

КИНЕТИКА ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ

В.В. Слезов¹, Л.Н. Давыдов¹, О.А. Осмаев^{2, 1}, Р.В. Шаповалов¹

¹*Институт теоретической физики ННЦ "Харьковский физико-технический институт", 61108, г. Харьков, ул. Академическая 1;*

²*Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, 61050, г. Харьков, пл. Феербаха 7, Украина*

Изучена сегрегация примеси из зерен конечного размера в границы или на внешние свободные поверхности в условиях массопереноса, определяемого как комплексами (атом примеси - вакансия), так и свободными атомами примеси. Рассматривались зерна плоскопараллельной, сферической и цилиндрической форм. Получено простое алгебраическое уравнение для концентрации примеси в границе как функции времени, которое справедливо как в случае слабого, так и концентрированного раствора примеси в границе и в зерне. При произвольной температуре найдена эволюция во времени концентраций примеси в границах зерна: а) в случае слабого раствора, когда определяющим процессом является подвод вещества к границе; б) для зерен произвольной формы, конечного размера в случае как слабого, так и концентрированного растворов примеси в границе, когда определяющим процессом является встраивание примеси в границу. Получены простые алгебраические уравнения, описывающие концентрации примесей в случае нескольких конкурирующих и взаимодействующих примесей. Подробно изучен процесс сегрегации двух примесей, и показано, что концентрация одной из них может иметь максимум как функция времени. Для материала, находящегося в упругонапряженном состоянии, найдена временная эволюция концентрации примеси в границе для зерен плоской, сферической и цилиндрической форм. Получена замкнутая система алгебраических уравнений для концентрации примеси в границе, как функции времени и точки границы. Для зерен сферической формы найдена зависимость концентрации слабого раствора примеси в границе зерна от ориентации границы. Рассмотрена кинетика перерастворения примеси, т.е. обогащение границы примесью или обеднение границы (уход примеси в тело зерна) для всех рассматриваемых процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что многие свойства поликристаллических материалов определяются наличием примеси в межзеренной границе и ее возможностью скапливаться там, диффундируя из тела зерна. Образование концентрированного раствора примеси в границе и возникновение зернограничных преципитатов приводит к ухудшению механических свойств материала и является одной из причин отпускной хрупкости конструкционных материалов (сплавов). К другим причинам можно отнести выделение специальных карбидов на границах зерен.

Теория сегрегации базируется, как правило, на классическом подходе Мак-Лина [1], который применим, если диффузионная длина примеси много меньше характерных размеров зерна (т.е. зерно может аппроксимироваться полубесконечной средой). В случае бесконечно большого зерна (т.е. когда применима теория Мак-Лина), являющегося источником примеси неограниченной мощности, равновесная или асимптотическая (на больших временах) концентрация примеси в нем будет той же, что и в начале процесса.

Однако в случае мелкозернистой структуры вещества (т.е. в мелкодисперсных материалах) или высокой подвижности примесей (например, в условиях облучения или при высокой температуре), а также, если время эксплуатации материала достаточно велико, то диффузионная длина примеси может оказаться сравнимой или много больше характерных размеров зерна. Естественно, что при таких услови-

ях (большие времена сегрегации примесей, высокие температуры) теория Мак-Лина не применима.

В работе [2] впервые аналитически исследованы зерна конечного размера, что позволило корректно описать процесс сегрегации в межзеренной границе в поликристаллическом материале. Как показано в [2], протекание сегрегации и количество выпавшей примеси определяются не только коэффициентами диффузии и начальными концентрациями примеси в зерне и в границе, но и конечностью размеров зерна, т.е. ограниченным количеством находящейся там примеси. В [2] был также изучен эффект формы и рассмотрены плоское, сферическое и цилиндрическое зерна. Как показано в [2], для концентрации примеси в границе как функции времени удастся получить приближенное алгебраическое уравнение, значительно упрощающее анализ процесса.

Кроме того (известны материалы, в которых при определенных условиях возникает достаточно много точечных дефектов), необходимо рассмотреть более общий случай, когда массоперенос может осуществляться как диффузией индивидуальных атомов примеси, так и атомов примеси в составе комплекса с точечным дефектом (вакансией).

В работах [3], [4] исследуются условия, когда существенную роль в диффузионных процессах играет примесь в составе комплекса (атом примеси - вакансия). Рассматривается общий случай, когда массоперенос может осуществляться как диффузией "свободных" атомов примеси, так и атомов примеси в составе комплекса с вакансией. С учетом вышесказанного сформулирована система

уравнений диффузии для концентрации точечных дефектов (вакансий), атомов примеси и комплексов (атом примеси - вакансия), в которых учтено как образование, так и распад комплексов, а также учтены внутренние стоки (дислокации) для вакансий; обосновываются соответствующие начальные и граничные условия.

Запишем систему диффузионных уравнений для нахождения концентраций c_v, c_s, c_{vs} (вакансий, атомов примеси, комплексов вакансия – атом примеси, соответственно). Имеем:

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D_v \Delta c_v + \alpha (kc_{vs} - c_v c_s) - D_v \rho (c_v - c_v^e); \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_{vs}}{\partial t} = D_{vs} \Delta c_{vs} - \alpha (kc_{vs} - c_v c_s); \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \Delta c_s + \alpha (kc_{vs} - c_v c_s). \quad (3)$$

Обозначим

$$\varepsilon = \alpha (kc_{vs} - c_v c_s), \quad (4)$$

где c_v^e — равновесная концентрация вакансий; k — константа равновесия по отношению к распаду и образованию комплексов; D_v, D_{vs}, D_s — коэффициенты объемной диффузии вакансий, атомов примеси, комплексов вакансия – примесь, соответственно; α — частота, с которой атом примеси объединяется с вакансией в комплекс: $\alpha = P \frac{(D_v + D_s)}{a^2}$; a — межатомное расстояние; P — коэффициент порядка единицы; ρ — плотность дислокаций в зерне.

Как известно, в равновесии химические потенциалы комплексов, атомов примеси и вакансий связаны соотношением $\mu_{vs} = \mu_s + \mu_v$; кроме того, предполагая раствор в зерне слабым по c_v, c_s, c_{vs} , получим:

$$\frac{c_v c_s}{c_{vs}} = k = \exp \left\{ \frac{\psi_{vs} - \psi_s - \psi_v}{T} \right\},$$

где $\psi_{vs}, \psi_s, \psi_v$ — избыточная энергия комплекса, атома примеси, вакансии, соответственно; T — температура.

