

PACS numbers: 52.80.Mg, 61.72.J-, 61.72.sd, 61.72.sh, 61.72.up, 61.82.-d

Дифузійні процеси в міді під дією електричних розрядів у постійному магнітному полі

Д. С. Герцрікен, Н. В. Зайцева, В. Ф. Мазанко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

За допомогою комплексу методів фізико-хімічного аналізу вивчено вплив постійного магнітного поля в процесі електроіскрової обробки у повітрі на дифузію і фазоутворення в діамagnetичних матеріалах. Встановлено вид концентраційних профілів, рухливість легувальних атомів в покритті і підкладці, параметри твердих розчинів в залежності від наявності та напрямку магнітного поля. Показано вплив величини магнітної індукції на взаємодію міді з сріблом при електроіскровому легуванні і визначено фази, які при цьому утворюються.

Ключові слова: дифузія, фазоутворення, рухливість атомів, іскровий розряд, електроіскрове легування (ЕІЛ), постійне магнітне поле.

Using a set of methods of physicochemical analysis, the effect of a constant magnetic field during the process of electrospark treatment in air on diffusion and phase formation in diamagnetic materials is studied. The form of concentration profiles, the mobility of alloying atoms in the coating and substrate, and the parameters of solid solutions depending on the presence and direction of the magnetic field are established. The influence of the value of the magnetic induction on the interaction of copper with silver during electrospark alloying is shown and the phases formed are determined.

Key words: diffusion, phase formation, atomic mobility, spark discharge,

Corresponding author: Dina Solomonovna Gerzriken
E-mail: deciatinka@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: D. S. Gerzriken, N. V. Zaitseva, and V. F. Mazanko, Diffusion Processes in Copper under the Action of Electric Discharges in a Constant Magnetic Field, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 3: 305–317 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.03.0305](https://doi.org/10.15407/mfint.43.03.0305).

electrospark alloying (ESA), constant magnetic field (CMF).

(Отримано 11 січня 2021 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що іскрові розряди характеризуються потужними електромагнітними і температурними полями. Наявність цих чинників призводить до виникнення в оброблюваних матеріалах високих градієнтів різної природи, що, в свою чергу, повинно позначитися на збільшенні рухливості атомів у порівнянні з рівноважними стаціонарними умовами, що реалізуються при ізотермічних відпалів. Причому, як наслідок реалізації прискореної дифузії, міграція атомів при іскрових розрядах може впливати на особливості утворення фаз, а саме, їх морфологію, стехіометрію, розподіл в дифузійній зоні та ін.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для обробки зразків іскровими розрядами та нанесення покриттів використовували установку «Елітрон-22», що складається з генератора імпульсних струмів і блоку навантажень. Принцип її дії заснований на генеруванні електроіскрових розрядів між двома електродами (катодом — оброблюваний виріб і анодом — матеріал, при-

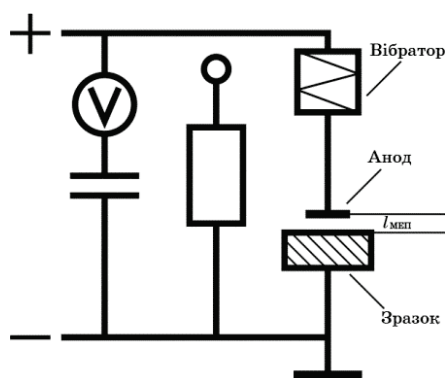


Рис. 1. Схема пристрою для обробки металів електричною іскрою в процесі електроіскрового легування (ЕІЛ), $l_{\text{меп}}$ — величина між електродного прошарку.

Fig. 1. The scheme of the device for processing metals by an electric spark in the course of electrospark alloying (ESA), l_{SEL} — size between an electrode layer.

значений для легування оброблюваної поверхні) при подачі на них напруги з генератора (рис. 1) [1]. Ця установка дозволяє в широкому діапазоні змінювати енергію розряду (0,08–15 Дж) і тривалість імпульсу (6–200 мкс). При цьому частота проходження імпульсів $\nu > 60$ Гц. Легування проводилося при накладенні на оброблюваний зразок постійного магнітного поля (до 8 кЕ).

