

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

ХАЙРУЛЛИН АЙНУР ХАТИПОВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА В МЕДИ

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва 2025

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Диффузионные процессы в конденсированных системах играют важную роль. Прежде всего диффузия определяет общий массоперенос вещества, а также процессы образования и роста 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, охрупчиванию и ускоренному разрушению). При этом скорость диффузии по границам зерен может превосходить диффузию в объеме на несколько порядков. С 30-х годов двадцатого века границам зерен и межфазным границам уделяли отдельное внимание. Систематические исследования диффузии по границам зерен проводили 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 границы зерна (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 (ЗГД) железа и кобальта в меди. Так, исследования ЗГД железа в меди были проведены разными группами и были получены следующие противоречивые результаты [2,3,4]:

- плохо линеаризуемые концентрационные профили, что затрудняет выбор моделей для обработки результатов [2];
- существенный сдвиг температурных диапазонов, соответствующих разным диффузионным режимам, а также отличие на три порядка параметров зернограницной диффузии железа в меди в зависимости от чистоты меди [3,4];
- отсутствие опережающей зернограницной диффузии в области неразбавленных растворов [5].

Аналогичные результаты были получены и для диффузии кобальта в меди.

Следует отметить наличие общих черт для выбранных диффундирующих элементов: кроме их химической близости, оба элемента имеют ограниченную растворимость в меди, фазовые диаграммы Fe-Cu и Co-Cu соответствуют перитектическому типу без химических соединений, для этих систем наблюдали повышение поверхностного натяжения свободной поверхности и границ зерен с повышением концентрации железа и кобальта в твердых растворах на основе меди [6, 7]. Последний факт вызывает особый интерес, так как это свидетельствует об отрицательной

адсорбции указанных элементов, а до этого систематические исследования зернограничной диффузии проводили в основном 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 никель отрицательно адсорбируется на поверхности меди, но, по-видимому, более слабо.

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 свойства 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 диффузии 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 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.

Методология и методы исследования. Исследования проводились на двух видах образцов: 1) массивные образцы, а именно Ni-Cu, Ni-(Fe+Cu), Fe-Cu, Fe-(Fe+Cu), Fe-(S+Cu) с содержанием железа от 0,3 до 0,4 ат.% и серы 0,002 ат.%. 2) фольги, а именно Ni-Cu, Fe-Cu. Второй метод позволяет проводить качественные исследования диффузионных процессов без подготовки образцов, что исключает возможные эффекты дополнительного массопереноса.

Исследования проводили методами металлографии, растровой электронной микроскопии с локальным микроанализом, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

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: $P = 8 \cdot 10^{-13} \exp(-165000 / RT)$ м³/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 были доложены на международных научных конференциях: XV INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTEGRANULAR AND INTERPHASE BOUNDARIES IN MATERIALS IIB-2016 (MOSCOW, July 2016), Diffusion in Solids and Liquids 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), 2ая конференция «Физика Конденсированных Состояний», посвященной 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна. Черноголовка (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. Список представлен в конце автореферата.

ОСНОВое СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, указаны цели и задачи, описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, приведены положения, выносимые на защиту, и апробация результатов.

В первой главе проведен литературный обзор по объемной и зернограничной диффузии различных элементов в меди, рассмотрены различные модели зернограничной диффузии и решения, влияние различных факторов (ориентация, адсорбция и пр), а также классификация режимов. Показано, что, с одной стороны, исследования зернограничной диффузии в меди носят систематический характер, однако, если параметры объемной диффузии различаются на 2 порядка для разных элементов в одной и той же матрице, то параметры зернограничной диффузии могут различаться на 5 порядков в одном и том же температурном диапазоне. Даже для такой удобной для исследований и практически важной системы как медь-никель, различие значений тройного произведения зернограничной диффузии $P = s\delta D_{ГЗ}$ (s – сегрегационный фактор, δ – ширина границы, $D_{ГЗ}$ – коэффициент зернограничной диффузии) никеля в меди в разных работах при одной и той же температуре составляет более 2-х порядков. Данные по ЗГД Fe в Cu еще более противоречивы. На данный момент имеется всего две работы, в которых была измерена ЗГД в интервале температур [8-9] и одна работа [10], с измерением ЗГД при одной температуре, в которых проникновение по ГЗ носит аномальный характер, с аномально высокими параметрами диффузии, и при этом существенно искривленным диффузионным профилем и очень высокими значениями энергии активации зернограничной диффузии. При этом показано аномально высокая зависимость от чистоты меди (100-1000 раз).

Во второй главе описаны исследуемые материалы, методики исследования и полученные результаты. Диффузионные исследования проводили для никеля: в чистой меди Cu и в сплавах Fe+Cu; а для железа: в чистой меди, сплавах Fe+Cu и 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. Чистота меди составляла 99,995 %.

Массивные образцы представляли из себя цилиндры диаметром около 2 см и высотой около 5 см, а фольги толщиной около 18 мкм. Сплавы меди с железом были получены сплавлением меди чистотой 99,995 % с карбонильным железом чистотой 99,9 % в кварцевом реакторе в атмосфере аргона и водорода при температуре 1200 °С, в течение 4 часов, а сплавы меди с серой были получены нагреванием металлической меди с серой в

атмосфере аргона с водородом при температуре 1200 °С в кварцевом реакторе, время выдержки в печи – 2 часа. Содержание железа и серы в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. В итоге, были получены образцы с 0,4 ат.% и 0,3 ат.% Fe, а также с 0,002 ат.% S. Затем образцы шлифовали, полировали, отжигали для снятия напряжений и подготовки поверхности. Слой диффузанта (Ni или Fe) был нанесен электролитическим методом, условия нанесения подбирали таким образом, чтобы покрытие получалось равномерным и блестящим, а его толщина составляла 20-25 мкм. Затем образцы были запаены в кварцевые трубки, вакуумированные до 10^{-3} мм.рт.ст., для дальнейшего диффузионного отжига. Диффузионные отжики проводились при температурах 650, 700, 750 °С для массивных образцов при временах 24, 30, 51, 49, 72, 96, 138, 168, 192, 312 ч. После отжигов образцы распиливались вдоль направления диффузии, шлифовались, полировались и травились для выявления зеренной структуры рисунок 1.

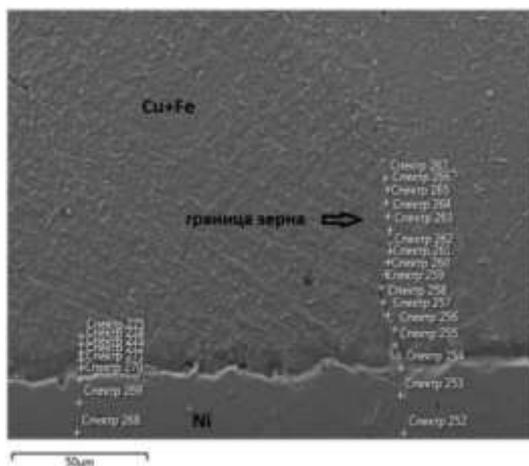


Рисунок 1 – Фотография протравленного образца Ni-(Fe+Cu) в РЭМ

Фольги изготавливали из меди той же чистоты. Толщина фольга составляла 18 микрон. Нанесение железа и никеля и диффузионные отжики проводили аналогично массивным образцам. Времена отжигов для фольг при 24, 26, 27, 45, 65, 68.5, 70, 5,10, 120, 192, 169 ч. Существенным отличием являлось отсутствие дополнительного воздействия на образец после диффузионного отжига, и фольги исследовали после диффузионных отжигов без подготовки поверхности рисунок 2.