В (1) - (4) член αkc_{vs} — описывает распад, а член $\alpha c_v c_s$ — образование комплексов. Отметим, что для нахождения стационарного потока вакансий на дислокации необходимо решать задачу для всего ансамбля дислокаций, так как в бесконечном двумерном пространстве стационарное решение такой задачи, как известно, отсутствует. Такое самосогласованное решение для ансамбля получено в [5] и приводит к выражению $\eta D_v \rho (c_v - c_v^e)$, где коэффициент η порядка единицы. Для проведения оценочных расчетов можно положить $\eta = 1$.

Обоснование начальных и граничных условий подробно рассматривается в [3, 4]. Начальные условия выбираем достаточно очевидным образом:

$$c_s|_{t=0} = c_s^0, \quad c_{vs}|_{t=0} = 0, \quad (5A)$$

$$c_v|_{t=0} = c_v^e, \quad c_s^b|_{t=0} = c_s^b(0), \quad (5B)$$

где индекс "b" означает, что величина отнесена к ее значению внутри границы зерна.

Граничные условия для вакансий, комплексов и атомов примеси имеют вид:

а) у границы зерна концентрация вакансий подерживается равновесной:

$$c_v|_f = c_v^e, \quad (6)$$

где f — произвольная точка у поверхности зерна;

б) равенство химических потенциалов примеси в границе и в зерне:

$$\mu_s^b|_f = \mu_s|_f; \quad (7)$$

в) у границы зерна имеем:

$$\mu_{vs}|_f = \mu_s^b|_f + \mu_v|_f = \mu_s|_f + \mu_v|_f. \quad (8)$$

Отсюда, учитывая, что концентрация примеси в границе может быть достаточно большой, получаем, что химический потенциал примеси в границе имеет вид [6]

$$\mu_s^b|_f = \psi_s^b + \tilde{\beta} c_s^b + T \ln \frac{c_s^b}{1 - c_s^b}. \quad (9)$$

В этом выражении второе слагаемое в правой части учитывает взаимодействие примеси на соседних узлах, третье слагаемое учитывает сильное близкое действие, т.е. тот факт, что на одном узле может находиться только одна частица. Как правило, взаимодействие примеси на соседних узлах достаточно мало по сравнению с вкладом остальных слагаемых в (9).

Из (7) и (9) получаем, что на границе выполняется соотношение Ленгмюра [7]:

$$\frac{c_s^b|_f}{1 - c_s^b|_f} = \gamma c_s|_f = \gamma \lambda(t), \quad (10)$$

где $\lambda(t)$ — концентрация примеси у границы зерна; $\gamma = \exp\{\Delta G/T\}$ — коэффициент перераспределения (который при немалых $c_s^b(t)$ должен зависеть от концентрации); $\Delta G = (\psi_s - \psi_s^b)/T$. Здесь ψ_s, ψ_s^b — избыточная энергия растворения примеси в зерне и в границе соответственно. Предполагая раствор слабым в границе ($\psi_s^b \ll 1$), получаем соотношение Генри:

$$c_s^b|_f = \gamma c_s|_f = \gamma \lambda(t). \quad (11)$$

На границе зерна имеем:

$$(j_{vs} + j_s)|_f = d \frac{dc_s^b}{dt}. \quad (12)$$

Здесь учтено, что граница зерен узкая, а коэффициент диффузии внутри границы достаточно велик, и поэтому диффузионные процессы быстро выравнивают концентрацию примеси, следовательно, c_s^b в границе только функция времени.

Таким образом, получена полная система диффузионных уравнений (1), (2), (3) с начальными

(5А), (5Б) и граничными (6), (7), (8), (10), (12) условиями. Заметим, что если локальное равновесие на границе не успевает установиться за время, много меньшее времени рассматриваемого процесса, то на границе выполняются условия более общего вида. Тогда необходимо написать граничное условие третьего рода, которое имеет вид [3]:

$$j_s|_f = \beta \frac{D_s}{a^2} (c_s|_f - \tilde{c}_s); \quad (13A)$$

$$j_{vs}|_f = p \frac{D_v}{a} k (c_{vs}|_f - \tilde{c}_{vs}), \quad (13B)$$

где \tilde{c}_s — равновесная концентрация примеси, которая определяется из условия равенства химических потенциалов у границы и в границе зерна (7); \tilde{c}_{vs} — равновесная концентрация для распада комплексов у границы, которая находится из условия равновесия распада и образования комплексов у границы: $\tilde{c}_{vs} = c_v^e c_s / k$.

В уравнении (13А) для потока примеси на границу первый член — это поток примеси в границу, а второй — это поток из границы. Коэффициент $D'_s/a = \beta D_s/a$ ($0 < \beta < 1$) есть эффективная скорость перехода атома примеси в границу зерна. В уравнении (13Б) при написании потока через границу для комплексов учитывается, что у границы вакансии из комплекса переходят через барьер, а потом атом примеси переходит в уже готовую вакансию. В (13Б) первый член ($\gamma k c_{vs}$) — поток комплексов на границу, которые при распаде переносят примесь через границу (т.е. распад комплексов и переход примеси в границу происходят одновременно); второй член ($\gamma k \tilde{c}_{vs}$) — поток комплексов от границы. Разность этих потоков в (13Б) есть то, что поглощается границей. Коэффициент $D'_v/a = p D_v/a$ — эффективная скорость перехода вакансии через границу.

В рассматриваемой системе существует иерархия времен, т.е. рассматриваемый процесс происходит в две стадии [3]. На 1 стадии, на малом масштабе (интервале) времени при $t_p \ll \Delta t \ll t$, когда можно пренебречь оттоком точечных дефектов из малого макрообъема, происходит выравнивание процессов образования и распада комплексов, а также стремление в каждой точке концентрации вакансий к равновесному значению. Здесь t_p — время подстройки вакансий к ее равновесному значению; t — момент времени, когда часть примеси перейдет в комплексы, а существенной сегрегации в границу не произойдет. Как показано в [3, 4], это время, начиная с которого основная система уравнений модифицируется.

