

01; 05

## ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ЗАРОЖДЕНИИ ВЫДЕЛЕНИЙ ВТОРИЧНОЙ ФАЗЫ

*М. Милитцер, Ю. В. Трушин*

Получены аналитические оценки граничных концентраций для случаев однородного и избирательного зарождений выделений вторичной фазы.

Распад твердых растворов при различных внешних воздействиях (температуре, облучении и т. д.) может приводить, с одной стороны, к существенным изменениям макроскопических свойств материалов (например, сталей), а, с другой стороны, однородный распад может быть использован для подавления нежелательных проявлений таких воздействий, например радиационного распухания [1-5].

Вопрос о возможности однородного по объему зарождения предвыделений и соотношении с избирательным зарождением на стоках был рассмотрен еще в работе [6] для бинарных систем. Однако температурная зависимость средней концентрации примесей, необходимой для однородного зарождения, не рассматривалась. Кроме того, имеются работы [7, 8], в которых сравнивается зарождение на дислокациях и в объеме. Следовательно, при рассмотрении возможностей зарождения предвыделений в объеме материала (однородное) необходимо также учесть различные типы гетерогенного зарождения, например на дислокациях, примесях и т. д.

Оценим доминирующий тип зарождения при условии, что скорости зарождения предвыделений в объеме  $J_V$  и на границах зерен  $J_g$  стационарны. Тогда для скорости зарождения в объеме  $J_V$  можно записать

$$J_V = J_0 + \sum_i J_i,$$

где  $J_0$  и  $J_i$  — скорости однородного (гомогенного) и гетерогенного типов  $i$ -зарождений соответственно. Ниже в качестве типа  $i$  рассматриваются лишь дислокации, т. е.  $\sum_i J_i = J_D$ . (Фактически можно предполагать, что  $J_V = J_j$  ( $j = 0, D$ ), причем  $j$  — доминирующий тип зарождения в объеме. В [9] предложено следующее соотношение

$$J_k/J_s = (N_k/N_s) \exp \{ (F_s - F_k) / kT \}, \quad (1)$$

где  $F_j$ , при  $j = l, k$  — энергия активации зарождения, а  $N_j$  — число мест в единице объема для зарождения типа  $j$ .

Из (1) видно, что для преимущественного зарождения в объеме должно выполняться условие

$$J_V/J_g > 1. \quad (2)$$

В начале предположим, что  $J_V \simeq J_0$ . В классической теории зарождения свободная энергия кластера, содержащего  $n$  частиц, имеет вид

$$F(n) = -\Delta\phi n + \gamma\chi n^{2/3}. \quad (3)$$

Здесь  $\gamma$  — удельная поверхностная энергия формируемого кластера (или предвыделения),  $\chi$  — геометрический фактор,

$$\Delta\varphi = \Delta\mu(C_m) - \varphi_s, \quad (4)$$

$$\Delta\mu(C_m) = \mu(C_m) - \mu(C_k). \quad (5)$$

Разность химических потенциалов (5) описывает термодинамическую движущую силу для образования зародыша с относительной концентрацией примеси  $C_k$ , если в матрице относительная примесная концентрация  $C_m$ . Величина  $\varphi_s$  — энергия деформации, зависящая от изменения параметров решетки при зарождении. Величиной  $\varphi_s$  часто пренебрегают ( $\varphi_s \approx 0$ ).

Для однородного зарождения фактор  $\chi_0$  определяется из условия, что  $\chi_0 n^{2/3}$  равно поверхности зародыша. При избирательном зарождении на каком-либо стоке, например на границах зерен, величина  $\chi_G$  должна зависеть от удельной поверхностной энергии  $\gamma_G$  границы зерен, т. е.  $\chi_G = \chi_G(\gamma_G)$ . Предположим при этом, что  $\gamma_G \leq 2\gamma$ , поскольку в другом случае формируемые выделения будут находиться в границе зерна.

Критическая величина числа атомов в кластере  $n_c$ , т. е. такое количество атомов, выше которого кластеры становятся стабильными. Оно определяется из условий  $dF(n)/dn|_{n=n_c} = 0$  и связано с величиной энергии  $F(n_c)$ , которая имеет вид

$$F \equiv F(n_c) = \frac{4}{27} \frac{(\gamma\chi)^3}{\Delta\varphi^2}, \quad (6)$$

где  $\chi$  принимает два значения  $\chi_0$  и  $\chi_G$ .