Рисунок 2 - Фольга Ni-Cu в РЭМ с обратной стороны (крестиками обозначены места МРСА).

Определение концентрации элементов после диффузионного отжига были проведены с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Распределение концентрации изучали вблизи границы и вдали от нее.

Определение концентрации на фольгах было проведено с обратной стороны от нанесенного слоя.

В результате были получены зависимости концентрации от глубины Ni, Fe в исследуемых образцах.

Для систем Ni-Cu, Ni-(Fe+Cu) 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:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x+a}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{x-a}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (1)$$

Для диффузии по границам зерен такая задача не вполне соответствует имеющимся решениям. Согласно Уипплу (2) решение может быть записано как:

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

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

$$+ \frac{c_{\max} z}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_1^{\infty} \frac{1}{\sigma^{3/2}} \exp \left(-\frac{z^2}{4\sigma Dt} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{y-\delta}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma-1)D^{3/2}t^{1/2}}{\delta D_{r3}^y} \right) \right] d\sigma \quad (2)$$

Первый член уравнения – соответствует случаю диффузии из источника с постоянной концентрацией. По-прежнему представим решение в виде двух слагаемых, аналогично

решению Уиппла (2). Однако теперь первое слагаемое описывается уравнением (3), а второе может быть представлено уравнением (4):

$$C(x, t) = \frac{C_{\max}}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x+a}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{x-a}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (3)$$

$$C_{b1}(x, y, t) = \frac{C_{\max} * (x-a)}{4\sqrt{\pi Dt}} \int_1^{\Delta} \frac{1}{\sigma^{3/2}} * \exp \left[\frac{(x-a)^2}{4\sigma Dt} \right] * \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{D_{Г3}-D}{D_{Г3}-\sigma D} \right)^{0.5} * \left[\frac{y-\frac{\delta}{2}}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma-1)D\sqrt{Dt}}{s\delta D_{Г3}} \right] \right] d\sigma \quad (4)$$

На рисунках 2-4, в качестве примера, представлены типичные концентрационные профили для систем Ni-Cu, Ni-(Fe+Cu) для разных температур и времен. Вертикальные пунктирные линии на рисунке обозначают интервалы 15-18 мкм от границы раздела в системе Ni-Cu, на которых можно сравнивать значения концентрации в массивном образце и на обратной стороне фольги. Пунктирная линия соответствует уравнению (3) для объема, а сплошная – сумме решений (3) и (4).

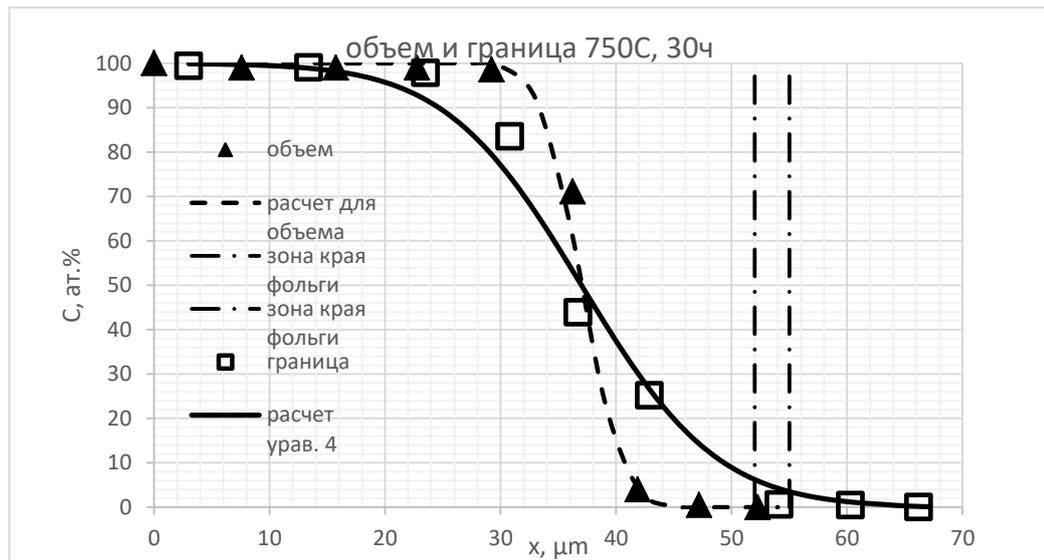


Рисунок 2 – Концентрационные профили Ni в Cu после отжига при 750 °C и 30 ч объемная диффузия и ЗГД. (Штрих-пунктирные вертикальные линии рядов 5,6 обозначают интервал 15-18 мкм от границы раздела, в который попадают значения, измеренные на фольгах при этих же параметрах отжига).

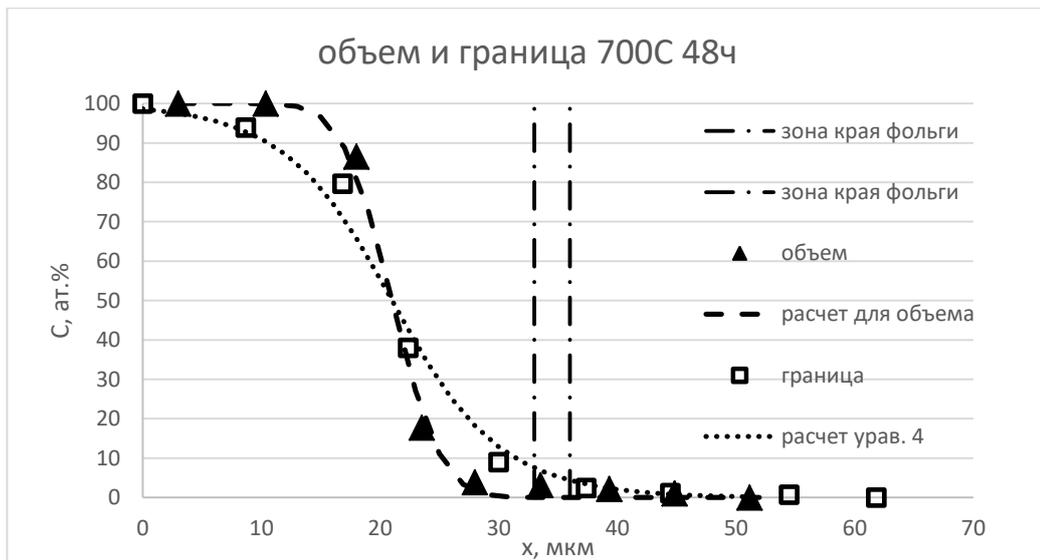


Рисунок 3 – Концентрационные профили Ni в 0.3ат.%Fe+Cu после отжига при 700 °С и 48 ч объемная диффузия и ЗГД.

