

раздела покрытие – подложка) формируется подслоем, характеризующийся высокими прочностными свойствами. Этот же подслоем, как было выявлено методами дифракционной электронной микроскопии (рис. 3), характеризуется высоким уровнем напряжений. Предварительный нагрев образца в камере электронно-пучковой установки, а также увеличение плотности мощности пучка электронов приводят к размытию профиля коэффициента трения, что указывает на формирование более протяженного переходного слоя с менее выраженной границей раздела. Можно ожидать, что выявленные изменения состояния системы покрытие – подложка, а именно, изменение состояния слоя сопряжения покрытия и подложки скажется положительным образом на служебных характеристиках системы покрытие – подложка (усталостной долговечности, трещиностойкости, адгезионной прочности и т.д.).

**Выводы.** Осуществлена электронно-пучковая обработка и выполнены исследования элементного и фазового составов, состояния дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств системы покрытие (Ni – Cr – Al – Y) и подложка (сплав GH33), об-

работанной высокоинтенсивным низкоэнергетическим электронным пучком. Выявлены режимы облучения, приводящие к формированию сравнительно гладкого ( $R_a = 0,422$  мкм) поверхностного слоя, обладающего многофазной структурой субмикро- и наноразмерного диапазона. Показано, что предварительный нагрев образца электронным пучком при высокочастотном режиме работы установки приводит к формированию протяженного переходного слоя со слабо выраженной границей, разделяющей покрытие и подложку.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. – М.: Мир, 2000. – 516 с.
2. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Chapter 6 in Book "Materials surface processing by directed energy techniques". Ed. by Y. Pauleau. – Elsevier, 2006. P. 205 – 240.
3. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. вуз. Физика. 2008. № 5. С. 60 – 76.

© 2012 г. Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Денисова,  
Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов  
Поступила 24 января 2012 г.

УДК 669.046:541.12.012

**К.Ю. Сарычев<sup>1</sup>, В.И. Мясникова<sup>1</sup>, С.В. Коновалов<sup>1</sup>,  
И.А. Комиссарова<sup>1</sup>, В.В. Пискаленко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет

<sup>2</sup> Новокузнецкий филиал – институт Кемеровского государственного университета

### ОЦЕНКА АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИМЕСЕЙ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН ПО БИНАРНЫМ ДИАГРАММАМ СОСТОЯНИЯ\*

Абсолютно чистых, не содержащих примесей веществ не бывает. Одни примеси могут вводиться специально для улучшения определенных свойств, другие, являясь нежелательными добавками, попадают в материал в процессе его получения. Обычно количество таких нежелательных примесей невелико, не превышает предела растворимости в твердом растворе, их концентрация составляет сотые и даже тысячные доли процента; часто это количество так мало, что его контроль становится затруднительным.

При таких малых содержаниях примеси обычно не происходит заметных изменений объемных свойств кристаллитов, однако примесь может распределяться между объемом кристалла и границей зерна крайне неравномерно, концентрация примеси на границах зерен

( $C_r$ ) может в сотни раз превышать ее концентрацию в объеме зерна ( $C$ ). Это распределение является равновесным, концентрационную неоднородность нельзя ликвидировать диффузионным отжигом. Такое явление называется межкристаллитной внутренней адсорбцией примесей.

Межкристаллитная внутренняя адсорбция примесей, присутствующих в твердом растворе в малых концентрациях, может существенно изменить химический состав границ и приграничных зон, их диффузионную проницаемость, избыточную энергию, возможность межзеренного проскальзывания [1]. Вследствие этого меняется динамика процессов, развивающихся на границах поликристаллов: хрупкой прочности, коррозии под напряжением, жидкометаллической хрупкости [2].

Склонность  $C_r$  примеси к адсорбции на границах зерен определяется величиной ее энергии связи с границами, которую можно найти, например из аналогичного изотерме адсорбции Лэнгмюра [3] соотношения

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» (госконтракт 16.740.11.0314).

$$C_r = \frac{C \exp\left(-\frac{F}{kT}\right)}{1 + C \exp\left(-\frac{F}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация примеси в объеме зерна;  $F$  – энергия связи примеси с границами зерен;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Экспериментальное определение значения  $F$  по вышеприведенному или аналогичным выражениям в силу малой ширины адсорбционной зоны затруднено, требует сложного оборудования и применимо далеко не во всех случаях. Так, например, метод Оже-спектроскопии анализирует состав очень тонкого поверхностного слоя и мог бы быть применен для прямого определения  $C_r$ , но для этого необходимо получить межзеренный излом, состав поверхности которого соответствует химическому составу вскрытой границы зерна. Если же разрушение по границам зерен невозможно, метод принципиально неприменим. Сложности сопутствуют и косвенным методам определения значения  $F$ , поэтому вплоть до сегодняшнего времени существует менее двух десятков экспериментальных значений для различных растворителей и примесей. В силу сказанного актуальны расчетные методы определения значения  $F$ , базирующиеся на соответствующих моделях.

