвижности компонентов. Зона перераспределения вакансий превышает зону перераспределения компонента A (рис. 3, a).

2.2. Диффузия в окрестностях границы раздела тонкого слоя покрытия и полуограниченной среды. Моделирование диффузионных процессов в окрестностях границы раздела покрытие–металл проведено с использованием системы (8) с начальными

$$c_A(x, 0) = c_A^1, \quad c_V(x, 0) = c_V^1, \quad (-l < x \leq 0),$$

$$c_A(x, 0) = c_A^2, \quad c_V(x, 0) = c_V^2, \quad (0 \leq x < +\infty) \quad (11)$$

и граничными условиями

$$J_A(-l, t) = 0, \quad J_V(-l, t) = 0,$$

$$c_A(+\infty, t) = c_A^2, \quad c_V(+\infty, t) = c_V^2, \quad (12)$$

где l — толщина слоя покрытия, J_A — поток компонента A , J_V — поток вакансий, c_A^1 — начальное значение концентрации компонента A в покрытии, c_A^2 — начальное значение концентрации компонента A в металле, c_V^1 — начальное значение концентрации вакансий в покрытии, c_V^2 — начальное значение концентрации вакансий в металле.

Решение системы (8) с начальными и граничными условиями (11)–(12) выполнялось для различных значений толщины слоя покрытия и соотношений коэффициентов подвижности компонентов. Так же как и для границы раздела двух полуограниченных однородных сред, рассматривались случаи $D_A = D_B$, $D_A < D_B$, $D_A > D_B$. Начальная концентрация вакансий в покрытии и металле принималась одинаковой, т. е. $c_V^1 = c_V^2$.

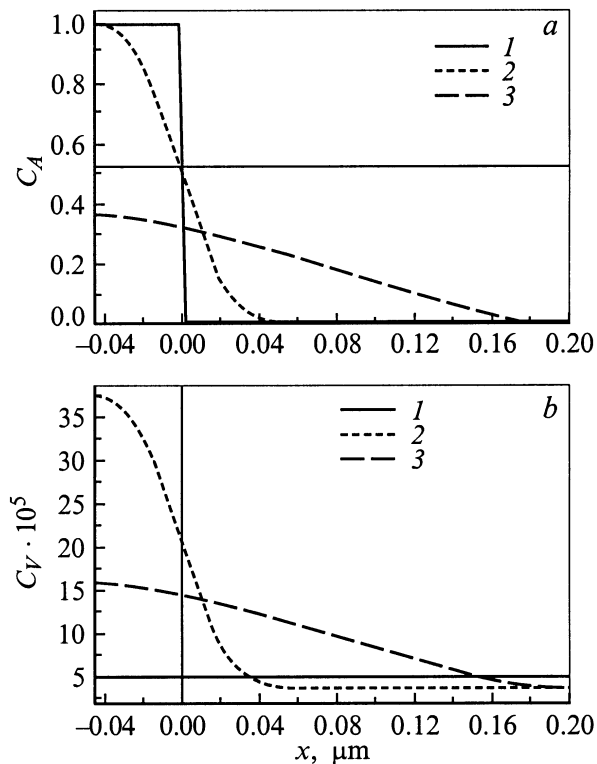


Рис. 4. Распределение компонента A (a) и вакансий (b) в диффузионной зоне границы раздела покрытие–металл ($D_A = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_B = 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $c_V^1 = c_V^2 = 5 \cdot 10^{-5}$, $t = 5 \cdot 10^2 \text{ s}$): 1 — начальное, 2 — для $\alpha = 0$, 3 — для $\alpha = 10^{-17}$.

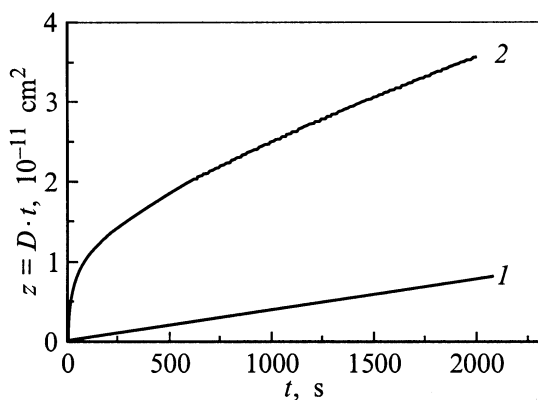


Рис. 5. Кривые сравнения расчетных зависимостей изменения интенсивности излучения образца с теоретической (выражение (1)). 1 — без учета градиента концентрации компонентов ($\alpha = 0$); 2 — с учетом градиента концентрации ($\alpha = 10^{-20}$). Толщина слоя покрытия — 0.02 μm . $D_A = D_B = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