Используя выражения (1), (4)–(6), условие (2) можно записать в виде

$$\mu(C_m) - \mu(C_k) \geq \sqrt{\frac{4}{27} \frac{\gamma^3 \chi^3 [1 - (\chi_G/\chi_0)^3]}{kT \ln(N_0/N_G)}}. \quad (7)$$

Выражение для разности химических потенциалов имеет вид

$$\mu(C_m) - \mu(C_k) = kT \ln \left[ \frac{x(C_m)}{x(C_k)} \frac{C_m}{C_k} \right], \quad (8)$$

где  $x$  — коэффициент химической активности элемента [10],  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана.

Используем следующие упрощающие предположения.

1. Концентрация примеси  $C_m$  в матрице не меняется при образовании зародышей и равна средней концентрации примесей  $C$ .

2. Концентрация примеси  $C_k$  в зародыше выделения является равновесной концентрацией  $C_2$  в выделении, таким образом, получим  $\mu(C_k) \approx \mu(C_2) = \mu(C_1)$ , причем предел растворимости

$$C_1 = \exp(-E/kT), \quad (9)$$

где  $E$  — свободная энергия растворимости.

3. Коэффициенты активации  $x(C) = x(C_1)$ , т. е. их изменения с изменениями концентрации малы.

Тогда выражение (8) принимает вид

$$\mu(C_m) - \mu(C_k) \approx \mu(C) - \mu(C_1) = kT \ln \left( \frac{C}{C_1} \right). \quad (10)$$

Полагая также, что на границе зародыша и матрицы учитывается лишь взаимодействие ближайших соседних атомов, имеем для удельной поверхностной энергии

$$\gamma = \xi_\varepsilon (C_m - C_k)^2 a^{-2}, \quad (11)$$

где  $a$  — параметр решетки,

$$\varepsilon = Z \left[ \varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}) \right] \quad (12)$$

— характеристическая энергия взаимодействия,  $\varepsilon_{ij}$  — энергия взаимодействия атома  $i$  с атомом  $j$ ,  $Z$  — координационное число.

Параметр  $\xi$  в (11) зависит от величины площади, приходящейся на атом в данной кристаллической решетке, и от отношения  $Z'/Z$ , где  $Z'$  — число ближайших соседей поверхностного атома зародыша в матрице, и  $Z' < Z$ . Оценки величины  $\xi$  дают для ГЦК решетки  $\xi=0.6$ , для ОЦК решетки  $\xi=0.4$ . Используя предположения, перечисленные выше, а также, что  $C \ll C_2$ , получим

$$\gamma \approx \xi \varepsilon C_2 a^{-2}. \quad (13)$$

В случае, когда  $C_1 \ll 1$ , предел растворимости можно рассчитать с помощью модели регулярного раствора [11]. При этом свободная энергия растворимости  $E$  в некотором интервале температур может оставаться постоянной, тогда

**Зависимость рассчитанной концентрации примеси скандия в никеле для однородного по объему зарождения выделений вторичной фазы при разных температурах**

T, K	C <sub>0</sub> , ат. %	C <sub>s</sub> , ат. %	
		N <sub>0</sub> /N <sub>G</sub> = 10 <sup>4</sup>	N <sub>0</sub> /N <sub>G</sub> = 10 <sup>5</sup>
700	4.8·10 <sup>-3</sup>	0.6	0.4
800	1.7·10 <sup>-2</sup>	0.9	0.6
900	1.4·10 <sup>-2</sup>	1.2	0.9
1000	9.4·10 <sup>-2</sup>	1.6	1.2

$E \approx \varepsilon$ . В такой модели  $C_2 = 1 - C_1$  и, следовательно,  $C_2 \approx 1$ . Подставляя (9), (10) и (13) в выражение (7), определим значение средней концентрации примеси, выше которой ожидается однородное по объему зарождение, т. е.

$$C \geq C_0 = \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{kT} \left[ 1 - \sqrt{\frac{4}{27} \left( \frac{\xi \chi_0}{a^2} \right)^3 \frac{\varepsilon}{kT} \frac{1 - (\chi_G/\chi_0)^8}{\ln(N_0/N_G)}} \right] \right\}. \quad (14)$$

Если зародыши при однородном распаде сферические, то можно получить для ГЦК решетки  $\chi_0 = a^2 \sqrt[3]{9\pi/4}$  и для ОЦК решетки  $\chi_0 = a^2 \sqrt[3]{9\pi}$ . При избирательном распаде зародыш на границе зерна может быть в форме симметричной двояковыпуклой линзы (см. рис. 10, 11 в [11]) с характеристическим контактным углом  $\vartheta$ , для которого можно записать [11]

$$2 \cos \vartheta = \gamma_G / \gamma \equiv M. \quad (15)$$

Тогда выражение

$$(\chi_G/\chi_0)^8 = 1 - \frac{3M}{4} + \frac{M^3}{16} \quad (16)$$

не зависит от типа решетки. При этом (14) примет вид

$$C \geq C_0 = \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{kT} \left[ 1 - \beta \sqrt{\frac{\varepsilon}{kT \ln(N_0/N_G)} \frac{M}{4} \left( 3 - \frac{M^2}{4} \right)} \right] \right\}, \quad (17)$$

причем для ГЦК кристаллов  $\beta=0.48$ , а для ОЦК  $\beta=0.52$ .