В результате процесса релаксации установятся определенные соотношения между величинами c_v , c_s , c_{vs} . В дальнейшем при описании процесса, когда существенную роль начинает играть обмен (перетекание концентраций вакансий, комплексов примеси) между малыми макрообъемами (т.е. на

второй стадии при $t_0 \geq t \gg t_p$, где t_0 — характерное время изменения концентрации примеси в зерне, т.е. характерное время окончания процесса), эти соотношения практически не меняются, а концентрации, входящие в них, будут медленно меняться с характерным временем обмена между малыми макрообъемами, которое, как следует из параметров задачи, много больше времени релаксации.

В [3, 4] получена (на 2-й стадии) для наиболее важного интервала времени $t_0 \geq t \gg t_p$ (на котором, собственно, и происходит процесс сегрегации в границу зерна) редуцированная система уравнений для концентраций c_v, c_s, c_{vs} , в которой учитываются соотношения, полученные за время релаксации. Найдено, с учетом связей между c_s и c_{vs} , модифицированное уравнение для примеси c_s (где $\varepsilon = \alpha (k c_{vs} + c_v^e c_s)$) с эффективным коэффициентом диффузии D_{eff} , которое с учетом связи между c_s и c_{vs} имеет вид:

$$D_{eff} = (k D_s + c_v^e D_{vs}) (k + c_v^e)^{-1},$$

(D_s, D_{vs} — коэффициенты диффузии "свободной" примеси и комплекса соответственно). Для модифицированного уравнения (примеси c_s) с момента $t \gg t_p$ (т.е. после релаксации) — выравнивания скорости распада и образования комплексов найдены начальные и граничные условия. Из выражения для D_{eff} видно, что: при $k \rightarrow 0$ $D_{eff} \rightarrow D_{vs}$, т.е. в системе нет распада комплексов, и через некоторое время вся свободная примесь в зерне будет связана в комплексы. При $k \rightarrow \infty$ $D_{eff} \rightarrow D_s$, т.е. время жизни комплексов будет стремиться к нулю, комплекс, образовавшись, будет сразу же распадаться, фактически их попросту не будет существовать. Таким образом, в массопереносе комплексы будут доминировать при условии $D_{eff} \gg D_s$.

В [3, 4] исследован диффузионный процесс переноса примеси в составе комплексов в границы зерен на наиболее важном интервале времени $t_0 \geq t \gg t_p$, на котором происходит процесс сегрегации в границу зерна. Рассмотрение ведется в случае слабого раствора в зерне при произвольной температуре, когда нет равновесия между границей и зерном.

Рассмотрена диффузия примеси для плоскопараллельного зерна характерного размера $L = 2l$ и границей между зернами шириной $2d$.

Найдена эволюция во времени профиля концентрации примеси в зерне с учетом диффузии комплексов. Получено с достаточной точностью решение сложного интегро-дифференциального уравнения, которое представляет собой приближенное алгебраическое уравнение (при произвольной $\lambda(t)$) для концентрации примеси в границе, как функции времени, в виде:

$$\frac{d_{eff}}{l} (c_s^b(t) - c_s^b(0)) = [c_s^{i0} - \lambda(t)] S(t), \quad (14)$$

$$S(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} \left[1 - \exp \left\{ - D_{ef} k_n^2 t / l^2 \right\} \right], \quad (15)$$

где $d_{ef} = (k/k + c_v^e) d$, $c_s^b(t)$, $c_s^b(0)$ - концентрация примеси в границах зерна в момент времени t и в начальный момент времени соответственно; $c_s^{0'}$ - начальная концентрация примеси в зерне, после того, как произошла релаксация (подстройка) (т.е. с момента $t \gg t_p$); $c_s^{0'} = (k/k + c_v^e) c_s^0$; c_s^0 - начальная концентрация примеси в зерне; $k_n = \pi (n + 1/2)$.

Отметим, что алгебраическое уравнение (14) получено в общем виде для произвольной связи концентрации примеси у границы и в границе зерна (т.е. пригодно как в случае слабого, так и концентрированного растворов примеси в границе).

Для изотермы Генри (т.е. слабого раствора примеси в границе) получена из (14) эволюция во времени концентрации примеси в границе зерна:

$$c_s^b(t) = c_s^b(0) + [\gamma c_s^{0'} - c_s^b(0)] \frac{S(t)}{\eta + S(t)}, \quad (16)$$

где η - эффективная относительная емкость границы ($\eta = (k/k + c_v^e)(\gamma d/l)$). Формула (16) описывает сегрегацию примеси в границу в любой момент времени в рамках известных коэффициентов диффузии примеси, равновесной концентрации вакансий, начальных концентраций примесей, коэффициентов перераспределения между границей и зерном.

Так же рассмотрена сегрегация примеси в зернах изотропной формы в приближениях сферического и цилиндрического зерен [3].

Получены выражения, аналогичные (14), (15), (16), в которых для случая а) - сферического зерна вместо l стоит R - радиус зерна; $k_n = \pi n$ и d (входящее в d_{ef}) - полуширина границы, т.е. ширина шарового слоя, поглощающего атомы примеси; б) - цилиндрического зерна вместо l стоит R - радиус цилиндра; k_n - это нули функции Бесселя первого порядка ($J_0(k_n) = 0$), а d - означает полуширину границы (т.е. цилиндрического слоя, поглощающего атомы примеси).

В работах [3, 4] показано, что выражение (16) и выражения, полученные в случае сферической и цилиндрической форм зерен для концентрации примеси в границе описывают как процесс обеднения зерна примесью и выхода ее на границу, так и при определенных условиях, обратный процесс перехода примеси из границы в зерно. Конкретный процесс определяется значением коэффициента перераспределения $\gamma(T)$ и значениями $k(T)$ и c_v^e при данной температуре T .

Рассмотрим систему в случае постоянной температуры T_0 . Пусть в начальный момент t_0 граница полностью лишена примеси, т.е. $c_s^b(t=0) = 0$. Это означает, что $\lambda(0) = c_s^b(0)/\gamma(T_0)$.

Концентрационные примеси для этого случая схематически изображены на рис. 1. Заметим, что концентрация в зерне вблизи поверхности раздела изображена непрерывной, так как ее разрывность устраняется за очень короткие времена $\geq a^2/(\beta D_s)$.

