Физика низких температур, 1997, т. 23, № 2, с. 218–232

Посвящается памяти И. М. Лифшица

Зернограничная сегрегация примеси в поликристаллах при доминирующем массопереносе комплексами

В. В. Слезов

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
Украина, 310108, г. Харьков, ул. Академическая, 1

О. А. Осмаев

Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4
E-mail:berezhnoy@pem.kharkov.ua

В. В. Рогожкин

ЦНИИКМ «Прометей», Россия, г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 12 июля 1996 г.

Изучена изотермическая сегрегация примеси при доминирующем массопереносе комплексами (вакансия—атом примеси) при достаточно низкой температуре из зерна конечного размера в межзеренную границу или на внешнюю свободную поверхность. Получено модифицированное уравнение для примеси с эффективным коэффициентом диффузии, в который входят с различными весами коэффициенты диффузии примеси и комплексов. При произвольной температуре найдена временная эволюция (в случае слабого раствора) концентрации примеси для зерен плоской, сферической и цилиндрической формы (которые близки к часто встречающимся формам зерен). Получены простые алгебраические уравнения для концентрации примеси в границе как функции времени, справедливые как в случае слабого, так и концентрированного раствора примеси в границе. Рассмотрена кинетика перерастворения примеси, т. е. обогащение границы примесью или ее обеднение (уход примеси в тело зерна).

Вивчено ізотермічну сегрегацію домішки при домінуючому масопереносі комплексами (вакансія—атом домішки) при достатньо низькій температурі з зерна кінцевого розміру в міжзеренну границю або на зовнішню вільну поверхню. Одержано модифіковане рівняння для домішки з ефективним коефіцієнтом дифузії, в який входять з різною вагою коефіцієнти дифузії домішки і комплексів. При довільній температурі знайдено часову еволюцію (у випадку слабкого розчину) концентрації домішки для зерен плоскої, сферичної та циліндричної форми (близьких до форм зерен, які часто зустрічаються). Одержано прості алгебраїчні рівняння для концентрації домішки в границі як функції часу, справедливі як у випадку слабкого, так і концентрованого розчину домішки в границі. Розглянуто кінетику перерозчинення домішки, тобто збагачення границі домішкою або її збіднення (вихід домішки в тіло зерна).

PACS: 61.72.Ss

Введение

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 зернограничных 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 настоящей работе рассматривается сегрегация примеси из зерна конечного размера в межзеренную границу. Имеются экспериментальные данные, указываю-

© В. В. Слезов, О. А. Осмаев, В. В. Рогожкин, 1997

щие 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 некоторые допущения в работе [3] (например, локальное равновесие по отношению к процессу образования комплексов) и в последующих работах [2,4–6] не являются строго обоснованными.

В настоящей 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. Изучение таких явлений расширяет круг идей, связанных с рассмотрением диффузионных процессов, выдвинутых академиком И. М. Лифшицем еще в начале семидесятых годов.

1. Постановка задачи, основная система уравнений

Как известно, при достаточно низкой температуре (при $T < Q$, где T — температура, измеряемая в энергетических единицах; 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, поскольку при обычных условиях таких комплексов мало). Если коэффициент диффузии комплексов намного 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). Это оправданно, потому что в поликристаллах во всех зернах протекают аналогичные процессы и зерна находятся в среднем в одинаковых условиях. Поэтому потоками точечных дефектов и атомов примеси через середину межзеренной границы можно пренебречь, а накопление примеси в зерне, очевидно, определяется их потоками на границу зерна. Следовательно, в уравнениях диффузии для точечных дефектов (вакансий), атомов 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} (соответственно вакансий, атомов примеси, комплексов вакансия — атом примеси). 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

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

c_v^e — равновесная концентрация вакансий; k — константа равновесия по отношению к распаду и образованию комплексов; D_v, D_{vs}, D_s — соответственно коэффициенты объемной диффузии вакансий, атомов примеси, комплексов вакансия—примесь; α — частота, с которой атом примеси объединяется с вакансией в комплекс:

$$\alpha = p \frac{(D_v + D_s)}{a^2} .$$

Здесь 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}, получаем

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

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

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, поскольку в бесконечном двумерном пространстве стационарное решение такой задачи, как известно, отсутствует. Подобное самосогласованное решение для ансамбля получено в [8] и приводит к выражению $\eta D_v \rho (c_v - c_v^e)$,

где коэффициент η порядка единицы. Для проведения оценочных расчетов можно положить $\eta = 1$.

Начальные условия выбираем достаточно очевидным образом (так как 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

$$c_s\Big|_{t=0} = c_s(0) = c_s^0 , \qquad c_{vs}\Big|_{t=0} = 0 ,$$
$$c_v\Big|_{t=0} = c_v^e , \qquad c_s^b\Big|_{t=0} = c_s^b(0) , \tag{5}$$

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:

$$c_v\Big|_f = c_v^e , \tag{6}$$

f — произвольная точка у поверхности зерна.

Предполагаем параметры нашего процесса такими, что характерное время перехода атома примеси из зерна в границу $a^2/\beta D_s$ [9] значительно меньше характерного времени изменения концентрации примеси в зерне t_0, которое будет определено ниже (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 $0 < \beta < 1$). Это означает равенство химических потенциалов примеси в границе и в зерне:

$$\mu_s^b\Big|_f = \mu_s\Big|_f . \tag{7}$$

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_{vs}^p — значительно меньше t_0. Тогда у границы зерна

$$\mu_{vs}\Big|_f = \mu_s^b\Big|_f + \mu_v\Big|_f = \mu_s\Big|_f + \mu_v\Big|_f . \tag{8}$$

Отсюда, учитывая, что концентрация примеси в границе может быть достаточно большой, находим химический потенциал примеси в границе в виде [10]

$$\mu_s^b = \psi^b + \tilde{\beta} c_s^b + T \ln \frac{c_s^b}{1 - c_s^b} . \tag{9}$$

В этом выражении второе слагаемое в правой части учитывает взаимодействие атомов примеси на соседних узлах, третье слагаемое учитывает сильное близкодействие, т.е. то, 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) следует, что на границе выполняется соотношение Ленгмюра [11]

$$\left.\frac{c_s^b(t)}{1 - c_s^b(t)}\right|_f = \gamma c_s\Big|_f = \gamma\lambda(t) , \tag{10}$$

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

$$c_s^b\Big|_f = \gamma c_s\Big|_f = \gamma\lambda(t) . \tag{11}$$

Интегрируя (2) и (3) по всему объему, производя сложение уравнений и переходя затем в правой части уравнения от объемного интеграла к интегралу по поверхности, приходим к выражению

$$V\left(\frac{d\bar{c}_s}{dt} + \frac{d\bar{c}_{vs}}{dt}\right) = \int_S (\mathrm{j}_s + \mathrm{j}_{vs})d\mathrm{S} = (j_s + j_{vs})\Big|_f S ,$$
$$\bar{c}_s = \frac{1}{V}\int_V c_v dV , \qquad \bar{c}_{vs} = \frac{1}{V}\int_V c_{vs} dV , \tag{12}$$

где $\bar{c}_s$ и $\bar{c}_{vs}$ — средние по объему значения концентраций примеси и комплексов соответственно.

