

01;03;05

## Модель локального плавления границ зерен, содержащих сегрегации примесных атомов

© В.Н. Перевезенцев, Ю.В. Свирина, А.Ю. Угольников

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603600 Нижний Новгород, Россия

(Поступило в Редакцию 16 января 2001 г. В окончательной редакции 2 октября 2001 г.)

Построена модель, описывающая начальные стадии локального плавления границ зерен, содержащих сегрегации примесных элементов. Процесс локального плавления описывается как возникновение жидких участков, геометрия и число которых зависят от исходной концентрации и термодинамических характеристик атомов примеси, параметров материала и температуры. Описана эволюция жидкотвердой структуры границы с увеличением температуры. Получены температурные зависимости параметров жидкотвердой границы при различной исходной концентрации примеси и термодинамических характеристиках атомов примеси.

### Введение

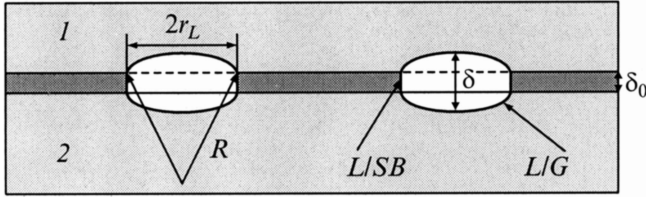
Известно, что некоторые микрокристаллические алюминевые сплавы и композиты обнаруживают способность к сверхпластической деформации с аномально высокими скоростями (до  $10^3 \text{ s}^{-1}$ ) при температурах, близких к солидусу [1–7]. Исследование высокоскоростной сверхпластичности показало, что этот эффект обусловлен локальным плавлением границ зерен. Экспериментальные исследования локального плавления границ с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей электронной микроскопии и оже-спектроскопии позволили выявить следующие характерные особенности этого явления [6]: 1) локальное плавление границ тесно связано с сегрегацией на границах примесных атомов (в частности, в алюминевых сплавах важную роль играют сегрегации кремния и магния на межзеренных и межфазных границах); 2) температура начала локального плавления границ может отличаться от температуры солидуса на величину от нескольких градусов до десятков градусов в зависимости от фазового и химического состава сплава; 3) в условиях локального плавления в границах наблюдаются как жидкие, так и твердые участки; 4) толщина жидкого слоя на завершающих стадиях локального плавления границ не превышает 30 нм. Попытки теоретического описания жидкотвердой структуры границ зерен, учитывающего перечисленные особенности, и приложения теории к проблеме описания высокоскоростной сверхпластичности были предприняты в работах [8,9]. В [8] была предложена модель структуры границы на завершающих стадиях локального плавления, основанная на рассмотрении границы зерна в виде жидкой прослойки, содержащей твердые участки. Основным недостатком этой модели является предположение о плоской геометрии жидкотвердой границы. Более реалистичная модель, учитывающая условия фазового и химического равновесия на границах раздела жидкой и твердой фаз, была разработана в [9]. Предложенный в [9] подход был применен для анализа температурной зависимости скорости сверхпла-

стической деформации на начальных стадиях локального плавления [10].

Целью настоящей работы является развитие модели локального плавления границ и анализ влияния концентрации и термодинамических характеристик сегрегирующих на границах атомов примеси, а также параметров материала на структуру границы на начальных стадиях локального плавления. Применение этой модели для описания закономерностей высокоскоростной сверхпластичности будет предметом последующих публикаций.

### Модель жидкотвердой структуры границы зерна

Предположим, что на начальной стадии локального плавления граница зерна может быть представлена как твердый слой толщины  $\delta_0$ , содержащий примесные атомы. Концентрация примесных атомов  $C_0 \gg C_0^v$ , где  $C_0^v$  — концентрация примеси в объеме зерна. Можно предположить, что на начальной стадии локального плавления возникают изолированные жидкие участки (жидкие капли) и их количество растет с ростом температуры. Поэтому будем описывать жидкотвердую структуру границы зерна как твердый слой зернограницной фазы, содержащий равномерно распределенные жидкие капли. В процессе локального плавления происходит перераспределение примеси между жидкими и твердыми участками границы. Пусть  $C_i^l$  и  $C_i^s$  — концентрации примесных атомов в жидких и твердых участках границы соответственно. Чтобы описать структуру границы зерна необходимо определить параметры, характеризующие равновесную геометрию жидких капелек, число жидких участков и концентрацию примесных атомов в жидких и твердых участках границы. В общем случае геометрия жидких участков в условиях равновесия фаз может быть представлена как два сферических сегмента с радиусом кривизны  $R$ , высотой  $y = (\delta - \delta_0)/2$  ( $\delta$  — толщина жидких участков), радиусом основания  $r_L$ , разделенных цилиндром высоты  $\delta_0$  (рис. 1). Чтобы определить параметры, описывающие геометрию жидких участков