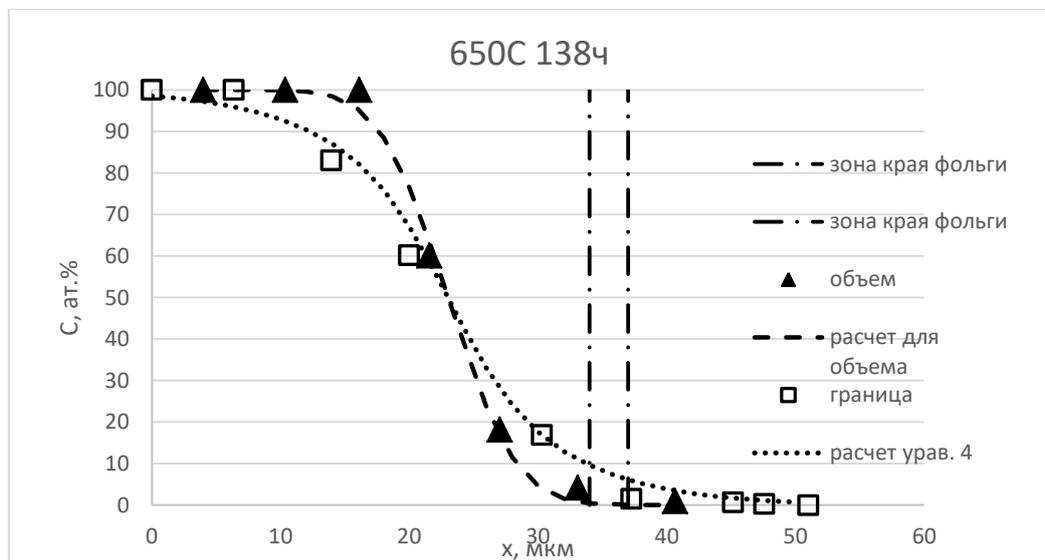


Рисунок 4 – Концентрационные профили Ni в Cu+0.3ат.%Fe после отжига при 650 °С и 138 ч. объемная диффузия и ЗГД.

Как видно из рисунков 2-4 в системе Ni-Cu, Ni-(Fe+Cu) прослеживается опережающее проникновение никеля 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. При этом легирование железом меди в количестве 0.3 ат.% или 0.4 ат.% никак не повлияло на глубину проникновения. Полученные концентрационные профили для объемной диффузии Ni как в меди, так и в сплавах хорошо описываются уравнением (1), а для зернограничной диффузии модифицированным решением Уиппла (уравнение 3).

Ниже в таблицах 1 и 2 представлены полученные параметры объемной и зернограничной диффузии Ni в Cu и в сплавах (Fe+Cu) в сравнении с литературными

данными. Данные, полученные для объемной диффузии, совпадают с данными других авторов (рисунок 5), в то время как значения тройных произведений лежат значительно ниже, чем литературные данные [11, 12], которые казались наиболее надежными (см. рисунок 6).

Таблица 1 – Коэффициенты объемной диффузии и тройные произведения ЗГД в Ni в Cu

Коэффициенты объемной диффузии $D \cdot 10^{16} \text{ м}^2/\text{с}$			тройные произведения $s\delta D_{ГЗ} \cdot 10^{21}, \text{ м}^3/\text{с}$		
№	750°C 30ч	650°C 138ч	№	750°C 30ч	650°C 138ч
Дср	1,1±0,5	0,13±0,02	$s\delta D_{ГЗср}$	2±0,7	0,25±0,04
Длит	2,3	0,13	$s\delta D_{ГЗ}$ [22]	4,9	0,43
			$s\delta D_{ГЗ}$ [23]	34	12
			$s\delta D_{ГЗ}$ [19]	86	44

Таблица 2 – Коэффициенты диффузии и тройные произведения для диффузии Ni в сплавах (Fe+Cu)

T, C	650 C	138 ч	700	48 ч	72 ч		750	30 ч	51 ч	
C ат.%	0,3Fe%		0,3Fe%		0,4Fe%		0,3Fe%		0,4Fe%	
	$D \cdot 10^{16}, \text{ м}^2/\text{с}$	$s\delta D_{ГЗ} \cdot 10^{21}, \text{ м}^3/\text{с}$	$D \cdot 10^{16}, \text{ м}^2/\text{с}$	$s\delta D_{ГЗ} \cdot 10^{21}, \text{ м}^3/\text{с}$	$D \cdot 10^{16}, \text{ м}^2/\text{с}$	$s\delta D_{ГЗ} \cdot 10^{21}, \text{ м}^3/\text{с}$	$D \cdot 10^{16}, \text{ м}^2/\text{с}$	$s\delta D_{ГЗ} \cdot 10^{21}, \text{ м}^3/\text{с}$	$D \cdot 10^{16}, \text{ м}^2/\text{с}$	$s\delta D_{ГЗ} \cdot 10^{21}, \text{ м}^3/\text{с}$
среднее значение	0.22±0,15	0.23±0,2	0.41±0,15	0.84±0,4	0.4±0,2	1.2±0,5	2.5±0,4	5.0±0,2	2.5±0,3	2.5±0,6
Дср лит	0.13		0.6		0.6		2.3		2.3	
$s\delta D_{ГЗ}$ [19]		26		46		46		86		86
$s\delta D_{ГЗ}$ [23]		12		21		21		34		34

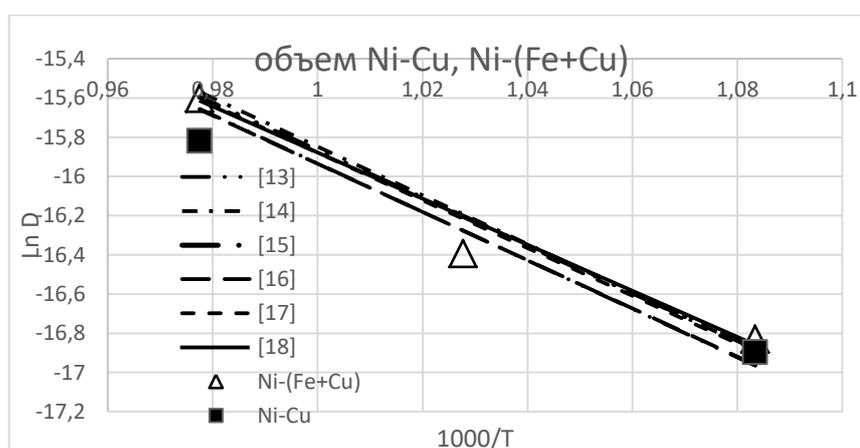


Рисунок 5 – Коэффициенты объемной диффузии Ni в Cu и в сплаве Fe+Cu

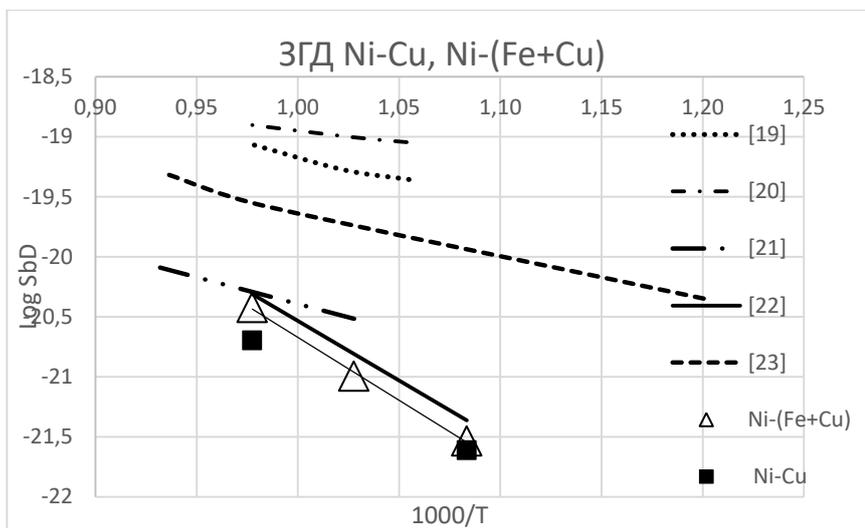


Рисунок 6 –Тройные произведения зернограничной диффузии Ni в Cu и в сплавы Fe+Cu

Исследования, проведенные на тонких фольгах, подтверждают полученные результаты. В таблице 3 представлены результаты исследований в виде средних значений концентрации Ni в границе зерна и в объеме в сравнении с массивными образцами представлены в таблице 3. Для сравнения данных по фольгам с массивными образцами для последних определяли концентрацию на глубине 15-18 мкм от исходной поверхности раздела, что соответствует толщине фольги с учетом глубины зоны анализа энергодисперсионным методом рисунок 7.