В (12) учтено, что рассматриваются зерна симметричной формы и, следовательно, поток на границе не зависит от точки на поверхности зерна. Положительным направлением нормали к поверхности считаем направление с поверхности внутрь зерна. Из закона сохранения примеси имеем

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

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

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

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)–(3) с начальными (5) и граничными (6)–(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 записать граничное условие третьего рода, которое имеет вид

$$j_s\Big|_f=\beta\frac{D_s}{a}\left(c_s\Big|_f-\tilde{c}_s\right), \qquad (15а)$$

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

где $\tilde{c}_s$ — равновесная концентрация примеси, определяющаяся 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 (так как 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 (15а) для потока примеси на границу первый член — это поток примеси в границу, а второй — это поток из границы. Коэффициент $D_s'/a=\beta D_s/a$ $(0<\beta\le 1)$ есть эффективная скорость перехода атома примеси в границу зерна. В уравнении (15б) при нахождении потока через границу для комплексов учитывается, что у границы вакансия из комплекса переходит через барьер, а потом атом примеси переходит в уже готовую вакансию. В (15б) 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 (15б) есть то, что поглощается границей. Коэффициент $D_v'/a=pD_v/a$ — 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 $a^2/pD_v)$, то будет выполняться с достаточной точностью условие локального равновесия, т.е. граничные условия (7) и (8), из которых следует

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

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

$$\frac{\partial c_v}{\partial\tau}=\dot{c}_v=a^2\Delta c_v+\varepsilon-\rho a^2(c_v-c_v^e)\ , \qquad (17)$$

$$\frac{\partial c_{vs}}{\partial\tau}=\dot{c}_{vs}=\frac{D_{vs}}{D_v}\Delta c_{vs}-\varepsilon\ , \qquad (18)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial\tau}=\dot{c}_s=\frac{D_s}{D_v}\Delta c_s+\varepsilon\ , \qquad (19)$$

$$\varepsilon=kc_{vs}-c_sc_v\ . \qquad (20)$$

В этих уравнениях в правой части слагаемые $\Delta c\approx \operatorname{div} j$ 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 $(a^2/D_vt)c_v$, $(a^2/D_vt)c_{vs}$, $(a^2/D_vt)c_s$ 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, что фактически означает возможность прохождения процесса в две стадии при та-

ких временах. На первой стадии при $t_p \ll \Delta t \ll t$ и 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. Концентрация вакансий в силу существования источников будет стремиться к равновесной, т.е. происходит выравнивание процессов образования и распада комплексов и стремление концентрации вакансий к равновесному значению в каждой точке.

Отметим, что характерные размеры l физической точки находятся 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

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

где τ 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 изменяться с характерным временем обмена между малыми макрообъемами, которое, естественно, много больше времени релаксации.

Из уравнений (17)–(19) видно, что при такой частичной релаксации выполняется закон сохранения примеси в произвольной физической точке: $c_s + c_{vs} = c_s^* + c_{vs}^*$. Тогда $\varepsilon = k(c_s^* + c_{vs}^*) - c_s(k + c_v)$; $\varepsilon\big|_{\tau=0} = kc_{vs}^* + c_s^* c_v^*$. 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:

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

Подставляя его в выражение для ε, получаем

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

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 $\dot{c}_v\big|_{\tau=\tau_0} = 0$ и из (23), обозначая $c_v\big|_{\tau=\tau_0} = \tilde{c}_v$, $c_s\big|_{\tau=\tau_0} = \tilde{c}_s$, при $\tau = \tau_0 \neq 0$ находим

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

Учитывая, что $c_s^* + c_{vs}^* > \tilde{c}_s$ (так как источников примеси нет), из выражения (26) получаем соотношение $\tilde{c}_v / c_v^e > \rho a^2/(\tilde{c}_s + \rho a^2)$. Анализ этого со-

отношения показывает, что значение c_v заключено в интервале

$$0 < \tilde{c}_v \le c_v \ . \qquad (27)$$

Используя неравенство (27) для $\tilde{c}_v$, упростим с хорошей точностью соотношение (25). 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

$$(k + c_v) \int_0^\tau \exp\left\{\int_0^{\tau'} \Big(k + c_v(\tau'')\Big)\, d\tau''\right\} d\tau' \cong$$

$$\cong \int_0^\tau \Big(k + c_v(\tau')\Big) \exp\left\{\int_0^{\tau'} \Big(k + c_v(\tau'')\Big)\, d\tau''\right\} d\tau' =$$

$$= \exp\left\{\int_0^\tau \Big(k + c_v(\tau')\Big)\, d\tau'\right\} - 1 \ . \qquad (28)$$

С учетом этого соотношения перепишем (25) в виде

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

Используя последнее выражение для ε, получаем замкнутое уравнение для c_v:

$$\dot{c}_v = \Big(kc_{vs}^* - c_s^* c_v\Big) \times$$

$$\times \exp\left\{-\int_0^\tau \Big(k + c_v(\tau')\Big)\, d\tau'\right\} - \rho a^2 (c_v - c_v^e) \ , \qquad (30)$$

$$c_v\big|_{\tau=0} = c_v^* \ .$$

Введем новую переменную Δ ($\Delta = c_v - c_v^e$) и получим уравнение относительно Δ :

$$\dot{\Delta} = \Big(kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e\Big) \exp\left\{-\int_0^\tau \Big(k + c_v(\tau')\Big)\, d\tau'\right\} -$$

$$- \left[\rho a^2 + c_s^* \exp\left\{-\int_0^\tau \Big(k + c_v(\tau')\Big)\, d\tau'\right\}\right] \Delta \ , \qquad (31)$$