Выражение (16) изменяется при иных формах зародышей на границе зерен, однако, как показывают оценки, концентрация  $C_0$  слабо зависит от этого фактора.

Следовательно, если известны  $\varepsilon$  и  $M$ , а относительно отношения  $N_0/N_G$  положить, что оно зависит от среднего размера зерен  $\bar{R}$  в виде  $N_0/N_G = \bar{R}/3a$ , т. е. составляет величины порядка  $10^4 - 10^5$ , то по (17) можно определить величину концентрации примеси для однородного зарождения. Например, в случае сплава Ni—Sc из экспериментальных данных [12] по растворимости скандия в никеле при температуре в интервале  $1073 < T < 1413$  К имеем  $\varepsilon=0.6$  эВ. Кроме того, удельная поверхностная энергия на границе зерна составляет

0.8 Дж/м<sup>2</sup> [13], что дает  $M \approx 1.7$  для зарождения никелидов скандия в никеле. Используя приведенные выше расчетные выражения, можно получить результаты для концентрации  $C_0$ , представленные в виде таблицы.

Концентрация  $C_0$  характеризует количество примеси, когда происходит переход от зернограничного зарождения к зарождению в объеме, при условии, что выполняется соотношение  $J_0 / J_b > 1$ . Число мест для зарождения на дислокации  $N_b$  связано с плотностью дислокаций  $\rho_b$  соотношением  $N_b = \nu a^2 \rho_b N_0$ , где  $\nu = \pi (r_0 / a)^2$ ,  $r_0$  — радиус ядра дислокации. Например, при  $\nu = \pi/2$  и  $\rho_b = 10^7 - 10^{11}$  см<sup>-2</sup> получаем  $N_b / N_0 = 10^{-8} - 10^{-4}$ . В выражении для свободной энергии зародыша на дислокации появляются в отличие от (3) дополнительные слагаемые. Они связаны с энергией ядра дислокации  $E_b$  и полем напряжений, создаваемым вокруг дислокации. Предположим в соответствии с [8], что зародыш на линии дислокации имеет эллипсоидальную форму, вытянутую вдоль линии дислокации, причем радиус перпендикулярного к линии дислокации сечения обозначим  $r$ . Тогда имеем для свободной энергии зародыша на единице длины дислокации

$$F_b/e = \begin{cases} -\frac{\Delta\mu}{\Omega} \pi r^2 + 2\pi\gamma r - \frac{E_b}{\Omega} \pi r_0^2 - B \ln \frac{r}{r_0}, & r > r_0, \\ -\frac{\Delta\mu}{\Omega} \pi r^2 + 2\pi\gamma r - \frac{E_b}{\Omega} \pi r^2, & r \leq r_0, \end{cases} \quad (19)$$

где  $\Omega$  — объем атома,  $E_b = B \Omega / \pi r_0^2$ ,  $B = Gb^2/4\pi$ ,  $G$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса.

Когда концентрация примеси  $C \geq C_1$ , то  $r \gg r_0$  и можно воспользоваться результатами [7] без учета энергии ядра дислокации. Тогда энергия активации  $F_b$  описывается приблизительно следующим выражением:

$$F_b \approx (1 - \alpha^{0.6}) F_0 \quad (19)$$

при

$$C \ll C^+ = \exp \left[ -\frac{\varepsilon}{kT} \left( 1 - \frac{\pi}{2} \xi^2 \Omega \frac{\varepsilon}{a^4 B} \right) \right] \text{ и } \alpha = 2B\Delta\mu(C) / \pi\gamma^2 \Omega.$$