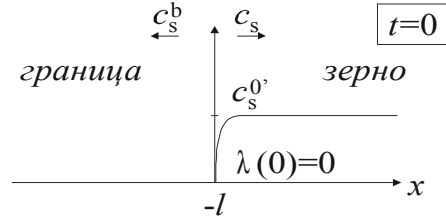


Рис.1. Кинетика перерастворения примеси (схематически): система с начальным состоянием $c_s^b(t=0)$, $c_s^0' \neq 0$

В тоже время, когда граница заполнена до некоторого начального значения $c_s^b \neq 0$, меньше равновесного, концентрационные профили (для $t=0$) схематически показаны на рис.2.

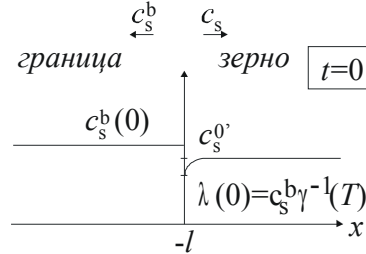


Рис.2. Кинетика перерастворения примеси (схематически): система с начальным состоянием $c_s^b(t=0)$, $c_s^0' \neq 0$

В случае постоянной температуры T_0 система с начальными значениями $c_s^b(0) \neq 0$ будет эволюционировать к равновесному состоянию (рис.3).

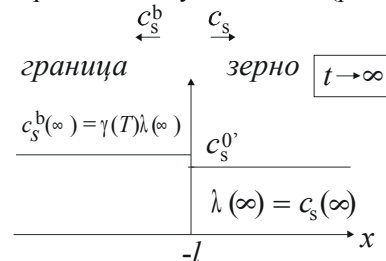


Рис.3. Кинетика перерастворения примеси (схематически): система эволюционирует к равновесному состоянию с уменьшенной концентрацией $c_s(\infty) < c_s^0'$ в зерне и увеличенной в границе $c_s^b(\infty) = \gamma(T) c_s(\infty) > c_s^b(0)$

Заметим, что выбор (для дальнейшего рассмотрения) нулевого начального условия $c_s^b \neq 0$ обусловлен тем, что, с одной стороны, такое условие является наиболее общим, а с другой - позволяет увидеть переход системы из равновесного состояния при одной температуре к равновесному состоянию при другой температуре.

Если изменить температуру с T_0 на T_1 , то равновесие нарушится, и, в зависимости от соотношения

между T_0 и T_1 , будет происходить один из процессов:

если $T_0 > T_1$ (т.е. $\gamma(T_0) < \gamma(T_1)$), то осуществляется дополнительный переход примеси в границу (рис. 4);

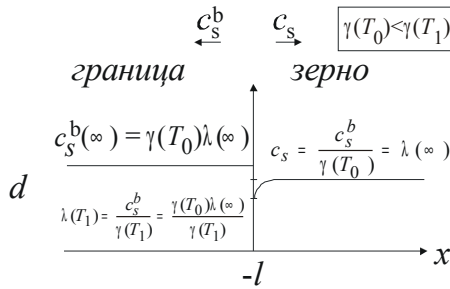


Рис.4. Кинетика перерастворения примеси (схематически): в системе изменение температуры от T_0 до T_1 , причем $\gamma(T_0) < \gamma(T_1)$

если $T_0 < T_1$ (т.е. $\gamma(T_0) > \gamma(T_1)$), то часть примеси покинет границу и перерастворится в зерне (рис.5).

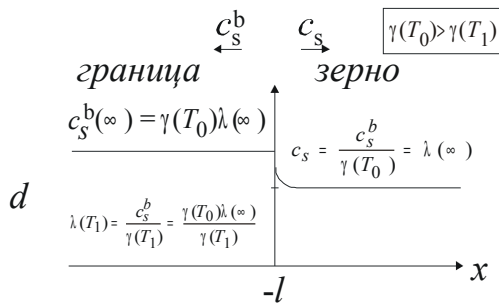


Рис.5. Кинетика перерастворения примеси (схематически): в системе изменение температуры от T_0 до T_1 , причем $\gamma(T_0) > \gamma(T_1)$

Заметим, что если в рассматриваемой системе комплексы отсутствуют (т.е. время жизни комплекса стремится к нулю, при $k \rightarrow \infty$), то выражение для профиля концентрации примеси в зерне и выражения (14, 15), (16) для концентрации примеси в границах переходят в соответствующие им выражения, полученные в работе [2] для диффузии свободной примеси.

Как отмечалось ранее $D_{ef} \rightarrow D_s$ (при $k \rightarrow \infty$). Действительно, из (14, 15) при $k \rightarrow \infty$ (с учетом $D_{ef} \rightarrow D_s, c_s^{\prime 0} \rightarrow c_s^0$) получаем, как и в [2]:

$$\frac{d}{l}(c_s^b(t) + c_s^b(0)) = (c_s^0 - \lambda(t)) \tilde{S}(t); \quad (17)$$

$$\tilde{S}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} \left(1 - \exp\left[-\frac{Dt}{l^2} k_n^2\right] \right). \quad (18)$$

Соотношение (16) (в случае изотермы Генри) переходит (при $k \rightarrow \infty$) в соответствующее выражение [2]:

$$c_s^b(t) = c_s^b(0) + (\gamma c_s^0 - c_s^b(0)) \frac{\tilde{S}(t)}{\tilde{\eta} + \tilde{S}(t)}, \quad (19)$$

где $\tilde{\eta} = \gamma \frac{d}{l} = \tilde{d}\gamma$ — относительная емкость границы, $\tilde{d} = d/l$.

Вместе с тем, в [2] - [4] была проанализирована относительно простая ситуация, когда имеется только один тип примеси, концентрация которого в зерне и в границе мала. Однако, если концентрация примеси в границе увеличивается в процессе сегрегации и становится немалой, вынос примеси в границу может замедлиться, хотя бы из-за уменьшения свободных мест в границе. Кроме такого «локального» взаимодействия в концентрированном растворе существенным становится непосредственное («нелокальное») взаимодействие соседних атомов примеси. В случае, когда одновременно сегрегируют разные примеси, такого рода конкуренция за место и взаимодействие соседних атомов могут привести к немономонному изменению концентрации одной из примесей во времени.