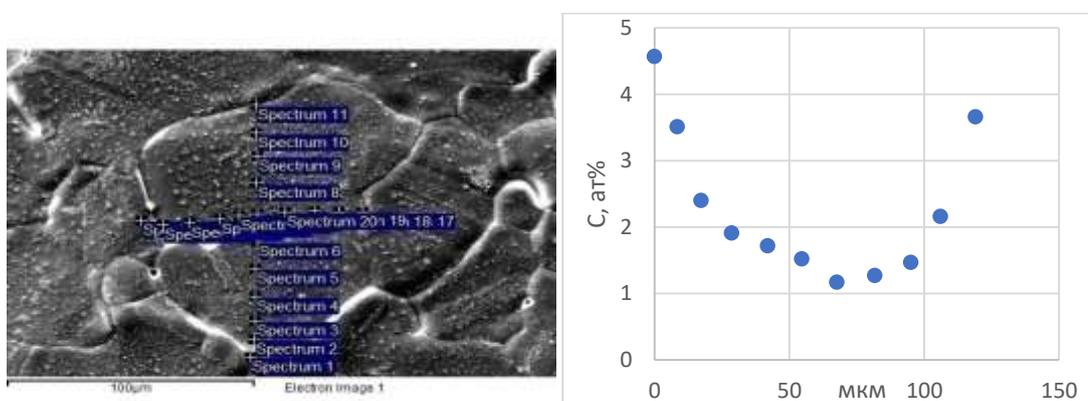


Рисунок 7 – Микрофотографии обратной стороны фольг с нанесенным никелем после отжига 700 °С, 68,5 ч и зависимость концентрации никеля от расстояния от границы зерна

Из сравнения данных по концентрациям в местах выхода ГЗ на противоположную поверхность и в центре зерна видно наличие опережающей зернограничной диффузии, а сам уровень концентрации близок к данным, полученным для массивных образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что пробоподготовка на массивных образцах не вносит

искажений в результаты измерений профилей концентрации после диффузионного отжига.

Таблица 3 – Сравнение концентраций Ni в массивных образцах и фольгах вблизи и вдали от границы зерна.

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

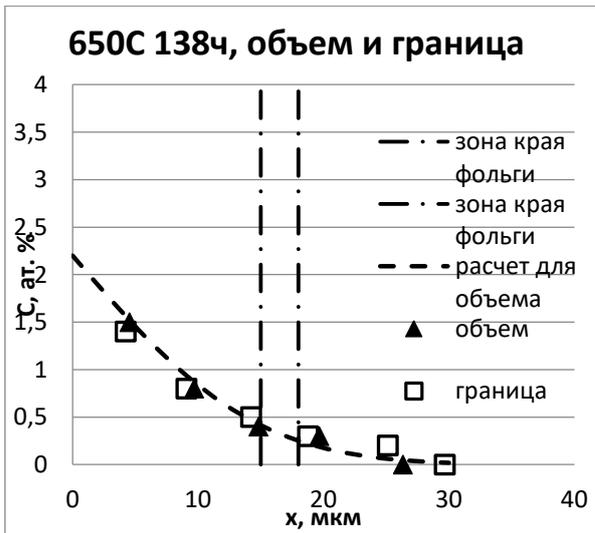
Аналогично были проведены исследования диффузии железа. Исследования проводили на массивных образцах из чистой меди и сплавах меди с железом, а также на фольгах меди. Типичные концентрационные профили представлены на рисунке 7. Учитывая ограниченную растворимость железа в меди обработку профилей проводили по уравнению:

$$c(y, z, t) = c_{\text{макс}} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (5)$$

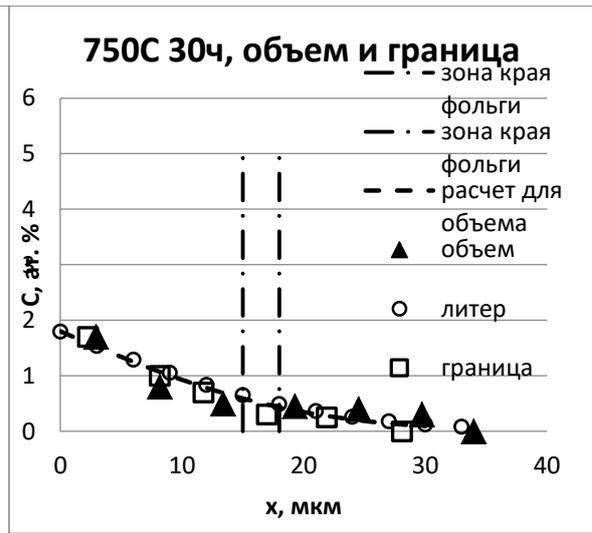
где $c_{\text{макс}}$ – концентрация Fe на поверхности раздела Fe/Cu ($z=0$)

На рисунке 8 четко прослеживается практически идентичные профили проникновения железа по границе зерна так и по объему. При этом все полученные профили хорошо описываются уравнением с одними и теми же параметрами. Определенное среднее значение коэффициента диффузии достаточно близко к литературным данным (таблица 4-6). Естественно, что в таком случае параметры зернограничной диффузии определены быть не могут.

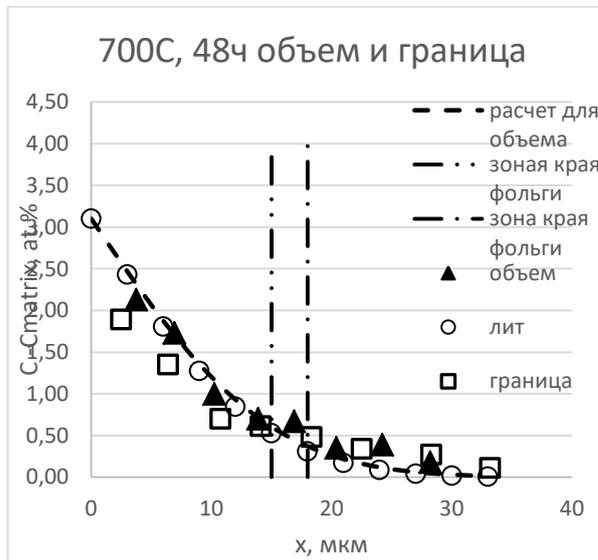
Аналогичный результат был получены на сплавах 0,3% Fe+Cu и 0,4% Fe+Cu. Таким образом, основной особенностью диффузии железа в поликристаллическую медь является отсутствие опережающей зернограничной диффузии. При этом полученные значения коэффициентов объемной диффузии хорошо согласуются с имеющимися литературными данными (рисунок 9).



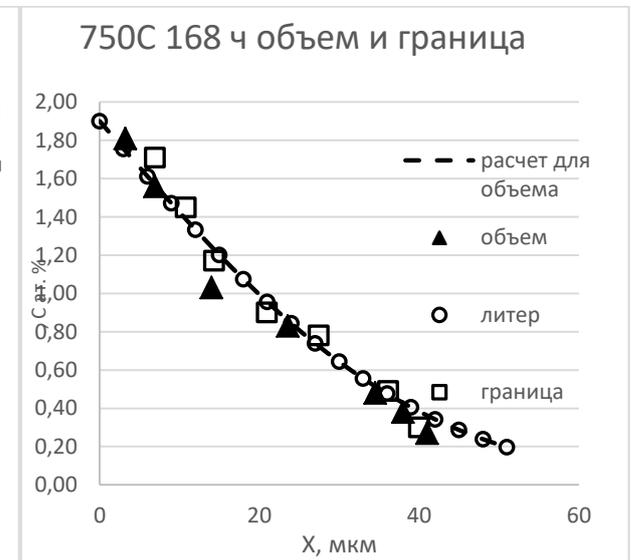
а)



б)



в)



г)

Рисунок 8 – Концентрационные профили диффузии вблизи ГЗ и вдали от нее для железа в медь и сплавы после диффузионных отжигов: а) чистая медь 650 °С, 138 ч; б) сплав Fe+Cu 750 °С, 30 ч; в) сплав Fe+Cu 700 °С и 48 ч г) сплав S+Cu 750 °С и 168 ч. (пунктирные линии соответствуют интервалу 15-18 мкм от граница нанесенного слоя).

