

# СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСИ В ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ, ОПРЕДЕЛЯЕМАЯ КОМПЛЕКСАМИ АТОМ ПРИМЕСИ-ТОЧЕЧНЫЙ ДЕФЕКТ

В.В.Слезов, О.А.Осмаев  
ННЦ "ХФТИ", ХГУ

Многие свойства поликристаллических материалов определяются наличием примеси в межзеренной границе. В результате сегрегации атомная концентрация примеси в границе может во много раз превышать ее же концентрацию в теле зерна. Образование концентрированного раствора примеси в границе и возникновение зернограницных преципитатов приводит к ухудшению механических свойств материала и является причиной отпускной хрупкости металлов.

Теория сегрегации базируется, как правило, на подходе Мак-Лина [1], который применим, если диффузионная длина примеси много меньше размеров зерна (т.е. зерно аппроксимируется полубесконечной средой). В случае мелкозернистой структуры вещества или высокой подвижности примесей (например, в условиях облучения) диффузионная длина может оказаться сравнимой или больше характерных размеров зерна. В предлагаемой работе рассматривается сегрегация примеси из зерна конечного размера в межзеренную границу. Имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что примесь намного быстрее диффундирует в составе комплекса с точечным дефектом, а не в свободном состоянии [2]. Поэтому рассматривается общий случай, когда массоперенос может осуществляться как диффузией индивидуальных атомов примеси, так и атомов примеси в составе комплекса с точечным дефектом (вакансией). Последний механизм, начиная с работ Жирифалько [3], [4], получил название "вакансионного насоса". Однако ряд допущений в работе [3] (например, локальное равновесие по отношению к процессу образования комплексов) и последующих работах [4], [5], [6], [2] не являются строго обоснованными.

В данной работе исследуются условия, когда существенную роль в диффузионных процессах играет примесь в составе комплексов с учетом существования различных масштабов времени в этих процессах и при достаточно низких температурах.

## 1. Постановка задачи, основная система уравнений

Как известно, при достаточно низкой температуре (при  $T < Q$ , где  $T$  - температура,  $Q$  - энергия связи комплекса) важную роль может играть существование комплексов примесь-вакансия или примесь-межузельный атом (последние играют существенную роль лишь в материалах, находящихся под облучением, т.к. при обычных условиях таких комплексов мало). Если коэффициент диффузии комплексов много больше коэффициента диффузии примеси, то в массопереносе доминирующую роль будут играть комплексы.

В настоящей работе, как и в [7], рассмотрим одно зерно характерного размера, симметричной формы (плоскопараллельное, сферическое, цилиндрическое). В уравнениях диффузии для точечных дефектов (вакансий), атом примеси и комплексов необходимо учесть как образование, так и распад комплексов. Важно также учесть внутренние стоки (дислокации) для вакансий.

Запишем систему диффузионных уравнений для нахождения концентраций  $c_v$ ,  $c_s$ ,  $c_{vs}$  (вакансий, атомов примеси, комплексов вакансия - атомов примеси, соответственно). Для этого необходимо в правую часть диффузионных уравнений добавить источники и стоки примесей, вакансий и комплексов. Таким образом, имеем:

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

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

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

Обозначим

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

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,  $\alpha$  - 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,  $\rho$  - 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.

В (1) - (4) член  $\alpha k c_{vs}$  - 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, т.к. в бесконечном двумерном пространстве стационарное решение такой задачи, как известно, отсутствует. Такое самосоглаванное решение для ансамбля получено в [8] и приводит к выражению  $\eta D_v \rho (c_v - c_v^e)$ , где коэффициент  $\eta$  порядка единицы. Для проведения оценочных расчетов можно положить  $\eta=1$ .

Начальные условия выбираем достаточно очевидным образом (т.к. образец, как правило, получается охлаждением из расплава, когда комплексов практически нет и время получения образца достаточно мало по сравнению со временем существенной сегрегации примеси в межзеренных границах, в данных условиях). Тогда:

$$\begin{aligned} c_{s/l} \big|_{t=0} &= c_s(0) = c_s^0 & c_{vs/l} \big|_{t=0} &= 0 \\ c_{v/l} \big|_{t=0} &= c \frac{e}{v} & c \frac{b}{s} \big|_{t=0} &= 0 = c \frac{b}{s}(0), \end{aligned} \quad (5)$$

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

Определим граничные условия для вакансий, комплексов и атомов примеси. Для вакансий, как известно, границы общего вида являются мощными источниками и стоками вакансий. Поэтому у границы зерна концентрация вакансий поддерживается равновесной:

$$c_{v/f} = c \frac{e}{v}, \quad (6)$$

где  $f$  - произвольная точка у поверхности зерна.