Експерименти проводили на попередньо відпаленій при 1073 К протягом 1 години високочистої міді (99,99995% Cu). Зразки мали форму паралелепіпеда $10 \times 10 \times 5$ мм. Робоча поверхня (10×10 мм) готувалася таким чином, щоб визначена за профілограмами величина мікронерівностей була менше 0,05 мкм. Після електрополірування поверхні протруюють для виявлення зеренної структури. Використовували протравлювач наступного складу: 100 мл 3%-ного перекису водню H_2O_2 , 5 мл концентрованої сірчаної кислоти H_2SO_4 , дистильована вода доливається до 1 л. Травлення здійснювалося протягом 60–90 с при кімнатній температурі.

В деяких експериментах аноди або поверхня зразків містили у покритті радіоактивні ізотопи ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{67}Cu , ^{108}Ag , ^{14}C . Для дослідження одночасного проникнення в мідь Феруму та Карбону використовували залізний анод, а обробку проводили у середовищі метану. В такому випадку або анод містив *p/a* ізотоп ^{55}Fe , або метан був мічений по ^{14}C . Однак в ряді експериментів ані залізо, ані метан не містили *p/a* ізотопів.

Нікелювання здійснювали в слабокислому електроліті наступного складу: сірчаноокислий нікель $NiSO_4$ — 140 г, сірчаноокислий натрій Na_2SO_4 — 50 г, сірчаноокислий магній $MgSO_4$ — 30 г, кухонна сіль $NaCl$ — 5 г, борна кислота H_3BO_3 — 20 г, вода — 1 л. Температура електроліту — 18–25°C, щільність струму — 0,8–1 А/дм². Оскільки якість покриття багато в чому залежить від кислотності електроліту (pH), то її доводять до pH 4–5 додаванням невеликої кількості (крапель) водного розчину аміаку. Шар нікелю товщиною до 1 мкм при щільності струму 0,15 А/дм² осідає за 20 хв, а при 0,1 А/дм² — за 30 хв. Радіоактивний ізотоп ^{63}Ni вливали в готовий електроліт у вигляді декількох крапель міченого по нікелю $NiSO_4$. Для нанесення мідного покриття застосовували електроліт наступного складу: сірчаноокисла мідь (мідний купорос — $CuSO_4$, в тому числі і мічений по міді ^{67}Cu) — 200 г, концентрована сірчана кислота H_2SO_4 — 30–50 г, вода — 1000 г. Температура електроліту — 18–25°C, щільність струму — 1–2 А/дм². Тривалість нанесення шару — не більше 1–2 хв. Для нанесення на залізний анод, що складається з атомів ^{56}Fe , або на зразки з міді гальванічного залізного покриття: радіоактивного (^{55}Fe) або стабільного ізотопу (^{56}Fe) — використовували електроліт такого складу: 500 мг/мл $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 250 мг/мл $NaCl$, 3 мг/мл HCl , 2–3 краплі насиченого розчину $FeCl_3$, міченого відповідним ізотопом (^{55}Fe). Радіоактивність електроліту з атомами

^{55}Fe не перевищувала 10 мКи. Срібло у сполуці зі ртуттю — у вигляді амальгами — механічно наносилось на анод і зразки. Потім ртуть легко віддалялася нагріванням, а на міді виникало суцільне покриття з срібла, в тому числі і з домішкою p/a ізотопу ^{108}Ag . Для введення в анод або зразки радіоактивного або стабільного Карбону застосовували протягом 5 хв бомбардування йонами з енергією 1 кеВ в тліючому розряді, що горить в середовищі метану CH_4 . Глибина проникнення Карбону становила $\sim 3\text{--}4$ мкм. У кожному експерименті, в якому використовувалися p/a ізотопи, був застосований лише один ізотоп.

Характеристики застосовуваних радіоактивних речовин [2] вказані в табл. 1.

Дослідження атомної дифузії, особливостей локалізації проникаючих атомів і зміни фазового складу на поверхні оброблених металів і в перехідній зоні між покриттям і матрицею вивчали за допомогою комплексу стандартних методів, які базуються на різних принципах. Це дозволило не тільки забезпечити достовірність отриманих результатів, а й виявити різноманітну інформацію про процеси фазоутворення, яку неможливо отримати шляхом застосування будь-якого одного методу. Для визначення форми концентраційного профілю проникаючих атомів застосовувалися різні методи дослідження, в першу чергу, пов'язані з використанням радіоактивних індикаторів. Так, за допомогою p/a ізотопів вивчали процес перерозподілу атомів і отримували концентраційну криву розподілу ізотопу за глибиною. Для цього застосовували метод зняття шарів через 0,5–0,7 мкм, коли після зняття шару матеріалу визначали інтегральну радіоактивність решти зразка (метод Грузіна). Іншим методом, застосовуваним для великих глибин проникнення, була макроавторадіографія. Для вивчення структурних, концентраційних і хімічних неоднорідностей, що виникають як у поверх-

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики використаних в роботі радіоактивних ізотопів.