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

Его можно несколько упростить:

$$\dot{\Delta} = \Big(kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e\Big) \exp\Big\{-(k + \bar{c}_v)\tau - \qquad (32)$$

$$- \Big[\rho a^2 + c_s^* \exp\Big\{-(k + \bar{c}_v)\Big\}\tau\Big]\Delta \ ,$$

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

Записывая (32) в интегральной форме, получаем

$$\Delta = \Big(kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e\Big) \exp\left\{-\rho a^2\tau + \frac{c_s^*}{k + \bar{c}_v} \exp\Big[-(k + \bar{c}_v)\tau\Big]\right\} \int_0^\tau \exp\Big[-(k + \bar{c}_v)\tau'\Big] \times$$

$$\times \exp\left\{\rho a^2\tau' - \frac{c_s^*}{k + \bar{c}_v} \exp\Big[-(k + \bar{c}_v)\tau'\Big]\right\} d\tau' + (c_v^* - c_v^e) \exp\left\{-\rho a^2\tau + \frac{c_s^*}{k + \bar{c}_v} \exp\Big[-(k + \bar{c}_v)\tau\Big]\right\} . \qquad (33)$$

Проанализируем это выражение. Для

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

имеем

$$\Delta \propto \Big(kc_{vs}^* - c_s^* c_v^e\Big) \exp\Big\{-\rho a^2\tau\Big\} +$$

$$+ (c_v^* - c_v^e) \exp\Big\{-\rho a^2\tau\Big\} \ . \qquad (35)$$

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

$$\tau_p \to 1/\rho a^2 \qquad (36)$$

или в размерных единицах

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

В случае

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

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

$$\Delta \propto \frac{\left(kc_{vs}^{*} - c_s^{*}c_v^{e}\right)}{\rho a^2} \exp\left\{-(k+\bar{c}_v)\tau\right\} + \\ + (c_v^{*} - c_v^{e}) \exp\left\{-\rho a^2 \tau\right\} . \qquad (38)$$

В этом случае время релаксации есть

$$\tau_p \propto \frac{1}{k+\bar{c}_v} \text{ или } t_p \propto \frac{a^2}{D_v}\frac{1}{k+\bar{c}_v} = \frac{1}{\alpha(k+\bar{c}_v)} . \qquad (39)$$

Из (29) видно, что характерное время релаксации ε равно

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

Таким образом, если $k+\bar{c}_v >> \rho a^2$, то сначала ε 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 $k+\bar{c}_v << \rho a^2$, то c_v подстраивается к c_v^e за время $1/D_v\rho$ и одновременно с этим ε стремится к нулю за время $1/\alpha(k+\bar{c}_v)$. Поэтому время релаксации $\varepsilon \to 0$ и $c_v \to c_v^e$ для условия (34) будет $1/D_v\rho$, а для (37) — $(a^2/D_v)(k+\bar{c}_v)^{-1}$. Кроме того, для условия (37) можно (для оценок) заменить $\bar{c}_v$ на c_v^e, если $k \geq c_v^e$ (т.е. когда существен 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

$$c_v \cong c_v^e , \qquad (40а)$$

$$\varepsilon = \alpha\left(kc_{vs} - c_s c_v^e\right) \cong 0 , \qquad (40б)$$

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

Таким образом, приходим к более простой системе уравнений для наиболее важного интервала времени $t_0 \geq t >> t_p$, в котором, собственно, и происходит процесс сегрегации в границу зерна. Соотношения (40а), (40б) являются приближенными (с указанной выше точностью). Уравнение (40в) — точное дифференциальное соотношение и уже в нем можно при нахождении связей между c_s и c_{vs} положить $\varepsilon = 0$ (малость ε определяется как $\varepsilon/\alpha k c_{vs} \propto \varepsilon/\alpha c_v^e c_s << 1$). Если учитывать отличие ε от нуля, то в уравнении (40в) появятся члены, дающие малые поправки к решению в нулевом приближении по ε (см. Приложение).

Таким образом, в нулевом приближении по ε для c_s из (40в) имеем

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_{\text{eff}}\Delta c_s , \quad D_{\text{eff}} = \frac{kD_s + c_v^e D_{vs}}{k + c_v^e} , \quad c_{vs} = \frac{c_v^e}{k} c_s . \qquad (41).$$

Поскольку система редуцированных уравнений (40а)–(40в) применима не с начального момента времени, а с момента $t >> t_p$, необходимо найти для нее начальные и граничные условия также в нулевом приближении по ε. Начиная с момента времени, когда процесс описывается системой редуцированных уравнений, часть примеси перейдет в комплексы, а существенной сегрегации в границу не произойдет в силу $t >> t_p$. Тогда $c_s^0 = c_s'^0 + c_{vs}'^0$, $c_{vs}'^0 = (c_v^e/k)\, c_s'^0$ (см. (39)), откуда находим

$$c_s\Big|_{t=0} = c_s'^0 = \frac{k}{k+c_v^e} c_s^0 , \qquad (42)$$

$$c_{vs}\Big|_{t=0} = c_{vs}'^0 = \frac{c_v^e}{k+c_v^e} c_s^0 , \quad c_s^b\Big|_{t=0} = c_s^b(0) .$$

Отметим, что начальное условие для $c_s^b(0)$ не изменилось, так как 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 ε равны $j_{vs} = D_{vs}\nabla c_{vs} = (c_v^e/k)\, D_{vs}\nabla c_s$, $j_s = D_s \nabla c_s$. Тогда уравнение (14) принимает вид

$$-D_{\text{eff}}\nabla c_s\Big|_f = d_{\text{eff}}\frac{dc_s^b}{dt} , \qquad (43)$$

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

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 вероятности нахождения примеси в свободном состоянии или в комплексе являются соответственно w_s или w_{vs}, $w_s + w_{vs} = 1$. Отношение вероятностей — это отношение соответствующих времен релаксации (т. е. времен жизни в соответствующих состояниях) τ_s и τ_{vs}, где $\tau_s = 1/\alpha c_v^e$, $\tau_{vs} = 1/\alpha k$. Тогда $w_s/w_{vs} = \tau_s/\tau_{vs} = k/c_v^e$, откуда $w_s = k/(k + c_v^e)$, $w_{vs} = c_v^e/(k + c_v^e)$. В терминах вероятностей эффективный коэффициент диффузии принимает вид $D_{\text{eff}} = w_s D_s + w_{vs} D_{vs}$. Он представляет собой суперпозицию коэффициентов диффузии примеси и комплексов с различными весами, соответствующих вероятности нахождения примеси в определенном состоянии.

При $k \to 0$ коэффициент диффузии $D_{\text{eff}} \to D_{vs}$ (т. е. в системе нет распада комплексов и через некоторое время вся свободная примесь в зерне будет связана в комплексы).

