

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Родин Алексей Олегович

Зернограничная диффузия в металлических системах с сильным химическим взаимодействием

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант Бокштейн Борис Самуилович

Москва, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Общие подходы к описанию зернограничной диффузии	13
1.1 Общее описание зернограничной диффузии. Открытие эффекта.....	13
1.2 Самодиффузия по границам зерен. Модель Фишера.....	16
1.3 Особенности гетеродиффузии. Коэффициент обогащения.....	26
1.4 Анализ литературных данных по диффузии.....	28
1.5 Зернограничная адсорбция. Основные модели.....	43
Глава 2 Описание особенностей взаимодействия диффундирующий элемент – граница зерна. Случай положительной и отрицательной адсорбции.....	61
2.1. Поверхностная энергия как дополнительная движущая сила диффузии. Модель для диффузии в режиме «С».....	61
2.2. Модель для диффузии в режиме «В».....	67
2.3. Экспериментальные исследования в системах с отрицательной зернограничной адсорбцией. Диффузия железа в медь.....	72
2.4. Диффузия кобальта в медь.....	85
2.5. Результаты исследования зернограничной диффузии железа и кобальта методом радиоактивных изотопов.....	89
2.6. Оценка параметров диффузии по росту фаз на ГЗ.....	99
2.7. Компьютерное моделирование диффузионных процессов на границах зерен меди.....	102
2.8. Расчеты диффузионных профилей в рамках модели градиента поверхностного натяжения, как дополнительной движущей силы.....	110
Глава 3 Положительная адсорбция на границах зерен и ее влияние на зернограничную диффузию.....	114
3.1 Расчеты концентрационных профилей для различных изотерм адсорбции.....	116
3.2 Особенности адсорбции в системах с сильным химическим взаимодействием.....	127
3.3 Модель комплексообразования и влияние образования комплексов на зернограничную диффузию	132
3.4 Результаты экспериментальных исследований зернограничной диффузии в системе Al-Cu	144
3.5 Результаты исследований диффузии в системе Al-Fe.....	152
3.6 Образование комплексов из атомов одного сорта.....	164
3.7 Применение модели комплексообразования к анализу влияния наличия третьих элементов на зернограничную диффузию. Загрязнение...	170

3.8 Эффект отталкивания при наличии третьих примесей. Отравленные места.....	171
Раздел 4 Алгоритм предсказания поведения элементов при диффузии по границам зерен.....	173
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	180
Список литературы.....	185
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	195

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Изучение диффузионных процессов в твердых телах проводится уже более 100 лет. Наиболее изученными являются диффузионные процессы в металлических материалах [1-3]. Эти исследования показывают, что в простейшем случае (диффузия в двухкомпонентной системе, при небольших концентрациях) диффузионные процессы могут быть описаны, если известен коэффициент диффузии D . Описание процессов базируется на двух уравнениях Фика

$$\vec{J}_i = -D_i \text{grad} C_i, \quad (1)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -го компонента,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_i) = F(r, t), \quad (2)$$

где $F(r, t)$ – функция, описывающая появление того или иного вещества в определенной точке пространства $r(x, y, z)$ в момент времени t .

Эти уравнения должны быть доопределены заданием начальных и граничных условий, которые определяются исходя из физической постановки задачи.

В большинстве практически важных случаев реальная физическая задача значительно усложняется. Фактически, указанное выше математическое описание, используется только при необходимости непосредственного определения параметров диффузии, точнее, для определения коэффициента диффузии. То есть, при простой объемной диффузии в двухкомпонентной системе, распределение вещества по изучаемому материалу (концентрационный профиль) и поток вещества через заданную поверхность хорошо предсказываются по известному коэффициенту диффузии (прямая задача), и, наоборот,

коэффициент диффузии может быть с достаточно высокой точностью определен по виду концентрационного профиля или по величине потока при заданном градиенте концентрации. При этом очевидно, что чем больше коэффициент диффузии, тем глубже вещество проникает внутрь материала. Для диффузии в металлах установлено несколько закономерностей, которые позволяют не только делать предсказания при известных коэффициентах диффузии, но и зачастую предсказывать сами значения коэффициентов:

- В большинстве случаев зависимость коэффициента диффузии от температуры может быть описана уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\}, \quad (3)$$

где E – энергия активации диффузии;

D_0 – предэкспоненциальный множитель.

- При самодиффузии и диффузии примесей замещения основным механизмом является вакансионный, когда атом перемещается путем обмена мест с вакансией, возникающей в узлах кристаллической решетки металла, а для примесей внедрения основным механизмом является перемещение по межузлиям.

- В обоих случаях имеется определенная минимальная длина скачка, которая при вакансионном механизме близка к минимальному межатомному расстоянию.

- При самодиффузии предэкспоненциальный множитель может оценен как $D_0 \approx 10^{-5}$ м²/с, а энергия активации $E \approx 18 RT_{пл}$. Для элементов, образующих растворы замещения и диффундирующих по вакансионному механизму, эта корреляция также выполняется, хотя уровень отклонений значений энергии активации от этой оценки возрастает.

Развитие теории диффузии идет в нескольких направлениях, которые связаны с изучением процессов в более общем виде, процессов, которые сопровождают массоперенос, протекающих в системах параллельно с

диффузионными, а также, проясняющими атомные механизмы и наиболее выгодные пути диффузии. В частности, можно выделить следующие направления:

- диффузия в многокомпонентных системах, в том числе нелинейные задачи диффузии;
- диффузия в системах, склонных к фазообразованию;
- диффузия под воздействием различных движущих сил;
- диффузия в системах, содержащих неравновесные дефекты, включая межфазные границы и границы зерен.

Дальнейшее описание будет посвящено диффузии по границам зерен металлических поликристаллических металлах и сплавах. Если при высоких температурах (обычно считается выше $T=0,7T_{пл}$) основной вклад в массоперенос вносит именно объемная диффузия, о которой говорилось выше, то при низкой температуре особую роль играют пути быстрой диффузии, к которым относятся и границы зерен. При температурах ниже $T=0,3T_{пл}$, можно считать, что объемная диффузия полностью заморожена, так как при разумных временах диффузионный путь составляет меньше одного межатомного расстояния. Зернограничная диффузия (ЗГД) при этих температурах может быть выше на 10 порядков. В этих условиях именно ЗГД определяет массоперенос внутрь твердого тела, рост фаз на границах зерен, а в некоторых случаях и рост зерен. Фактически, можно утверждать, что без предсказания диффузионных процессов на границах зерен нельзя построить полное описание структуры сплавов.