Предполагаем параметры нашего процесса такими, что характерное время перехода атома примеси из зерна в границу  $\alpha^2/\beta D_s$  [9] (Заметим, что  $\beta = D'_s/D_s < 1$ , где  $D_s$  - коэффициент диффузии последнего скачка атома примеси на границу; если  $D'_s > D_s$  то «узким» местом будет предпоследний скачок и, таким образом, видно, что  $0 < \beta < 1$ ) значительно меньше характерного времени изменения концентрации примеси в зерне  $t_0$ , которое будет определено ниже ( $\alpha^2/\beta D_s \ll t_0$ ). Это означает равенство химических потенциалов примеси в границе и в зерне:

$$\mu_s^b/f = \mu_s/f \quad (7)$$

Также в дальнейшем определим условия, когда с хорошей точностью будет выполняться условие равновесия по отношению к распаду комплексов с переходом примеси в границу зерна. Это означает, что время релаксации - выравнивания скорости распада и образования комплексов  $t \frac{P}{v_s}$  значительно меньше  $t_0$ . При таких условиях 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 [10]

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

В этом выражении второе слагаемое в правой части учитывает взаимодействие примеси на соседних узлах, третье слагаемое учитывает сильное ближкодействие, 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 (11):

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

где:  $\lambda(t)$  - концентрация примеси у границы,  $\gamma = \exp\{\Delta G/T\}$  - коэффициент перераспределения,  $\Delta G = (\psi_s - \psi_s^b)/T$ ,  $\psi_s^b$  - избыточная энергия растворения примеси в границе. Предполагая раствор слабым в границе ( $\psi_s^b \ll 1$ ), получаем соотношение Генри:

$$c_s^b|_f = \gamma c_{sf} = \gamma \lambda(t) \quad (11)$$

Проинтегрировав (2) и (3) по всему объему и складывая уравнения и переходя затем в правой части уравнения от объемного интеграла к интегралу по поверхности, получим:

$$V \left( \frac{d\bar{c}_s}{dt} + \frac{d\bar{c}_{vs}}{dt} \right) = \int_s (\vec{j}_{vs} + \vec{j}_s) d\vec{S} = (j_{vs} + j_s)|_f S \quad (12)$$

$$\bar{c}_s = \frac{1}{V} \int_V c_v dV, \bar{c}_{vs} = \frac{1}{V} \int_V c_{vs} dV$$

где  $\bar{c}_s, \bar{c}_{vs}$  - среднее по объему значение концентрации примеси, комплексов, соответственно.

В (12) учтено, что рассматриваются зерна симметричной формы и, следовательно,

поток на границе не зависит от точки на поверхности зерна. За положительное направление нормали к поверхности выбираем направлении с поверхности внутрь зерна. Из закона сохранения примеси имеем:

$$V \left( \frac{d\bar{c}_s}{dt} + \frac{d\bar{c}_{vs}}{dt} \right) = -dS \frac{dc_s^b}{dt}, \quad (13)$$

где  $2d$  - ширина границы между двумя соседними зернами. Поэтому на границе из (12) и (13) получаем:

$$(j_{vs} + j_s) \Big|_f = d \frac{dc_s^b}{dt}, \quad (14)$$

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 (5) и граничными (6), (7), (8), (10), (14) 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:

$$j_s \Big|_f = \beta \frac{D_s}{a} (c_s \Big|_f - \tilde{c}_s) \quad (15A)$$

$$j_{vs} \Big|_f = p \frac{D_v}{a} k (c_{vs} \Big|_f - \tilde{c}_{vs}), \quad (15B)$$

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:  $\tilde{c}_{vs} = c_v^e c_s / k$ . Заметим, что  $c_s^b$  и текущие  $c_s$  и  $c_{vs}$  имеют одно и то же характерное время изменения  $t_0$  (т.к. они связаны законом сохранения примеси). Как правило, процесс протекает при малом отклонении от локального равновесия, поэтому  $\tilde{c}_{vs}$  и  $\tilde{c}_s$  имеют то же самое характерное время изменения  $t_0$ .

В уравнении (15A) для потока примеси на границу: первый член - это поток примеси в границу, а второй - это поток из границы. Коэффициент  $D_s' \Big|_a = \beta D_s \Big|_a$  ( $0 < \beta < 1$ ) есть эффективная скорость перехода атома примеси в границу зерна. В уравнении (15B) при написании потока через границу для комплексов учитывается, что у границы вакансии из комплекса переходят через барьер, а потом уже атом примеси переходит в готовую вакансию. В (15B) 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 (15B) есть то, что поглощается границей.

Коэффициент  $D_v' \Big|_a = p D_v \Big|_a$  - эффективная скорость перехода вакансии через границу. Таким образом, если характерное время  $t_0$  (время подвода вещества к границе и, соответственно, как отмечалось выше, времена изменения  $\tilde{c}_{vs}$  и  $\tilde{c}_s$ ) много больше максимального из времен перехода ( $a^2 / \beta D_s$  или  $a^2 / p D_v$ ), то будет выполняться с достаточной точностью условие локального равновесия, т.е. граничные условия (7) и (8), из которых следует:

$$c_s|_f = \tilde{c}_s, \quad c_{vs}|_f = \tilde{c}_{vs} = c_s^e \tilde{c}_s / k. \quad (16)$$