Исследованию сегрегации одной (или одновременно нескольких типов) примеси в границу из зерна конечного размера в случае, когда концентрация примеси в границе оказывается немалой, посвящена [8]. При этом предполагается, что в рассматриваемой системе комплексы отсутствуют. Уравнение, описывающее изменение со временем концентрацию примеси в границе, имеет вид: (14) – в случае диффузии комплексов; (17) – в случае диффузии свободной примеси. Концентрацию примеси в зерне будем считать малой ($c_s(x, t) \ll 1$), а в границе – произвольной величиной ($0 \leq c_s^b(t) \leq 1$). Соответствующее условие на границе представляет собой изотерму Ленгмюра (10), где γ – коэффициент перераспределения, который при немалых $c_s^b(t)$ должен зависеть от концентрации, в виде [8]:

$$\gamma = \exp \frac{E + E' c_s^b(t)}{T}. \text{ Здесь } E \text{ и } E' \text{ – энергетические}$$

параметры, связанные с разностью энергий растворения примеси в зерне и в границе. Зависимость $\gamma(c_s^b(t))$ описывает взаимодействие близко расположенных (на соседних узлах) атомов примеси: притяжение ($E' > 0$) или отталкивание ($E' < 0$). Другого рода взаимодействие (на одном узле, или локальное взаимодействие) описывается отличием от единицы знаменателя в левой части (10). Оно обусловлено конкуренцией за место – невозможностью поместить более одного атома примеси в одном узле. В отличие от локального взаимодействия атомов примеси взаимодействие, описываемое параметром E' , условно назовем нелокальным.

Если в твердом растворе имеются различные атомы примеси, которые могут одновременно сегрегировать в границу зерна, взаимодействуя при этом друг с другом, ситуация оказывается намного сложнее. Поскольку уравнение (17) не зависит от выбора условия равновесия на границе (10), эти соотношения в многокомпонентном случае приобретают вид:

$$\frac{d}{l} [c_{si}^b(t) - c_{si}^b(0)] = (c_{si}^0 - \lambda_i(t)) S_i(t), \quad (20)$$

$$\frac{c_{si}^b(t)}{1 - \sum_k^N c_{sk}^b(t)} = \gamma_i(c_s^b, T) \lambda_i(t), \quad (21)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$ означает номер примеси; N - их число,

$$\gamma_i(c_s^b, T) = \exp \frac{1}{T} \left(E_i + \sum_j^N E_{ij} c_{sj}^b(t) \right). \quad (22)$$

Отметим, что уравнение (20) справедливо для любого взаимодействия примеси в границе. В [8] рассмотрена подробно одновременная сегрегация разных примесей на примере двухкомпонентного раствора ($i=1,2$). Показано, что, если $\gamma_1 < \gamma_2$ и $D_1 > D_2$, то может происходить монотонное изменение концентрации примеси в границе. Итак, видно, что подход работы [2], позволяющий с помощью простых алгебраических уравнений описывать изменение со временем концентрации примеси, сегрегирующей в границу из зерна конечного размера, применим в случае концентрированного раствора примеси в границе. Условием равновесия на поверхности, разделяющей границу и зерно, в этом случае является изотерма Ленгмюра (10).

Если концентрация примеси не мала, необходим учет взаимодействия атомов примеси. Локальное взаимодействие, или конкуренция за место, т.е. невозможность поместить в одном месте более одного атома примеси, явно учтено в изотерме Ленгмюра. Зависимость коэффициента перераспределения γ от концентрации c_s^b учитывает нелокальное взаимодействие соседних атомов. Оба вида взаимодействия существенно влияют на процесс сегрегации, причем если конкуренция за место уменьшает сегрегацию, то нелокальное взаимодействие может как способствовать сегрегации (в случае притяжения атомов примеси), так и ограничивать ее (при отталкивании атомов).

Если в границу сегрегируют два (или несколько) видов примеси, наряду со случаями, когда в границе преимущественно выпадает одна из примесей, возможна ситуация, когда медленнее диффундирующая, но лучше растворяющаяся в границе примесь начнет со временем вытеснять из границы уже попавшую туда быстро диффундирующую примесь. Концентрация последней в какой-то момент времени начнет уменьшаться. В зерне конечных размеров максимум концентрации этой примеси, а также относительные изменения концентраций проявляются не столь ярко, как в бесконечно большом зерне. Это естественно, так как меньшая мощность конечного зерна как источника примеси ограничивает сегрегацию.

Наконец отметим, что, зная растворимость примеси в границе, с помощью (20), (21) сразу можно сказать, какова должна быть максимальная начальная концентрация примеси в зерне c_s^0 или (и) размер зерна l , чтобы в границе не возникли выделения новой фазы с данной примесью, либо (при за-

данных $c_s^0, c_s^b(0), l$) указать время начала ее выпадения. Вообще говоря, с помощью (20), (21) можно найти интервал времени, в течение которого концентрация примеси в границе достигает определенного значения, превышение которого, например, недопустимо по условиям эксплуатации материала. После этого времени процесс сегрегации можно обратить, повысив на некоторое время температуру образца и заставив часть примеси перераствориться в зерне. Такая ресегрегация по-прежнему описывается уравнениями (20), (21) (с новыми начальными условиями), что позволяет найти время установления заданного низкого уровня концентрации примеси в границе. Эти обстоятельства нужно учитывать при выборе методов термической обработки поликристаллических материалов.

В [9] исследована сегрегация примеси из зерна конечного размера в межзеренную границу в случае, когда подвод вещества к границе зерна является очень быстрым процессом по сравнению с процессом встраивания примеси в границу. Рассмотрение ведется в случае слабого раствора в зерне, в границе зерна – раствор произвольный (как изотерма Генри, так и изотерма Ленгмюра). Получена полная система диффузионных модифицированных уравнений для концентрации c_v, c_{vs}, c_s с соответствующими начальными и граничными условиями, когда лимитирующим процессом является встраивание примеси в границу. Найдена (для зерен произвольной формы, конечного размера) эволюция во времени концентрации примеси в границе зерна, как для слабой концентрации в границе (изотерма Генри), так и для концентрированного раствора в границе (изотерма Ленгмюра). Рассмотрена также кинетика перерастворения примеси, т.е. обогащение границы примесью или обеднение границы (уход примеси в тело зерна) [9].

В теории зернограничной сегрегации, развитой в работах [2,3], обогащение границы зерен примесными атомами рассматривалось как результат изменения термодинамического потенциала системы — зерно плюс граница зерна. Во многих практически важных случаях, поликристаллические материалы находятся под действием внешней механической нагрузки. При достаточно низких температурах (не превышающих 0.4 температуры плавления материала $T_{пл}$) и небольших нагрузках (в любом случае меньших, чем предел текучести поликристалла $\sigma_{0.2}$) образец можно считать находящимся в упругонапряженном состоянии и пренебречь незначительными в этих условиях процессами пластической деформации. Поэтому в работе [10] изучена изотермическая сегрегация примеси из зерна конечного размера в межзеренную границу в материале, находящемся в упругонапряженном состоянии.