Степень разработанности темы. Промежуточный температурный интервал ($T=0,3\div 0,7T_{пл}$) характеризуется реализацией и объемной, и зернограничной диффузии. Это приводит к необходимости использовать два коэффициента диффузии- для диффузии по объему D и для диффузии по ГЗ – $D_{ГЗ}$ [4] Именно в этом температурном интервале проведено подавляющее большинство исследований ЗГД, так как при этом сочетается относительно большое количество материала, попадающее внутрь твердого тела и значимый вклад потоков, проходящих через границы зерен [5]. Разработка физической модели, учитывающей этот эффект, была сделана Д. Фишером в 1951 [6], который

построил решение в квазистационарном приближении. В относительно короткие сроки были получены более точные решения, не рассматривающие приближение квазистационарности [7, 8]. Дополнительная сложность заключается в том, что суммарный поток по ГЗ определяется не только коэффициентом ЗГД, но и, как будет показано ниже, другими факторами, в том числе: шириной границы зерна δ и коэффициентом обогащения ГЗ s . Если ширину границы зерна можно считать геометрическим параметром, слабо меняющимся при диффузии, и одинаковым для практически всех веществ, то коэффициент обогащения не играет роли только в случае самодиффузии, когда логичным приближением при составлении модели считается, что концентрация диффундирующего вещества не меняется поперек ГЗ, а концентрация примеси в прилежащей к ГЗ области зерна равна концентрации в самой ГЗ. Последнее приближение однозначно не выполняется для случая химической диффузии так как, в результате зернограничной (или межфазной) адсорбции концентрация в ГЗ может существенно отличаться от объемной. Естественно, этот эффект влияет на общий поток вещества в системе. После решения этой задачи в линейном приближении практически прекратилось развитие математических моделей зернограничной диффузии, хотя проблема химического взаимодействия активно обсуждалась. Ведь вместе с проблемой адсорбции на границах зерен и ее влияния на прямой массоперенос возникает целый ряд сопутствующих эффектов:

Адсорбция на поверхности раздела изменяет энергию поверхности. Соответственно, появляется дополнительная движущая сила, определяемая не собственно градиентом концентрации, а градиентом поверхностной энергии (Эффект Марангони).

Химическое взаимодействие. В конденсированных фазах взаимодействие между атомами всегда очень сильное. Химическое взаимодействие проявляется, если энергия взаимодействия между атомами разного типа значительно отличается, от взаимодействия атомов одного типа. Именно такие системы здесь будет рассматриваться как системы с сильным химическим взаимодействием. Несмотря на то, что в металлах взаимодействие не парное, такое описание может

быть использовано как удобный способ введения параметров, описывающих взаимодействие при макроскопическом описании процессов эволюции систем. Среди основных эффектов, связанных с химическим взаимодействием можно выделить следующие:

- Изменение локальной координации атомов, когда число соседей определенного типа значительно отличается от случайного распределения.
- Фазовые переходы на границах зерен, связанные с достижением определенной концентрации диффундирующим веществом.
- Образование мест, недоступных для диффузанта, за счет существования атомов с сильной энергией отталкивания от атома диффузанта.

Целью настоящей работы было создание макроскопического описания диффузионных процессов по границам зерен для систем с сильным химическим взаимодействием и разработка алгоритма, обеспечивающего возможность предсказания аномалий в диффузионном поведении элементов в металлических системах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. проанализировать имеющиеся диффузионные данные по разным системам, отличающимся типом химического взаимодействия и выявить аномалии в их поведении;
2. разработать способы относительно простого введения параметров, характеризующих взаимодействия диффундирующего элемента с границей зерна и с атомами матрицы;
3. разработать способ учета эффекта взаимодействия атомов в рамках математического описания зернограничной диффузии и способ решения задач диффузии для определенного типа граничных условий;
4. провести систематизацию полученных результатов с целью создания алгоритма для анализа возможных эффектов, влияющих на зернограничную диффузию.

Научная новизна. В работе предложен подход, обеспечивающий возможность учета типа взаимодействия между разными компонентами и диффузантом с границей зерна при анализе зернограничной диффузии. При этом:

1. Впервые показана необходимость учета градиента поверхностной энергии как дополнительной движущей силы при диффузии и особенно важной при отрицательной адсорбции.

2. Сформулирован и рассмотрен подход к описанию диффузии с учетом комплексообразования и показано, что данный подход применим к целому ряду систем. На базе сформулированного подхода впервые показано, что полученные изотермы поверхностного натяжения для систем Co-Cu и Fe-Cu могут быть объяснены с использованием модели образования комплексов из атомов одного сорта.

3. Сформулированы условия и на основе этих предсказаний поставлены экспериментальные исследования, подтверждающие замедление зернограничной диффузии для железа в меди и меди в алюминии. Дано объяснение результатов более ранних исследований по ЗГД железа в алюминии и неодима и церия в никеле.

4. Впервые дано количественное объяснение замедлению диффузии при предварительном легировании или загрязнении металла матрицы. Разработанное описание дает количественную оценку эффекта замедления, в отличие от чисто качественных рассуждений, построенных ранее.

5. Разработан и реализован общий метод решения задач диффузии в квазистационарном состоянии для полубесконечной геометрии образца.

6. Сформулирован алгоритм анализа характеристик взаимодействия компонентов при диффузии на основе анализа диаграмм фазового равновесия.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии теории макроскопического описания диффузионных процессов, в частности зернограничной диффузии. При этом использовано сочетание термодинамического описания процессов адсорбции и полученные соотношения введены в уравнения для описания массопереноса. Разработан удобный способ

решения задач для квазистационарного режима. Рассмотрены вышеперечисленные эффекты сильного химического взаимодействия, которые могут быть выявлены за счет предварительного анализа термодинамических особенностей системы. Практическая значимость работы заключается в том, что предложен способ перехода от результатов измерения параметров зернограницной диффузии, в основном основанный на результатах полученных методом радиоактивных изотопов в бесконечно разбавленных растворах, на системы с не разбавленными растворами.

