

## РАСЧЕТ МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**И.Н. Сергеев<sup>1</sup>, В.К. Кумыков<sup>1</sup>, В.А. Созаев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет  
Российская Федерация, Нальчик, ул. Чернышевского, 173;*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет)»*

*E-mail: [sergeev@kbsu.ru](mailto:sergeev@kbsu.ru)*

## CALCULATION OF INTERPHASE CHARACTERISTICS OF THE POLYCRYSTALLINE COPPER USING THE DATA OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

**I.N. Sergeev<sup>1</sup>, V.K. Kumykov<sup>1</sup>, V.A. Sozaev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian state university  
173 Chernyshevskogo St., Nalchik, Russia;*

<sup>2</sup>*Federal State Budget-Funded Educational Institution of Higher Vocational Education  
“North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)”*

*44 Nikolaeva str., Vladikavkaz, Russia*

*E-mail: [sergeev@kbsu.ru](mailto:sergeev@kbsu.ru)*

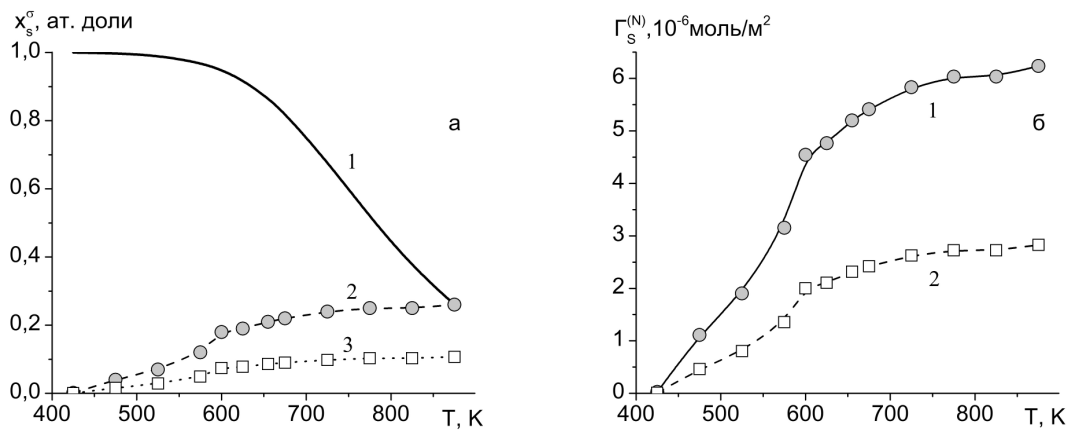
В работе обсуждается возможность применения данных по составу свободной поверхности, полученных методом ОЭС, для оценки поверхностного и межзеренного натяжения, а также зернограницной прочности поликристаллической меди. С использованием известных теоретических моделей показано, что сегрегация примесной серы приводит к заметному снижению указанных характеристик, при этом энергия разрушения межзеренной границы уменьшается на 5...8 %.

The paper discusses the possibility of use of AES-method data concerning the composition of the free surface for evaluation of the surface and intergranular tension, and also the grain-boundary strength of polycrystalline copper. It has been shown via the known theoretical models that the segregation of sulfur impurity leads to an essential reduction in these characteristics, meanwhile the fracture energy of the grain boundary is reduced by 5 ... 8%.

Межфазное, в том числе, поверхностное натяжение  $\sigma$  – одна из основных характеристик различных границ раздела, определяющая реконструкцию внешних атомных слоев, эмиссионные и каталитические свойства сплавов, процессы адсорбции и окисления. Сера и другие поверхностно-активные примеси, всегда присутствующие в меди и ее сплавах, в процессе технологической термообработки могут накапливаться на межфазных границах и влиять на  $\sigma$ . Кроме того, исследования межфазной сегрегации показали взаимосвязь равновесного состава свободной поверхности и концентрации примеси на границе зерна [1]. Поверхностное натяжение поликристаллических металлов в твердом состоянии с достаточной точностью можно измерить в контролируемой атмосфере методом нулевой ползучести [2], однако эти исследования технически сложны, трудоемки и проводятся только в узкой области температур, близких к температуре плавления исследуемого образца. К настоящему времени сведения о совместном применении Оже-электронной спектроскопии и метода нулевой ползучести в литературе отсутствуют, в связи с чем возрастает актуальность теоретических прогнозов влияния сегрегации на  $\sigma$ , основанных на экспериментальных результатах анализа поверхности [3]. Данная работа посвящена термодинамическим оценкам влияния сегрегации примесной серы на поверхностное и межзеренное натяжение, а также зернограницную прочность поликристаллической меди с объемным содержанием серы ~0,006 ат. %.