При $k \to \infty$ коэффициент диффузии $D_{\text{eff}} \to D_s$ (т.е. время жизни комплексов будет стремиться к нулю, образовавшийся комплекс будет сразу же распадаться, они просто не будут существовать). Таким образом, в массопереносе комплексы будут доминировать при условии $D_{\text{eff}} >> D_s$.

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

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

$$-D_{\text{eff}} \nabla c_s \Big|_{x=\pm l} = d_{\text{eff}} \frac{dc_s^b}{dt} \tag{45}$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$c_s\Big|_{t=0} = c_s'^0 = \frac{k}{k + c_v^e} c_s^0 \ , \ c_s^b\Big|_{t=0} = c_s^b(0) = \gamma\lambda(0) \ , \tag{46}$$

$$c_s^b\Big|_{x=l} = \gamma c_s = \gamma\lambda(t) \ . \tag{47}$$

Ищем решение (44) в виде $\tilde{c}_s(x, t) = c_s(x, t) - \lambda(t)$. Тогда уравнение (44) и условия (46), (47) принимают вид

$$\frac{\partial \tilde{c}_s}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 \tilde{c}_s}{\partial x^2} - \frac{\partial \lambda}{\partial t} \ , \tag{48}$$

$$\tilde{c}_s(\pm l, t) = 0 \ , \ \tilde{c}_s(x, 0) = c_s'^0 - \lambda(0) \ . \tag{49}$$

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

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

$$k_n = \pi\left(n + \frac{1}{2}\right) .$$

Подстановка этого выражения в (45) дает

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

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

$$\frac{d_{\text{eff}}}{l}\left(c_s^b(t) - c_s^b(0)\right) =$$

$$= \left[c_s'^0 - \lambda(0)\right] S(t) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} S(t - t')dt' \ , \tag{52}$$

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

Интегрируя по частям последнее слагаемое в (52), находим

$$\frac{d_{\text{eff}}}{l}\left(c_s^b(t) - c_s^b(0)\right) = c_s'^0 S(t) + \int_0^t \lambda(t')\frac{\partial S(t-t')}{\partial t'}\,dt'. \tag{54}$$

Функция, стоящая под знаком интеграла в (54), содержит два сомножителя, один ($\lambda(t')$) плавный, а другой ($\partial S(t-t')/\partial t'$) достигает максимального значения на верхнем пределе, причем $\partial S(t-t')/\partial t'\big|_{t'\to t} \to \infty$. Основной вклад в интеграл вносит область больших t', близких к t, поэтому вместо плавно меняющейся функции $\lambda(t')$ берем ее значение на верхнем пределе. В результате получаем вместо интегрального простое алгебраическое уравнение

$$\frac{d_{\text{eff}}}{l}\left(c_s^b(t) - c_s^b(0)\right) = \left[c_s'^0 - \lambda(t)\right]S(t)\ . \tag{55}$$

Заметим, что если $t \to \infty$, то в равновесии имеем $\lambda(\infty) = c_s(\infty) = c_s^b(\infty)/\gamma$ и из [7]

$$S(t)\big|_{t\to\infty} = S(\infty) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2}{k_n^2} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2}{\pi^2\left(n+1/2\right)^2} = 1$$

Тогда из (55) находим

$$\frac{d_{\text{eff}}}{l}\left(c_s^b(\infty) - c_s^b(0)\right) = \left[c_s'0 - \frac{c_s^b(\infty)}{\gamma}\right]\ , \tag{56}$$

с учетом $c_s^b(\infty)/\gamma = c_s(\infty)$, $c_s'^0 = \left(k/(k+c_v^e)\right)c_s^0$ имеем

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

Принимая во внимание, что $[(k+c_v^e)/k]c_s(\infty) = c_s(\infty) + c_{vs}(\infty)$, получаем (как и должно быть) точный закон сохранения примеси при $t \to \infty$:

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

Отметим, что (55) получено в общем виде для произвольной связи λ и c_s^b, какой бы сложной она ни была. Для условия Генри (11), используя (55), можем записать

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

$$= c_s^b(0) + \left[\gamma\frac{k}{k+c_v^e}c_s^0 - c_s^b(0)\right]\frac{S(t)}{\eta+S(t)}\ , \tag{59}$$

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

Формула (59) 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 в различных интервалах времени), подобрать параметры в полученной формуле таким образом, чтобы экспериментальные кривые ложились на теоретическую с достаточной точностью. Эти величины можно считать значениями соответствующих параметров.

В случае сегрегации в зернах изотропной формы удобно использовать приближение сферического зерна. Учитывая результаты, полученные в [7], представим решение уравнения диффузии в виде

$$\tilde{c}_s(r,t) = 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n+1}}{k_n}\exp\left\{-\frac{D_{\text{eff}}\,t}{R^2}k_n^2\right\}\times$$

$$\times\left(c_s'^0 - \lambda(0) - \int_0^t\frac{d\lambda}{dt'}\exp\left\{\frac{D_{\text{eff}}\,t'}{R^2}k_n^2\right\}dt'\right)\times$$

$$\times\frac{\sin\left(k_n\times r/R\right)}{r/R}\ , \tag{60}$$

R — радиус зерна, $k_n = \pi n$.

Проводя аналогичные выкладки, получаем

$$\frac{d_{\text{eff}}}{R}\left(c_s^b(t) - c_s^b(0)\right) =$$

$$= \left(c_s'^0 - \lambda(0)\right)S^s(t) - \int_0^t\frac{d\lambda}{dt'}S^s(t-t')dt'\ . \tag{61}$$

Здесь величина d_{eff} определена выражением (43), где d — полуширина границы, т. е. ширина шарового слоя, поглощающего атомы примеси, величина $S^s(t)$ определяется аналогично (53):

$$S^s(t) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{2}{k_n^2}\left[1 - \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}}\,t}{R^2}k_n^2\right)\right]\ .$$

Прибегая к простым аргументам (см. случай плоского зерна), находим

$$\frac{d_{\text{eff}}}{R}\left(c_s^b(t) - c_s^b(0)\right) = \left(c_s'^0 - \lambda(t)\right) S^s(t) = \left(\frac{k}{k + c_v^e} c_s^0 - \lambda(t)\right) S^s(t) \ . \qquad (62)$$

В случае условия Генри имеем

$$c_s^b(t) = c_s^b(0) + \left(\gamma c_s'^0 - c_s^b(0)\right) \frac{S^s(t)}{\eta' + S^s(t)} = c_s^b(0) + \left(\gamma \frac{k}{k + c_v^e} c_s^0 - c_s^b(0)\right) \frac{S^s(t)}{\eta' + S^s(t)} \ , \qquad (63)$$

$$\eta' = \frac{\gamma d_{\text{eff}}}{R} \ .$$

Решение (62) удовлетворяет закону сохранения количества примеси при $t \to \infty$

$$3d\left(c_s^b(\infty) - c_s^b(0)\right) = \left(c_s^0 - c_s(\infty) - c_{vs}(\infty)\right) R, \qquad (64)$$