Методология и методы исследования. Основной подход к решению задачи предсказания диффузионного массопереноса по границам зерен базируется на сочетании макроскопического описания диффузионных процессов и термодинамического описания химического равновесия. При этом сформулированы правила, позволяющие вычлнить наиболее сильные эффекты в зависимости от системы исследования. Для подтверждения основных теоретических результатов были использованы экспериментальные результаты, полученные разными авторами. Проведен критический анализ результатов исследований, включая результаты, полученные в последние годы. Для нескольких систем были поставлены систематические экспериментальные исследования для подтверждения основных результатов по влиянию эффектов комплексообразования (диффузия Cu в Al) и особенностям диффузии в системах с отрицательной адсорбцией (диффузия Co и Fe в Cu). В этих исследованиях изучали диффузию при относительно высоких концентрациях с использованием сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.

Дополнительно, были выполнены работы по применению методов компьютерного моделирования, в частности, молекулярной динамики, для выявления возможных эффектов в системах с сильным химическим взаимодействием.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие основные положения:

1. разработанная макроскопическая модель, описывающая различие в поведении примесей с положительной и отрицательной адсорбцией. Модель предсказывает, что при положительной адсорбции дополнительная движущая сила, связанная с градиентом поверхностной энергии может не включаться в рассмотрение, тогда как при отрицательной адсорбции эта сила оказывает значительное тормозящее действие на диффузию;

2. экспериментальное подтверждение разработанной модели зернограничной диффузии для случая отрицательной адсорбции для диффузии кобальта и железа в меди;

3. разработанная модель, описывающая в рамках теории ассоциированных растворов зернограничную диффузию для систем с сильным химическим взаимодействием. Показано, что учет образования ассоциатов приводит к возможности предсказания замедленной зернограничной диффузии, а также предсказывает максимально возможную зернограничную концентрацию;

4. экспериментальные данные, показывающие, что разработанная модель удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми эффектами замедленной диффузии меди и железа в алюминии;

5. модель, описывающая изменения числа доступных для диффузии мест, при наличии примесей, характеризующейся значительной энергией отталкивания от атомов диффузанта;

6. алгоритм анализа характеристик системы с использованием фазовых диаграмм, для анализа возможных отклонений поведения системы при зернограничной диффузии.

Степень достоверности и апробация результатов. В работе сравнивали результаты предсказания построенных моделей с результатами экспериментальных исследований и компьютерного моделирования. При проведении исследований, даже при условии необходимости введения дополнительных параметров модели, получали численные оценки. Так, одни и те же параметры использовали для оценки замедления диффузии и оценке адсорбции. Сходимость результатов указывает на корректность построенных

моделей. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 34 работах и доложены в виде докладов более чем на 20 международных конференциях в том числе, специализирующихся на диффузионной тематике и по тематике поверхности раздела:

Diffusion in materials (DiMat) 2004 Краков, Польша; 2008 Лацаротте, Испания; 2012 Дижон, Франция; 2014, Мюнстер, Германия; 2017, Хайфа, Израиль;

Interphase and intergranular boundaries: 2007 Барселона, Испания; 2016, Москва, Россия.

Diffusion in Solids and Liquids (DSL):2005, Авейро, Португалия; 2008, Барселона, Испания; 2009 Рим, Италия; 2015, Мюнхен, Германия; .

Diffusion and Boundary Segregation, 1997, Москва, Россия; “Mass and Charge Transport in Solids”, 2000, Lido di Jesolo, Italy; Diffusion, Segregation and Stresses, 2002, Москва, Россия; Diffusion in Solids, 2005, Москва, Россия; Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials, 2009, Мюнстер, Германия; Grain Boundary Diffusion, Stresses and Segregation, 2010, Москва, Россия; Diffusion and Solid State Reactions on Nanoscale, 2011, Дебрецен, Венгрия; Diffusion and Solid State Reaction, 2012, Черкассы, Украина; Boundaries, Segregation and Diffusion – BS&D, 2015, Москва, Россия; Diffusion Fundamentals, 2017, Москва, Россия; Физика конденсированного состояния -2021, Черноголовка, Россия.

Глава 1 Общие подходы к описанию зернограничной диффузии

1.1 Общее описание зернограничной диффузии. Открытие эффекта

Диффузию, связанную с границами зерен изучали начиная с 20-х годов XX века, но, главным образом, качественно. В этих ранних работах о ЗГД судили по косвенным данным, основанным на анализе явлений, по всей вероятности контролируемых ЗГД. Первые эксперименты не позволяли получать численных значений параметров зернограничной диффузии, а только позволяли зафиксировать факт некоторого ускорения диффузии в поликристаллических материалах по сравнению с диффузией в монокристаллах. В одной из первых работ, в которой, предположительно, было показано существование ускоренной ДГЗ, было исследование Клаузинга [9], который объяснил свои результаты по электроэмиссии из вольфрамовых проволочек, покрытых слоем тория, ускоренной диффузией тория на границе зерна в вольфраме.

Оценки, сделанные на основе данных Клаузинга и некоторых других данных для той же системы [10], показали, что коэффициенты ЗГД как минимум в 1000 раз больше коэффициентов диффузии в объеме в изученном интервале температур, а энергия активации существенно меньше.

Отдельно следует упомянуть исследования ЗГД, связанные с использованием радиоактивных изотопов. Первые работы были сделаны Фон Хевеши и сотрудниками, начиная с 1920 года [11-13]. В этих работах изучали самодиффузию радиоактивного Th в Pb в интервале температур практически до температуры плавления свинца (предельная температура составила 324 °C).

В монокристалле Pb обнаружить диффузию не удалось, что соответствовало коэффициенту объемной диффузии $D \leq 10^{-17}$ м²/с. Аналогичный результат был

получен для слитка Pb, медленно охлажденного из жидкого состояния. Но после быстрого охлаждения коэффициент диффузии вырос на 3 порядка ($D \leq 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$), что было связано с образованием границ зерен в процессе быстрого охлаждения. По мнению авторов «Полученные результаты указывают ... на наличие «аморфного» материала между зернами, с менее регулярной структурой, которая способствует ускорению обмена местами между соседними атомами».