Таблица 4 – Коэффициенты диффузии Fe в Cu (m^2/c).

T, °C	650	700	750
t, ч	138 ч	96 ч	30ч
$D_{cp} \cdot 10^{16}$	$1,7 \pm 1$	$4,5 \pm 2$	12 ± 5
$D_{лит} \cdot 10^{16}$	0.81	3,4	13

Таблица 5 – Коэффициенты диффузии Fe в сплав Fe+Cu ($\text{м}^2/\text{с}$).

t, ч	138	190	48	72	30	51
T, °C	650	650	700	700	750	750
ат% Fe	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4
$D_{\text{ср}} * 10^{16}$	$1,2 \pm 0,6$	$1,0 \pm 0,6$	$3,5 \pm 1,6$	$5,4 \pm 1$	11 ± 3	21 ± 2
$D_{\text{лит}} * 10^{16}$	0,8	0,8	3,5	3,5	13	13

Таблица 6 – Коэффициенты диффузии Fe в сплав S+Cu.

T, t	650°C 720ч	750°C 168ч
$D_{\text{экс ср}} \text{ м}^2/\text{с}, 10^{-16}$	$1,1 \pm 0,1$	9 ± 4
$D_{\text{лит}} \text{ м}^2/\text{с}, 10^{-16}$	0,8	13

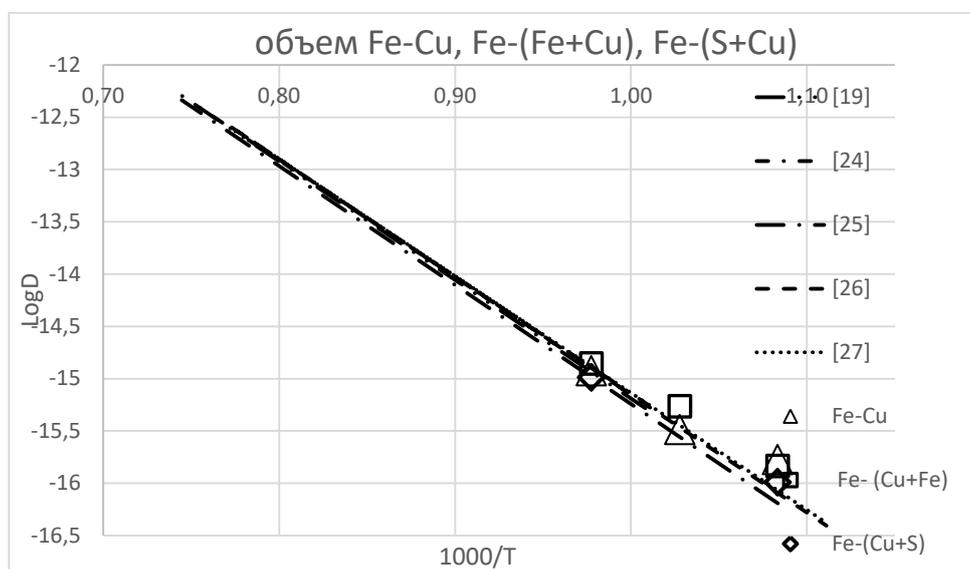


Рисунок 9 – Коэффициенты объемной диффузии Fe в Cu, Fe в Fe+Cu, Fe в S+Cu.

Еще одной особенностью диффузии в данной системе является формирование пересыщенного твердого раствора. Как видно из представленных концентрационных профилей экстраполяция на нулевую глубину показывает, что значения $c_{\text{макс}}$ превышают не только растворимость при данной температуре, но и максимальную растворимость 2,5 %. Этот эффект наблюдается для всех концентрационных профилей. Данные по максимальной концентрации в сравнении с растворимостью представлены в таблице 7-9. Обратим внимание, что определенная в работе максимальная концентрация многократно превышает растворимость при данной температуре.

Таблица 7 – Значения концентрации в твердом растворе вблизи поверхности раздела $C_{\text{макс}}$ в уравнениях, полученные в экспериментах для диффузии Fe в 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
Смакс.среднее	1,6	2,9	3,1	2,7	3,4	1,6
C_0	0,2	0,3				0,45

Таблица 8 – максимальные концентрации, полученные в экспериментах для Fe в сплавах Cu+S в сравнении с растворимостью в твердом растворе.

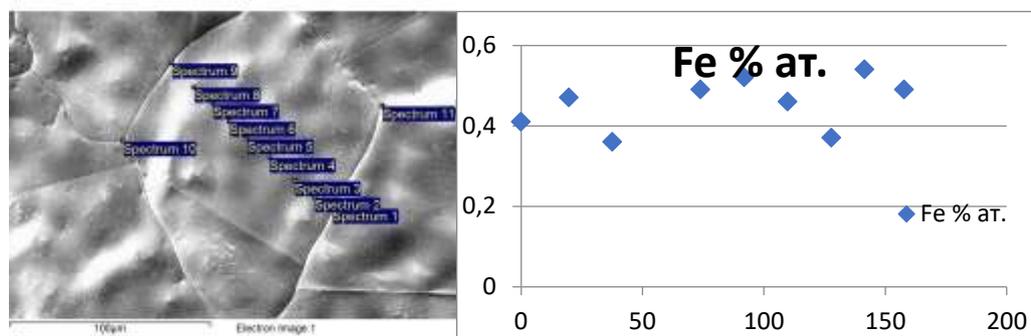
№	750 °C, 168ч	650 °C, 720ч
Fe-(S+Cu)	Смакс., ат. %	
1	2,5	2,4
2	1,9	1,6
3	2,0	2,3
4	1,9	3,6
Смакс. среднее	2,1	2,5
C_0 лит	0,45	0,21

Таблица 9 – Пересыщение в системе Fe-(Fe+Cu).

t, ч	138	190	48	72	30	51
T, °C	650	650	700	700	750	750
Ат.% Fe	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4
Fe-(Fe+Cu)	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_0 лит	0,2	0,3				0,45

Оба обнаруженных эффекта подтверждаются результатами исследований на фольгах. Во-первых, концентрации в месте выхода границ зерен на поверхность, противоположную поверхности со нанесенным слоем диффузанта, практически

совпадают с концентрациями в объеме зерна вдали от границы, как показано на рисунке 10. Во-вторых, сами значения концентраций на обратной стороне фольги таковы, что их значение может быть объяснено только тем, что на поверхности раздела Fe/Cu образовывался пересыщенный твердый раствор. В таблице 10 представлены средние значения концентрации Fe в месте выхода границы зерна и в объеме.



а)

б)

Рисунок 10 – Микрофотография фольги с нанесенным Fe после отжига а) 750 °С, 70 ч б) зависимость концентрации железа от расстояния от границы зерна. Изменение концентрации железа вдоль линии, пересекающей зерно, в соответствии с рисунком 10а.

