

## Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. II. Концентрированный раствор

© В.В. Слезов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин

Харьковский физико-технический институт,  
310108 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 8 августа 1997 г.)

Изучена изотермическая сегрегация примеси из зерна конечного размера в межзеренную границу или на внешнюю свободную поверхность, когда концентрация примеси в границе немала. Получены простые алгебраические уравнения, описывающие концентрации примесей в случае нескольких конкурирующих и взаимодействующих примесей. Детально изучен процесс сегрегации двух примесей и показано, что концентрация одной из них может иметь максимум как функция времени.

В [1] впервые аналитически исследована сегрегация из зерна конечного размера, что позволило корректно описать процесс сегрегации в межзеренной границе в поликристаллическом материале.

Вместе с тем в [1] 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 (например, 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 может привести, как показано в [2], к немонотонному изменению концентрации одной из примесей во времени. Поскольку в [2] рассматривалось зерно бесконечно больших размеров, возникает вопрос: как будут происходить эти процессы в реальном зерне конечного размера? Исследованию сегрегации одновременно нескольких (или одного) видов примеси в границу из зерна конечного размера в случае, когда концентрация примеси в границе оказывается немалой, посвящена настоящая работа.

Уравнение, описывающее изменение со временем  $t$  концентрации  $c^b(t)$  примеси в границе толщиной  $2d$ , имеет, как показано в [1], вид

$$\frac{d}{dt} [c^b(t) - c^b(0)] = (c_0 - \lambda(t))S(t), \quad (1)$$

где  $2l$  — толщина плоского зерна,  $c_0$  — начальная концентрация примеси в зерне,  $c(x = \pm l, t) \equiv \lambda(t)$  — концентрация примеси в зерне вблизи границы,  $S(t)$  — известная функция времени [1], для которой можно предположить интерполяционную формулу

$$S(t) = 1 - \exp\left(-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{Dt}{l^2}}\right), \quad (2)$$

$D$  — коэффициент диффузии примеси.

Концентрацию примеси в зерне будем считать малой ( $c(x, t) \ll 1$ ), а в границе — произвольной величиной ( $0 \leq c^b(t) \leq 1$ ). Соответствующее условие на границе представляет собой изотерму Ленгмюра [3]

$$\frac{c^b(t)}{1 - c^b(t)} = \alpha(T)\lambda(t), \quad (3)$$

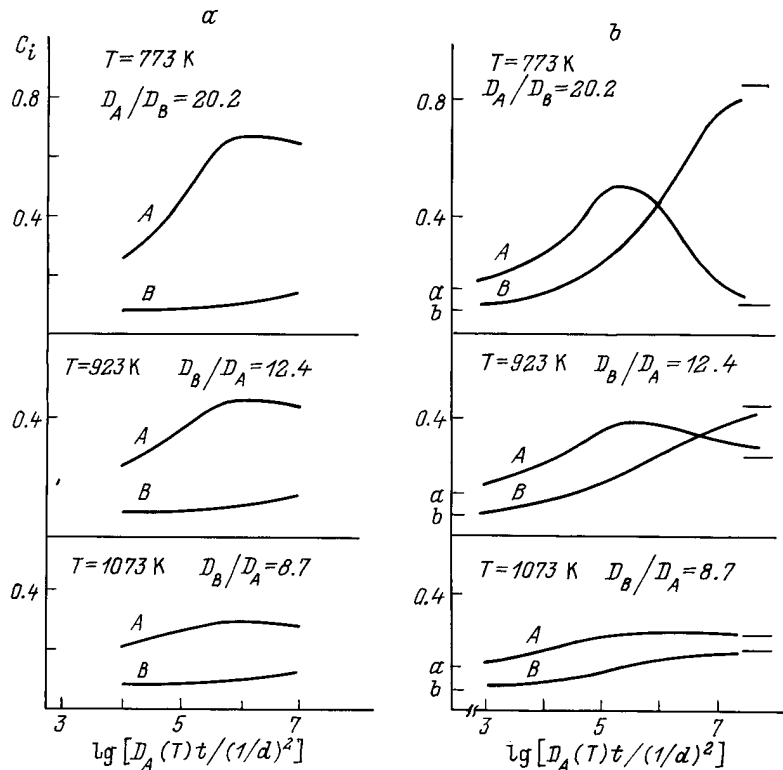
где  $\alpha$  называется коэффициентом перераспределения, который при немалых  $c^b(t)$  должен зависеть от концентрации,