Наиболее часто учитывается составляющая энергии связи, обусловленная снятием упругих искажений в границе зерна при переходе в нее атома примеси, эта составляющая энергии связи определяется размерным несоответствием атомов примеси и растворителя. Иногда для расчета значения  $F$  используется некоторое сходство границ зерен со свободной поверхностью, заключающееся в нарушении координационного числа. При этом упругое взаимодействие примесей с границами зерен не учитывается. В ряде других моделей постулируется ведущая роль кулоновского взаимодействия экранированных избыточных зарядов примесных атомов и структурных дефектов в границе зерна, например, вакансий.

Изложенные представления можно рассматривать как приближение первого порядка, каждое из которых подчеркивает один из факторов, определяющих значение  $F$ .

В работе [4] показано, что достоверную оценку энергии связи примесей с большеугловыми границами зерен можно получить, исходя из предположения об аморфизированной, «квазижидкостной» структуре такой границы. В таком предположении энергию связи примесей с границами зерен металла-растворителя в разбавленных растворах ( $F_{ж}$ ) можно рассчитать по коэффициенту распределения примеси между твердой и жидкой фазами в двухфазной области бинарной диаграммы металл-растворитель – примесь. В случае, когда диаграмма определена точно, рассчитать значение  $F_{ж}$  несложно; зная наклоны кривых солидуса и ликви-

дуса на диаграмме растворитель – примесь вблизи точки плавления  $T_{пл}$  растворителя

$$F_{ж} = -kT_{пл} \ln\left(\frac{dC_l/dT}{dC_s/dT}\right), \text{ при } T = T_{пл},$$

где  $dC_l/dT$  и  $dC_s/dT$  наклоны кривых ликвидуса и солидуса.

В приближении предельно разбавленных растворов ход кривых ликвидуса и солидуса взаимосвязан, что дает возможность рассчитать значение  $F_{ж}$  по наклону любой из этих линий:

$$F_{ж} = -kT_{пл} \ln\left(1 + \frac{H}{RT_{пл}^2} \frac{dT}{dC_l}\right) \text{ по наклону линии ликвидуса;}$$

$$F_{ж} = -kT_{пл} \ln\left(1 + \frac{H}{RT_{пл}^2} \frac{dT}{dC_s}\right) \text{ по наклону линии солидуса,}$$

где  $H$  – молярная теплота плавления растворителя;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Предлагаемый метод оценки энергии связи примесей с границами зерен является полуэмпирическим, не базируется на конкретных атомных моделях взаимодействия с границами зерен и потому лишен их недостатков.

Энергию связи примесей  $F_{ж}$  определяли тремя описанными выше способами и находили среднее значение. Часто при малой растворимости примеси наклон линии солидуса получали линейной интерполяцией между точкой, соответствующей максимальной растворимости примеси, и точкой плавления растворителя. Следует подчеркнуть, что при больших значениях  $dC_s/dT$  (малая растворимость примеси) абсолютное значение  $F_{ж}$  велико, энергия связи слабо чувствительна к ошибке в определении наклона линии солидуса, в то время как ошибка в определении наклона линии ликвидуса приводит к резкому изменению расчетного значения  $F_{ж}$ .

Расчитанные по описанной методике значения энергии связи  $F_{ж}$  для примесей в железе, меди, никеле и серебре приведены в табл. 1 – 4.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что наиболее адсорбционно-активными по отношению к границам зерен в железе являются сера, бор, углерод, фосфор, олово, сурьма. К наиболее адсорбционно-активным примесям в меди можно отнести висмут, селен, серу, свинец, церий, таллий, кальций, фосфор, бор, сурьму и цирконий (табл. 2).

В никеле (табл. 3) высокую адсорбционную активность на границах зерен должны проявлять бор, магний, гафний, цирконий, свинец. В меньшей степени адсорбционно активны на границах зерен никеля сурьма, олово, углерод и бериллий.

На границах зерен поликристаллического серебра должны активно адсорбироваться натрий, висмут, сера, уран, свинец, мышьяк, в меньшей степени – бериллий, галлий и германий (табл. 4).

Таблица 1

Значения  $F_{ж}$  для примесей в железе

Примесь	$-F_{ж}$ , эВ/ат	Примесь	$-F_{ж}$ , эВ/ат
Al	0,010 ± 0,005	Nb	0,26 ± 0,05
As	0,22 ± 0,05	Ni	0,04 ± 0,01
Au	0,14 ± 0,03	Os	-0,04 ± 0,01
B	0,39 ± 0,05	Pd	0,10 ± 0,01
Be	0,060 ± 0,005	Pt	0,050 ± 0,005
C	0,30 ± 0,05	Re	-0,09 ± 0,01
P	0,30 ± 0,05	Ru	-0,010 ± 0,005
Ce	0,14 ± 0,01	Rh	0,05 ± 0,01
Co	0,020 ± 0,005	S	0,55 ± 0,10
Cr	0,020 ± 0,005	Sb	0,22 ± 0,05
Cu	0,060 ± 0,005	Si	0,070 ± 0,005
Cd	0,10 ± 0,01	Sn	0,23 ± 0,05
Ge	0,060 ± 0,005	Te	0,21 ± 0,05
Ir	-0,020 ± 0,005	Ti	0,10 ± 0,01
La	0,12 ± 0,01	V	0,020 ± 0,005
Mn	0,05 ± 0,01	W	0,020 ± 0,005
Mo	0,04 ± 0,01	Zr	0,15 ± 0,03