В дальнейшем использование радиоактивных изотопов (метод получил название автордиографии) позволило получить вполне убедительные результаты ускоренной диффузии [14-16]. При этом было наглядно показано, что в интервале температур $0,6 - 0,7 T_{пл}$ отношение коэффициентов зернограничной диффузии к значениям для объема составляет несколько порядков величины.

Создание метода снятия слоев или профилирования обеспечило возможность точного количественного измерения коэффициентов диффузии. Чувствительность метода (нижний предел обнаружения) с учетом совокупности операций, выполняемых при измерениях достигла $10^{-22} - 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$. Именно этот метод стал основным для получения экспериментальных данных. Первые сообщения о результатах были опубликованы в [17, 18]. Профили, измеренные в поликристаллических образцах, были вогнутыми и имели хорошо выраженный длинный «хвост» как схематично показано на рисунке 1. Этот хвост, существенно более глубокий, чем путь объемной диффузии, можно было линеаризовать в координатах $\ln C$ от глубины (Z) и был приписан именно диффузии по границам зерен.

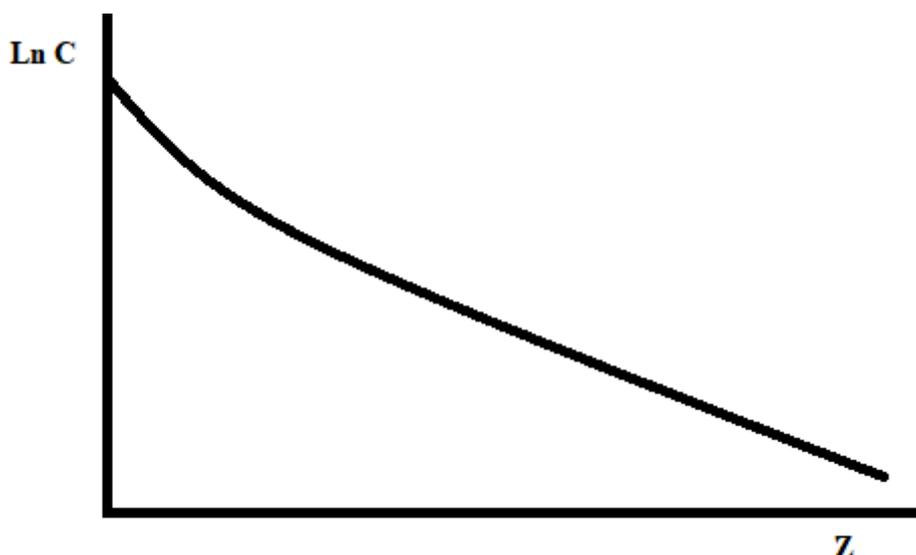


Рисунок 1 – Хвост зернограничной диффузии

Другим методом, который с течением времени стал всё чаще использоваться для изучения ЗГД, стал метод микрорентгеноспектрального (МРСА). Этот метод позволяет измерять концентрацию диффундирующего элемента на полированной поверхности в направлении диффузии и не связан с использованием радиоактивных изотопов. Хотя МРСА менее чувствителен (по оценкам чувствительность по коэффициенту объемной диффузии $10^{-16} - 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$), но обладает тем преимуществом, что позволяет получать концентрационный профиль в широком интервале концентраций, в том числе в области больших значений концентраций диффузанта.

При математической обработке данных следует отметить следующие обстоятельства. И послойный радиоактивный метод, и метод МРСА позволяют получать данные не с границы зерна, а усредненные по некоторому объему, включающему и границу зерна, и объем. При этом каждый метод имеет свои особенности. В частности, можно сформулировать следующие достоинства и недостатки методов:

- при использовании МРСА возможно измерение средней концентрации в объеме, непосредственно прилегающем к границе зерна (с размером зоны анализа 3-5 мкм, в зависимости от материала). Таким образом получаемая концентрация –

результат усреднения по объему зоны возбуждения в $10 - 100 \text{ мкм}^3$. При условии использования поликристаллического материала с размером зерен более 10 мкм возможно измерение по индивидуальным границам зерен, однако путь объемной диффузии должен превышать 10 мкм для надежной фиксации концентрации в нескольких точках. При этом диапазон возможного измерения концентрации от $0,1 \%$ до 100% диффундирующего элемента.

- при использовании метода снятия слоев усреднение идет по всему слою, захватывая все зерно (или все зерна в образце на данной глубине) в направлении перпендикулярном границе. Для поликристаллического образца результат измерения активности слоя – усредненная величина по всем попавшим в снятый слой границам и зернам. Измерение величин для индивидуальных границ возможно только на бикристалле. Измеряемый уровень концентраций элементов чаще всего составляет менее $0,01\%$, однако его достаточно сложно оценить.

Значительно более редким по использованию является метод Оже-электронной спектроскопии, обладающий большей локальностью. Зона анализа при использовании этого метода может быть сокращена до нескольких десятков нанометров плоскости анализа и нескольких межатомных слоев по глубине. Этот метод, к сожалению, менее чувствителен и точен, чем микрорентгеноспектральный анализ. При этом, чтобы реализовать преимущества локальности наиболее эффективно его использовать, если можно получить зернограничный излом, как его используют при изучении зернограничной адсорбции.

1.2 Самодиффузия по границам зерен. Модель Фишера

Для адекватной количественной интерпретации диффузионного проникновения по границам зерен была необходима модель, учитывающая

взаимодействие диффузионных потоков по объему и по ГЗ, причем второй значительно быстрее первого. Как было упомянуто во введении эта проблема была впервые решена Фишером [6], который сформулировал модель «ускоренной диффузии по ГЗ с оттоком диффузанта с ГЗ в зерно». Модель Фишера в дальнейшем развивали многократно, однако, она и сегодня остается краеугольным камнем теории ЗГД. Так как большинство результатов в настоящей работе получено с частичным использованием предположений модели Фишера, то ниже она будет описана достаточно подробно.

