

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. АРХАРОВ, С. И. ИВАНОВСКАЯ и Н. Н. СКОРНЯКОВ

**О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ
НА ФРОНТАЛЬНУЮ ДИФФУЗИЮ СЕРЕБРА
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ МЕДЬ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 12 I 1953)

В работе (1) было обнаружено, что присутствие малых* количеств сурьмы или бериллия в твердом растворе на основе меди оказывает существенное влияние на скорость диффузии серебра и на форму диффузионного фронта. Как оказалось, повышение содержания сурьмы в твердом растворе ее в меди ускоряет диффузию серебра извне в этот твердый раствор. Благодаря этому при малых значениях средней концентрации сурьмы в поликристаллическом твердом растворе резко выявляются неравномерности фронта диффузии в местах резкой неоднородности концентрации сурьмы. Вдоль межкристаллитных границ, где, вследствие внутренней адсорбции (2), концентрация сурьмы существенно повышена, диффузия серебра идет значительно быстрее, чем через толщу каждого кристаллита, и фронт диффузии заходит в глубь насыщаемой серебром меди клиньями вдоль межкристаллитных границ.

Бериллий, так же как и сурьма, обогащает слои, прилегающие к межкристаллитным границам поликристаллической меди, но, в противоположность сурьме, он замедляет** диффузию серебра в твердый раствор медь — бериллий.

Как было установлено в работе С. А. Немнонова (3), проведенной в нашей лаборатории другим методом, аналогичное влияние сурьма и бериллий, присутствуя в меди, оказывают на диффузию цинка в меди. При этом также выявился горофильный характер каждой из этих двух примесей относительно меди, т. е. их склонность к положительной межкристаллитной внутренней адсорбции.

Настоящее исследование, предпринятое как продолжение и развитие работы (1), имело целью выяснить влияние малых примесей железа в меди на диффузию в нее серебра, а также аналогичное влияние совместного присутствия двух или трех примесей ($Sb + Be$, $Sb + Fe$, $Be + Fe$, $Sb + Be + Fe$). Опыты проводились по той же металлографической методике, что и в работе (1).

В первой части работы были исследованы сплавы меди с железом с содержанием от 0,001 до 0,04% Fe. Оказалось, что диффузия серебра

* Сравнительно с растворимостью при данной температуре.

** Это обстоятельство не может, однако, вызвать местной задержки продвижения диффузионного фронта у межкристаллитных границ ввиду того, что диффузия в такие «отстающие» участки идет сбоку, из соседних областей далеко продвинувшегося фронта диффузии, и «отстающие клинья» фронта благодаря этому смыкаются. В случае же присутствия сурьмы в меди, диффузия в боковых направлениях приводит к уширению «выступающих клиньев» диффузионного фронта и этим лишь усиливает степень их выраженности в микроструктурной картине.

извне в такую медь идет с образованием выступов диффузионного фронта вдоль межкристаллитных границ насыщаемого металла. Однако здесь имеется отличие от картины диффузии серебра в медь, содержащую примесь сурьмы. При диффузии серебра в медь, содержащую железо, выступы диффузионного фронта очень узки и далеко заходят в глубь меди вдоль межкристаллитных границ, образуя разветвленную кружевную сеть (см. рис. 1), тогда как фронт диффузии серебра в медь с примесью сурьмы имеет выступы в форме сравнительно коротких и широких клиньев (см. рис. 2).

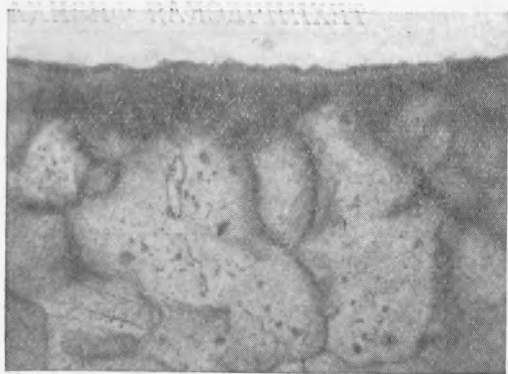


Рис. 1. Вид диффузионной зоны при диффузии серебра в медь, содержащую 0,04% Fe

меди при охлаждении образца). При наличии же в меди примеси железа выступы диффузионного фронта окрашиваются при тех же условиях травления значительно слабее, получая одинаковую окраску и в центре и на периферии (на переднем краю фронта), причем требуется более длительное травление.

Наличие выступов диффузионного фронта при диффузии серебра в медь с примесью железа можно объяснить, как и в случае примеси сурьмы в меди, горофильностью примеси (железа) относительно меди, как растворителя, и ускоряющим влиянием железа в меди на диффузию серебра.

Различие же в форме и травимости выступов диффузионного фронта в этих двух случаях можно объяснить, предполагая, что скорость диффузии серебра в медь резко зависит от концентрации примеси железа, нежели сурьмы. При этом серебро, диффундируя в медь, содержащую железо, ускоренно продвигается вдоль межкристаллитных зон, сильно обогащенных горофильным железом, но возможности распространения серебра из этих зон в боковых (поперечных) направлениях в толщину зерен ограничены, так как концентрация железа в этих направлениях быстро спадает и соответственно затухает его ускоряющее влияние на диффузию серебра. При таких условиях вдоль межкристаллитной границы образуется длинный и узкий выступ диффузионного фронта.