TABLE 1. Characteristics of radioactive isotopes used in the work.

Ізотоп	Тип розпаду	Період напіврозпаду	Енергія, кеВ
^{14}C	β^-	5000 років	150
^{63}Ni	β^-	125 років	65
^{55}Fe	ε^*	3 роки	52 ()
^{67}Cu	β^-	2,2 діб	189
^{108}Ag	β^-	2,37 хвилин	110

* захоплення електрону ядром з випусканням характеристичного рентгєнівського випромінювання.

невих, так і шарах, що знаходяться в об'ємі металу, застосовувалися відомі методи мікроавторадіографії, електронно-мікроскопічної та активаційної авторадіографії.

Застосовували також і інші методи визначення форми концентраційного профілю — мікрорентгеноспектральний за допомогою установки «Самеса», металографічний (при збільшенні 500–2000), пошаровий рентгеноструктурний з кроком $\sim 5\text{--}15$ мкм (при використанні K -випромінювання хрому: $\lambda_{\alpha_1} = 0,22896$ нм, $\lambda_{\alpha_2} = 0,22935$ нм, $\lambda_{\beta_1} = 0,20848$ нм) в залежності від величини глибини проникнення з точністю визначення міжплощинних відстаней і періодів ґратниць не нижче $0,00003$ нм і мікродюретричний аналізи.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз концентраційних профілів розподілу легуючих елементів і власних мічених атомів в матеріалах, підданих дії електроіскрових розрядів показав, що вони не можуть бути описані простою експоненційною залежністю, як це має місце для інших видів газових розрядів та імпульсних обробок, а носять складний характер (рис. 2).

Характерним при цьому є наявність одного або декількох концентраційних максимумів ізотопу, що знаходяться, як правило, в зоні вихідної поверхні оброблюваного зразка. Причому це справедливо як для проникнення атомів Нікелю, що утворює нескінченний ряд твердих розчинів, так і для нерозчинних в рівноважних умовах атомів Карбону і володіють незначною розчинністю атомів Арген-

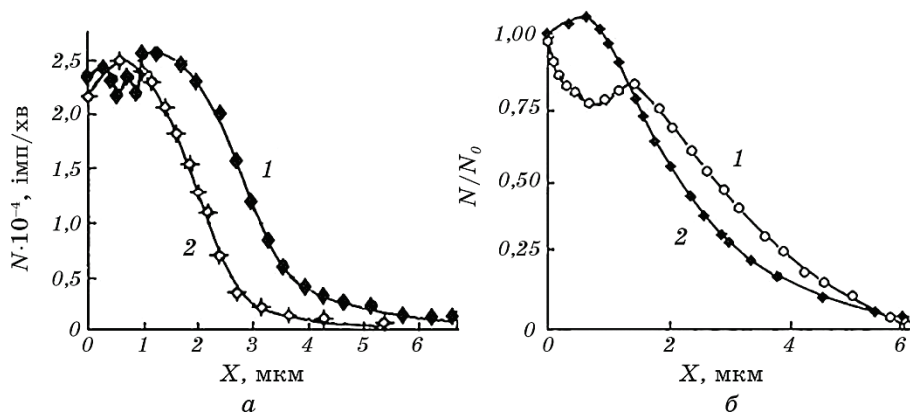


Рис. 2. Розподіл атомів ^{14}C (а) і ^{63}Ni (б) в Cu при ЕІЛ за відсутності (1) і при накладенні постійного магнітного поля (ПМП) $\mathbf{H} \perp \mathbf{S}$ (2).

Fig. 2. Distribution of ^{14}C (a) and ^{63}Ni (b) atoms in Cu in the absence of (1) EIL and in the application of a constant magnetic field (CMF) $\mathbf{H} \perp \mathbf{S}$ (2).

туму або Феруму. Проте, ділянки кривих, що відповідають розподілу елемента в матриці за межами покриття можуть бути апроксимовані експонентою, що дозволяє оцінити швидкість проникнення атомів в глиб кристалічної ґратниці під впливом імпульсної електроіскровий обробки.