## 2. Характерное время $t_p$ подстройки концентрации вакансий к ее равновесному значению

Перейдем в уравнениях (17) - (19) от  $t$  к  $\tau = (D_v / a^2)t$ , тогда:

$$\frac{\partial c_v}{\partial \tau} = a^2 \Delta c_v + \varepsilon - \rho a^2 (c_v - c_v^e) \quad (17)$$

$$\frac{\partial c_{vs}}{\partial \tau} = \frac{D_{vs}}{D_v} \Delta c_{vs} - \varepsilon \quad (18)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{D_v} \Delta c_s + \varepsilon \quad (19)$$

$$\varepsilon = k c_{vs} - c_s c_v \quad (20)$$

В полученных уравнениях в правой части слагаемые  $\Delta c_s \approx \text{div} j$  пропорциональны, как известно, потоку точечных дефектов (вакансий, комплексов, атомов примеси) из произвольно выбранного малого макрообъема (физической точки). Заметим, что эти слагаемые в (17) - (19) по порядку величины (с учетом диффузионных длин для соответствующих дефектов) будут равны  $(a^2 / D_v t) c_v$ ,  $(a^2 / D_v t) c_{vs}$ ,  $(a^2 / D_v t) c_s$ , соответственно. Рассмотрим такие времена, при которых первые слагаемые в (17) - (19) меньше любого из оставшихся членов уравнений (17) - (19), тогда этими первыми слагаемыми можно пренебречь. Это фактически означает, что при таких временах процесс может проходить в две стадии. На 1 стадии, при  $t_p \ll \Delta t \ll t$ , на малом масштабе (интервале) времени, когда можно пренебречь оттоком точечных дефектов из малого макрообъема, происходит перестройка концентраций комплексов и атомов примеси при сохранении их полного числа. А концентрация вакансий в силу существования источников будет стремиться к равновесной, т.е. происходит выравнивание процессов образования и распада комплексов и стремление в каждой точке концентрации вакансий к равновесному значению.

Отметим, что характерные размеры  $l$  физической точки лежат в интервале  $a / c_s^{1/3} \ll l \ll L_D, L_D$  - диффузионная длина примеси,  $a / c_s^{1/3}$  - расстояние между примесями. Таким образом, на первой стадии (малом масштабе времени) процесс описывается уравнениями (17) - (19) без операторов Лапласа с некоторыми начальными условиями в момент времени  $t$ , которые имеют вид:

$$c_v|_{\tau=0} = c_v^*, \quad c_s|_{\tau=0} = c_s^*, \quad c_{vs}|_{\tau=0} = c_{vs}^* \quad (21)$$

где  $\tau$  отсчитывается от  $t$ .

В результате процесса релаксации  $t_p \ll \Delta t \ll t$  установятся определенные соотношения между величинами  $(c_v, c_{vs}, c_s)$ . В дальнейшем при описании процесса, когда существенную роль начинает играть обмен между малыми макрообъемами, эти соотношения практически не меняются, а концентрации, входящие в них, будут медленно меняться с характерным временем обмена между малыми макрообъемами, которое естественно много больше времени релаксации.

Из уравнений (17) - (19) при такой частичной релаксации видно, что имеется закон сохранения примеси в произвольной физической точке:  $c_s + c_{vs} = c_s^* + c_{vs}^*$ . Тогда

$\varepsilon = k(c_s^* + c_{vs}^*) - c_s(k + c_v)$ ;  $\varepsilon|_{\tau=0} = kc_{vs}^* + c_s^*c_v^*$ . С учетом этих выражений уравнения (17) - (19) упрощаются и принимают вид:

$$\dot{c}_s = \varepsilon = k(c_s^* + c_{vs}^*) - c_s(k + c_v) \quad (22)$$

$$\dot{c}_v = k(c_s^* + c_{vs}^*) - c_s(k + c_v) - \rho a^2(c_v - c_v^e) = \varepsilon - \rho a^2(c_v - c_v^e). \quad (23)$$

Перепишем уравнение (22) в интегральной форме

$$c_s = c_s^* \left[ \exp \left\{ - \int_0^{\tau} (k + c_v(\tau')) d\tau' \right\} + k \frac{c_s^* + c_{vs}^*}{c_s^*} \exp \left\{ - \int_0^{\tau} (k + c_v(\tau')) d\tau' \right\} \int_0^{\tau} \exp \left\{ \int_0^{\tau'} (k + c_v(\tau'')) d\tau'' \right\} d\tau' \right] \quad (24)$$

и, подставляя его в выражение для  $\varepsilon$ , получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & k(c_s^* + c_{vs}^*) - (k + c_v)c_s^* \left[ 1 + k \frac{c_s^* + c_{vs}^*}{c_s^*} \int_0^{\tau} \exp \left\{ \int_0^{\tau'} (k + c_v(\tau'')) d\tau'' \right\} d\tau' \right] \times \\ & \times \exp \left\{ - \int_0^{\tau} (k + c_v) d\tau' \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

Покажем, что  $c_v$  больше нуля и имеет один минимум. Действительно, если есть минимальное значение  $c_v = \tilde{c}_v$  при  $\tau = \tau_0$ , то  $\dot{c}_v|_{\tau=\tau_0} = 0$  и из (23) при  $\tau = \tau_0 \neq 0$  обозначив  $c_v|_{\tau=\tau_0} = \tilde{c}_v$ ,  $c_s|_{\tau=\tau_0} = \tilde{c}_s$  получаем:

$$c_v|_{\tau=\tau_0} = 0 = k(c_s^* + c_{vs}^*) - (k + \tilde{c}_v) - \rho a^2(\tilde{c}_v - c_v^e) \quad (26)$$