**Рис. 1.** Схема структуры жидкотвердой границы: 1 — зерно I, 2 — зерно II.

( $y$ ,  $R$  и  $r_L$ ), проанализируем условия равновесия сил, действующих на границах жидкой и твердой фаз (на границе между телом зерна и жидким участком  $L/G$  и границе между жидким участком и твердой зернограничной фазой  $L/SB$ ). Условие равновесия на границе  $L/G$  может быть записано в виде

$$2\gamma_{L/S}/R + q\Delta T/T = (C_i^L - C_i^0)kT, \quad (1)$$

где  $\Delta T = T_m - T$  ( $T_m$  — абсолютная температура плавления);  $q = \lambda_m \rho$  — удельная теплота плавления при постоянном давлении и  $\gamma_{L/S}$  — энергия границы между жидкой и твердой фазами на единицу площади.

Первое слагаемое в левой части уравнения (1) описывает поверхностное давление, второе слагаемое описывает конфигурационное давление, связанное с изменением свободной энергии объема в процессе фазового перехода, слагаемое в правой части уравнения — осмотическое давление примесных атомов. Условие равновесия на границе  $L/SB$  имеет вид

$$\gamma_{L/S}/r_L + q\Delta T/T + (2\gamma_{L/S} \cos \varphi - \gamma_b)/\delta_0 = (C_i^L - C_i^b)kT, \quad (2)$$

где  $\gamma_b$  — поверхностная энергия границы зерна (поверхностное натяжение).

Третье слагаемое в левой части уравнения (2) описывает давление на границу  $L/SB$ , обусловленное силами поверхностного натяжения  $L/G$  границ и  $L/SB$  границы.  $\varphi$  — угол между границей  $L/G$  и начальной плоскостью границы (рис. 1). С учетом соотношения  $\cos \varphi = 1 - y/R$  уравнение (2) можно записать как

$$\gamma_{L/S}/r_L + q\Delta T/T + \Delta\gamma/\delta_0 - 2\gamma_{L/S}y/\delta_0 R = (C_i^L - C_i^b)kT, \quad (3)$$

где  $\Delta\gamma = 2\gamma_{L/S} - \gamma_b$ .

Параметры  $y$ ,  $R$  и  $r_L$  связаны соотношением

$$r_L^2 = y(2R - y). \quad (4)$$

Для описания структуры жидкотвердой границы необходимо также определить число жидких капель  $n_L$  на единицу площади границы зерен. Дополним систему уравнений (1), (3), (4) выражением, описывающим сохранение числа примесных атомов в процессе плавления. В предельном случае, когда оттоком примесных атомов

с границы в тело зерен в процессе локального плавления можно пренебречь, это уравнение имеет вид

$$C_0\delta_0 = C_i^b\delta_0(1 - \alpha_L) + C_i^L\delta_0\alpha_L + C_i^L 2V_L n_L, \quad (5)$$

где  $V_L = (1/3)\pi y^2(3R - y)$  — объем сферического сегмента,  $n_L$  — число жидких капель на единицу площади границы зерен,  $\alpha_L = \pi n_L r_L^2$  — доля жидкой фазы.

Слагаемое в правой части уравнения (5) описывает количество примесных атомов на единицу площади твердых участков границы, второе и третье — количество примесных атомов в жидкой фазе. Решая систему уравнений (1), (3)–(5) можно найти аналитические зависимости для геометрических параметров  $n_L$ ,  $y$ ,  $R$ ,  $r_L$  от  $C_i^L$ ,  $C_i^b$  и  $T$ .

Для нахождения температурных зависимостей параметров  $n_L$ ,  $y$ ,  $R$ ,  $r_L$  необходимо получить температурные зависимости концентраций примесных атомов  $C_i^L$  и  $C_i^b$ . Для этого воспользуемся еще двумя дополнительными условиями. Первое из них описывает условие химического равновесия между примесными атомами в жидкой и твердой зернограничных фазах

$$\Psi_i^L + kT \ln C_i^L a^3 = \Psi_i^b + kT \ln C_i^b a^3, \quad (6)$$

где  $\Psi_i^L$  и  $\Psi_i^b$  — химпотенциалы примеси в жидкой и твердой фазах соответственно,  $a$  — межатомное расстояние.