Як випливає з рисунку, не тільки для феромагнетиків [3], але і для діамагнетиків (міді) є залежність рухливості атомів металів і неметалів з різними магнітними властивостями від наявності поля і його напрямку. Так, на відміну від заліза для міді типово уповільнення перенесення атомів ^{108}Ag під дією ПМП (10^{-3} , $1,8 \cdot 10^{-3}$ та $2,3 \cdot 10^{-3}$ см²/с відповідно для ЕІЛ с полем $\mathbf{H} \parallel S$, $\mathbf{H} \perp S$ та без поля), причому ефект уповільнення проникнення проявляється більшою мірою в умовах паралельності вектора напруженості магнітного поля оброблюваній поверхні S . Аналогічним чином вплив ПМП позначається на легуванні діамагнітними атомами діамагнітного Карбону, приводячи до зменшення глибини його проникнення.

Оцінка величин коефіцієнтів масопереносу D_M показала, що їх значення на кілька порядків вище величини цього параметра, визначеного в стаціонарних умовах. При цьому процес перенесення атомів, в тому числі радіоактивного ізотопу відбувається з різною швидкістю в різних ділянках зони міграції. Безпосередньо в покритті вона нижче в порівнянні з металевою матрицею. Пов'язано це, мабуть, з тим, що в зазначених ділянках реалізуються різні фізико-хімічні процеси, в основі яких лежать істотно відмінні фізичні механізми. У процесі формування покриття відбувається, як відомо, механічне перемішування матеріалів, в результаті чого атом може виявитися в будь-якій точці перетину покриття. У металі основи, однак, процес перенесення речовини йде вже на атомарному рівні і має риси дифузійного. Одночасно з високою рухливістю різко прискорюються процеси утворення твердих розчинів, інтерметалічних і інших більш складних сполук із значним розширенням зони нестехіометрії. В той же час, аналогічно тому, що спостерігається для хрому при проникненні в залізо і Ст. 3 атомів Феруму та Нікелю, їх рухливість в магнітному полі помітно збільшується в порівнянні з дифузією в умовах тільки іскрових розрядів, що повністю протилежно результатам, отриманих при накладенні постійного магнітного поля (ПМП) на відпалений феромагнетик [3]. Однак для дифузії атомів діамагнітного елемента в феромагнетик в залежності від напрямку вектора \mathbf{H} цей вплив проявляється по-різному. Так само для дифузії атомів феромагнітних металів (Fe, Ni) в діамагнітній міді навіть при більш високій початковій активності в покритті їх концентрація по всій дифузійній зоні вище за відсутності ПМП (рис. 2, б). При цьому практично не має значення їх різна розчинність в міді в рівноважних умовах, так як обробка іскровий розряд (навіть без поля) істотно розширює межі розчинності,

аналогічно іншим видам імпульсної обробки [1, 3].

Що ж стосується глибин проникнення легуючих елементів при дії ЕІЛ та поля і ЕІЛ без поля, то вони відрізняються один від одного менше, і зменшення рухливості атомів виявляється слабкіше. Причому це справедливо для будь-якої орієнтації магнітного поля — $5,7 \cdot 10^{-3}$, $5,2 \cdot 10^{-3}$ і $4,7 \cdot 10^{-4}$ відповідно для ЕІЛ міді нікелем ^{63}Ni без ПМП, при $\mathbf{H} \perp \mathbf{S}$ і $\mathbf{H} \parallel \mathbf{S}$. Аналогічний результат має місце для перенесення у мідь атомів Феруму ^{55}Fe .

Аналіз форми концентраційних профілів показав, що швидкість проникнення в мідь атомів як феромагнітних (Fe, Ni), так і діаманітних (Ag, C) елементів відбувається з різними швидкостями в покритті, що формується, і в основному металі. В результаті в приповерхневих шарах накопичується велика кількість легуючих елементів, яка різко спадає з глибиною, в той час як при дії іскрових розрядів без поля спостерігається усереднене значення швидкості міграції по всій дифузійній зоні. Необхідно, однак, зазначити, що навіть дещо сповільнене під дією ПМП проникнення атомів в феро- і діаманетик все одно на кілька порядків перевершує їх рухливість при дії поля і ізотермічного відпалу.

Відмінності у швидкості протікання дифузійних процесів у діаманетику, підданих обробці в ПМП, проявляє себе також на особливостях фазоутворення. Розглянемо фазовий склад у зоні взаємодії міді з елементами, які за рівноважних умов мають з міддю різну розчинність і різні типи твердого розчину: нікель (безперервний ряд твердих розчинів), срібло та залізо (обмежена і дуже низька розчинність), вуглець (відсутність будь-якої взаємодії у твердій фазі).