Геометрическое описание границы зерна и потоков в системе представлено на рисунке 2. Фактически, эта интерпретация остается без изменений уже 70 лет и выглядит очень удобной для описания диффузии в бикристаллах или в поликристаллах с большими зернами.

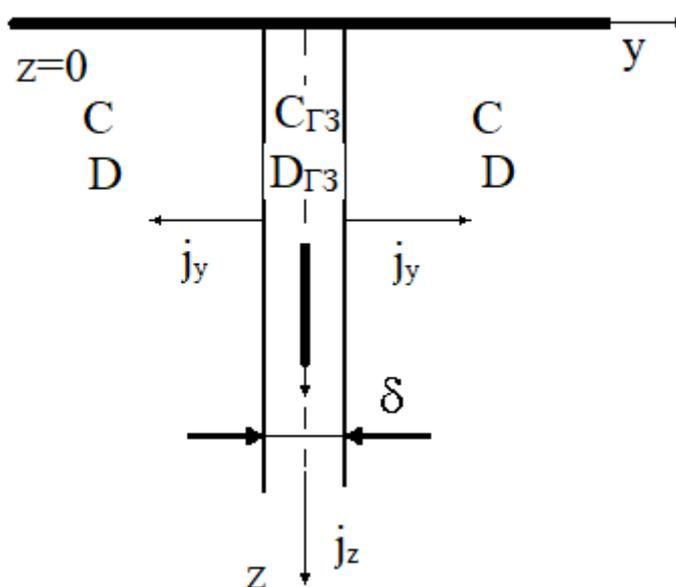


Рисунок 2 – Схематическое представление модели Фишера зернограничной диффузии.

Фишер моделировал ГЗ как плоскую, тонкую, однородную пластину между двумя полубесконечными зернами. Основными характеристиками границы зерна являются коэффициент зернограничной диффузии, который предполагается много больше, чем коэффициент объемной диффузии ($D_{ГЗ} \gg D$) и ее толщина, равной некоторой величине δ . Обычно ширину границы зерна принимают равной 0,5 или 1 нм. Диффундирующие атомы быстро двигаются по ГЗ и, поскольку в ГЗ

их больше, чем в прилегающем зерне, частично уходят в объем. Диффузионный массоперенос тогда можно описать двумя уравнениями

$$\frac{\partial C(y,z,t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C(y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C(y,z,t)}{\partial z^2} \right\}, \quad (4)$$

в объеме, а в границе

$$\delta \frac{\partial C_{ГЗ}(z,t)}{\partial t} = D_{ГЗ} \frac{\partial^2 C_{ГЗ}(z,t)}{\partial z^2} - 2D \frac{\partial C(y,z,t)}{\partial y} \Big|_{y=\frac{\delta}{2}}, \quad (5)$$

где $j = -D \frac{\partial C(y,z,t)}{\partial y} \Big|_{y=\frac{\delta}{2}}$ – поток на линии перехода граница зерна/зерно, а $C_{ГЗ}(z, t)$

и $C(z, y, t)$ – концентрации диффузанта в ГЗ и зерне, соответственно.

Последнее слагаемое в уравнении (5) описывает отток диффундирующих атомов из ГЗ в объем.

Начальные условия для задачи были выбраны как нулевые, а граничные условия соответствовали источнику с постоянной концентрацией C_0 на поверхности $z=0$.

Для решения математической задачи было сделано три упрощения:

1. Отсутствие диффузии в объеме вдоль оси z . То есть не только пренебрегают прямой объемной диффузией (с поверхности образца непосредственно в объем), но и полагаем отсутствие потока в объеме вдоль этой оси.

2. Концентрация в границе зерна меняется медленно, так что можно считать установившимся квазистационарное состояние ($dC_{ГЗ}/dt = 0$). При этом в объеме концентрация меняется во времени, за исключением точки, непосредственно сопряженной с границей, где она постоянна.

3. В точке сопряжения объема зерна с границей зерна концентрация в объеме равна концентрации в границе зерна. Принимая середину границы зерна соответствующей условию $y=0$, можно записать

$$C_{\Gamma 3}(z, t) = C(\pm \delta/2, z, t).$$

Используя для объемной части задачи *erfc*-образное решение, так как $C_{\Gamma 3}(z, t) \approx const$, а ширину границы очень малой так что $\delta \approx 0$ запишем, что

$$C(y, z, t) = C_{\Gamma 3}(z, t) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6)$$

Фишер получил следующий набор уравнений, описывающий распределение концентрации в границе зерна и объеме

$$C_{\Gamma 3}(z, t) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \quad (7)$$

$$C(y, z, t) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8)$$

где C_0 – концентрация на поверхности ($y = 0$) и L – «фишеровская» длина, равная

$$L = \sqrt{\frac{\delta D_{\Gamma 3}}{2}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}}, \quad (9)$$

характеризующая путь в ГЗ или расстояние, на котором концентрация атомов диффузанта в ГЗ убывает в « e » раз по сравнению с концентрацией на поверхности, за время t . Видно, что эта глубина пропорциональна $t^{1/4}$ в отличие от объемной диффузии, где путь диффузии пропорционален $t^{1/2}$. Таким образом, сделанное предположение о медленном изменении концентрации в границе зерна вполне оправдано, по крайней мере на больших временах, так как скорость ее изменения существенно меньше, чем скорость изменения объемной концентрации за счет прямой объемной диффузии, но при этом путь диффузии многократно больше.

Это простое описание позволило с помощью относительно простых математических приемов выявлять зернограницную диффузию на фоне объемной

(чаще всего используя ту часть концентрационного профиля где объемной диффузией можно пренебречь), так как хорошо видно, что $\ln C_{ГЗ} \sim z$ и угловой коэффициент равен $1/L$. Таким образом, приведенное рассуждение по анализу рисунка 1 подтвердилось в построенной модели.

Как отмечалось выше, большинство методов измерений позволяет определить только среднеслоевую концентрацию (или активность изотопа). Однако это не вызывает сложностей, так как для перехода к значениям среднеслоевой активности или концентрации необходимо лишь проинтегрировать выражение (4) по y . Если интегрирование ведется в одинаковых пределах, то очевидно получим, что $\ln I(z) \sim z$, а угловой коэффициент равен по-прежнему $1/L$.