В теории упругости поликристалл, с достаточной точностью, считают упругоизотропным материалом. Для отдельного кристаллита такой подход оправдан только в случае слабой анизотропии его упругих

свойств (подробнее см. [11]). Предположим, что данное условие выполнено. Пусть также характерная длина неоднородности тензора напряжений L существенно больше среднего размера зерна l , $L = \left| \frac{\sigma_{ik}}{\nabla \sigma_{ik}} \right| \gg l$. Условие слабой

неоднородности нагрузки справедливо практически во всех случаях. В силу вышеизложенного, считаем, что внешняя нагрузка σ_{ik} не зависит от пространственных координат для одного зерна.

Как и в работах [2,3], рассмотрим одно зерно характерного размера l , симметричной формы (плоскопараллельное, сферическое, цилиндрическое). В поликристаллах во всех зернах (на расстояниях порядка L) протекают аналогичные процессы, и зерна находятся в среднем в одинаковых условиях. Накопление примеси в границе, прилегающей к отдельному зерну, определяется потоками в зерне, а поток примеси через середину межзеренной границы в среднем равен нулю. Таким образом, для изучения процесса сегрегации примеси в поликристалле достаточно изучить процессы, протекающие в одном зерне.

Химический потенциал для слабого раствора примеси в зерне, как известно, имеет вид [10]:

$$\mu = \psi + kT \ln c_s - \frac{1}{3} \Omega sp \sigma_{ik}, \quad (23)$$

где ψ — избыточная энергия растворения примеси в зерне; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; c_s — концентрация примеси; Ω — избыточный объем атома примеси; $-\frac{1}{3} sp \sigma_{ik}$ — гидростатическое давление. Последнее слагаемое в химическом потенциале — это энергия центра дилатации в однородном поле механических напряжений [11].

Как показано в [11], упругое поле центра дилатации в бесконечной изотропной среде описывается тензором-девиатором, поэтому здесь полностью пренебрегаем упругим взаимодействием атомов внутризеренной примеси друг с другом. Следовательно, σ_{ik} в данном приближении определяется только внешними источниками напряжений.

Диффузионный поток, как известно, пропорционален градиенту химического потенциала. Из (1) видно, что однородное механическое напряжение не изменит вид внутризеренных потоков по сравнению с работами [2,3].

Химический потенциал примеси в границе запишем в виде, подобном (9). Однако учтем, что в нем появится четвертое слагаемое — энергия взаимодействия атома примеси в границе с упругим полем [10]. Таким образом, химический потенциал атома примеси в границе имеет вид:

$$\mu_s^b = \psi_s^b + \tilde{\beta} c_s^b + kT \ln \frac{c_s^b}{1 - c_s^b} - \Omega^b \sigma_{ik} n_i n_k, \quad (24)$$

где ψ_s^b — избыточная энергия растворения атома примеси в границе; $\tilde{\beta}$ — константа взаимодействия атомов примеси на соседних узлах; Ω^b подобно Ω является избыточным объемом на атом примеси в границе; n_i — компонента вектора нормали к границе зерна в данной точке.

Константа $\tilde{\beta}$ должна учитывать все виды взаимодействия между атомами примеси в границе, в том числе упругое. Как правило, слагаемое $\tilde{\beta} c_s^b$ значительно меньше остальных слагаемых в выражении (24). Раствор в зерне слабый, поэтому энергия упругого взаимодействия атомов примеси в зерне и в границе зерна существенно меньше энергии взаимодействия с внешним упругим полем. Следовательно, в (24), как и в (23), σ_{ik} — тензор механических напряжений, создаваемых внешними источниками.

Диффузия примеси в границе зерна происходит намного быстрее процессов в самом зерне:

$$\frac{D_s^b}{D_s} \gg 1, \quad (25)$$

где D_s^b и D_s — коэффициенты диффузии примеси в границе зерна и в зерне соответственно. В силу (25) в границе зерна происходит быстрая подстройка к потоку из объема зерна, и, следовательно, химический потенциал μ_s^b не зависит от точки границы.

В работе [3] было сделано достаточно общее предположение, что скорость встраивания атома примеси в границу зерна значительно превышает скорость подвода вещества к границе. Это означает, что на границе устанавливается локальное равновесие за время, много меньшее характерного времени диффузии примеси к границе зерна. Химические потенциалы примеси в границе и в произвольной точке f поверхности зерна имеют вид (7). Поэтому из выражений (23), (24), (7) и однородности σ_{ik} получим, что

$$c_s|_f = \lambda(t), \quad (26)$$

т. е. концентрация примеси в произвольной точке f у поверхности зерна не зависит от координат этой точки. Связь между c_s^b и $\lambda(t)$ получим из соотношения (7):

$$\frac{c_s^b}{1 - c_s^b} \Big|_f = \gamma|_f \lambda(t), \quad (27)$$

где однако $\gamma|_f = \gamma_0 \exp \left[\frac{\Omega^b \sigma_{ik} n_i n_k - \frac{1}{3} \Omega sp \sigma_{ik}}{kT} \right]$,

$$\gamma_0 = \exp \left[\frac{\psi_s - \psi_s^b}{kT} \right].$$

Здесь $\gamma|_f$ — коэффициент перераспределения примеси, который (в отличие от работ [2, 3])

является функцией координат [11]. Таким образом, вклад механической нагрузки ограничивается изменением коэффициента перераспределения. Радиус кривизны зерна в общем случае существенно превышает размеры атома, поэтому коэффициент перераспределения для достаточно большого участка границы зависит только от направления вектора нормали к данному участку.

В случае отсутствия нагрузки соотношение (27) – обычное соотношение Ленгмюра в виде (10), вырождающееся при $c_s^b \ll 1$ в классическое соотношение Генри (11).

Диффузия примеси в зерне описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D \Delta c_s; \quad (28)$$

$$c_s(t=0) = c_s^0; \quad (28A)$$

$$c_s|_f = \lambda(t). \quad (28B)$$

Начальное условие достаточно очевидно [10]. В случае доминирующего массопереноса комплексами вакансия-атом примеси [3] $c_s(t=0) = \frac{k}{k+c_v} c_s^0$. След-

довательно, учет комплексов приводит лишь к перенормировке начального условия системы (28 – 28B).