так как, согласно [7],

$$S^s(t \to \infty) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\pi^2 n^2} = \frac{1}{3} \text{ и } \lambda(\infty) = c_s(\infty)$$

Проведем аналогичное рассмотрение зерна цилиндрической формы, считая, что вдоль его оси условия однородны. Используя результаты работы [7], запишем решение уравнения (44) (где R — радиус цилиндра, лапласиан записывается в полярных координатах) следующим образом:

$$\tilde{c}_s(r, t) = 2\sum_{k_n} \frac{1}{k_n} \exp\left\{-\frac{D_{\text{eff}}\, t}{R^2} k_n^2\right\} \times \left(c_s'^0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} \exp\left\{\frac{D_{\text{eff}} t'}{R^2} k_n^2\right\} dt'\right) \frac{J_0(k_n \times r/R)}{J_1(k_n)}, \qquad (65)$$

где k_n — нули функции Бесселя нулевого порядка $J_0(k_n) = 0$; $J_1(k_n)$ — функция Бесселя первого порядка.

Сделав выкладки, получим для $c_s^b(t)$ уравнение, аналогичное уравнению (61), где d, входящее в d_{eff}, является полушириной границы, т.е. цилиндрического слоя, в котором происходит сегрегация примеси из зерна, а вместо $S^s(t)$ стоит величина

$$S^c(t) = \sum_{k_n} \frac{2}{k_n} \left[1 - \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}}\, t}{R^2} k_n^2\right)\right] \ . \qquad (66)$$

Суммирование проводится по нулям функции $J_0(k)$. Далее, как и в случае плоскопараллельного зерна (55), легко получить уравнение для $c_s^b(t)$:

$$\frac{d_{\text{eff}}}{R}\left(c_s^b(t) - c_s^b(0)\right) = \left(c_s'^0 - \lambda(t)\right) S^c(t) = \left(\frac{k}{k + c_v^e} c_s^0 - \lambda(t)\right) S^c(t) \ . \qquad (67)$$

Для условия Генри это соотношение принимает вид

$$c_s^b(t) = c_s^b(0) + \left(\gamma c_s'^0 - c_s^b(0)\right) \frac{S^c(t)}{\eta' + S^c(t)} = c_s^b(0) + \left(\gamma \frac{k}{k + c_v^e} c_s^0 - c_s^b(0)\right) \frac{S^c(t)}{\eta' + S^c(t)} \ . \qquad (68)$$

Для того чтобы при $t \to \infty$ соблюдался закон сохранения количества примеси

$$2d\left(c_s^b(\infty) - c_s^b(0)\right) = \left(c_s^0 - c_s(\infty) - c_{vs}(\infty)\right) R \ ,$$

должно выполняться соотношение $S^c(t \to \infty) = \sum_{k_n} 2/k_n^2 = 1/2$ и $\lambda(\infty) = c_s(\infty)$ [7].

Заметим, что выражения (59), (63), (68) для концентрации примеси в границе описывают и процесс обеднения зерна примесью и выхода ее на границу, и при определенных условиях обратный процесс перехода примеси из границы в зерно. Конкретный процесс, как и в [7], определяется значением коэффициента перераспределения γ и значениями k и c_v^e 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) следует (учитывая, что $S(t)\big|_{t\to\infty} = 1$)

$$c_s^b(\infty)\Big|_{T_0} = \left[c_s^b(0)\Big|_{T_0} \eta(T_0) + \gamma(T_0) \frac{k(T_0)}{k(T_0) + c_v^e(T_0)} c_s^0\Big|_{T_0}\right] \left(1 + \eta(T_0)\right)^{-1} \ . \qquad (69)$$

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 снова растворится в зерне.

При этом новый, равновесный (при T_1) уровень концентрации примеси будет равен

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

$$= \frac{[k(T_0) + c_v^e(T_0)]/k(T_0) + [\gamma(T_0)d]/l}{1+\eta(T_0)}\,\frac{k(T_1)}{k(T_1) + c_v^e(T_1)}\,\frac{\gamma(T_1)}{\gamma(T_0)}\,\frac{c_s^b(0)\Big|_{T_0}\eta(T_0) + c_s^0\Big|_{T_0}\gamma(T_0)k(T_0)/[k(T_0) + c_v^e(T_0)]}{1+\eta(T_1)}. \qquad (70)$$

Здесь учтено, что начальная концентрация примеси $c_s^0|_{T_1}$ при температуре T_1 включает в себя полное количество примеси (т.е. примесь в несвязанном виде и в составе комплексов $c_s^0|_{T_1} = c_s(\infty)|_{T_0} + c_{vs}(\infty)|_{T_0}$).

Кроме того, если изменить температуру T_1 снова на T_0, то выражение (70) перейдет в (69) через соответствующее время релаксации.

Приведение обеих частей соотношения (59) к общему знаменателю дает очень простое соотношение, которое точно соответствует закону сохранения примеси в любых состояниях (как в несвязанном виде, так и в комплексах):

$$\frac{d}{l}c_s^b(\infty)\Big|_T + c_s(\infty)\Big|_T + c_{vs}(\infty)\Big|_T =$$

$$= \frac{d}{l}c_s^b(0)\Big|_T + c_s^0\Big|_T \,. \qquad (71)$$

Заметим, что полученная формула справедлива при произвольной температуре.

Используя выражение (59) (зная все параметры D, k, c_v^e, γ, 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 она была достаточно велика. 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, так как при повышении температуры коэффициент перераспределения уменьшится и новое равновесное состояние будет достигаться уходом примеси из границы в зерно.

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

Для примера оценим изменение температуры, при котором время эксплуатации t_{ex} в 1 000 раз больше времени восстановления безопасной концентрации примеси t_{re}. 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). Учитывая, что $k \gg c_v^e$ и $D_{eff} \propto (c_v^e/k)D_{vs} \propto D_s/k$, получаем

$$\frac{t_{ex}}{t_{re}} = \frac{D_{eff}^{ex}}{D_{eff}^{re}} = \frac{D_{eff}^{ex}k_{re}}{D_{eff}^{re}k_{ex}} \approx$$

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

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

С другой стороны, $t_{ex}/t_{re} \approx 10^3$, поэтому для оценки возьмем характерное значение $(Q_D - Q_k)/T_{ex} \approx 15 \ldots 20$. Поэтому $\Delta T/T_{ex} \approx \approx 1/2 \ldots 1/3$, т.е. необходимо изменить температуру восстановления на 25–50% от эксплуатационной. Используя оценку, приведенную выше, и значения t_{ex}, t_{re}, ΔT, T_{ex} из эксперимента, можно оценить величину разности $Q_D - Q_k$. Воспользовавшись значениями энергии активации диффузии для конкретных материалов, можно оценить Q_k, а значит, и k — константу равновесия по отношению к процессу распада—образования комплексов.