На рис. 4, a приведена картина перераспределения компонента A в диффузионной зоне для покрытия толщиной 0.05 μm в фиксированный момент времени без учета градиента концентрации (кривая 2) и с его учетом (кривая 3). Подвижность компонента A на поряд-

док выше, чем компонента B , т.е. выполняется условие $D_A > D_B$. Учет градиента концентрации приводит к более существенному перераспределению компонентов в диффузионной зоне, что аналогично увеличению коэффициента диффузии. Распределение вакансий в этой зоне (рис. 4, b) коррелирует с распределением компонента A .

Учет влияния градиента концентрации для случая, когда подвижность компонента покрытия меньше подвижности компонента основы $D_A < D_B$, также как и в случае $D_A > D_B$, приводит к более быстрому диффузионному перераспределению компонентов в окрестностях границы раздела. Распределение вакансий в диффузионной зоне коррелирует с распределением компонента B .

При равных уровнях подвижности компонентов $D_A = D_B$ также наблюдается ускорение диффузионного перераспределения в окрестностях границы в случае учета градиента концентрации компонентов.

На основе исследованных закономерностей формирования диффузионной зоны в окрестностях границы раздела покрытие–металл проведено моделирование кинетической кривой изменения интенсивности излучения с поверхности образца в эксперименте по изучению диффузии. Предполагалось, что на металлическую основу, представляющую собой компонент B , нанесено покрытие толщиной 0.02 μm из компонента A , представляющего собой изотоп никель-63. Интегральная интенсивность излучения $I(t)$ определялась в соответствии с выражением $I(t) = \int_0^{\infty} c_A(x, t) \exp(-\mu x) dx$, где t — время, x — координата, μ — коэффициент поглощения β -излучения никеля-63, $c_A(x, t)$ — текущая концентрация никеля в диффузионной зоне, которая определялась из решения системы (8) с граничными и начальными условиями (11)–(12). Рассчитанные значения $I(t)$ нормировались на величину интенсивности излучения в начальный момент времени $I(0)$. Полученная расчетная кинетическая кривая изменения интенсивности излучения сравнивалась, как и в случае эксперимента, с теоретической кривой, описываемой выражением (1). Результаты сравнения приведены на рис. 5. Следует отметить, что в случае, когда не учитывается градиент концентрации компонентов, наблюдается линейная зависимость (1) между расчетной кинетической кривой и теоретической. В случае учета градиента концентрации наблюдается значительное отклонение кривой сравнения (2) от линейной зависимости. Такой ход кривой 2 (рис. 5) достаточно хорошо коррелирует с экспериментальными данными, представленными на рис. 1, и может в определенной мере служить основанием для подтверждения эффекта влияния градиентов концентрации компонентов на кинетику диффузионных процессов в окрестностях границы раздела двух сред. Особенно это должно проявляться в начальные моменты времени, когда градиенты велики.

Список литературы

- [1] Н.Д. Потехина. ФТГ **41**, 9, 1712 (1999).
- [2] А.М. Шалаев. Радиационно-стимулированные процессы в металлах. Энергоатомиздат, М. (1988). 176 с.
- [3] В.М. Голиков, В.Т. Борисов. Проблемы металловедения и физики металлов. Metallurgizdat, M. (1955). В. 4. С. 528.
- [4] П.Л. Грузин, В.А. Лазарев, С.Г. Урыту. Завод. лаб. **48**, 5, 32 (1982).
- [5] С.А. Macliet. Phys. Rev. **109**, 6, 1964 (1958).
- [6] А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. Мир, М. (1966). 282 с.
- [7] Б.С. Бокштейн. Диффузия в металлах. Metallurgiya, M. (1978). 248 с.
- [8] С.Д. Герцрикен, Т.К. Яненко. Вопросы физики металлов и металловедения. Киев (1961). С. 135.
- [9] И. Дьярмати. Неравновесная термодинамика. Мир, М. (1974). 304 с.
- [10] А.В. Назаров, К.П. Гуров. ФММ **45**, 4, 885 (1978).
- [11] А.А. Самарский. Теория разностных схем. Наука, М. (1977). 656 с.