из выражения (26) (учтя, что  $c_s^* + c_{vs}^* > \tilde{c}_s$ , т.к. источников примеси нет) получаем соотношение:  $\tilde{c}_v / c_v^e > \rho a^2 / (\tilde{c}_s + \rho a^2)$ . Анализ этого соотношения показывает, что значение  $c_v$  заключено в интервале:

$$c_v \geq \tilde{c}_v > 0. \quad (27)$$

Используя полученное неравенство для  $\tilde{c}_v$  (27), упростим с хорошей точностью соотношение (25) для  $\varepsilon$ . Для этого рассмотрим выражение, стоящее в скобках в (25). Интеграл в (25) свое основное значение с экспоненциальной точностью набирает на верхнем пределе при  $\tau' = \tau$ , поэтому

$$\begin{aligned} \int_0^{\tau} \exp \left\{ \int_0^{\tau'} (k + c_v(\tau'')) d\tau'' \right\} d\tau' & \cong \int_0^{\tau} (k + c_v(\tau')) \exp \left\{ \int_0^{\tau'} (k + c_v(\tau'')) d\tau'' \right\} d\tau' = \\ & = \exp \left\{ \int_0^{\tau} (k + c_v(\tau')) d\tau' \right\} - 1. \end{aligned} \quad (28)$$

С учетом (28) перепишем (25) в виде:

$$\varepsilon = (kc_{vs} - c_s c_v) \exp \left\{ - \int_0^{\tau} (k + c_v(\tau')) d\tau' \right\}. \quad (29)$$

Используя последнее выражение для  $\varepsilon$ , получаем замкнутое уравнение для  $c_v$ :

$$\begin{aligned} c_v = & (kc_{vs} - c_s c_v) \exp \left\{ - \int_0^{\tau} (k + c_v(\tau')) d\tau' \right\} - \rho a^2(c_v - c_v^e) \\ & c_v|_{\tau=0} = c_v^*. \end{aligned} \quad (30)$$

Введя новую переменную  $\Delta(\Delta = c_v - c_v^e)$ , получим из (30) уравнение относительно  $\Delta$ :

$$\Delta = (kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e) \exp\left\{-\int_0^\tau (k + c_v) d\tau'\right\} - \left[\rho a^2 + c_s^* \exp\left\{-\int_0^\tau (k + c_v) d\tau'\right\}\right] \Delta \quad (31)$$

$$\Delta|_{\tau=0} = c_v^* - c_v^e,$$

которое можно несколько упростить, записав:

$$\Delta = (kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e) \exp\left\{-(k + \bar{c}_v)\tau\right\} - \left[\rho a^2 + c_s^* \exp\left\{-(k + \bar{c}_v)\tau\right\}\right] \Delta \quad (32)$$

$$\Delta|_{\tau=0} = c_v^* - c_v^e, \text{ где } \bar{c}_v = 1/\tau \int_0^\tau c_v(\tau') d\tau'.$$

Записывая (32) в интегральной форме, получим:

$$\Delta = (kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e) \exp\left\{-\rho a^2 \tau + \frac{c_s^*}{k + \bar{c}_v} \exp\left\{-(k + \bar{c}_v)\tau\right\}\right\} \times$$

$$\times \int_0^\tau \exp\left\{-(k + \bar{c}_v)\tau'\right\} \exp\left\{\rho a^2 \tau - \frac{c_s^*}{k + \bar{c}_v} \exp\left\{-(k + \bar{c}_v)\tau'\right\}\right\} d\tau' + \quad (33)$$

$$+ (c_v^* - c_v^e) \exp\left\{-\rho a^2 \tau + \frac{c_s^*}{k + \bar{c}_v} \exp\left\{-(k + \bar{c}_v)\tau\right\}\right\}.$$

Проанализируем полученное выражение (33). Для

$$k + \bar{c}_v \gg \rho a^2 \quad (34)$$

имеем:

$$\Delta \propto (kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e) \exp\left\{-\rho a^2 \tau\right\} + (c_v^* - c_v^e) \exp\left\{-\rho a^2 \tau\right\}. \quad (35)$$

Здесь было учтено, что при условии (34) интеграл, стоящий в (33), при  $\tau \rightarrow \infty$  стремится к константе. Из полученного выражения (35) видно, что время релаксации  $c_v$  к  $c_v^e$  есть:

$$\tau_p \propto 1/\rho a^2, \quad (36)$$

или, в размерных единицах,

$$t_p \propto 1/D_v \rho.$$

В случае

$$k + \bar{c}_v \ll \rho a^2 \quad (37)$$

учтем, что интеграл в (33) в основном набирается на верхнем пределе и можно медленно меняющийся сомножитель вынести за знак интеграла на верхнем пределе. Получим:

$$\Delta \propto \frac{(kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e)}{\rho a^2} \exp\left\{-(k + \bar{c}_v)\tau\right\} + (c_v^* - c_v^e) \exp\left\{-\rho a^2 \tau\right\}.$$

В этом случае время релаксации есть:

$$\tau_p \propto 1/(k + \bar{c}_v) \text{ или } t_p \propto a^2/D_v \cdot 1/(k + \bar{c}_v) = 1/\alpha(k + \bar{c}_v).$$

Из (29) видно, что характерное время релаксации  $\epsilon$  есть:

$$a^2/D_v \cdot 1/(k + \bar{c}_v) = 1/\alpha(k + \bar{c}_v).$$

Таким образом:

если  $k + \bar{c}_v \gg \rho a^2$ , то сначала  $\epsilon$  стремится к нулю за время  $1/\alpha(k + \bar{c}_v)$ , а потом уже  $c_v$  подстраивается к  $c_v^e$  за характерное время  $1/D_v \rho$ ;

если  $k + \bar{c}_v \gg \rho a^2$ , то  $c_v$  подстраивается к  $c_v^e$  за время  $1/D_v \rho$  и одновременно с этим  $\varepsilon$  стремится к нулю за время  $1/\alpha(k + \bar{c}_v)$ .