Решение Фишера позволяет вычислить $\delta D_{ГЗ}$ и дополнительно требует только значения D . В принципе, значение D можно получить исходя из тех же самых экспериментов, обрабатывая начальную часть концентрационного профиля, где доминирующей является объемная диффузия, однако на практике чаще используют независимые экспериментальные данные (собственные или литературные), так как температурно-временные режимы, удобные для определения параметров зернограничной и объемной диффузии могут существенно различаться.

Из полученного решения можно сделать еще один важный вывод: массоперенос через границы определяется не собственно коэффициентом диффузии по границам зерен, а двойным произведением $\delta D_{ГЗ}$. Если стоит задача определения непосредственно коэффициента зернограничной диффузии, то это возможно сделать только при очень низких температурах, когда диффузия в объеме отсутствует и можно пренебрегать оттоком вещества в объем. Тогда математически задача описания зернограничной диффузии сводится к одномерной диффузионной задаче с коэффициентом диффузии равным $D_{ГЗ}$.

Таким образом, задача диффузионного массопереноса в поликристаллах разбивается на три температурных (точнее температурно-временных) интервала. При высоких температурах доминирует объемная диффузия и зернограничной диффузией можно пренебречь. Из диффузионных экспериментов можно

определять коэффициент объемной диффузии. Эта величина описывает массоперенос в двухкомпонентной системе. При средних температурах и границы зерен, и объем являются пространством для массопереноса. Для полного описания процесса необходимо знать коэффициент объемной диффузии и двойное произведение зернограничной диффузии. При еще более низкой температуре объемная диффузия отсутствует полностью и можно использовать только коэффициент зернограничной диффузии. Эти режимы условно называются А (высокотемпературный), В (средний интервал температур) и С (низкотемпературный).

Естественным разделителем режимов являются пространственные параметры, соотнесенные с путями диффузии. Из геометрических соображений можно сформулировать правила, разделяющие режимы ЗГД.

Согласно [19], температура, разделяющая А и В – режимы, соответствует условию $r^2 = 400Dt$, где r – средний размер зерна, т.е. условие, когда путь диффузии в объеме сопоставим с размером зерна соответствует высокотемпературному режиму. Температура, разделяющая В и С – режимы, соответствует условию $\delta^2 = 400Dt$. То есть путь если путь объемной диффузии много меньше ширины границы зерна, то реализуется зернограничная диффузия в чистом виде.

В настоящей работе в основном рассматривается «В» – режим (характерный температурный интервал для которого $0,4 T_{пл} < T < 0,7 T_{пл}$, $T_{пл}$ – температура плавления матрицы), для которого и применима модель Фишера опережающей диффузии по ГЗ с оттоком диффундирующего вещества в объем.

Более корректное описание диффузионных режимов с использованием численных безразмерных критериев может быть сформулировано через 2 параметра:

$$\alpha = \frac{\delta}{2\sqrt{Dt}} \text{ и } \beta = \frac{\delta D_{ГЗ}}{2D\sqrt{Dt}} \quad (10)$$

Для кинетического режима «С» значения этих параметров должны быть велики, то есть $\alpha \gg 1$ и $\beta \gg 1$. Диффузия идет только по ГЗ, и распределение концентраций описывается решением уравнения диффузии с коэффициентом диффузии $D_{ГЗ}$.

Кинетический режим «В» соответствует значениям параметра $\beta \gg 1$, а параметра $\alpha \ll 1$.

Сложность в применении этих параметров заключается в том, что для их корректного применения следует знать величины δ и $\delta D_{ГЗ}$, и если с шириной границы зерна есть оценки, которые поддерживаются всеми имеющимися на данный момент результатами измерений, то величина двойного произведения неизвестна до проведения измерений.

Главное противоречие модели Фишера заключается в том, что при исследовании самодиффузии условие постоянства концентрации на поверхности не выполняется. Параметры самодиффузии могут быть измерены только методом радиоактивных изотопов. Диффузия обеспечивает отток вещества (например, радиоактивного изотопа) с поверхностного слоя в объем, и одновременно приток нерадиоактивного вещества из объема на поверхность. Естественно, при использовании метода радиоактивного изотопа используют тонкие слои диффузанта и задача больше соответствует диффузии из бесконечно тонкого (мгновенного) источника. А в таком случае не может реализовываться квазистационарный режим.

Более аккуратные и точные решения математической задачи были получены в течении последующих 10 лет. Необходимо отметить, что все геометрические приближения модели Фишера были сохранены, а ревизии были подвергнуты математические упрощения. Сузуока [7] рассмотрел задачу для диффузии из бесконечно-тонкого исчерпываемого источника, а Уиппл [8] решил задачу для диффузии из источника с постоянной концентрацией. Эти решения также соответствуют геометрии бикристалла, то есть одиночной границы перпендикулярной поверхности. Решение Уиппла выглядит следующим образом:

$$C(y, z, t) = C_1(z, t) + C_2(y, z, t), \quad (11)$$

где C_1 – вклад объёмной диффузии из источника в объём в направлении z , а C_2 – вклад ЗГД.

$$C_1(z, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (12a)$$

$$C_2(y, z, t) = \frac{C_0 z}{2\sqrt{\pi Dt}} \times \int_1^{\frac{D_{\Gamma 3}}{D}} \frac{1}{\sigma^{\frac{3}{2}}} \exp \left(-\frac{z^2}{4\sigma Dt} \right) \times \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{D_{\Gamma 3} - D}{D_{\Gamma 3} - \sigma D} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{y - \frac{\delta}{2}}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma - 1)\sqrt{Dt}}{\left(\frac{D_{\Gamma 3}}{D} - 1 \right) \delta} \right) \right] d\sigma \quad (12b)$$