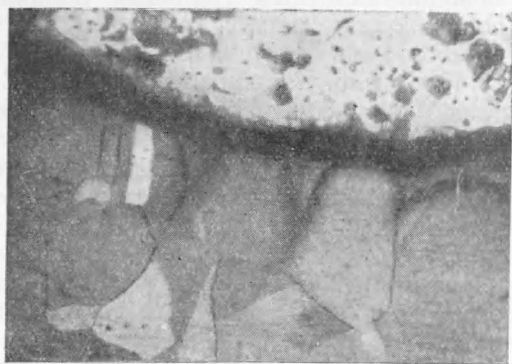


Рис. 2. Вид диффузионной зоны при диффузии серебра в медь, содержащую 0,2% Sb

* Состав травителя: 10% персульфата аммония и 20% аммиака в воде.

Концентрация серебра высока только в очень узкой осевой полосе выступа и резко падает к краям; поэтому выступ протравливается слабо.

Предпринятая нами попытка выявить различие в скорости диффузии серебра в медно-железные твердые растворы с различными концентрациями железа дала отрицательный результат: существенных различий не оказалось. Это увязывается с тем, что высказанным предположением: железо оказывает заметное ускоряющее влияние на диффузию серебра в медь только в тех случаях, когда железо присутствует в больших концентрациях. В межкристаллитной переходной зоне, вообще говоря, концентрация горофильного элемента может превышать растворимость его в толще кристаллита (при данной температуре). Поэтому если даже средняя концентрация железа в твердом растворе его в меди близка к его растворимости (вообще говоря, довольно малой), то все еще не будет наблюдаться заметного ускорения роста сплошной диффузионной зоны при фронтальной диффузии серебра.

Контрольные опыты показали, что при диффузии серебра в медь, даже насыщенную железом, выступы диффузионного фронта все еще образуются. Это указывает на то, что концентрация железа в межкристаллитной зоне, создаваемая внутренней адсорбцией, превышает растворимость в кристаллической решетке. Если же концентрация примеси в пограничной зоне (создаваемая внутренней адсорбцией) близка к растворимости в толще кристалла, то при достижении насыщения сплава в целом концентрация в толще кристаллов и в пограничных зонах уравнивается и диффузионный фронт полностью сглаживается, что и имеет место в случае диффузии серебра в сплав медь — сурьма (1).

Таким образом, влияние каждой из исследованных трех горофильных примесей (Sb, Be, Fe) на фронтальную диффузию серебра в медь металлографически выявляется резко различно. В случае бериллия фронт диффузии серебра ровный, без выступов, а средняя ширина диффузионной зоны значительно меньше, чем в чистой меди без примесей (тем значительней, чем мельче зерно меди). В случае сурьмы диффузионный фронт имеет короткие клиновидные выступы, интенсивно окрашиваемые персульфатным травителем. Наконец, в случае железа фронт диффузии серебра имеет узкие, длинные слабее протравливающиеся выступы.

Ввиду резкого различия признаков присутствия той или иной из указанных трех горофильных примесей в микроструктурной картине диффузии серебра представляется возможным, наблюдая эту картину, исследовать поведение двух или трех из этих примесей при их одновременном присутствии в меди. Можно думать, что различные горофильные элементы относительно одного и того же раствора обладают различной «степенью горофильности», т. е. в разной степени снижают поверхностную энергию раствора, или, точнее говоря, избыточную энергию переходных межкристаллитных зон, обогащая эти зоны. Поэтому возможна своего рода «конкуренция» различных горофильных примесей, совместно присутствующих в одном и том же твердом растворе. Результатом такой конкуренции может быть либо полное вытеснение одной из

Таблица 1

Тип картины диффузионного фронта при диффузии серебра в сплав данного состава при 500°, в течение 80—120 час.

Содержание примесей в исследованных сплавах (основа — медь), %			Соответствует случаю диффузии серебра в медь, содержащую:
Sb	Be	Fe	
0,2	—	0,004	Fe
0,2	—	0,001	Sb
—	0,02	0,008	Fe
—	0,2	0,040	Fe
0,2	0,2	0,001	Sb
0,1	0,2	0,001	Be
0,2	0,2	0,004	Fe
0,2	0,2	0,040	Fe
0,5	—	0,004	Sb
—	0,5	0,004	Промежуточн. между Fe и Be, сходный с Sb

примесей другой из зон адсорбционного обогащения при некотором соотношении средних значений концентрации этих примесей, или же совместное обогащение ими этих зон — при ином соотношении концентраций. Ввиду того, что внутренняя адсорбция той или иной примеси приводит к различным последствиям в отношении изменения свойств сплава, данный вопрос в общей постановке приобретает важное теоретическое и практическое значение. Мы попытались подойти к решению этого вопроса в частном случае указанных выше горюфильных примесей (Sb, Be, Fe) в меди.

Были проведены опыты по диффузии серебра в образцы меди, содержащей различные комбинации примесей с разным соотношением их концентрации. В табл. 1 приведен состав исследованных сплавов и характер металлографической картины диффузионного фронта, соответственно трем вышеуказанным типам. Результаты этих опытов показывают, что при каждом определенном соотношении концентрации горюфильных примесей на характере диффузии серебра сказывается в основном наличие одной из них. Следовательно, при каждом из исследованных, качественно и количественно различных, сочетаний примесей одна из них преобладающим образом участвует в межкристаллитной внутренней адсорбции. Возможны, однако, и случаи совместной адсорбции разных примесей, когда действия их (в данном случае на ход диффузии серебра) складываются, что особенно ясно проявилось в меди с 0,5% Be и 0,004% Fe, где бериллий лишь частично парализовал ускоряющее влияние железа на диффузию серебра вдоль межкристаллитных границ, но все же существенно снизил его.

Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
12 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, Т. Ю. Гольдштейн, ДАН, 66, 1113 (1949); Тр. ИФМ УФАИ, в. 11, 81 (1950). ² В. И. Архаров, там же, в. 8, 54 (1946); в. 12, 94 (1951). ³ С. А. Немнонов, там же, в. 11, 90 (1950).