Поэтому время релаксации  $\varepsilon \rightarrow 0$  и  $c_v \rightarrow c_v^e$  для условия (34) будет  $1/D_v \rho$ , а для (37) -  $a^2/D_v \cdot 1/(k + \bar{c}_v)$ . Кроме того, для условия (37) можно (для оценок) заменить  $c_v$  на  $c_v^e$ , если  $k \geq c_v^e$  (т.е. когда существенен распад комплексов).

### 3. Редуцированная система уравнений

После частичной релаксации в большом масштабе времени (когда существен обмен точечными дефектами между малыми макрообъемами (физическими точками)) можно пользоваться для  $c_v, c_{vs}, c_s$  редуцированной системой уравнений, где учитываются соотношения, полученные за время релаксации. Эта система уравнений имеет вид:

$$c_v \cong c_v^e \quad (38)$$

$$\varepsilon = \alpha(kc_{vs} - c_s c_v^e) \cong 0 \quad (39)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_{vs} + c_v) = D_{vs} \Delta c_{vs} + D_s \Delta c_s. \quad (40)$$

Таким образом, получили более простую систему уравнений для наиболее важного интервала времени  $t_0 \geq t \gg t_p$ , на котором собственно и происходит процесс сегрегации в границу зерна. Соотношения (38), (39) приближенные, с указанной выше точностью. Уравнение (40) является точным дифференциальным соотношением, и уже в нем можно при нахождении связей между  $c_s$  и  $c_{vs}$  положить  $\varepsilon = 0$  (малость которой определяется как  $\varepsilon/\alpha k c_{vs} \propto \varepsilon/\alpha c_v^e c_s \ll 1$ ). Если учитывать отличие  $\varepsilon$  от нуля, то в уравнении (40) появятся члены, дающие малые поправки к решению в нулевом приближении по  $\varepsilon$ .

Таким образом, в нулевом приближении по  $\varepsilon$  для  $c_s$  из (40) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_s}{\partial t} &= D_{eff} \Delta c_s \\ D_{eff} &= \frac{kD_s + c_v^e D_{vs}}{k + c_v^e} \\ c_{vs} &= \frac{c_v^e}{k} c_s \end{aligned} \quad (41)$$

Так как система редуцированных уравнений (38) - (40) применима не с начального момента времени, а с момента  $t \gg t_p$ , то необходимо найти для нее начальные и граничные условия, также в нулевом приближении по  $\varepsilon$ . Начиная с момента времени, когда процесс описывается системой редуцированных уравнений, часть примеси перейдет в комплексы, а сегрегации в границу существенной не произойдет в силу  $t \gg t_p$ . Тогда

$c_s^0 = c_s^{r0} + c_{vs}^{r0}$ ,  $c_{vs}^{r0} = \frac{c_v^e}{k} c_s^{r0}$ , (см. (39)), откуда получаем

$$c_{s|t=0} = c_s^{r0} = \frac{k}{k + c_v^e} c_s^0, \quad c_{vs|t=0} = c_{vs}^{r0} = \frac{c_v^e}{k + c_v^e} c_s^0. \quad (42)$$

Отметим, что начальное условие для  $c_s^b(0)$  не изменилось, т.к. в границе зерна по предположению комплексы не существуют и за время релаксации концентрация примеси в границе не изменится. Потоки на границе зерна в нулевом приближении по  $\varepsilon$  имеют



вид:  $j_{vs} = D_{vs} \nabla c_{vs} = \frac{c_v^e}{k} D_{vs} \nabla c_{vs}$ ,  $j_s = D_s \nabla c_s$ . Тогда уравнение (14) принимает вид:

$$-D_{eff} \nabla c_{s|f} = d_{eff} \frac{dc_s^b}{dt} \quad (43)$$

$$d_{eff} = \frac{k}{k + c_v^e} d$$

Таким образом получена система уравнений (41), с начальными (42) и граничными(43), (11), (15Б), (16) условиями, описывающая зернограничную сегрегацию примеси с учетом комплексов.

Заметим, что примесь может находиться в свободном состоянии с вероятностью  $w_s$  или в комплексе  $w_{vs}$ ,  $w_s + w_{vs} = 1$ . Отношение вероятностей есть отношение соответствующих времен релаксации (т.е. времен жизни в соответствующих состояниях)  $\tau_s$  и  $\tau_{vs}$ ,

где  $\tau_s = 1/\alpha c_v^e$ ,  $\tau_{vs} = 1/\alpha k$ . Тогда  $\frac{w_s}{w_{vs}} = \frac{\tau_s}{\tau_{vs}} = \frac{k}{c_v^e}$ , откуда  $w_s = \frac{k}{k + c_v^e}$ ,  $w_{vs} = \frac{c_v^e}{k + c_v^e}$ . В терми-

нах вероятностей эффективный коэффициент диффузии принимает вид:  $D_{eff} = w_s D_s + w_{vs} D_{vs}$ .