Проведені експерименти показали, що і з полем, і без поля спостерігається поява і збільшення розчинності, причому як в матриці, так і покритті, так і що формується в процесі ЕІЛ (за винятком вуглецю). Збільшення розчинності легуючих елементів в міді і атомів Купруму в покритті ілюструється табл. 2.

З її розгляду випливає, що параметр ґратниці міді у всіх випад-

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив магнітного поля на параметри ґратниці міді при легуванні її поверхні різними елементами та матеріалу покриття після проникнення в нього атомів Купруму.

TABLE 2. Influence of a magnetic field on parameters of a lattice of copper at alloying of its surface by various elements and a covering material after penetration of copper atoms into it.

Me→Me		Fe→Cu	Ni→Cu	C→Cu	Ag→Cu	Cu→Ni	Cu→Ag	Cu→Fe
a , нм	Вихідн.	0,3611	0,3611	0,3611	0,3611	0,3539	0,4086	0,2861
	$H = 0$	0,3589	0,3607	0,3609	0,3610	0,3559	0,4069	0,2882
	$\mathbf{H} \perp \mathbf{S}$	0,3579	0,3601	0,3607	0,3608	0,3589	0,4060	0,2890

ках легування при наявності магнітного поля зменшується, що свідчить, як і при легуванні заліза і сталі, про збільшення розчинності в матриці легуючого елемента, а також про розчинення в нікелі і сріблі атомів Купруму, причому в присутності магнітного поля цей процес відбувається інтенсивніше. Так, вміст міді в срібному покритті доходить до 10 ат. %.

Однак, як випливає з табл. 2, сам факт електроіскрового впливу надає куди більший вплив на параметри ґратниці, ніж присутність ПМП. Що ж стосується покриття з вуглецю, то проникнення в нього атомів Купруму не спостерігалось ні з полем, ні без поля. Були присутні тільки тонкий (в порівнянні з металевими покриттями) шар графіту, мідь і невелика перехідна зона, яка містить твердий розчин вуглецю в міді (рис. 3). Зазначимо, що при дії жевріючого і дугового розрядів також немає проникнення атомів металів в графіт (піролітичний графіт і активоване вугілля) на відміну від атомів Нітрогену, коли горіння розряду відбувалося в атмосфері азоту [4].

Однак на електронограмі міді, легованої Карбоном в магнітному полі, видно гало, що може вказувати на аморфізацію покриття. В літературі відсутні дані про аморфізацію вуглець–метал покриттів. Але оскільки обробка іскровими розрядами здійснювалася на повітрі, то за рахунок захоплення атмосферних кисню та азоту відбувається, мабуть, аморфізація вуглецевого покриття [5]. Зазначимо, що на електронограмах нікелевого та срібного покриттів, нанесених як в присутності поля, так без нього, гало відсутнє.



Рис. 3. Мікроструктура і фазовий склад міді, легованої Карбоном у присутності ПМП ($H = 630$ кА/м, $H \perp S$), $\times 500$.

Fig. 3. Microstructure and phase composition of copper doped with carbon in the presence of CMF ($H = 630$ kA/m, $H \perp S$), $\times 500$.

Слід звернути увагу на наступний цікавий факт. Незважаючи на те, що різниця в атомних радіусах Купруму і Карбону перевищує 15%, і вуглець, отже, повинен утворювати твердий розчин втілення, має місце тільки зменшення параметра ґратниці міді (див. табл. 2). Можна припустити, що в процесі охолодження приповерхневого шару міді відбувається вихід атомів Карбону з міжвузлових позицій у вузли кристалічної ґратниці. Також уявляється можливим, що ще в процесі ЕІЛ частина атомів Карбону утворила з міддю твердий розчин заміщення. Хоча в рівноважних умовах легкі елементи розчиняються за типом заміщення тільки в берилію. Однак, яка б не була причина зменшення параметра ґратниці при проникненні в мідь Карбону, присутність магнітного поля підсилює цей ефект. Також збільшується глибина проникнення Карбону в мідь при накладенні поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{S}$. Однак на мікроавторадіограмах, знятих паралельно поверхні з кроком 3–5 мкм, на всьому протязі дифузійної зони виявляються скупчення атомів Карбону в формі тонких дисків діаметром від 1 до 5 мкм при загальній глибині проникнення близько 20 мкм. Отже, тільки частина атомів Карбону знаходиться в твердому розчині, а інші виділяються у вигляді графіту, що фіксується також рентгенографічним методом. Причому вміст графіту в кілька разів менше при легуванні міді в присутності поля.