Решение Сузуоки также записывается как сумма двух членов с аналогичной структурой

$$C_1(z, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(\frac{z^2}{4Dt} \right) \quad (13a)$$

$$C_2(y, z, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi Dt}} \int_1^{\frac{D_{\Gamma 3}}{D}} \left[\frac{z^2}{4Dt\sigma} - \frac{1}{2} \right] \frac{1}{\sigma^{3/2}} \exp \left(-\frac{z^2}{4Dt\sigma} \right) \times \\ \times \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{D_{\Gamma 3} - D}{D_{\Gamma 3} - \sigma D} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{y - \frac{\delta}{2}}{\sqrt{Dt}} + \frac{2(\sigma - 1)\sqrt{Dt}}{\left(\frac{D_{\Gamma 3}}{D} - 1 \right) \delta} \right) \right] d\sigma \quad (13b)$$

Видно, что оба решения представляют собой сумму двух решений задачи диффузии, одно – для описания прямого потока с поверхности, а второе – независимого потока от границы зерна в объём. В обоих случаях для решения второй части задачи использовали преобразование Фурье – Лапласа, используемого только для линейных уравнений и в качестве основного приближения в обоих случаях, было использовано приближение о возможности записать эти решения как независимые. Естественно, что для глубин, больших, чем путь объёмной диффузии, такие решения будут практически точными, а вблизи поверхности они будут давать несколько искаженный результат.

Для использования в поликристаллах Левиным и МакКаллумом [20] была разработана процедура на основе систематизации опытных данных. Авторы

рассмотрели модель макроскопически однородного поликристалла как упаковку случайно ориентированных полиэдров произвольной формы. Из полученного численного решения следовало, что $\ln \bar{C}$ (\bar{C} – среднеслоевая концентрация) меняется линейно в зависимости от $z^{6/5}$, а не от z .

Наиболее полный обзор и анализ условий применимости тех или иных решений был дан Ле Клером [21]. Для удобства использования позднее были разработаны методы обработки концентрационных профилей на больших глубинах, основанных на асимптотах полученных решений. Полученные уравнения позволяют получить уравнения для расчета двойного произведения зернограничной диффузии на основе линеаризации «хвостов» диффузионных профилей. Так анализ решения Уиппла показывает, что на больших глубинах двойное произведение может быть рассчитано из тангенса угла наклона асимптоты к получаемому концентрационному профилю

$$\delta D_{ГЗ} = 1,322 \times (D/t)^{1/2} \times \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial z^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (14)$$

Для решения Созуки выражение имеет несколько более сложный вид и зависит от параметра β . Однако, если $\beta > 10^4$, то можно получить практически такое же выражение

$$\delta D_{ГЗ} = 1,308 \times (D/t)^{1/2} \times \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial z^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (15)$$

В этом случае есть лишь малое отличие в численном коэффициенте, однако если значения β меньше, то в правую часть будет входить множитель, содержащий β . Подробно анализ этих решений можно посмотреть в книге [4].

Так как цель работы рассмотреть влияние различных нелинейных эффектов на ЗГД, то следует провести качественное сравнение решений Уиппла и Фишера,

с учетом того, что решение Уиппла не может быть адаптировано под нелинейные задачи диффузии.

На рисунке 3 представлено построенное сравнение решения Фишера и Уиппла (диффузия из источника с постоянной концентрацией) в виде профилей, соответствующих одинаковой концентрации (так называемые изоконцентрационные профили). Эти расчеты показывают, что в области прилегающей к границе зерна решения Фишера и Уиппла очень хорошо совпадают в диапазоне концентраций $(0,1 \div 0,4) \times C_0$. Вне этого диапазона расхождение увеличивается, однако, даже при очень малых концентрациях $(0,01 \times C_0)$, различие в предсказании глубины, на которой достигается такая концентрация составляет около 20%. Можно считать что в этом диапазоне концентраций решения, полученные на базе решений Фишера вполне корректно описывают диффузионный профиль.

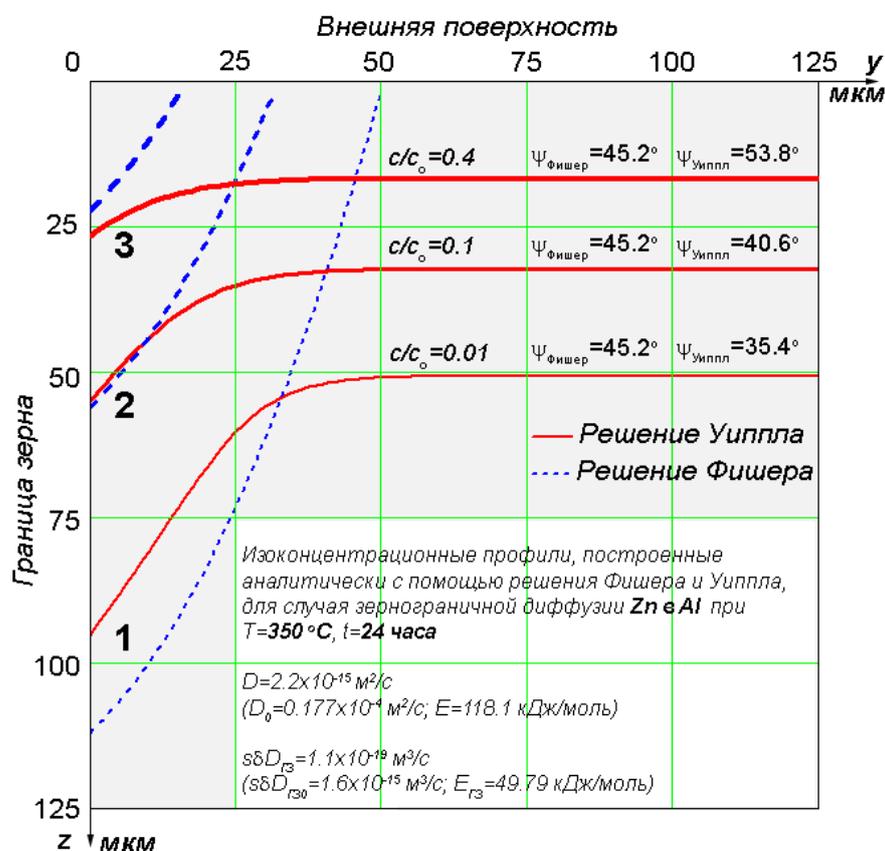


Рисунок 3 – Сравнение диффузионных профилей соответствующих решениям Фишера и Уиппла (расчеты для параметров диффузии Zn в Al).