Уравнения диффузии примеси, естественно, дополняются законом сохранения примеси

$$\int_V c_s dV + d \int_S c_s^b dS = c_s^0 v + c_s^{0b} dS, \quad (29)$$

где V – объем зерна; $2d$ – ширина межзеренной границы; S – площадь поверхности зерна; c_s^{0b} – начальная концентрация примеси в границе зерна.

Уравнения (27) – (29), (11) образуют замкнутую систему, описывающую процесс сегрегации под нагрузкой. Метод решения такой системы для зерна симметричной формы был развит в работах [2,3].

Решение уравнений (27) – (29), (11) дается соотношением:

$$d \left(\int_S c_s^b dS - c_s^{0b} S \right) = V (c_s^0 - \lambda(t)) S(t), \quad (30)$$

$$\text{где } S(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_n^2}{l^2} D t\right) \right],$$

в этом выражении k_n равно: а) для плоскопараллельного зерна – $\pi \left(n + \frac{1}{2}\right)$; б) для сферического зерна – πn ; в) для цилиндрического зерна – корень функции Бесселя $I_1(k_n)$.

$2l$ – толщина плоскопараллельного зерна, или диаметр сферы, цилиндра. Систему из двух алгебраических уравнений (27), (28A) можно легко разрешить в случае слабого раствора примеси в границе зерна.

Используя то, что нагрузка достаточно мала, получим:

$$\frac{d}{V} \left(\int_S c_s^b dS - c_s^{0b} S \right) = \frac{d_{eff}}{l} (\gamma_0 \chi \lambda(t) - c_s^{0b}), \quad (31)$$

где d_{eff} равно: для плоскопараллельного зерна d ; для сферического зерна $3d$; для цилиндрического зерна $2d$; а χ имеет вид: для плоскопараллельного зерна (ось OX перпендикулярна плоскости зерна)

$$\frac{\Omega_s^b \sigma_{xx} - \frac{1}{3} \Omega_s s p \sigma_{ii}}{kT} + 1,$$

$$\text{для сферического зерна } \frac{\frac{1}{3} (\Omega_s^b - \Omega_s) s p \sigma_{ik}}{kT} + 1,$$

$$\text{для цилиндрического зерна (ось OZ вдоль оси цилиндра) } \frac{\frac{1}{2} \Omega_s^b (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) - \frac{1}{3} \Omega_s s p \sigma_{ik}}{kT} + 1.$$

Окончательно сегрегация примеси в границы зерен в произвольный момент времени имеет вид:

$$c_s^b(t) = \frac{c_s^0 S(t) + \frac{d_{eff}}{l} c_s^{0b}}{S(t) + \frac{d_{eff}}{l} \gamma_0 \chi} \gamma_0 \left(1 + \frac{\Omega_s^b \sigma_{ik} n_i n_k - \frac{1}{3} \Omega_s s p \sigma_{ik}}{kT} \right). \quad (32)$$

В [10] приведена оценка влияния упругого поля на сегрегацию атомов примеси в стали. Показано, что концентрация примеси в различных типах границы может отличаться от средней на 10%. Соответственно, разность между максимальной и минимальной зернограницными концентрациями может достигать 20% от среднего значения величины.

При $t \rightarrow \infty$, $S(t) \rightarrow 1$ система приходит в равновесное состояние, а выражение для концентрации примеси в границе принимает вид:

$$c_s^b(\infty)|_T = \frac{c_s^0 + \frac{d}{l} c_s^{0b}}{1 + \frac{d}{V} \gamma_0(T) \chi(T)} \gamma_0(T) \times \quad (33)$$

$$\times \left(1 + \frac{\Omega_s^b \sigma_{ik} n_i n_k - \frac{1}{3} \Omega_s s p \sigma_{ik}}{kT} \right).$$

Поскольку $\gamma_0(T)$ меняется с температурой значительно сильнее, чем $\frac{\sigma \Omega_s}{kT}$, то $c_s^b(\infty)|_T$ является убывающей функцией температуры. Поэтому для уменьшения концентрации примеси в границе зерна достаточно повысить температуру системы. Отношение времени эксплуатации t_{ex} к времени восстановления безопасной концентрации примеси t_{re} с достаточной точностью можно

оценить, как отношение соответствующих коэффициентов диффузии примеси в зерне [10].

Из (33) видно, что для зерен симметричной формы влияние упругого поля проявится в том, что количество примеси, ушедшей в границу зерна, будет зависеть от ориентации участка границы. Таким образом, даже в случае сферической симметрии зерна анизотропия упругого поля вызовет, при достижении критической концентрации примеси в границе образование анизотропно расположенных зернограницных преципитатов, ухудшающих механические свойства материала.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика зернограницной сегрегации примеси в поликристаллах как при доминирующем массопереносе комплексами вакансия - атом примеси, так и свободными атомами примеси.
2. Получено модифицированное уравнение для примеси с эффективным коэффициентом диффузии, в который входят с различными весами коэффициенты диффузии примеси и комплексов.
3. Найдена эволюция во времени концентрации примеси в границе и профиля концентрации примеси в зерне для зерен плоскопараллельной, сферической и цилиндрической форм (которые близки к часто встречающимся в поликристаллах формам зерен) в случае слабого раствора в зерне и границе при произвольной температуре.
4. Показано, что для зернограницной сегрегации примеси (как в составе комплекса, так и в свободном состоянии) получено простое алгебраическое уравнение, описывающее как процесс обогащения, так и обеднения границы примесью, что определяется внешними условиями. Это алгебраическое уравнение не зависит от вида химического потенциала примеси в границе, т.е. пригодно как для слабого, так и для концентрированного растворов примеси в границе.
5. Рассмотрены (для диффузии свободной примеси), как сегрегация только одного вида примеси и выяснена роль локального (конкуренции за место) и нелокального взаимодействия атомов примеси, так и получены общие уравнения в случае, когда примесей несколько.
6. Выяснены (для диффузии свободной примеси) условия возникновения максимума концентрации одной из примесей как функции времени. Подробно изучена сегрегация в случае двух взаимодействующих и конкурирующих примесей, и показано, что концентрация одной из них может иметь максимум как функция времени. Проанализированы условия возникновения этого максимума.
7. Изучена кинетика сегрегации примеси в границы зерен с учетом образования комплек-

сов (вакансия - атом примеси), когда определяющим процессом является встраивание примеси в границу зерна.