Для измерения состава свободной поверхности медного поликристалла использовали оже-электронный спектрометр с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа. Оже-спектры регистрировали в диапазоне температур 300...875 K при ступенчатом нагреве образца в условиях, близких к равновесным [4]. На основе этих данных в модели монослойной сегрегации рассчитывалась адсорбция примеси  $\Gamma_s^{(N)}(T)$  (в  $N$ -варианте) и ее изменение с температурой отжига. Более подробно методика эксперимента и обработки данных описана в [4]. Полученные результаты представлены на рис. 1, а и б.

Из рис. 1(а) видно, что в области низких температур ( $T \leq 450$  K) сегрегация «заморожена» вследствие низкой диффузионной подвижности атомов (кривая 2а). С ростом температуры обогащение поверхности примесью сначала быстро нарастает, а затем стабилизируется при  $T > 850$  K на уровне ~25 ат. %. Для сравнения с экспериментальным профилем на этом же рисунке показано изменение концентрации  $S$  с температурой в модели Маклина - Лэнгмюра (кривая 1а). Температурный профиль адсорбции  $S$  на свободной поверхности, показанный на рис. 1(б) (кривая 1б), по характеру совпадает с ходом кривой  $x_s^\sigma(T)$ , что типично для предельно-разбавленных растворов. Максимальное значение адсорбции составило  $\Gamma_s^{(N)} = 6,2 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.



**Рис. 1** - Температурная зависимость концентрации (а) и адсорбции серы (б) на межфазных границах  $S_i$ : кривая 1а - модель Маклина - Лэнгмюра для свободной поверхности, 2а - концентрация  $S$  на поверхности меди  $x_s^\sigma(T)$  по данным ОЭС, 3а - оценка изменения с температурой зернограницной концентрации серы  $x_s^{gb}$ , кривые 1б и 2б – адсорбция на свободной поверхности  $\Gamma_s^{(N)}(T)$  и на границе зерен  $\Gamma_{gb}^{(N)}(T)$ , соответственно

Идеальную работу разрушения межзеренной границы  $\gamma^0$  можно оценить с помощью выражения [5, 6]:

$$\gamma^0 = 2\sigma^s - \sigma^{gb}, \quad (1)$$

где  $\sigma^s$  - энергия новой (свободной) поверхности металла, возникшей в результате разрушения границы,  $\sigma^{gb}$  - энергия границы зерна до разрушения. Для многих металлов, в том числе для меди, среднее поверхностное натяжение границ зерен  $\sigma^{gb} \approx 0,33 \sigma^s$  [7], поэтому  $\gamma^0 \approx 1,77 \sigma^s$ . Если в результате термообработки сегрегирующая примесь снижает  $\sigma^s$  и  $\sigma^{gb}$ , то уменьшается и энергия разрушения. С другой стороны, когезивная прочность границ зависит от соотношения размеров атомов примеси и матрицы, которое, в свою очередь, связано с параметрами элементарной ячейки чистых компонентов. При таком подходе относительное изменение энергии разрушения границы в процессе сегрегации описывается выражением [6]:

$$\frac{\gamma^b}{\gamma^{b0}} = 1 + \frac{x_s^{gb}}{2} \left[ \frac{E_s^c / a_s^2}{E_{Cu}^c / a_{Cu}^2} - 1 \right], \quad (2)$$

где  $\gamma^{b0}$  и  $\gamma^b$  - энергия разрушения беспримесной границы и границы, обогащенной атомами серы,  $x_s^{gb}$  - средняя концентрация примеси на границе зерен,  $E_s^c$ ,  $E_{Cu}^c$ ,  $a_s$ ,  $a_{Cu}$  - работа когезии и среднее межатомное расстояние для чистых серы и меди, соответственно. В обоих