Выводы

1. В работе изучена кинетика зернограничной сегрегации примеси при достаточно низкой температуре и доминирующем массопереносе комплексами вакансия—атом примеси, которые играют существенную роль при протекании процесса сегрегации (могут как увеличивать подвижность примеси, так и уменьшать ее).

2. Получено модифицированное уравнение для примеси с эффективным коэффициентом диффузии, в который входят с различными весами коэффициенты диффузии примеси и комплексов. Найдена 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 он определяется двумя энергиями активации диффузии, а не одной).

4. Показано, что для зернограничной сегрегации примеси в составе комплекса 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 возникающие при этом точечные дефекты с большой вероятностью образуют с атомами примеси подвижные комплексы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программой ISSEP, В. В. Слезов (грант № SPU042062), О. А. Осмаев (грант № PSU052094).

Приложение

Запишем систему уравнений (38), (39), (41), учтя слагаемые с ε, имеющие следующий порядок малости:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_{\text{eff}}\Delta c_s - \frac{1}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - D_{vs}\Delta\varepsilon\right] , \quad \text{(П.1)}$$

$$c_{vs} = \frac{c_v^e}{k}c_s + \frac{\varepsilon}{\alpha k} , \; c_v \cong c_v^e ,$$

где

$$D_{\text{eff}} = \frac{kD_s + c_v^e D_{vs}}{k + c_v^e} .$$

Для описания эволюции c_s и ε используем уравнения (П.1) и (3) со следующими начальными и граничными условиями (при написании граничных условий необходимо рассмотрение зерна конкретной формы; будем рассматривать плоскопараллельное зерно характерного размера $L = 2l$). Как показано в [7] и в разд. 3 настоящей работы, рассмотрение сферической и цилиндрической форм зерна проводится аналогичным образом. Выбираем систему координат таким образом, чтобы ее центр совпадал с центром зерна. Отметим, что все условия у границ зерен ($\pm l$) одинаковы, поэтому потоки слева и справа равны и из-за симметрии задачи потоки в середине зерна ($x = 0$) отсутствуют, поэтому $\nabla c\big|_{x=0} = 0$. При получении условий для ε необходимо подставить в (4) начальные и граничные условия для c_s и c_{vs}:

$$c_s\big|_{t=0} = c_s'^0 , \; \left.\frac{\partial c_s}{\partial t}\right|_{x=0} = 0 , \; c_s\big|_{x=l} = \lambda(t) \; ; \quad \text{(П.2а)}$$

$$\varepsilon\big|_{t=0} = 0 , \; \left.\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right|_{x=0} = 0 , \; \varepsilon\big|_{x=l} = 0 . \quad \text{(П.2б)}$$

Произведя замену $c_s = \tilde{c}_s + \lambda(t)$, преобразуем уравнения (П.1) и (3) в уравнения с однородными граничными условиями:

$$\frac{\partial \tilde{c}_s}{\partial t} = D_{\text{eff}}\Delta\tilde{c}_s - \frac{1}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - D_{vs}\Delta\varepsilon\right) - \frac{\partial \lambda}{\partial t} , \quad \text{(П.3а)}$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_s}{\partial t} = D_{\text{eff}}\Delta\tilde{c}_s + \varepsilon - \frac{\partial \lambda}{\partial t} . \quad \text{(П.3б)}$$

Начальные и граничные условия для $\tilde{c}_s$ становятся следующими:

$$\tilde{c}_s\big|_{x=l} = 0 , \qquad \tilde{c}_s\big|_{t=0} = c_s'^0 - \lambda(0) , \quad \text{(П.4)}$$

а для ε не изменятся.

Для нахождения решений (П.3а), (П.3б) вначале решим соответствующие однородные уравнения. С учетом граничных условий решения имеют вид

$$\tilde{c}_s = \sum_n \tilde{c}_n^s(t)\cos k_n x , \; \varepsilon = \sum_n \varepsilon_n(t)\cos k_n x , \quad \text{(П.5)}$$

где $k_n = (\pi/l)\,(n+1/2)$. Подставляя (П.5) в однородную часть (П.3а), (П.3б) и интегрируя их с соответствующими косинусами, получаем

$$\dot{\tilde{c}}_n^s = -D_{\text{eff}}\, k_n^2\, \tilde{c}_n^s - \frac{1}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\left(\dot{\varepsilon}_n + D_{vs}\, k_n^2 \varepsilon_n\right), \tag{П.6а}$$

$$\dot{\tilde{c}}_n^s = -D_s\, k_n^2\, \tilde{c}_n^s + \varepsilon_n\ . \tag{П.6б}$$

Как обычно,

$$\tilde{c}_n^s = A_n \exp\left(\lambda_n t\right)\ ;\ \varepsilon_n = B_n \exp\left(\lambda_n t\right)\ . \tag{П.7}$$

Подставляя (П.7) в (П.6а) и (П.6б), находим

$$A_n\left(\lambda_n + D_{\text{eff}}\, k_n^2\right) + \frac{1}{\alpha(k + c_v^e)}\left(\lambda_n + D_{vs}\, k_n^2\right) B_n = 0\ , \tag{П.8а}$$

$$A_n\left(\lambda_n + D_s k_n^2\right) - B_n = 0\ . \tag{П.8б}$$

Используя начальное условие для $\tilde{c}_s$, определим $A_n(0)$ (заметим, что $\tilde{c}_n^s\Big|_{t=0} = A_n(0)$) :

$$A_n(0) = \left(c_s'^0 - \lambda(0)\right)\frac{2}{lk_n}(-1)^n\ . \tag{П.9}$$

Из (П.8б) легко найти $B_n(0)$, используя (П.9):

$$B_n(0) = \frac{2k_n}{l}(-1)^n (D_s - D_{\text{eff}})\left[c_s'^0 - \lambda(0)\right]\ . \tag{П.10}$$

Из однородной системы (П.8а), (П.8б) получаем

$$\frac{\lambda_n^2}{\alpha\left(k + c_v^e\right)} + \left(1 + \frac{(D_s + D_{vs})k_n^2}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\right)\lambda_n + \frac{D_{vs}\, k_n^2 k_n^2\, D_s}{\alpha\left(k + c_v^e\right)} + D_{\text{eff}}\, k_n^2 = 0\ . \tag{П.11}$$

Из этого выражения видим, что все $\lambda_n < 0$ (так как имеем квадратное уравнение с положительными коэффициентами). Поэтому в общем решении (П.5) существенны только члены, удовлетворяющие в любой момент времени условию $|\lambda_n| t \le 1$, именно эти члены с экспоненциальной точностью определяют решение (П.5); λ_n , удовлетворяющие условию $|\lambda_n|\ t \ge 1$, дают экспоненциально малый вклад в (П.5).