При одночасному проникненні в мідь Карбону з середовища (CH_4) і заліза з електрода також утворюється метастабільний розчин, який при подальшому нагріванні розпадається з виходом вуглецю і утворенням дисперсних скупчень заліза в дифузійній зоні. На рентгенограмах насичених Ферумом і Карбоном мідних зразків, знятих в хромовому K_α -випромінюванні, присутні лінії твердого розчину вуглецю і заліза в міді ($\kappa\text{-Cu}$), розширені лінії твердого розчину міді і вуглецю в залізі ($\alpha\text{-Fe}$) з інтенсивністю в 3–4 разів меншою, ніж у рефлексів від кристалографічних площин міді, слабо відмінні від фону 2 лінії гексагонального графіту і кілька ліній орторомбічного цементиту Fe_3C , причому переважно на малих кутах, де фон мінімальний. Зазначимо, що тетрагонального мартенситу, що утворюється в залізі при розчиненні вуглецю, настільки мало, що дублети рентгеновських рефлексів не розщеплюються, а утворюють розмиті лінії. Розрахунок вмісту вуглецю в розчині за шириною лінії $\alpha\text{-заліза}$ (110)–(011) дає значення $\sim 0,5\%$. Розрахунок параметрів кристалічних ґратниць утворених фаз а показав, що взаємне розчинення сприяє їх значної зміни. Так, в результаті розчинення вуглецю і заліза в міді значення a_{Cu} зменшилось на 0,0225 нм і становить 0,33741 нм. У залізі розчинення вуглецю і міді призвело до зростання параметра ґратниці. Значення a_{Fe} зросло на 0,0075 нм і дорівнює 0,3015 нм. При цьому в залізі утворився складний твердий розчин — атоми Купруму знаходяться в вузлах ґратниці, заміщаючи атоми Феруму, а атоми Карбону знаходяться в тетраедрич-

них і октаедричних порах, тобто в міжвузлових позиціях. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в міді розчинилося до 30% заліза, а в залізі — понад 10% міді.

Отже, можна припустити, що в масивному матеріалі розчинення відбувається більш інтенсивно, ніж у покритті, що формується. Можливо, однак, що настільки сильне розходження в кількості розчиненої речовини в міді і залізі пов'язано з впливом вуглецю, точніше, з деяким розпушенням ґратниці міді при розчиненні в ній атомів Карбону по типу заміщення, в той час як в залізі вуглець утворює твердий розчин втілення. Накладення постійного магнітного поля на процес іскрового легування не змінює особливості розподілу атомів легуючих елементів і фазовий склад поверхні і дифузійної зони. Спостерігається тільки подальше зменшення параметра кристалічної ґратниці міді, пов'язане з дещо більшою кількістю розчинених речовин (Fe і C) аналогічно тому, що має місце при роздільному проникненні в мідь атомів Феруму і Карбону.

Вплив величини магнітної індукції B при ЕІЛ на повітрі в постійному магнітному полі ($H \perp S$) в умовах постійної енергії розряду було вивчено на парі мідь-срібло з вихідними значеннями параметрів ґратниці: $a_{Cu} = 0,3611$ нм і $a_{Ag} = 0,4086$ нм, для катода і анода відповідно.