подходах основную трудность для численных оценок представляет определение  $x_s^{gb}$ . Взаимосвязь  $x_s^\sigma$  и  $x_s^{gb}$  является предметом теоретических дискуссий и целью ряда экспериментальных исследований [1, 6-8]. Наиболее достоверные данные, по нашему мнению, получены в работе [1] при одновременном анализе методом ОЭС свободной поверхности и межзеренной границы одного и того же бикристалла предельно разбавленного раствора *Cu-Bi*. Эти результаты позволяют сделать вывод, что для межзеренных границ общего типа можно принять  $x_s^{gb} \approx 0,4 x_s^\sigma$ . На рис. 1(а) построен температурный профиль  $x_s^{gb}(T)$ , основанный на этой корреляции (кривая 3а). Максимальное обогащение границ зерен серой в этой модели  $x_s^{gb}(\text{max}) \approx 11$  ат. %.

Влияние адсорбции примесной серы  $\Gamma_s^{(N)}(T)$  на поверхностное натяжение меди в приближении регулярных растворов можно оценить с помощью данных, полученных методом ОЭС. В случае разбавленных растворов с высокой энергией сегрегации примеси и без учета энтропийных эффектов выражение, связывающее  $\sigma$  сплава и  $\Gamma^{(N)}$ , имеет вид [9]:

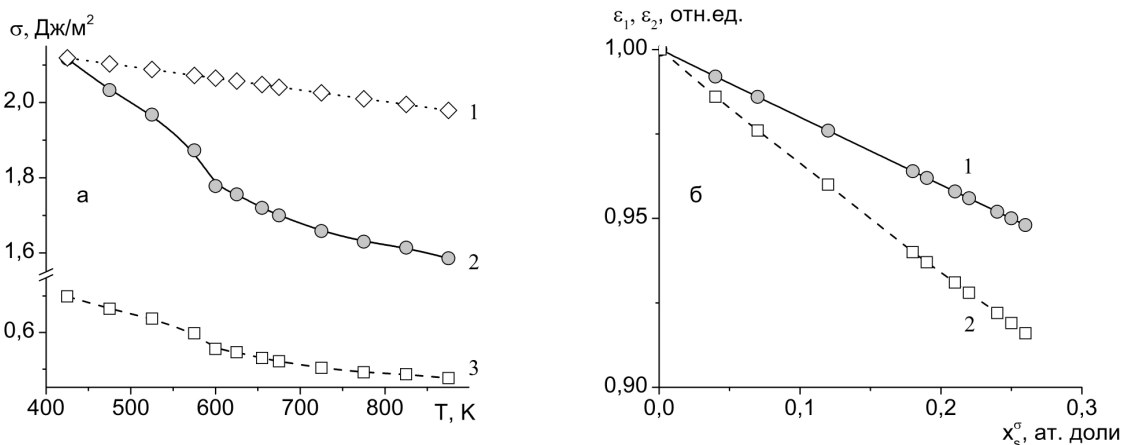
$$\sigma(T) = \sigma_{02} - \Delta H_{\text{segr}} \cdot \Gamma^{(N)}(T) \dots \quad (3)$$

где  $\Delta H_{\text{segr}}$  – энтальпия сегрегации примеси,  $\sigma_{02}$  – поверхностное натяжение чистого растворителя, зависящее от температуры. Энтальпия равновесной сегрегации серы, необходимая для расчетов по формуле (3), определяется из экспериментальных кривых  $x_s^\sigma(T)$  (см. рис.1(а)) с помощью соотношения Ленгмюра – Маклина [5]. В области температур  $T=750\dots 875$  К среднее значение  $\Delta H_{\text{segr}}$  в сплаве *Cu-0,006* ат. % *S* составило  $\sim 63,1$  кДж/моль. Другие физические параметры, использованные в расчетах, взяты из справочной литературы (см. таблицу) [10]. Отметим, что аналогичная методика применима и для границ зерен. С этой целью на рис. 1(б) построен температурный профиль адсорбции *S* на межзеренной границе *Cu* (кривая 2б).