Найдем время, начиная с которого члены уравнения (П.11) имеют существенно разный порядок малости. Проведя оценку членов уравнения (П.11) с учетом $|\lambda_n| t \le 1$ (сравним третье слагаемое с пятым:

$$\frac{(D_s + D_{vs})k_n^2 \lambda_n t}{\alpha(k + c_v^e)\, t}\,\frac{1}{(D_{\text{eff}}\, k_n^2)} \propto \frac{1}{\alpha c_v^e t} << 1$$

с учетом $|\lambda_n| t \le 1$, $D_s << D_{vs}$), найдем, что при временах $t >> 1/\alpha c_v^e$ уравнение (П.11) принимает вид

$$y^2 + y + C = 0\ , \tag{П.12}$$

где

$$y = \frac{\lambda_n}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\ ;\ C = \frac{D_{vs} k_n^2 k_n^2 D_s}{\left[\alpha\left(k + c_v^e\right)\right]^2} + \frac{D_{\text{eff}}\, k_n^2}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\ .$$

Из условия $|\lambda_n| t \le 1$, следует, что $y << 1$ (действительно,

$$y_n = \frac{\lambda_n}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\frac{t}{t} \propto \frac{1}{\alpha\left(k + c_v^e\right) t} << 1,$$

так как рассматриваем систему не с начала процесса сегрегации, а с наиболее важного для сегрегации интервала времени $t_0 \ge t >> 1/\alpha c_v^e$, после которого система диффузионных уравнений значительно упрощается; это характерное время больше времени одного диффузионного скачка $t_{\text{dif}} \approx 1/\alpha c_v^e = a^2/D_s$). Кроме того, из условия $y << 1$ следует, что $C << 1$. Решая квадратное уравнение (П.12) с учетом условия для C, находим корни

$$y_n^{(1)} = -C \text{ или } \lambda_n^{(1)} = -\left[\frac{D_{vs} k_n^2 D_s k_n^2}{\alpha\left(k + c_v^e\right)} + D_{\text{eff}}\, k_n^2\right], \tag{П.13}$$

$$y_n^{(2)} = -1 \text{ или } \lambda_n^{(2)} = -\alpha\left(k + c_v^e\right). \tag{П.14}$$

При нахождении $y_n^{(2)}$ пренебрегаем слагаемым C по сравнению с -1. Как видно из (П.14), второе решение, соответствующее корню $\lambda_n^{(2)}$, дает экспоненциально малую величину порядка $\exp\left[-\alpha(k + c_v^e)t\right]$. Следовательно, остается одно решение с $\lambda_n^{(1)}$, которое имеет конечное значение.

Покажем, что при $|\lambda_n| t \le 1$ и $t >> 1/\alpha c_v^e$ слагаемые, входящие в выражение для $\lambda_n^{(1)}$, имеют разный порядок малости, т.е. $\lambda_n^{(1)} = -D_{\text{eff}}\, k_n^2$. Действительно,

$$\frac{D_{vs} k_n^2 D_s k_n^2}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\,\frac{1}{D_{\text{eff}}\, k_n^2} = \frac{D_{vs} D_s}{D_{\text{eff}}^2}\,\frac{D_{\text{eff}}\, k_n^2 t}{\alpha\left(k + c_v^e\right) t} \propto$$

$$\propto \frac{D_{vs}D_s}{D_{\text{eff}}^2}\frac{1}{\alpha\left(k+c_v^e\right)t} \ll 1 \ .$$

Заметим, что

$$\frac{D_{vs}D_s}{D_{\text{eff}}^2} \propto \frac{D_s/D_{vs}}{\left(D_s/D_{vs}+c_v^e/k\right)^2} \ .$$

Исследуя полученное выражение на экстремум, найдем, что максимальное значение это выражение достигает при $D_s/D_{vs} = c_v^e/k$. Тогда, подставляя максимальное значение, приходим к выражению

$$\frac{c_v^e/k}{\left(c_v^e/k+c_v^e/k\right)^2}\frac{1}{\alpha\left(k+c_v^e\right)t} \propto \frac{1}{4\alpha c_v^e t} \ll 1 \ .$$

Следовательно, при временах $t \gg 1/\alpha c_v^e$ в соотношении для $\lambda_n^{(1)}$ можно отбросить первое слагаемое по сравнению со вторым, т. е.

$$\lambda_n^{(1)} = -D_{\text{eff}}\,k_n^2 \ . \qquad (\text{П}.15)$$

Как видно из условия $|\lambda_n|t \le 1$, в набор величин $\lambda_n^{(1)}$ при данном времени основной вклад в решение вносят n, удовлетворяющие условию $D_{\text{eff}}k_n^2 t \le 1$, а остальные дают экспоненциально малый вклад.

Полное решение системы (П.3а), (П.3б) состоит из суммы решений уже найденного однородного уравнения и неоднородного с правой частью при нулевых начальных условиях (также при характерных временах $t \gg 1/\alpha c_v^e$). Применяя стандартный прием вариации произвольной постоянной, получаем

$$\sum_n \cos k_n x \dot{A}_n(t)\, e^{\lambda_n t} + \frac{\partial\lambda}{\partial t} = 0 \ , \qquad (\text{П}.16\text{а})$$

$$\sum_n \cos k_n x \left[\dot{A}_n(t)\, e^{\lambda_n t} + A_n(t)\lambda_n\, e^{\lambda_n t} + \right.$$

$$\left. + D_s A_n(t)\, e^{\lambda_n t}k_n^2 - B_n\, e^{\lambda_n t}\right] + \frac{\partial\lambda}{\partial t} = 0 \ . \qquad (\text{П}.16\text{б})$$