Таблица 10 – Средние значения 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 объем
650°C, 40ч	0	0
650°C, 65ч	0,35	0,30
650°C, 120ч	0,30	0,30
650°C, 162ч	0,3	0,3
650°C, 192ч	0,30	0,3
700°C, 12ч	0	0
700°C, 24ч	0,3	0,3
700°C, 45ч	0,4	0,4
700°C, 68,5ч	0,5	0,5
750°C, 15ч	0,40	0,30
750°C, 27ч	0,40	0,4
750°C, 70ч	0,45	0,45
750°C, 140ч	0,6	0,6

Ниже представлена таблица 11 сравнения концентраций в фольге и массивных образцах для близких температур и времен.

Таблица 11 – Сравнение 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

В **третье главе** представлены обсуждения результатов изученных систем.

Полученные в работе результаты исследования объемной диффузии никеля практически не нуждаются в обсуждении, так как полностью подтверждают литературные данные, что свидетельствует о достаточной надежности измерений параметров диффузионного процесса.

Пути проникновения Ni по границам зерен больше, чем по объему, что соответствует классическому представлению диффузионного процесса в соответствующих условиях. Однако, полученные величины тройного произведения ЗГД, примерно в значительно (в 5-50) раз ниже, чем данные, полученные в работе [11] изотопным методом и еще более отличаются от полученных в [19] методом микрорентгеноспектрального анализа, аналогичному использованному в настоящей работе. Следует отметить, что метод радиоактивных изотопов не усредняет характеристики по разным границам зерен поликристалла, а определяет параметры диффузии по наиболее быстрым границам. В настоящей же работе была возможность измерения по отдельным границам. Так, что более низкие значения тройных произведений, полученных в настоящей работе – проявление естественной особенности используемых методов. Но и самые большие величины тройных произведений отличаются от данных [11] в несколько раз, а полученное значение энергии активации 165 кДж/моль значительно выше типичного значения 0,5E (половина энергии активации объемной диффузии – около 100 кДж/моль). При этом легирование Fe никак не повлияло на вышеперечисленные параметры.

Для объяснения следует принять во внимание фактор, связанный с коэффициентом обогащения, который входит в тройное произведение. В работе [11] значения коэффициентов обогащения s , которые были получены методом диффузионных измерений, варьируются от 3 до 40. Это значение получено для нестационарных условий, так как концентрация элементов при диффузии из тонкого слоя никогда не остается

близкой к постоянной величине. Согласно имеющимся данным [28] s должно быть меньше 1, что говорит об отрицательной сегрегации Ni [29]. Оценочно, это значение примерно равно 0,5. Для исследований при длительных временах и в режиме, близком к квазистационарному, коэффициент обогащения становится ближе к равновесному. Таким образом, разница, определяемая различием в коэффициентах обогащения в зависимости от условий опыта – порядок и более, а соответственно, сам коэффициент зернограничной диффузии отличается не сильно.

Что касается результатов в работе [19], то 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, которая была сделана выше (уравнение 3).

Изучение диффузии железа показало два значительных эффекта. Первый – отсутствие опережающей ЗГД железа в медь и ее сплавы с железом и серой во всем интервале температур и времен. При этом концентрационные профили по объему и границе зерна были близки и порой накладывались друг на друга, при этом полученные значения коэффициентов объемной диффузии хорошо совпадают с литературными данными. Анализ соответствия выбранных параметров отжига для каждой температуры режиму «В» показаны в таблице 12, для расчета параметров α и β и глубин проникновения по формулам (6) и (7) были выбраны следующие данные: 1) данные по ЗГД Fe в Cu [3] 2) данные по самодиффузии Cu [30] 3) данные по ЗГД Ni в Cu [11].

Таблица 12 – Параметры α и β для различных литературных данных.

T, °C	t, ч	$\alpha 1 * 10^5$	$\beta 1$	$\alpha 2 * 10^5$	$\beta 2$	$\alpha 3 * 10^5$	$\beta 3$
750	30	2	2,2	2,0	168,0	2,0	0,9
700	24	4	6,9	3,9	481,4	3,9	3,4
650	138	3	12,9	3,4	825,4	3,4	8,1

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.

Пути проникновения диффузанта по объему оценивали по формуле:

$$L_{об} = 2\sqrt{Dt} \quad (6)$$

и удвоенную Фишеровскую длину по уравнению:

$$2L = 2 * \sqrt{\frac{s\delta Dgb\sqrt{\pi t}}{2\sqrt{Dv}}}. \quad (7)$$

Ниже в таблице 13 представлены оценки глубин проникновения для различных литературных данных, где $2L_1$ рассчитывали по формуле (7) с использованием тройного произведения для самодиффузии меди [30], $2L_2$ - расчет с использованием тройного произведения диффузии Fe в Cu [3], $2L_3$ - расчет с использованием тройного произведения Ni в Cu [11].

Таблица 13 – Оценки соответствия выбранных режимов отжига режиму «В» ЗГД.

T, °C	t, ч	Dv, м ² /с *10 ⁻¹⁶	2√Dt, мкм	2L ₁ , мкм	2L ₂ , мкм	2L ₃ , мкм
750	30	14	25	49	43	31
700	24	4,7	13	44	37	31
650	138	1,1	15	70	56	55

Видно, что параметры, рассчитанные в данной работе, соответствуют режимам, при которых должна наблюдаться опережающая ЗГД.

В таблице 14 для вышеперечисленных расчетов были взяты данные тройного произведения Ni в Cu, полученные в данной работе, которые показывают, что теперь пути объемной диффузии превышают пути зернограничной, что находится в согласии с результатами проведенных экспериментов.

Таблица 14 – Результаты расчета параметров.

T, °C	t, ч	α*10 ⁵	B	2Lф, мкм	2√Dt, мкм	Dv*10 ¹⁶ , м ² /с
750	30	2,2	0,13	11	25	14
700	24	3,9	0,17	7	13	4,7
650	138	3,4	0,15	8	15	1,1

Времена, при которых пути объемной и зернограничной диффузии должны быть примерно равны, показаны в таблице 15.

Таблица 15 – Оценки времен, для выбранных температурных режимов.

T, °C	t, ч	2Lф, мкм	2√Dt, мкм	Dv*10 ¹⁶ , м ² /с
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 превышал

объемный, времена должны быть еще меньше. Необходимо добавить еще и то обстоятельство, что согласно имеющимся данным об адсорбции железа в меди обеднение границ должно быть еще более сильное, чем для никеля, и согласно оценкам, сделанным в [14] составляет 0,1-0,3, а соответственно, пути диффузии по ГЗ будут еще меньше.

Полученные данные показывают, что предварительное легирование меди железом не меняет кинетических характеристик границ зерен. Это соответствует данным работы [3] где добавление Fe в количестве менее 0,8 % вес., не приводило к изменению тройного произведения ЗГД. Очень сильный эффект наблюдали лишь для образцов с 0,8% вес. Fe и только при одной температуре.