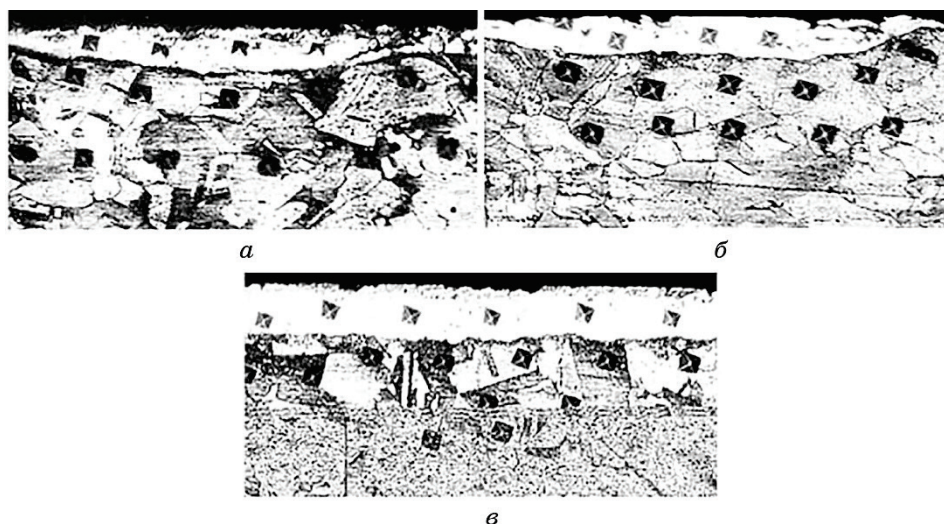


Рис. 4. Мікроструктура мідних зразків з срібними покриттями, отриманими при ЕІЛ і накладення магнітного поля з різними значеннями індукції: a — $B = 0$ Тл; b — $B = 0,052$ Тл; c — $B = 0,08$ Тл. $0,3$ Дж, $\times 600$.

Fig. 4. Microstructure of copper samples with silver coatings obtained by EIL and the imposition of a magnetic field with different values of induction: a — $B = 0$ T; b — $B = 0.052$ T; c — $B = 0.08$ T. 0.3 J, $\times 600$.

ТАБЛИЦЯ 3. Нанесення срібла на мідь при $E_i = 0,9$ Дж.TABLE 3. Application of silver on copper at $E_i = 0.9$ J.

B , Тл	0	0,02	0,070	0,073	0,077	0,080
a_{Cu}	3,612	3,614	3,615	3,613	3,614	3,614
a_{Ag}	4,085	4,071	4,070	4,063	4,068	4,065
$a_{\text{Cu(Ag)CN}}$	6,270	6,312	6,321	6,339	6,270	—

Зазначимо, що в залежності від значення B різні мікроструктура і мікротвердість дифузійної зони, зокрема, спостерігається деяке збільшення товщини покриття (рис. 4).

Як видно з наведених в табл. 3 даних, в покритті і дифузійній зоні між покриттям і підкладкою формуються 3 фази, які виявляються за допомогою рентгеноструктурного і мікрорентгеноспектрального аналізів: тверді розчини срібла в міді і міді в сріблі, що зберігають ГЦК-симетрію, і дисперсний ціанід одновалентної міді, в якому частина атомів Купруму замінена атомами Аргентуму (також ГЦК). Причому кількість розчиненої речовини в обох металах, співвідношення атомів Купруму та Аргентуму в Cu(Ag)CN і її вміст нелінійно залежать від величини індукції. Зазначимо, що при використанні (для порівняння) нікелевого анода нелінійної залежності не було.

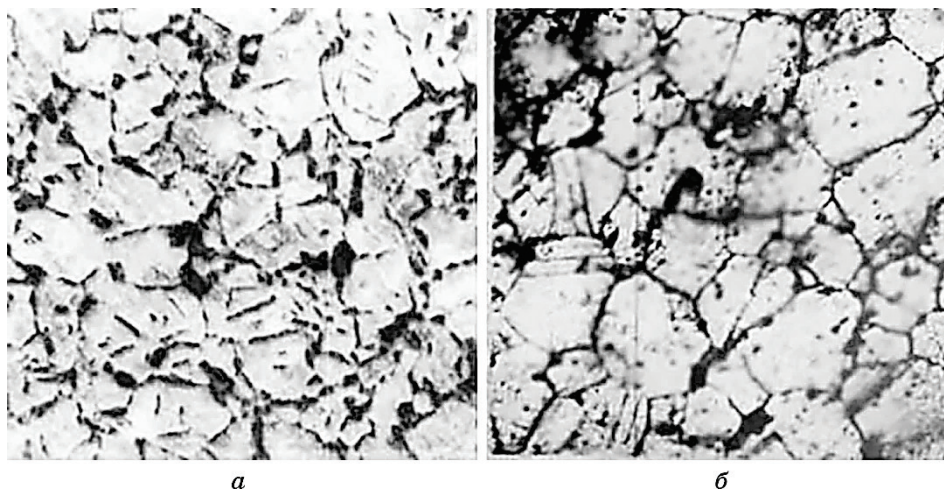


Рис. 5. Авторадіограми поверхні міді після утворення срібного покриття, ^{108}Ag (а), ^{67}Cu (б), $\times 600$.

Fig. 5. Autoradiograms of the copper surface after the formation of a silver coating, ^{108}Ag (a), ^{67}Cu (b), $\times 600$.