Это условие означает, что между жидкой и твердой фазой в условиях равновесия отсутствует диффузия примесных атомов. Второе уравнение запишем, предполагая, что в процессе локального плавления имеет место термодинамическое равновесие и свободная энергия системы не меняется ( $\Delta F = 0$ ). Выражения для  $\Delta F$  может быть записано в виде

$$\Delta F = \Delta F_\gamma + \Delta F_m + \Delta G_i = 0, \quad (7)$$

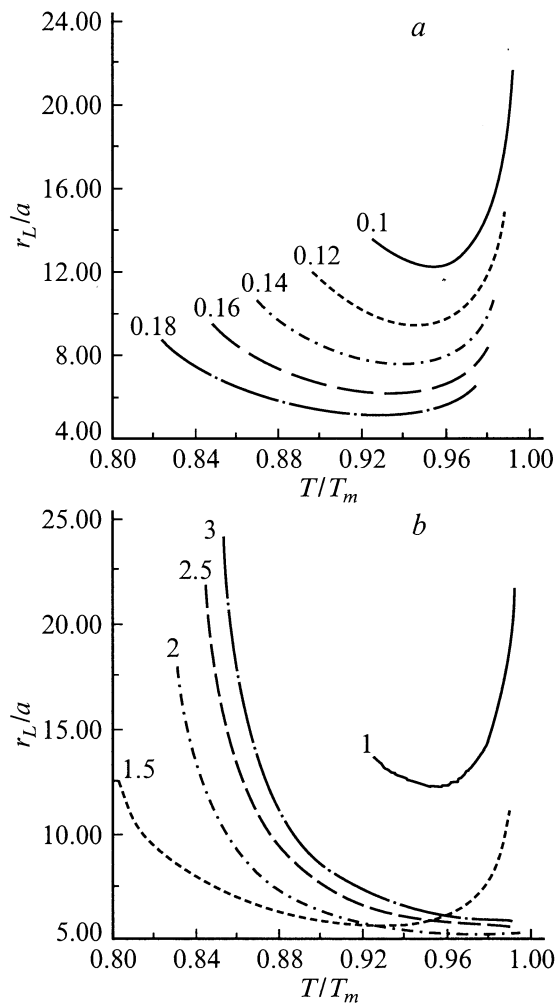
где  $\Delta F_\gamma$  — изменение поверхностной энергии в процессе локального плавления,  $\Delta F_m$  — изменение объемной энергии,  $\Delta G_i$  — изменение химпотенциала примесных атомов.

В свою очередь выражения для  $\Delta F_\gamma$  и  $\Delta F_m$  на единицу площади границы могут быть записаны как

$$\Delta F_\gamma = 4\pi R y n_L \gamma_{L/S} + 2\pi r_L \delta_0 n_L \gamma_{L/S} - \gamma_b \pi n_L r_L^2, \quad (8)$$

$$\Delta F_m = (q\Delta T/T - C_i^L kT) 2V_L n_L + (q\Delta T/T - (C_i^L - C_i^b)kT) \delta_0 \pi n_L r_L^2 + (C_0 - C_i^b)kT \delta_0. \quad (9)$$

В правой части уравнения (8) первое и второе слагаемые описывают увеличение поверхностной энергии системы при появлении жидких капель, третье слагаемое — уменьшение поверхностной энергии границы зерна, связанное с исчезновением твердых участков границы в процессе локального плавления. В правой части уравнения (9) первое слагаемое описывает изменение энергии в процессе плавления тела зерен, второе слагаемое — изменение энергии в процессе плавления



**Рис. 2.** Температурная зависимость радиуса жидких капелек: *a* — при различной исходной концентрации примесных атомов  $C_0^i = C_0 a^3$  (цифры у кривых), *b* — при различных значениях термодинамических характеристик атомов примеси  $\Delta\Psi' = \Delta\Psi/kT_m$  (цифры у кривых).

зернограничной фазы и третье слагаемое — изменение химпотенциала зернограничных атомов за счет перераспределения примеси в процессе локального плавления.