Таким образом,  $D_{eff}$  представляет собой суперпозицию коэффициентов диффузии примеси и комплексов с различными весами, которые представляют собой соответствующие вероятности нахождения примеси в определенном состоянии.

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, их попросту не будет существовать). Таким образом в массопереносе комплексы будут доминировать при условии  $D_{eff} \gg D_s$ .

Отметим, что дальнейшее рассмотрение довольно близко совпадает с таковыми в работе [7]. Используя полученную систему уравнений для  $c_s$  (в нулевом приближении по  $\epsilon$ ) (41), рассмотрим диффузию примеси для плоскопараллельного зерна характерного размера  $L = 2l$ . Имеем:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_{eff} \Delta c_s, \quad \Delta = \partial^2 / \partial x^2 \quad (44)$$

$$-D_{eff} \nabla c_{s|x=\pm l} = d_{eff} \frac{dc_s^b}{dt} \quad (45)$$

с начальными и граничными условиями:

$$c_{s|t=0} = c_s^{i0} = \frac{k}{k + c_v^e} \quad c_s^b|_{t=0} = c_s^b(0) = \gamma \lambda(0) \quad c_s^b|_{t=l} = \gamma c_s = \gamma \lambda(t). \quad (46)$$

Ищем решение (44) в виде:  $\tilde{c}_s(x,t) = c_s(x,t) - \lambda(t)$ . Тогда уравнение (44) и условия (46) принимает вид:

$$\frac{\partial \tilde{c}_s}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 \tilde{c}_s}{\partial x^2} - \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (48)$$

$$\tilde{c}_s(\pm l, t) = 0 \quad (49)$$

$$\tilde{c}_s(x, 0) = c_s^{i0} - \lambda(0)$$

Решение (48) (очевидно, что его необходимо искать в виде ряда по  $\cos k(x/l)$ ) имеет вид такой же, как в работе [7]:

$$\begin{aligned}\tilde{c}_s(x, t) &= c_s(x, t) - \lambda(t) = \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{k_n^2} \exp\left\{-\frac{D_{eff} t}{l^2} k_n^2\right\} \left[ c_s^{\prime 0} - \lambda(0) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} \exp\left\{\frac{D_{eff} t'}{l^2} k_n^2\right\} dt' \right] \cos k_n(x/l)\end{aligned}\quad (50)$$

$$k_n = \pi(n + 1/2).$$

Подставив (50) в (45), имеем:

$$\frac{d_{eff} l}{D_{eff}} \frac{dc_s^b}{dt} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{D_{eff} t}{l^2} k_n^2\right\} \left[ c_s^{\prime 0} - \lambda(0) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} \exp\left\{\frac{D_{eff} t'}{l^2} k_n^2\right\} dt' \right].\quad (51)$$

Проинтегрировав (51) от 0 до  $t$  и изменяя порядок интегрирования в двойном интеграле, получим:

$$\frac{d_{eff}}{l} (c_s^b(t) - c_s^b(0)) = [c_s^{\prime 0} - \lambda(0)] S(t) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} S(t-t') dt',\quad (52)$$

$$S(t) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{D_{eff} t}{l^2} k_n^2\right\} \right].\quad (53)$$

по частям последнее слагаемое в (52), находим

$$\frac{d_{eff}}{l} (c_s^b(t) - c_s^b(0)) = c_s^{\prime 0} S(t) + \int_0^t \lambda(t') \frac{\partial S(t-t')}{\partial t'} dt'.\quad (54)$$

Функция, стоящая под знаком интеграла в (54), содержит два множителя, один плавный ( $\lambda(t')$ ), а  $\partial S(t-t')/\partial t'$  достигает максимального значения на верхнем пределе, при  $t' \rightarrow t$   $\partial S(t-t')/\partial t' \rightarrow \infty$ . Таким образом, основной вклад в интеграл вносит область больших  $t'$ , близких к  $t$ , поэтому заменяем плавно меняющуюся функцию  $\lambda(t')$  ее значением на верхнем пределе. В результате получаем вместо интегрального простое алгебраическое уравнение:

$$\frac{d_{eff}}{l} (c_s^b(t) - c_s^b(0)) = [c_s^{\prime 0} - \lambda(t)] S(t).\quad (55)$$

Заметим, что если  $t \rightarrow \infty$ , то в равновесии имеем  $\lambda(\infty) = c_s(\infty) = c_s^b(\infty)/\gamma$  и

$$[7] S(t) \Big|_{t \rightarrow \infty} = S(\infty) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{\pi^2 (n + 1/2)^2} = 1.$$

Тогда из (55) находим

$$\frac{d_{eff}}{l} (c_s^b(\infty) - c_s^b(0)) = \left[ c_s^{\prime 0} - \frac{c_s^b(\infty)}{\gamma} \right]\quad (56)$$

или с учетом  $c_s^b(\infty)/\gamma = c_s(\infty)$ ,  $c_s^{\prime 0} = \left( \frac{k}{k + c_v^e} \right) c_s^0$  получим:

$$d(c_s^b(\infty) - c_s^b(0)) = \frac{k + c_v^e}{k} \left[ \frac{k}{k + c_v^e} c_s^0 - c_s(\infty) \right] l.\quad (57)$$