Из (П.16а), (П.16б) находим

$$A_n = -\int_0^t \frac{\partial\lambda}{\partial t'} e^{-\lambda_n t'}\frac{2}{lk_n}(-1)^n dt' \ , \qquad (\text{П}.17\text{а})$$

$$B_n = A_n\left(\lambda_n + D_s k_n^2\right) \ . \qquad (\text{П}.17\text{б})$$

Окончательно B_n равно

$$B_n = \frac{2k_n}{l}(-1)^n\left(D_s - D_{\text{eff}}\right)\left(-\int_0^t \frac{\partial\lambda}{\partial t'} e^{-\lambda_n t'} dt'\right). \qquad (\text{П}.18)$$

Полное решение (П.5) с учетом (П.9), (П.10), (П.17а) и (П.18) принимает вид

$$\tilde{c}_s = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2}{lk_n}(-1)^n\left[c_s'^0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{\partial\lambda}{\partial t'} e^{-\lambda_n t'} dt'\right] \times$$

$$\times\, e^{\lambda_n t}\cos k_n x \ , \qquad (\text{П}.19\text{а})$$

$$\varepsilon = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2k_n}{l}(-1)^n\left(D_s - D_{\text{eff}}\right) \times$$

$$\times\left[c_s'^0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{\partial\lambda}{\partial t'} e^{-\lambda_n t'} dt'\right] e^{\lambda_n t}\cos k_n x \ . \qquad (\text{П}.19\text{б})$$

Оценивая ε из (П.19б) (при этом учтем, что $D_s - D_{\text{eff}} \propto D_{\text{eff}}$ и $\lambda_n = -D_{\text{eff}}\,k_n^2$), получаем

$$\varepsilon \propto \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2}{lk_n}(-1)^n\lambda_n \times$$

$$\times\left[c_s'^0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{\partial\lambda}{\partial t'} e^{-\lambda_n t'} dt'\right] e^{\lambda_n t}\cos k_n x \ . \qquad (\text{П}.20)$$

Из (П.20) и (П.19а) видно, что, продифференцировав $\tilde{c}_s$ по времени (где $\tilde{c}_s = c_s + \lambda(t)$), с точностью до $D_s/D_{\text{eff}} \ll 1$ находим, что

$$\varepsilon \propto \frac{\partial c_s}{\partial t} \cong -\frac{c_s}{t} \ . \qquad (\text{П}.21)$$

Как будет видно в дальнейшем, при временах $t < t_0$ параметр c_s с хорошей точностью будет описываться степенной функцией от времени. При $t \approx t_0$ (т. е. временах порядка окончания процесса сегрегации) c_s зависит от малого числа членов (см. (П.19а)) и производная $\partial c_s/\partial t \propto -c_s/t_0$. Этот же результат можно получить непосредственно из (3), используя уравнение (П.1). Таким образом, с помощью уравнения (П.1) и оценки ε (П.21) легко показать, что все члены с ε в (П.1) содержат малый параметр $[\alpha(k + c_v^e)t]^{-1} \ll 1$ по сравнению с членами, содержащими c_s. Действительно, лапласиан $\Delta \propto 1/D_{\text{eff}}t$; $\varepsilon \propto c_s/t$; $\partial\varepsilon/\partial t \propto c_s/t^2$; $\partial c_s/\partial t \propto c_s/t$; $D_{\text{eff}}\Delta\varepsilon \propto c_s/t^2$. Тогда из (П.1) следует

$$\frac{c_s}{t} \propto \frac{c_s}{t} - \frac{1}{\alpha\left(k + c_v^e\right)}\left[-\frac{c_s}{t^2} - \frac{c_s}{t^2}\right] \propto$$

$$\propto \frac{c_s}{t}\left[1 + \frac{2}{\alpha\left(k + c_v^e\right)t}\right] .$$

Поэтому с точностью до членов порядка $[\alpha(k + c_v^e)t\ ]^{-1}$ по сравнению с единицей получаем замкнутое уравнение для c_s, а уравнение (3) определяет ε. Следовательно, с точностью до малых членов, указанных выше, можно второе уравнение заменить условием $\varepsilon \approx 0$.

Действительно, $\varepsilon \propto c_s/t \to \varepsilon/c_s \propto 1/t$ или $\varepsilon/\alpha c_v^e c_s \propto 1/\alpha c_v^e << 1$, $(\alpha k c_{vs} - \alpha c_v^e c_s)(\alpha c_v^e c_s)^{-1} \propto \propto (\alpha c_v^e t)^{-1} << 1$.

1. Д. Мак Лин, *Границы зерен в металлах*, Металлургиздат, Москва (1960), гл. V.
2. L. Karlsson, *Acta Met.* **36**, 25 (1988).
3. L. A. Girifalco, *Acta Met.* **13**, 583 (1965).
4. H. Kahn and L. A. Girifalco, *Acta Met.* **14**, 749 (1966).
5. R. M. Asimov, *Acta Met.* **14**, 1005 (1966).
6. Г. Г. Самсонидзе, А. Н. Орлов, Ю. В. Трушин, *ФММ* **55**, 676 (1983).
7. В. В. Слезов, Л. Н. Давыдов, В. В. Рогожкин, *ФТТ* **37**, 3565 (1995).
8. V. V. Slyozov and P. A. Bereznyak, *Irradiation Creep of Metals in Physics of Radiation Effects in Crystals*, R. A. Johnson and A. N. Orlov (eds.), Elsevier Science Publishers (1986).
9. В. В. Слезов, Л. В. Танатаров, *Металлофизика*, **10** 90 (1988).
10. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Теоретическая физика. Статистическая физика*, Наука, Москва (1976), т. 5.
11. Б. С. Бокштейн, И. В. Копецкий, Л. С. Швиндлерман, *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах*, Металлургия, Москва (1986).

Solute segregation at the grain boundaries in polycrystals, when mass-transport by complexes dominates

V. V. Slezov, O. A. Osmayev, and V. V. Rogozhkin

Isothermal segregation of an impurity under dominant mass-transfer by complexes (vacancy-impurity atom) is studied at sufficiently low temperature. The segregation is realized from the grain of finite size to an interface or to an external free surface. A modified equation for an impurity with the effective diffusion coefficient containing different weights of the diffusion coefficients of the impurities and the complexes is derived. The tempral evolution of impurity concentration for grains of planar, spherical and cylindrical shapes in dilute solution at an arbitrary temperature is defined. Simple algebraic equations for impurity concentration as a function of time in the interface are obtained. These equations are valid both for dilute and concentrated solutions of the impurity in the interface. The kinetics of impurity redissolution, i.e. the interface enrichment by the impurity or its depletion (i.e. the move of the impurity into a grain body) is considered.