Выражение для изменения химпотенциала примесных атомов имеет вид

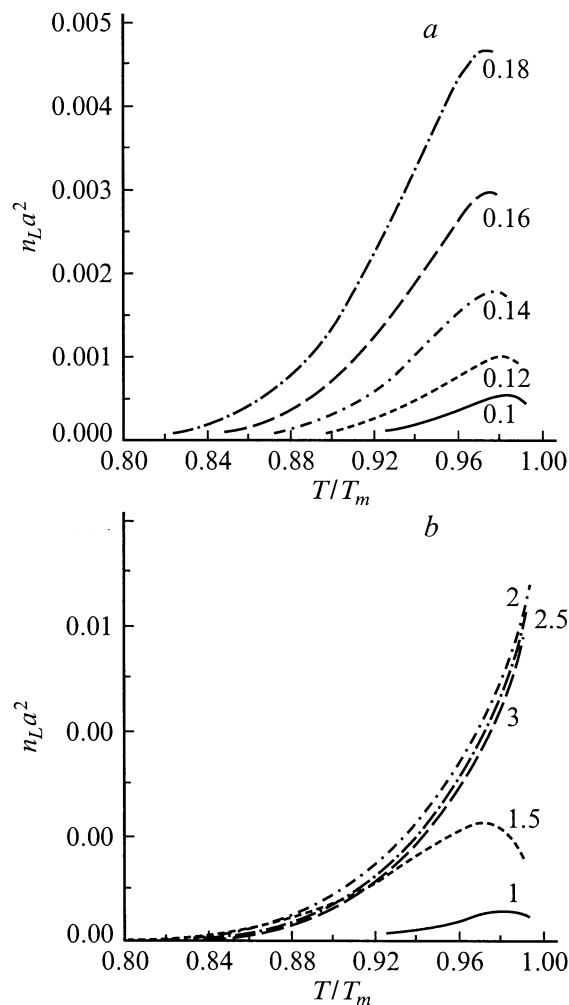
$$\Delta G_i = -C_0 \delta_0 (\Delta\Psi + kT \ln(C_0/C_i^L)), \quad (10)$$

где  $C_0 \delta_0$  — количество примеси на единицу площади границы и  $\Delta\Psi = \Psi_i^b - \Psi_i^L$ .

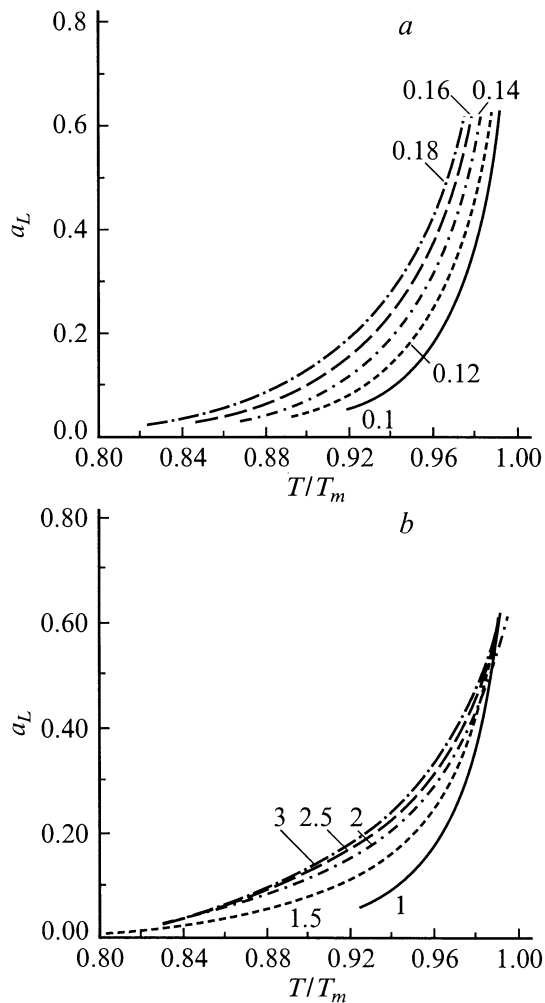
Система (1), (3)–(7) является самосогласованной системой уравнений, позволяющей при заданных параметрах материала ( $\gamma_{L/S}$ ,  $\gamma_b$ ,  $q$ ,  $\delta_0$ ), параметрах, характеризующих энергию примесных атомов в жидкой и твердой зернограничной фазах ( $\Psi_i^L$ ,  $\Psi_i^b$ ) и заданной начальной концентрации примесных атомов  $C_0$ , получить температурные зависимости параметров структуры границы ( $n_L$ ,  $y$ ,  $R$ ,  $r_L$ ,  $C_0^L$  and  $C_i^b$ ) в условиях локального плавления.