8. Получена эволюция во времени концентрации примеси в границы зерна как для слабой концентрации в границе (изотерма или условие Генри), так и для концентрированного раствора в границе (изотерма или условие Ленгмюра), в то время как в теле зерна раствор слабый.
9. Изучена кинетика зернограницной сегрегации примеси в материале, находящемся в упруго-напряженном состоянии.
10. Найдена эволюция во времени концентрации примеси для зерен плоской, сферической и цилиндрической форм. Показано, что при кратковременном (по сравнению со временем эксплуатации) повышении температуры концентрация примеси в границе зерна уменьшается.
11. Показано, что условия выпадения зерно-границных выделений при наличии внешней механической нагрузки становятся анизотропными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Мак Лин. *Границы зерен в металлах*: Пер. с англ. М.: «Металлургиздат», 1960, с. 109–140.
2. В.В. Слезов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин. Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. I. Слабый раствор // *Физика твердого тела*. 1995, т. 37, № 12, с. 3565–3579.
3. В.В. Слезов, О.А. Осмаев, В.В. Рогожкин. Зернограницная сегрегация примеси в поликристаллах при доминирующем массопереносе комплексами // *Физика низких температур*. 1997, т. 23, № 2, с. 218–232.
4. В.В. Слезов, О.А. Осмаев. Сегрегация примеси на границах зерен, определяемая диффузией комплексов. Слабый раствор // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1997, вып. 1(65), 2(66), с. 3–13.
5. V.V. Slyozov and P.A. Bereznyak. *Irradiation Creep of Metals in Physics of Radiation Effects in Crystals* ed by R.A. Johnson and A.N. Orlov. Elsevier Science Publishers. 1986.
6. Л. Ландау, Е. Лифшиц. *Теоретическая физика* в 10-и томах. Т.5. *Статистическая физика*. М.: «Наука», 1964, 412 с.
7. Б.С. Бокштейн, И.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах*. М.: «Металлургия», 1986, 274 с.
8. В.В. Слезов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин. Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. II. Концентрированный раствор // *Физика твердого тела*. 1998, т. 40, № 2, с. 251–253.
9. В.В. Слезов О.А. Осмаев, В.В. Рогожкин. Сегрегация примеси в границы зерен в поликристаллах, с учетом образования комплексов, когда определяющим процессом является граничная

кінетика // *Металлофізика и новейшие технологии*. 1997, т. 19, № 8, с. 47–55.

10. В. В. Слезов, О. А. Осмаев, Р. В. Шаповалов. Сегрегация примеси в упругонапряженном поликристалле // *МФНТ*. 2002, т. 24, № 8, с. 1123–1131.

11. И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг // *ЖЭТФ*. 1946, т. 16, с. 967

12. Д. Ж. Эшелби. *Континуальная теория дислокаций*. М.: «Иностранная литература», 1963, с. 132.

КІНЕТИКА ЗЕРНОГРАНИЧНОЇ СЕГРЕГАЦІЇ ДОМІШКИ У ПОЛІКРИСТАЛАХ

В. В. Слезов, Л. М. Давидов, О. А. Осмаев, Р. В. Шаповалов

Вивчена сегрегація домішки із зерен кінцевого розміру у границі або на зовнішні вільні поверхні в умовах масопереносу, що визначається як комплексами (атом домішки – вакансія), так і вільними атомами домішки. Розглядалися зерна плоскопаралельної, сферичної та циліндричної форм. Отримано просте алгебраїчне рівняння для концентрації домішки у границі як функції часу, яке справедливе як у випадку слабого, так і концентрованого розчину домішки в границі та у зерні. Одержана, при довільній температурі, еволюція за часом концентрації домішки у границях зерна: а) у випадку слабого розчину, коли процесом, що визначає є підведення речовини до границі; б) для зерен довільної форми, кінцевого розміру у випадку як слабого, так і концентрованого розчину домішки в границі, коли процесом, що визначає є вбудовування домішки у границю. Отримані прості алгебраїчні рівняння, що описують концентрації домішки у випадку декількох домішок, які конкурують та взаємодіють. Докладно вивчений процес сегрегації двох домішок та показано, що концентрація однієї з них може мати максимум як функція часу. Для матеріала, якій знаходиться у пружно деформованому стані, знайдена еволюція за часом концентрації домішки в границі зерен плоскої, сферичної і циліндричної форм. Одержана замкнена система алгебраїчних рівнянь для концентрації домішки у границі, як функція часу і положення на поверхні зерна. Для зерен сферичної форми визначена залежність концентрації слабого розчину домішки в границі зерна від орієнтації границі. Розглянута кінетика перерозчинення домішки, тобто збагачення границі домішкою, або збіднення границі (вихід домішки в тіло зерна), для усіх процесів, що розглядаються.

KINETICS OF GRAIN BOUNDARY SEGREGATION IN POLYCRYSTALS

V. V. Slezov, L. N. Davydov, O. A. Osmayev, R. V. Shapovalov

A solute segregation from a finite size grain into its boundary or onto external free surface is studied when the mass transfer is realized both by atomic complexes (solute atom — vacancy) and by free solute atoms. The grain of the plate, spherical and cylindrical shape was considered. A simple algebraic equation for solute concentration in boundary as function of time is obtained, which is valid in cases of both weak and strong solution of solute in the boundary and in the grain. The evolution of boundary solute concentration with time is described, at arbitrary temperature, for: a) the case of weak solution, when the governing process is the supply of solute to the boundary; b) for grains of the arbitrary shape and finite size in the case of both weak and strong solute solution in the boundary, when the governing process is the incorporation of solute into the boundary. Simple algebraic equations describing the solute concentration are obtained in the case of several competing and interacting solutes. The segregation of two solutes is studied in detail and it is shown that the concentration of one of them can have a maximum as a function of time. For a material in elastically stressed state the temporal evolution of solute concentration in the boundary of planar, spherical and cylindrical shaped grains is found. The self-contained set of algebraic equations describing the solute concentration in the boundary, as functions of time and location in the boundary is obtained. For spherical grain the relation between the concentration of solute in the boundary and the boundary orientation is determined in the case of weak solution. Kinetics of the solute redistribution, i.e. enrichment of the boundary with a solute or its depletion (drift of a solute into the grain), was considered for all studied governing processes.