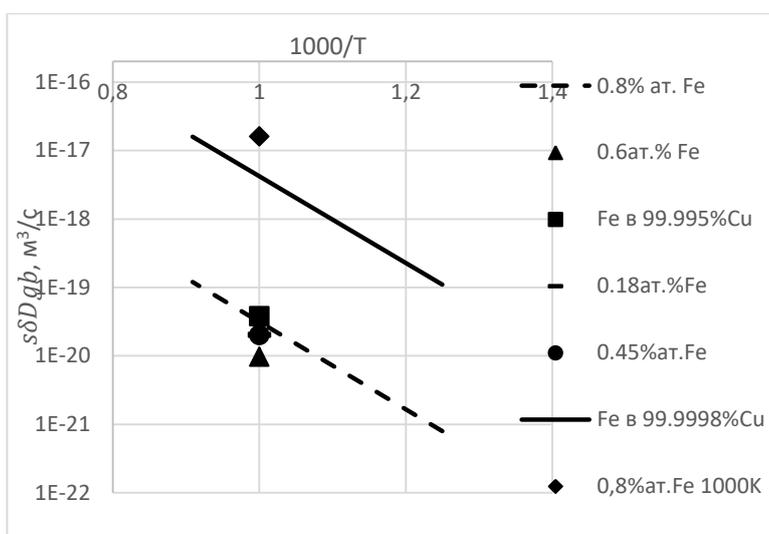


Рисунок 11 – Зависимость $s\delta Dgb$ от $1000/T$ для ЗГД Fe в Cu согласно работам [3,4]

На рисунке 11 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 в меди, легированной 0,18- 0,6 % вес. Fe соответственно располагаются в пределах статистической погрешности тройного произведения в медь чистотой 99,995% вес., а легирование 0,8% вес. Fe близко к тройному произведению в медь чистотой 99,9998% вес. Согласно работе [3], при температурах 717, 900, 1100 К пути ЗГД достигают 130 мкм, а активность изотопа падает на 4 порядка. При температуре 1000К и легированием 0,8% вес. Fe путь ЗГД выделяется из трех остальных режимов. Но проведенная нами оценка параметров по данным этой работы (представлена в таблице 16) не совпадает с данными приведенными авторами.

Таблица 16 – Оценки соответствия выбранных режимов отжига режиму «В» ЗГД Fe в Cu работы [3].

T, °C	t, ч	$\alpha \cdot 10^5$	β	2L ϕ , мкм	L, мкм	Dv, м ² /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 16 можно увидеть, что пути диффузии по объему и по ГЗ существенно различаются только при температуре в 444С и 727 °С и легировании 0,8% Fe. В последнем случае наблюдается очень значимое отличие как от случая нелегированной меди той же чистоты, так и для этого же сплава и других температур. Авторы работы [4] указывают, что установлено необычное поведение растворенного вещества для диффузии Fe в Cu при температуре выше 949К. Также приводят результаты моделирования диффузии со значительным слоем Fe, в котором граница зерна внезапно смещается от своего исходного положения на несколько атомных плоскостей, оставляя поблизости слой обогащенный Fe. В остальных случаях опережающей ЗГД не должно наблюдаться, так как пути объемной диффузии больше ЗГД. Таким образом, полученные в настоящем исследовании результаты не противоречат результатам ранних исследований [3,4], хотя формально наблюдаем эффект существенно отличается.

Вторая особенность диффузии железа в меди, обнаруженная в работе, формирование пересыщенного твердого раствора железа в меди вблизи поверхности раздела Fe/Cu. На рисунке 8 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 (6) 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_s очень слабо зависит от времени. Согласно литературным данным [31] лишь при увеличении времени до 720 часов приводит к меньшим значениям пересыщения. Среднее пересыщение при разных температурах представлено в виде таблицы 17 и на рисунке 12 в сравнении с растворимостью при данной температуре. Видно, что отношение C_s / C_0 находится в интервале от 5 до 15 раз.

Таблица 17 – Усредненное пересыщение в Fe-Cu, Fe-(Fe+Cu) и Fe-(S+Cu).

T, °C	C _{макс} , ат. % Fe	C ₀ лит	C _{макс} /C ₀
650	3,1	0,21	14,8
700	3,0	0,3	9,4
750	2,2	0,46	4,8

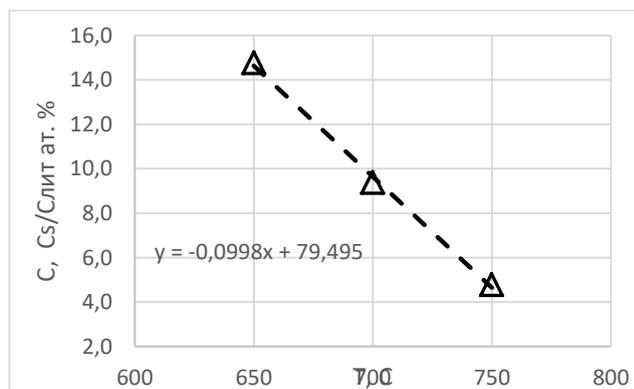


Рисунок 12 – Зависимость отношения усредненного пересыщения к литературной растворимости в системах Fe-Cu, Fe-(Fe+Cu) и Fe-(S+Cu) в зависимости от температуры.

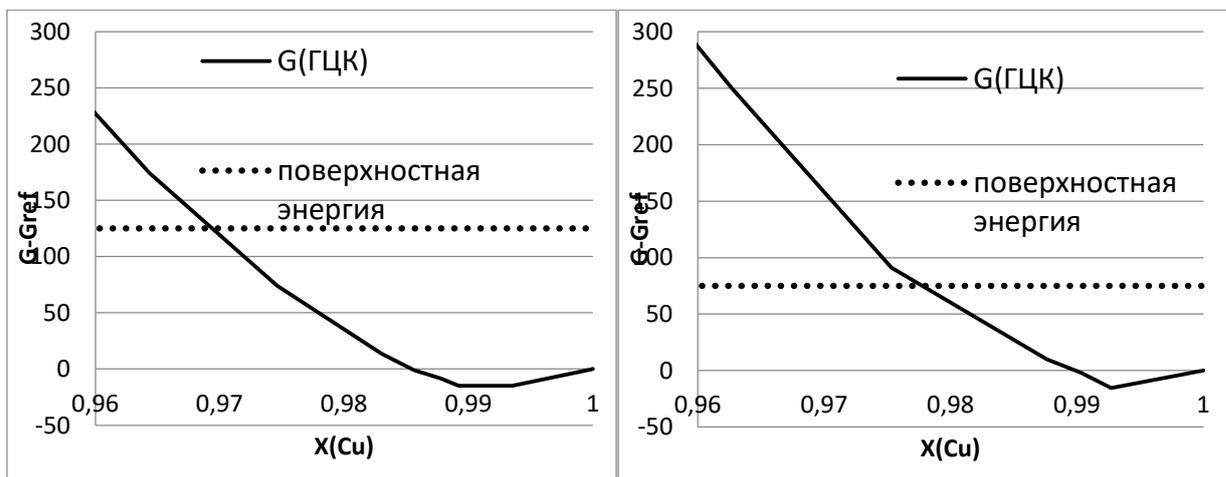
Рассмотрим этот результат с точки зрения термодинамической возможности образования пересыщенного твердого раствора. Очевидно, что образование твердого раствора на основе меди будет выгодно, для раствора любой концентрации, для которого энергия Гиббса раствора меньше, чем энергия Гиббса чистых компонентов, взятых в соотношении, равном концентрации раствора. В зависимости от концентрации эта линия, соответствует прямой, соединяющей точки, соответствующие энергиям Гиббса чистых компонентов:

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

$$G (\text{смесь чистых элементов}) = k + bX (\text{Cu}) \quad (8)$$

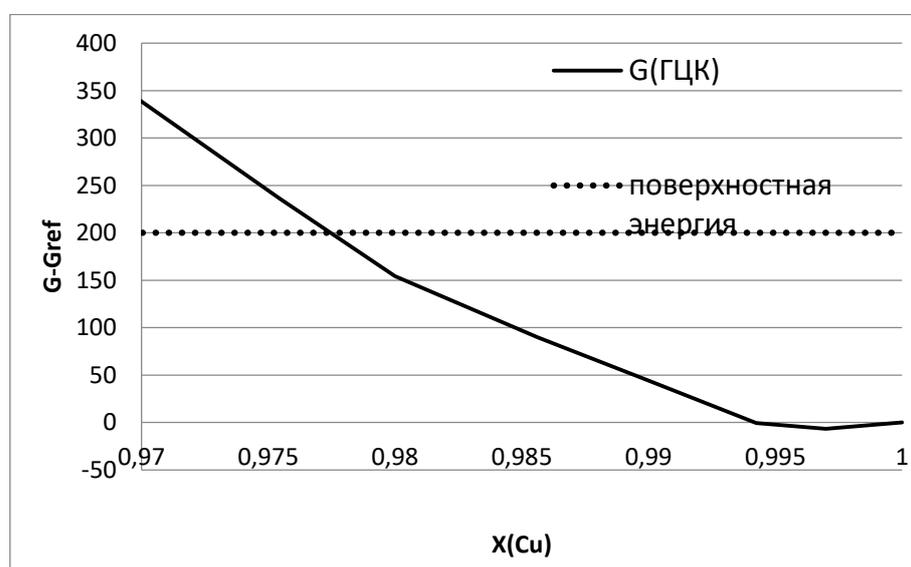
где, $k = G$ (чистое железо) и $b = (G$ (чистая медь) $- G$ (чистое железо))

Кривая для 1 моля раствора соответствует линии $G(\text{ГЦК})$ на графике рисунка 13. 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. 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.



а)

б)



в)

Рисунок 13 – Кривые энергий Гиббса для ГЦК фаз с обогащенной медью «стороны» а) 750°C б) 700°C в) 650°C.

Дополнительной причиной пересыщения вблизи поверхности раздела может быть нерелаксированная энергия поверхности. Понятно, что при осаждении 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 эксперимента или ее релаксация очень медленная. Эта избыточная энергия, распределяется по обе стороны границы раздела и изменяет энергию Гиббса 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 $0,6 \text{ Дж/м}^2$ [32]. На рисунке 11 представлены пунктирные линии (обозначенные «поверхностная энергия»), таким образом, чтобы можно было описать возможное пересыщение. Видно, что дополнительная энергия для Fe и Cu должна составлять около 100-200 Дж/моль (что соответствует некомпенсированной межфазной энергии $0,05 \text{ Дж/м}^2$, распределенной в две фазы на межатомном расстоянии 2-3 атомных слоя). Этот эффект, с одной стороны, не очень значительный с точки зрения энергии, но позволяет объяснить полученные результаты. Описание показывает, что пересыщение будет проявляться долгое время при низких температурах, а при высоких 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 релаксирует, а точки, которые определяют составы сосуществующих фаз, движутся в сторону общей касательной.

Заключение

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

При проведении исследований были получены следующие результаты:

- показано, что параметры диффузии по объему близки к известным литературным данным, аппроксимированным с высоких температур.
- 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 зернограницной диффузии Ni в Cu и аномальное поведение ЗГД Fe в Cu связано с отрицательной адсорбцией;
- получено модифицированное уравнение Уиппла для корректной обработки профилей для зернограницной 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.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах

1. A. Khairullin, V. Nikulkina, S. Zhevnenko, A. Rodin, Peculiarity of Grain Boundary Diffusion of Fe and Co in Cu., Defect and Diffusion Forum, Vol. 380, pp. 135-140, 2017
2. Хайруллин А.Х., Родин А.О., Особенности диффузии Fe в Cu, Актуальные проблемы современной науки, техники и образования, 2018, Т.9, номер 2, стр. 56-58
3. Diffusion and segregation behavior of Fe and Co in Cu, A. Rodin, A. Khairullin, Materials Letters, V. 239, 2019, P. 102-104.
4. A. Rodin, A. Khairullin Peculiarities of Fe and Ni Diffusion in Polycrystalline Cu, Materials 2023.

Материалы конференций и тезисы докладов

1. Rodin, A. Khairullin, A. Fe DIFFUSION IN Cu-Fe ALLOYS, XV INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTEGRANULAR AND INTERPHASE BOUNDARIES IN MATERIALS ИВ-2016, MOSCOW, July 2016, с. 129.
2. Хайруллин А.Х., Родин А.О., Особенности диффузии в системе Fe-Cu, Co-Cu, ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНЫХ СТРУКТУР В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ, Барнаул, сентябрь, 2016, с.99.
3. A. Khayrullin, S. N. Zhevnenko, A.O. Rodin, Peculiarities of diffusion of Fe and Co in polycrystalline Cu, DSL 2017, Vienna, Austria, June.

4. Khairullin A., Rodin A., Zhevnenko S., Peculiarities of Fe and Co GB diffusion in Cu, 34th European Conference on Surface Science – ECOSS-34, Aarhus C, Denmark, August 2018
5. Хайруллин А.Х., Родин А.О., ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ Ni-(Fe+Cu), 2ая конференция «Физика Конденсированных Состояний», посвященной 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна. Черноголовка (31-го мая по 4-е июня 2021 года), с. 319.

Список используемых 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 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.
- 9 Barreau, G., Brunei, G., and Cizeron, G., "Determination of Heterodiffusion Coefficients at Infinite Dilution of iron and Chromium in Pure Copper," Acid sci 1971.
- 10 Renouf T.J, Phil. Mag. 22 (1970) 359.
- 11 Divinski SV, Lohmann M, Herzig Chr (2004) Acta Mater 53, 1249
- 12 Lohmann M, Divinski SV, Herzig Chr. Z Metallkd, 2003, 94, 249.
- 13 Mackliet, C.A., Phys.Rev. 1958, V.109.
- 14 Ikushima, A., J. Phys. Soc. Jpn. 1959, V. 14.

- 15 Monma, K., Suto, H., Oikawa, H., J.Jpn. Inst. Met. 1964, V. 28
- 16 Fogelson R.L., Ugay Ya. A, Pokoeyev A.V., Izv Vyssh Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall. 16 (1973) 143
- 17 Anusavice, K.J., de Hoff, R.T., Metall. Trans. 1972, V.3
- 18 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
- 19 Aljeshin A., Prokofjev S., Poverkhnost, Fizika, Khimiya, Mechanika 9 (1986) 131.
- 20 Renouf T.J, Phil. Mag. 22 (1970) 359
- 21 Krishtal M.A., Sherbakov L.M., Mokrov A.P. Markova N.A., Phys. Met. Metallogr. 29 (1970) 82
- 22 Yukawa S., Sinnott M., Trans. AIME 203 (1955) 996
- 23 Divinski SV, Lohmann M, Herzig Chr (2004) Acta Mater 53, 1249
- 24 Mullen, J.G., Phys.Rev. 1961, V.121.
- 25 Barreau, G., Brunei, G., and Cizeron, G., "Determination of Heterodiffusion Coefficients at Infinite Dilution of iron and Chromium in Pure Copper," Acid sci 1971.
- 26 A Almazouzi, MP Macht, V Naundorf, G Neumann - Physical Review B, 1996 – APS
- 27 Sen S.K., Dutt M.B., Barua A.K., Phys. Status Solidi 45 (1978) 657
- 28 B. Bokstein and A. Rodinm Surface Tension Gradient as Additional Driving Force for Grain Boundary Diffusion.Equilibrium and Non-Equilibrium Cases, *Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2013, т. 35, № 9, сс. 1223—1230
- 29 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.
- 30 Kuper A., Letaw H., Slifkin L., Sonder E., Tomizuka C.T., Phys. Rev. 96 (1954) 1224.
- 31 A.Rodin, D. Prokoshkina, A. Itckovitch, N. Dolgoplov, 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
- 32 Zhevnenko, S., Rodin, A., Smirnov, A. Surface phase transition in Cu-Fe solid solutions (2016) *Materials Letters*, 178, pp. 1-4.

Диссертация была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания FSME-2023-0007.