$$\alpha = \exp\frac{E + E'c^b(t)}{T}. \quad (4)$$

Здесь  $T$  — температура,  $E$  и  $E'$  — энергетические параметры, связанные с разностью энергий растворения примеси в зерне и границе. Зависимость  $\alpha(c^b)$  описывает взаимодействие близко расположенных (на соседних узлах) атомов примеси: притяжение ( $E' > 0$ ) или отталкивания ( $E' < 0$ ). Другого рода взаимодействие (на одном узле, или локальное взаимодействие) описывается отличием от единицы знаменателя в левой части (3). Оно обусловлено конкуренцией за место — невозможностью поместить более одного атома примеси в одном узле. В отличие от локального взаимодействия атомов примеси, описываемое параметром  $E'$ , условно назовем нелокальным. При  $c^b \ll 1$  уравнение (3) переходит в изотерму Генри  $c^b(t) = \alpha\lambda(t)$  с  $\alpha = \exp(E/T)$ . Сегрегация в этом случае подробно исследована в [1].

Если в твердом растворе имеются различные атомы примеси которые могут одновременно сегрегировать в границе зерна, взаимодействуя при этом друг с другом, ситуация оказывается намного сложнее. Поскольку уравнение (1) не зависит от выбора условия равновесия на границе (2), эти соотношения в многокомпонентном случае приобретают вид

$$\frac{d}{dt} [c_i^b(t) - c_i^b(0)] = (c_{0i} - \lambda_i(t))S_i(t), \quad (5)$$



Временная зависимость концентраций при сегрегации двух примесей в зерне конечного размера ( $l = 10^{-6}$  м) (а) и в бесконечно большом зерне ( $l = \infty$ ) [2] (б) для разных изотермических условий.

$$\frac{c_i^b(t)}{1 - \sum_k^N c_k^b(t)} = \alpha_i(c^b, T) \lambda_i(t), \quad (6)$$

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

$$\alpha_i(c^b, T) = \exp \frac{1}{T} \left( E_i + \sum_j^N E_{ij} c_j^b(t) \right). \quad (7)$$

Отметим, что уравнение (5) справедливо для любого взаимодействия примеси в границе.

Рассмотрим подробнее одновременную сегрегацию разных примесей на примере двухкомпонентного раствора ( $i = 1, 2$ ). Несложно убедиться, что, если  $\alpha_1 < \alpha_2$  и  $D_1 > D_2$ , может иметь место немонотонное измерение концентрации примеси в границе. Временная зависимость концентраций примесей  $c_1^b$  и  $c_2^b$  в этом случае представлена на рисунке, а (для разных изотермических условий). При этом использовались те же значения параметров, что и в [2] (см. таблицу). На рисунке, б приведены для сравнения результаты работы [2].

Итак, видно, что подход работы [1], позволяющий с помощью простых алгебраических уравнений описывать изменение со временем концентрации примеси, сегрегирующей в границе 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 [3].

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  $\alpha$  от концентрации  $c^b$  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 време-

Параметры процесса сегрегации, использованные при решении уравнений (5)–(7) и построении графиков на рисунке [2]

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| $E_1 = 0.6 \text{ eV}$      | $E_{12} = E_{21} = -0.13 \text{ eV}$             |
| $E_2 = 0.8 \text{ eV}$      | $E_{11} = E_{22} = 0$                            |
| $c_1^b(0) = 0.15$           | $c_{01} = 10^{-3}$                               |
| $c_2^b(0) = 0.08$           | $c_{02} = 10^{-4}$                               |
| $D_1 = D_{0i} \exp(-Q_i/T)$ | $D_{01} = D_{02} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ |
| $Q_1 = 2.2 \text{ eV}$      | $Q_2 = 2.4 \text{ eV}$                           |

нем 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 (5), (6) сразу можно сказать, какова должна быть максимальная начальная концентрация примеси в зерне  $c_0$  или(и) размер зерна  $l$ , чтобы в границе не возникли выделения новой фазы с данной примесью, либо (при заданных  $c_0$ ,  $c^b(0)$ ,  $l$ ) указать время начала ее выпадения. Вообще говоря, с помощью (5), (6) 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 (5), (6) (с новыми начальными условиями), что позволяет найти время установления заданного низкого уровня концентрации примеси в границе. Эти обстоятельства нужно учитывать при выборе методом термической обработки поликристаллических материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке правительства Украины и Международного научного фонда (ISF) (грант U2Y200), Германского федерального министерства исследований и технологий (BMBF) (грант ROS-1995B6) и Международной соросовской программы поддержки образования (ISSEP) (грант ISSEPSPU 042062).

## Список литературы

- [1] В.В. Слезов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин. ФТТ **37**, 12, 3565 (1995).
- [2] M. Militzer, J. Wieting. Acta. Metall. **34**, 7, 1229 (1986).
- [3] Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Металлургия, М. (1986). 224 с.