Учитывая  $\frac{k + c_v^e}{k} c_s(\infty) = c_s(\infty) + c_{vs}(\infty)$ , получаем (как и должно быть) точный закон сохранения примеси при  $t \rightarrow \infty$ :

$$d(c_s^b(\infty) - c_s^b(0)) = (c_s^0 - c_s(\infty) - c_{vs}(\infty)) l.\quad (58)$$

Отметим, что (55) получено в общем виде для произвольной связи  $\lambda$  и  $c_s^b$ , какой бы сложной она ни была. Для условия Генри (11), используя (55), имеем:

$$c_s^b(t) = c_s^b(0) + \left[ \gamma c_s^{o'} - c_s^b(0) \right] \frac{S(t)}{\eta + S(t)} = c_s^b(0) + \left[ \gamma \frac{k}{k + c_v^e} c_s^o - c_s^b(0) \right] \frac{S(t)}{\eta + S(t)} \quad (59)$$

$$\eta = \frac{d_{\text{eff}} \gamma}{l} = \frac{k}{k + c_v^e} \frac{\gamma}{l}$$

Полученная формула описывает сегрегацию примеси в границу в любой момент времени, в рамках известных коэффициентов диффузии примесей, их равновесных концентраций, начальных концентраций примесей, коэффициентов перераспределения между границей и зерном. Эти феноменологические величины должны быть известны из других независимых экспериментов. Можно также считать эти величины параметрами и, используя массив экспериментальных кривых (при одной и той же температуре, но при различных значениях начальных концентраций и на различных интервалах времени), с помощью компьютера подобрать параметры в полученной формуле так, чтобы экспериментальные кривые ложились на теоретическую кривую с достаточной точностью. Полученные таким образом числа можно считать значениями соответствующих параметров.

Заметим, что выражение (59) для концентрации примеси в границе описывает 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, как и в [7], определяется значением коэффициента перераспределения  $\gamma(t)$  и значениями  $k(t)$  и  $c_v^e(t)$  при данной температуре  $T$ .

В случае постоянной температуры  $T_0$  система с начальными значениями  $c_s^b(0) \neq 0$  будет эволюционировать к равновесному состоянию. Из (59) получаем (учтя, что  $S(t)|_{t \rightarrow \infty} = 1$ ):

$$c_s^b(\infty)|_{T_0} = \left[ c_s^b(0) \eta(T_0) + \gamma(T_0) \frac{k(T_0)}{k(T_0) + c_v^e(T_0)} c_s^o|_{T_0} \right] (1 + \eta(T_0))^{-1}. \quad (60)$$

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;

если  $T_0 < T_1$  (т.е.  $\gamma(T_0) > \gamma(T_1)$ ), то часть примеси покинет границу и перерастворится в зерно. При этом новый, равновесный (при  $T_1$ ) уровень концентрации примеси будет равен:

$$c_s^b(\infty)|_{T_1} = c_s^b(0)|_{T_1} + \left[ \gamma(T_1) \frac{k(T_1)}{k(T_1) + c_v^e(T_1)} c_s^o|_{T_1} - c_s^b(0)|_{T_1} \right] \frac{1}{1 + \eta(T_1)} =$$

$$= \frac{\frac{k(T_0) + c_v^e(T_0)}{k(T_0)} + \frac{\gamma(T_0) d}{l}}{1 + \eta(T_0)} \frac{k(T_1)}{k(T_1) + c_v^e(T_1)} \frac{\gamma(T_1)}{\gamma(T_0)} c_s^b(0)|_{T_0} \frac{\eta(T_0) + \gamma(T_0) \frac{k(T_0)}{k(T_0) + c_v^e(T_0)} c_s^o|_{T_0}}{1 + \eta(T_1)}.$$

Здесь учтено, что начальная концентрация примеси при температуре  $T_1$   $c_s^o|_{T_1}$  включает в себя полное количество примеси, т.е. в несвязанном виде и в составе комплексов и  $c_s^o|_{T_1} = c_s(\infty)|_{T_0} + c_{vs}(\infty)|_{T_0}$ .

Кроме того, если изменить температуру  $T_1$  снова на  $T_0$ , то выражение (61) перейдет в точности в (60) через соответствующее время релаксации.

Заметим, что из (59), приводя обе части соотношения к общему знаменателю, получаем очень простое соотношение, которое точно соответствует закону сохранения примеси в любых состояниях (в несвязанном виде и в комплексе):

$$\frac{d}{l} c_s^b(\infty)|_T + c_s(\infty)|_T + c_{vs}(\infty)|_T = \frac{d}{l} c_s^b(0)|_T + c_s^0|_T. \quad (62)$$

Полученная формула пригодна при произвольной температуре.

Используя выражение (59) (зная все параметры  $D, k, c_v^e, \gamma, c_s^0$ ), можно заранее предсказать, через какой интервал времени концентрация примеси в границе достигнет опасного предела (в смысле прочностных свойств материала), если в начальный момент времени ее было достаточно много. Это означает, что после такого интервала времени эксплуатация материала становится невозможной. Однако из (59) видно, что если повысить температуру, можно процесс сегрегации примеси повернуть в обратную сторону, т.к. при повышении температуры коэффициент перераспределения уменьшится, и новое равновесное состояние будет достигаться уходом примеси из границы в зерно.