Таблица:

Физические параметры *Cu* и *S*, использованные в расчетах [9]

| Компонент | $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> (T, К) | $d\sigma/dT$ , Дж/(м <sup>2</sup> ×К) | <i>a</i> , нм |
|-----------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------|
| <i>Cu</i> | 1,83 (1357)                         | $-3,1 \times 10^{-4}$                 | 0,226         |
| <i>S</i>  | 0,069 (386)                         | $-0,6 \times 10^{-4}$                 | 0,296         |



**Рис. 2** - Температурная зависимость межфазного натяжения (а) и изменение зернограницной прочности с концентрацией серы (б) электротехнической меди марки М06. Кривая 1а - температурная зависимость поверхностного натяжения чистой меди, 2а - влияние сегрегации на  $\sigma_s^0$  в модели регулярных растворов (расчет по уравнению 3), 3а - влияние сегрегации на межфазное натяжение границ зерен  $\sigma_s^{gb}$ . Кривая 1б - изменение энергии разрушения границы  $\epsilon_2 = \gamma^b / \gamma^{b0}$  с ростом  $x_s^{gb}$ , расчет по уравнению (2), 2б - расчет по уравнению (1),  $\epsilon_1 = \gamma^s / \gamma^0$ ,  $T=300$  К

Результаты расчетов температурной зависимости межфазного натяжения по уравнению (3) с учетом сегрегации серы представлены на рис. 2(а). Кривая 1а показывает снижение с

температурой поверхностного натяжения чистой меди, кривые 2а и 3а построены для свободной поверхности  $\sigma_s^0$  и границ зерен  $\sigma_s^{gb}$ , соответственно. На рис. 2(б) показано относительное изменение энергии разрушения границы с ростом межзеренной концентрации серы  $x_s^{gb}$ , рассчитанное по формулам (1) ( $\epsilon_1 = \gamma^s / \gamma^0$ ) и (2) ( $\epsilon_2 = \gamma^b / \gamma^{b0}$ ).

Как видно из рис. 2(а), межфазное натяжение границ зерен, по сравнению со свободной поверхностью, изменяется существенно меньше. Относительно чистой меди в точке максимального обогащения серой значение  $\Delta\sigma_s^0$  составляет  $\sim 0,4$  Дж/м<sup>2</sup>, в то время как  $\Delta\sigma_s^{gb}$  не превышает 0,1 Дж/м<sup>2</sup>. С учетом этих изменений, модель предсказывает снижение зернограницной прочности на 5 % (уравнение 2) и на 8 % (уравнение 1).

Как отмечалось выше, сведения о прямых измерениях межфазной энергии и зернограницной прочности  $\sigma_{gb}$  в процессе сегрегации примесной серы в литературе отсутствуют. В тоже время, несмотря на приближенный характер, теоретические модели, приведенные выше, и учет данных ОЭС для свободной поверхности дают вполне разумные оценки отрицательного влияния серы на межфазные и механические свойства поликристаллической меди.

Результаты работы получены при частичной поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания № 3.423.2014К.

#### Список использованных источников:

1. Lopez G.A., Gust W., Mittemeijer E.J. // Scripta Materialia. 2003. 49. 747.
2. Кумыков В.К., Сергеев И.Н., Созаев В.А., Гедгагова М.В. // Современные наукоемкие технологии. 2013. 5. 93.
3. Кашежев А.З., Кумыков В.К., Манукянц А.Р., Сергеев И.Н., Созаев В.А. // Известия РАН. Серия физическая. 2009. 73. 1211.
4. Сергеев И.Н., Кумыков В.К., Созаев В.А., Шебзухова М.А. // Известия РАН. Серия физическая. 2008. 72. 1464.
5. Lejcek P. Grain Boundary Segregation in Metals / Series: Springer Series in Mat. Sci., V. 136, 2010, XIII, 239 p.
6. Seah M.P. // Acta Metallurgica. 1980. 28. 955.
7. Бокштейн Б.С., Ваганов Д.В., Жевненко С. Н. // ФММ. 2007. 104. 586.
8. Yamaguchi M., Shiga M., Kaburaki H. // Mat. Trans. 47. 2682.
9. Trelewicz J.R., Schuh C.A. // Phys. Rev. B. 2009. 79. 094112-1.
10. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова - М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.