### Результаты численного анализа параметров структуры границы

Численный расчет проведен для модельного сплава со следующими типичными значениями параметров:  $qa^3 \sim 1.5kT_m$ ,  $\delta_0 \sim 2a$ ,  $\gamma_b a^2 \sim 0.3kT_m$ ,  $\gamma_{L/S} a^2 \sim 0.2kT_m$ . Как показывает анализ, температурная зависимость радиуса жидких капелек  $r_L$  (рис. 2, *a*) и температурная зависимость числа жидких капелек  $n_L$  на единицу площади границы (рис. 3, *a*) имеют немонотонный характер при фиксированном значении  $\Delta\Psi = 1kT_m$ . При фиксированном же значении  $C_0 a^3 = 0.1$  характер температурных зависимостей  $r_L$  и  $n_L$  определяется величиной  $\Delta\Psi$  (рис. 2, *b* и 3, *b*). При малых  $\Delta\Psi$  ( $1kT_m$  и  $1.5kT_m$ ) зависимости также имеют немонотонный характер. При больших  $\Delta\Psi$   $r_L$  и  $n_L$  монотонно изменяются во всем исследованном интервале температур. Между тем при всех исследованных значениях  $C_0 a^3$  и  $\Delta\Psi$  доля жидкой фазы (рис. 4) всегда монотонно возрастает с ростом температуры. Анализ показывает, что температура, при



**Рис. 3.** Температурная зависимость числа жидких капелек на единицу площади границы. *a* — значения  $C_0^i$  (цифры у кривых), *b* — значения  $\Delta\Psi'$  (цифры у кривых).



**Рис. 4.** Температурная зависимость поверхностной доли жидкой фазы: *a* — то же, что и на рис. 2, *a*; *b* — то же, что и на рис. 2, *b*.

которой возникает жидкая фаза, существенно зависит от начальной концентрации примеси в границе и ее энергетических характеристик. Температура начала локального плавления  $T_0$  тем выше, чем ниже начальная концентрация примеси. Интересно отметить, что в модели начало локального плавления (появление устойчивых жидких капель) характеризуется конечной величиной доли жидкой фазы. В области температур  $T < T_0$  не существует устойчивых жидких капель и жидкая фаза может существовать только за счет термических флуктуаций. Следует отметить, что при  $\alpha_L \sim 0.6$  следует ожидать перекрытия участков жидкой фазы и рассматриваемая модель становится неприменимой. В этом случае структуру границы зерна следует рассматривать как жидкий слой, содержащий островки твердой фазы [9]. Вариация параметров материала  $\gamma_b a^2$  и  $q a^3$  не меняет характера зависимости параметров границы от температуры, однако существенно влияет на температуру начала плавления: плавление наступает раньше в материалах

с меньшими значениями величины удельной теплоты плавления  $q a^3$  и большими значениями поверхностной энергии границы  $\gamma_b a^2$ .

## Выводы

Построена модель, описывающая начальные стадии локального плавления границ зерен, содержащих сегрегации примесных элементов.

Получена система уравнений, описывающая зависимости параметров жидкотвердой границы (геометрию, размеры и число жидких участков, концентрацию примеси в жидких и твердых участках границы) от температуры, исходной концентрации и термодинамических характеристик атомов примеси.

Численный анализ предложенной модели показывает, что начало локального плавления (появление устойчивых жидких капель) характеризуется конечной величиной доли жидкой фазы. Доля жидкой фазы всегда монотонно увеличивается с повышением температуры, в то время как характер температурных зависимостей размера и числа жидких участков может изменяться в зависимости от исходной концентрации и термодинамических характеристик примеси.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-16546).

## Список литературы

- [1] Nieh T.G., Henshall C.A., Wadsworth J. // Scripta Metall. 1985. Vol. 19. P. 1375–1379.
- [2] Higashi K. // Mater. Sci. Forum. 1994. Vol. 170–172. P. 131–134.
- [3] Koike L., Mabuchi M., Higashi K. // Acta Metall. Mater. 1995. Vol. 43. N 1. P. 199–206.
- [4] Higashi K., Mabuchi M., Langdon T.G. // ISIJ International. 1996. Vol. 36. N 12. P. 1423–1238.
- [5] Higashi K., Nieh T.G., Wadsworth J. // Acta Metall. Mater. 1995. Vol. 43. N 9. P. 3275–3282.
- [6] Higashi K. // Mater. Sci. Forum. 1996. Vol. 243–245. P. 267–276.
- [7] Mabuchi M., Iwasaki H., Higashi K. // Acta Mater. 1998. Vol. 46. N 15. P. 5335–5343.
- [8] Perevezentsev V.N. // Mater. Sci. Forum. 1997. Vol. 243–245. P. 297–302.
- [9] Perevezentsev V.N., Higashi K., Svirina J.V. // Mater. Sci. Forum. 1999. Vol. 304–306. P. 217–224.
- [10] Perevezentsev V.N., Langdon T.G., Svirina J.V. // Proc. Intern. Conf. "Current Status of Theory and Practice of Superplasticity in Materials". Ufa, 2000. P. 21–27.