Кроме того, из (59) можно найти время, через которое концентрация примеси в границе достигает безопасного предела. При этом важно отметить, что так как при повышении температуры коэффициент диффузии примеси значительно увеличивается и тем самым время, за которое концентрация примеси в границе достигает безопасного значения много меньше времени эксплуатации материала, за которое концентрация в границе достигает опасного предела.

Для примера оценим изменение температуры, при котором время эксплуатации ( $t_{ex}$ ) в 1000 раз больше времени восстановления ( $t_{re}$ ) безопасной концентрации примеси. Отношение этих времен с достаточной точностью можно оценить как отношение соответствующих эффективных коэффициентов диффузии  $D_{eff}^{ex}$  и  $D_{eff}^{re}$  (как известно, предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры) (учтем, что  $k \gg c_v^e, D_{eff} \propto (c_v^e / k) D_{vs} \propto D_s / k$ ).

Тогда:

$$\frac{t_{ex}}{t_{re}} = \frac{D_{eff}^{ex}}{D_{eff}^{re}} = \frac{D_{eff}^{ex} k_{re}}{D_{eff}^{re} k_{ex}} \approx \frac{e^{-Q_D/T_{ex}} e^{-Q_k/T_{re}}}{e^{-Q_D/T_{re}} e^{-Q_k/T_{ex}}} \approx \exp \left\{ \frac{Q_D - Q_k}{T_{ex}} \frac{\Delta T}{T_{ex}} \right\},$$

где  $\Delta T = T_{ex} - T_{re}$ ,  $Q_D, Q_k$  - энергия активации диффузии и энергия активации распада комплекса соответственно.

С другой стороны:  $t_{ex}/t_{re} \propto 10^3$ , для оценки возьмем характерное значение  $(Q_D - Q_k)/T_{ex} \propto 15 \dots 20$ .

Поэтому  $\Delta T/T_{ex} \propto 1/2 \dots 1/3$ , т.е. необходимо изменить температуру восстановления на 25% - 50% от эксплуатационной.

Используя оценку, приведенную выше, и зная значения  $t_{ex}, t_{re}, \Delta T, T_{ex}$  из эксперимента, можно оценить разность  $Q_D - Q_k$ , далее, воспользовавшись значениями энергии активации диффузии для конкретных материалов, получить оценку для  $Q_k$ , а значит и для  $k$  - константы равновесия по отношению к распаду - образованию комплексов.

#### 4. Выводы

1. В работе изучена кинетика зернограничной сегрегации примесей при доминирующем массопереносе комплексами вакансия - атом примеси, которые имеют существенное значение при протекании процесса сегрегации (могут как увеличивать подвижность примеси, так и уменьшать ее) при достаточно низкой температуре.

2. Получено модифицированное уравнение для примеси с эффективным коэффициентом диффузии, в который входят с различными весами коэффициенты диффузии примеси и комплексов. Находится эволюция во времени концентрации примеси для зерен плоской, сферической и цилиндрической формы, в случае слабого раствора при произвольной температуре.

3. Изучение кинетики сегрегации примеси может дать дополнительную информацию о константе химического равновесия  $k$  (действительно, из анализа эффективного коэффициента диффузии видно, что в нем стоят две энергии активации диффузии, а не одна).

4. Показано, что для зернограничной сегрегации примеси как в составе комплекса, так и в несвязанном виде получено простое алгебраическое уравнение, описывающее как процесс обогащения, так и обеднения границы примесью, что определяется внешними условиями.

5. Важно отметить, что полученное основное алгебраическое уравнение не зависит от вида химического потенциала примеси в границе (т.е. пригодно как для слабого, так и для концентрированного раствора в границе, чему будет посвящено отдельное сообщение).

6. Подобный подход можно перенести на материалы, находящиеся под облучением, когда точечные дефекты, образующиеся под облучением, с большой вероятностью создают подвижные комплексы с атомами примеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах/Пер. с англ. Гл.V. -М.: Металлургиздат, 1960. -322 с.
2. L.Karlsson. Acta Met., V.36, 1988, № 1, -P. 25-34.
3. L.A.Grifalco. Acta Met., V.13, 1965, № 6, -P. 583-590.
4. H.Kahn and L.A.Grifalco. Acta Met., V.14, 1966, № 6, -P. 749-753.
5. R.M.Asimov. Acta Met., V.14, 1966, -P. 1005 - 1007.
6. Самсонидзе Г.Г., Орлов А.Н., Трушин Ю.В.//ФММ. -1983. -Т.55. -№ 4. -С. 676-684.
7. Слезов В.В., Давыдов Л.Н., Рогожкин В.В.//ФТТ. -1995 -№ 12. -Т.37. -С. 565-3579.
8. 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.
9. Слезов В.В., Танатаров Л.В.//Металлофизика. -№ 10. -1988. -С. 90.
10. Ландау Л., Лифшиц Е.. Теоретическая физика. -Т.5: Статистическая физика.
11. Бокштейн Б.С., Копецкий И.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. -М.: Металлургия, 1986.