Таблица 3

Значения  $F_{ж}$  для примесей в никеле

Примесь	$-F_{ж}$ , эВ/ат	Примесь	$-F_{ж}$ , эВ/ат
Al	0,030 ± 0,005	Nb	0,13 ± 0,02
B	0,70 ± 0,08	Pb	0,30 ± 0,05
Be	0,14 ± 0,03	Pd	0,10 ± 0,01
C	0,20 ± 0,05	Pt	0 ± 0,005
Co	0 ± 0,005	Re	-0,6 ± 0,1
Cr	0,030 ± 0,005	Ru	-0,020 ± 0,005
Cu	0,03 ± 0,01	Sb	0,22 ± 0,05
Fe	0,010 ± 0,005	Si	0,12 ± 0,03
Ga	0,10 ± 0,03	Sn	0,20 ± 0,03
Hf	0,45 ± 0,05	Ta	0,06 ± 0,01
In	0,15 ± 0,03	V	0 ± 0,003
Mg	0,7 ± 0,1	W	-0,05 ± 0,01
Mn	0,08 ± 0,01	Zn	0,10 ± 0,01
Mo	0,030 ± 0,005	Zr	0,40 ± 0,05

Особые группы во всех четырех металлах-растворителях составляют примеси с положительной энергией связи с границами зерен: в равновесном состоянии их концентрация в объеме зерна должна быть больше, чем на границе.

**Выводы.** Применен метод оценки энергии связи примесей с границами зерен, основанный на предположении о квазижидкостной структуре границ. Оценены величины энергии связи примесей в железе, меди, никеле и серебре. Выявлены наиболее адсорбционно активные примеси в этих металлах.

Таблица 2

Значения  $F_{ж}$  для примесей в меди

Примесь	$-F_{ж}$ , эВ/ат	Примесь	$-F_{ж}$ , эВ/ат
Ag	0,15 ± 0,01	Pt	-0,070 ± 0,005
Al	0,014 ± 0,005	S	0,50 ± 0,05
As	0,20 ± 0,01	Sb	0,25 ± 0,03
Au	0,050 ± 0,005	Si	0,10 ± 0,01
B	0,35 ± 0,05	Sn	0,21 ± 0,03
Be	0,11 ± 0,02	Th	0,20 ± 0,03
Bi	0,8 ± 0,1	Ti	0,18 ± 0,03
Ce	0,43 ± 0,05	Zn	0,040 ± 0,005
Fe	-0,040 ± 0,005	Cd	0,25 ± 0,05
Ga	0,070 ± 0,001	Co	-0,040 ± 0,005
Ge	0,12 ± 0,01	Ca	0,39 ± 0,05
In	0,11 ± 0,01	Zr	0,30 ± 0,05
Li	0,10 ± 0,01	V	-0,040 ± 0,005
Mg	0,20 ± 0,01	Cr	0,08 ± 0,01
Mn	0,060 ± 0,005	Rh	-0,010 ± 0,003
Nb	-0,25 ± 0,05	Tl	0,40 ± 0,05
P	0,28 ± 0,05	Pb	0,50 ± 0,08
Pd	-0,010 ± 0,005	Se	0,6 ± 0,1

Таблица 4

Значения  $F_{ж}$  для примесей в серебре

Примесь	$-F_{ж}$ , эВ/ат	Примесь	$-F_{ж}$ , эВ/ат
Al	0,05 ± 0,01	Mn	-0,010 ± 0,001
As	0,18 ± 0,02	Pb	0,18 ± 0,02
Au	-0,020 ± 0,005	Pd	-0,10 ± 0,01
Be	0,15 ± 0,02	Pt	-0,10 ± 0,01
Bi	0,25 ± 0,03	Sb	0,16 ± 0,01
Cd	0,04 ± 0,01	Sn	0,09 ± 0,01
Cu	0,07 ± 0,01	Tl	0,18 ± 0,02
Ga	0,12 ± 0,02	Zn	0,09 ± 0,01
Ge	0,100 ± 0,015	S	0,200 ± 0,015
In	0,060 ± 0,005	U	0,19 ± 0,02
Li	0,080 ± 0,005	Ni	0 ± 0,002
Mg	0,08 ± 0,01	Na	0,45 ± 0,05

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мак Лин. Д. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургиздат, 1960. – 322 с.
2. Glickman E.E. // Interface Science. 2003. № 11. С. 451 – 459.
3. Курс физической химии. Т. 1. / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. – М.: Химия, 1969. – 592 с.
4. Сарычев К.Ю., Гликман Е.Э., Дикуннов Ю.Г. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2000. №. 6. С. 40, 41.

© 2012 г. К.Ю. Сарычев, В.И. Мясникова, С.В. Коновалов, И.А. Комиссарова, В.В. Пискаленко  
Поступила 3 апреля 2012 г.