В [7] показано, что  $\lim_{C \rightarrow C_1} (F_D/F_0) = 1$ , при  $\lim_{C \rightarrow C_1} (F_G/F_0) < 1$  и  $C \geq C_1$  соотношение  $J_G > J_D > J_0$  выполняется. При достаточно высоком пересыщении  $r \approx r_0$  и упругая энергия поля дислокации играет несущественную роль. Тогда процесс зарождения отличается от однородного только существованием энергии ядра дислокации, которая теперь выполняет роль дополнительной термодинамической силы. Следовательно,  $F_D$  имеет следующий вид:

$$F_D = \left( \frac{\Delta\mu}{\Delta\mu + E_0} \right)^2 F_0. \quad (20)$$

Отсюда можно оценить роль зарождения на дислокациях. Например, в сплаве Ni—Sc ( $G = 8 \cdot 10^{10}$  Н·м<sup>-2</sup>,  $r_0 = b = a / \sqrt{2}$ ) соотношение  $r \approx r_0$  выполняется при  $C < C_0$  и зарождением на дислокациях можно пренебречь, поскольку, как правило,  $J_G > J_0 > J_D$  для  $C \leq C_0$ . Это связано с тем, что  $F_G/F_0 = 0.03$  ( $M = 1.7$ ), а  $F_D/F_0 \geq 0.2$ . Можно поэтому заключить, что в системах на основе железа и никеля при  $M \geq 1.5$  не ожидается значительного зарождения на дислокациях. Только в крупнозернистых материалах с высокой плотностью дислокаций ( $\rho_b \approx 10^{12}$  см<sup>-2</sup>) вблизи  $C_0$  возможно, что  $J_G \approx J_D > J_0$ . Поэтому детальное исследование величины  $J_D$  необходимо лишь в случаях с достаточно низким  $M$ .

При возникновении на дислокациях сильно примесной сегрегации скорость зарождения существенно меняется и выражение (19) описывает  $F_D$  во всем интервале изменения концентрации  $C_1 < C < C^+$ , а для  $C \geq C^+$  величина  $F_D = 0$ , как показано в [7]. Тогда получается соотношение  $J_D = J_G > J_0$  при величине концентрации  $C_D < C^+$ , которая является переходной между зарождением на границах зерен и в объеме при  $N_D > N_G$ . Однако величина  $C_D$  имеет место и в случае  $N_G > N_D > N_G \exp [-F_G(c^+)/kT]$ . При этом существует величина концентрации  $C_*$ , определяемая из  $N_b = N_G \exp [-F_G(C_*)/kT]$ , а значит, снова

имеем  $J_D^* = J_G$ . Если  $C_* < C_0$  в интервале  $C_* < C < C_0$ , то зернограничное зарождение доминирует. Для сплава никель—скандий отсутствуют какие-либо указания на такую сегрегацию, а значит, величина  $C_0$  описывает переход в этой бинарной системе между зарождением на границах зерен и в объеме.

Полученные в работе результаты необходимо рассматривать лишь как предварительные оценки граничной концентрации  $C_0$ , поскольку она сильно зависит от  $\varepsilon$  и  $\gamma$ , а эти величины на сегодняшний день не достаточно хорошо известны. Поэтому ограничимся лишь некоторыми общими выводами.

С повышением температуры значение  $C_0$  снижается, несмотря на то что отношение  $C_0/C_1$  растет. Однако растворимость  $C_1$  при этом уменьшается сильнее, чем  $C_0$ . Пересыщения по примеси, использованные в нашей модели, имеют значения вблизи предела растворимости. Причем спинодальный распад наблюдается в другом температурном интервале. Поэтому в принципе возможно достижение в эксперименте однородного по объему классического зарождения. Кроме того, как видно из приведенных выше оценок, граничная концентрация  $C_0$  зависит от размера зерен, и однородное по объему зарождение должно лучше реализоваться в крупнозернистых материалах.

Авторы благодарят А. Н. Орлова за обсуждения, замечания и постоянный интерес к работе.

#### Список литературы

- [1] Горьнин И. В., Паршин А. М. // Атомная энергия. 1981. Т. 50. № 5. С. 319—324.
- [2] Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Матвиенко Б. В. и др. // Редакторное материаловедение. М., 1978. Т. 2. С. 21—43.
- [3] Паршин А. М., Трушин Ю. В. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. Вып. 9. С. 561—564.
- [4] Орлов А. Н., Паршин А. М., Трушин Ю. В. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 12. С. 2367—2372.
- [5] Бакай А. С., Зеленский В. Ф., Колосов И. Е. и др. // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Харьков, 1983. Вып. 5 (28). С. 3—11.
- [6] Sahn J. W. // Acta Metall. 1956. Vol. 4. P. 449—459.
- [7] Sahn J. W. // Acta Metall. 1957. Vol. 5. P. 169—172.
- [8] Gomer-Ramirez R., Pound G. M. // Metall. Trans. 1973. Vol. 4. P. 1563—1570.
- [9] Nicholson R. B. // Phase Transformations. Ohio: ASM, 1970. P. 269—312.
- [10] Шульце Г. Металлофизика. М.: Мир, 1971. 504 с.
- [11] Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
- [12] Масленков С. Б., Браславская Г. С. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 1. С. 203—206.
- [13] Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. // Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. С. 72—73.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 октября 1988 г.