Про часткове заміщення атомів Купруму Аргентумом в ціанідах свідчать однакові форма і локалізація виділень $\text{Cu}(\text{Ag})\text{CN}$ на границях зерен, як видно з мікроавторадіограм, отриманих при використанні ізотопів міді та срібла (рис. 5).

На поверхні покриття присутні фази з переважанням срібла, але протягом дифузійної зони кількість міді в цій фазі збільшується і на глибині ~ 15 мкм в ціанідах присутні тільки сліди срібла.

4. ВИСНОВКИ

На прикладі міді за умов електроіскрової обробки встановлено, що не тільки для феромагнетиків, але й для діамагнетиків має місце залежність рухливості атомів металів та неметалів від наявності постійного магнітного поля та його напрямку по відношенню до поверхні металу. Ефект уповільнення проникнення атомів металів та Карбону проявляється, більшою мірою, за умов паралельності вектора напруження магнітного поля до оброблюваної поверхні.

Аналіз форми концентраційних профілів показав, що швидкість проникнення в мідь атомів як феромагнітних (Fe, Ni), так і діамагнітних (Ag, C) елементів відбувається з різними швидкостями у покритті, що утворюється в процесі ЕІЛ та в основному металі. В результаті в при поверхневих шарах накопичується велика кількість легуючих елементів, які різко спадає з глибиною, в той як при дії електричних розрядів без поля спостерігається більш повільне спадання концентрації та практично усереднене значення швидкості міграції на протязі всієї дифузійної зони.

Відмінності у швидкості протіканні дифузійних процесів в діамагнетиках при дії ЕІЛ та ЕІЛ з магнітним полем впливають на особливості фазоутворення. При комбінованій обробці пришвидшуються процеси утворення твердих розчинів, фаз втілення та інтерметалічних сполук із значним розширенням області нестехіометрії. При цьому виникнення складних сполук при взаємодії діамагнітних Купруму, Аргентуму, Карбону та Нітрогену нелінійно залежить від величини магнітної індукції.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Ф. Мазанко, А. В. Покоєв, В. М. Миронов, Д. С. Герцрикен, Д. В. Миронов, Г. В. Луценко, *Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций, т. 2* (Москва: Машиностроение: 2006).
2. G. M. Lederer, I. M. Hollander, and I. Perlman, *Table of Isotopes* (New York: Willey: 1967).
3. В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, В. М. Миронов, Д. В. Миронов, С. А. Бобырь, *Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах*

- (Київ: Наукова думка: 2014).
4. А. М. Штеренберг, В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, В. М. Миронов, Д. В. Миронов, С. А. Бобырь, *Влияние тлеющих и дуговых разрядов на диффузионные процессы* (Москва: Инновационное машиностроение: 2018).
 5. D. V. Mironov, V. M. Mironov, V. F. Mazanko, D. S. Gertsriken, and P. V. Peretyatku, *Resource-Efficient Technologies*, No. 3: 19 (2018).

REFERENCES

1. V. F. Mazanko, A. V. Pokoyev, V. M. Mironov, D. S. Gertsriken, D. V. Mironov, and G. V. Lutsenko, *Diffuzionnyye Protsessy v Metallakh pod Deystviyem Magnitnykh Poley i Impulsnykh Deformatsiy* [Diffusion Processes in Metals under the Action of Magnetic Fields and Impulse Deformations], vol. 2 (Moscow: Mashinostroenie: 2006) (in Russian).
2. G. M. Lederer, I. M. Hollander, and I. Perlman, *Table of Isotopes* (New York: Willey: 1967).
3. V. F. Mazanko, D. S. Gertsriken, V. M. Mironov, D. V. Mironov, S. A. Bobyr, *Iskovoy Razryad i Diffuzionnyye Protsessy v Metallakh* [Spark Discharge and Diffusion Processes in Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Russian).
4. A. M. Shterenberg, V. F. Mazanko, D. S. Gertsriken, V. M. Mironov, D. V. Mironov, and S. A. Bobyr, *Vliyaniye Tleyushchikh i Dugovykh Razryadov na Diffuzionnyye Protsessy* [Influence of Glow and Arc Discharges on Diffusion Processes] (Moscow: Innovatsionnoe Mashinostroenie: 2018) (in Russian).
5. D. V. Mironov, V. M. Mironov, V. F. Mazanko, D. S. Gertsriken, and P. V. Peretyatku, *Resource-Efficient Technologies*, No. 3: 19 (2018).