1.3 Особенности гетеродиффузии. Коэффициент обогащения

В случае гетеродиффузии несколько эффектов следует принимать во внимание. Наиболее важный эффект, влияющий на ЗГД, связан адсорбцией компонента в ГЗ (ЗГА). Этот эффект кратко можно описать следующим образом: концентрация диффундирующего элемента в ГЗ ($C_{ГЗ}$) не равна его концентрации в объеме (C). По-видимому, первым указал на важность эффекта ЗГА Архаров [22]. Несколько позже авторы [23] обратили внимание на то, что количество вещества в ГЗ зависит не только от ширины границы (δ), но от произведения $s\delta$, где s – коэффициент обогащения.

Количественное описание этого эффекта потребовало модификации модели Фишера. Простейшая модификация была сделана в [24]. Автор ввел линейную связь между $C_{ГЗ}$ и C , введя коэффициент обогащения ГЗ следующим образом:

$$s = \left(\frac{C_{ГЗ}}{C} \right)_{x=\pm\frac{\delta}{2}} \quad (16)$$

Следуя условию квазистационарности, легко получить решение, абсолютно аналогичное Фишеровским уравнениям (7 и 8) с заменой в L двойного произведения $\delta D_{ГЗ}$ на тройное $P = s\delta D_{ГЗ}$. Концентрационный профиль $C_{ГЗ}(z)$ спрямляется в тех же полулогарифмических координатах. Аналогичные изменения претерпевают и решения Уиппла и Сузуоки, в которых следует лишь изменить двойное произведение на тройное. Кроме того, естественные изменения претерпевают коэффициенты в классификации Харисона, которые теперь содержат еще и коэффициент обогащения

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{Dt}} \text{ и } \beta = \frac{s\delta D_{ГЗ}}{2D\sqrt{Dt}} \quad (17)$$

Однако, если перемещение атомов при самодиффузии не вызывает никаких других изменений, то химическое взаимодействие компонентов может

накладывая ограничения и на процессы диффузии как в объемном, так и зернограничном растворе.

Так как при гетеродиффузии могут рассматриваться как системы с полной растворимостью друг в друге, так и с ограниченной, то решение Фишера и Уиппла приобретают практическое значение. Граничные условия в виде постоянства концентрации на поверхности хорошо соответствуют задаче диффузии в системах с ограниченной растворимостью, когда на внешней поверхности образуется раствор диффузанта в матрице с концентрацией близкой к концентрации насыщенного раствора. Для соблюдения этого условия необходимо лишь создать достаточно толстый слой диффузанта, чтобы он не исчерпывался в процессе диффузии. Если же слой очень тонкий, то его количество наоборот, должно быть достаточно мало, чтобы были выполнены условия, соответствующие бесконечно тонкому слою.

При малых концентрациях диффузанта обычно можно рассматривать раствор как бесконечно разбавленный. В таком случае атомы диффундирующего вещества взаимодействуют только с атомами растворителя, и это взаимодействие одинаково для растворов различной концентрации. Однако, при химической диффузии в границе зерна может быть значительно выше концентрации в растворе и, соответственно, могут реализовываться различные типы химического взаимодействия, характерные для концентрированного раствора.

Так как основная цель настоящей работы разработать методы предсказания возможных эффектов и разработать способы учета этих эффектов при зернограничной диффузии, то за основу будут взяты рассмотренные выше решения задач в геометрической модели Фишера.

В качестве основного используемого подхода будет совмещение двух макроскопических подходов: макроскопический термодинамический подход в описании поверхностных эффектов и свойств растворов, а также макроскопический подход описания диффузии. Представления об атомной структуре и межатомных связях будут использованы скорее в качестве

иллюстраций и упрощения понимания моделей. Результаты предсказаний будут сравнены с результатами экспериментальных исследования на выбранных специально для этого системах.

Для формулирования проблемы в качестве отправной точки рассмотрим обзор имеющихся литературных данных по зернограничной диффузии (включая самодиффузию), и зернограничной адсорбции, а анализ химического взаимодействия будет проведен на основе анализа фазовых диаграмм, качественно отражающие различные взаимодействия в системе.

1.4 Анализ литературных данных по диффузии

Традиционно диффузионные данные удобно представлять в виде аррениусовской зависимости от температуры:

Для объемной диффузии

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right), \quad (18)$$

где E_v – энергия активации объемной диффузии, D_0 – предэкспоненциальный множитель.

Для зернограничной диффузии в режиме «С» запишем

$$D_{ГЗ} = D_{ГЗ0} \times \exp\left(-\frac{E_{ГЗ}}{RT}\right), \quad (19)$$

где $E_{ГЗ}$ – энергия активации зернограничной диффузии, $D_{0ГЗ}$ – предэкспоненциальный множитель для ЗГД, а для зернограничной самодиффузии в режиме «В»

$$\delta D_{ГЗ} = \delta D_{ГЗ0} \times \exp\left(-\frac{E_{ГЗ}}{RT}\right), \quad (20)$$

где $E_{ГЗ}$ – энергия активации зернограничной диффузии, которая, в случае если ширина ГЗ не зависит от температуры должна совпадать с энергией активации, измеренной в режиме «С». Наконец, для зернограничной диффузии в режиме «В» можно записать аналогичное выражение введя эффективную энергию активации

$$P = P_0 \times \exp\left(-\frac{E_{эфф}}{RT}\right) \quad (21)$$

$$E_{эфф} = E_{ГЗ} + \Delta H_s. \quad (22)$$

Здесь введено $E_{эфф}$ – эффективная энергия активации зернограничной диффузии, которая включает в себя собственно энергию активации ЗГД и энергию, определяющую температурную зависимость коэффициента обогащения ΔH_s . На данном этапе температурная зависимость коэффициента обогащения введена формально в экспоненциальной форме, однако ниже будет показано обоснованность такого формата.

Далее рассмотрены основные экспериментальные данные по ЗГД. Приведены основные результаты исследований, полученных методом радиоактивных изотопов, без учета ориентационных зависимостей, так как они проводились на поликристаллах. На рисунке 4 представлены результаты в едином температурном диапазоне $(0,4 - 0,7)T_{пл}$ для удобства сравнения

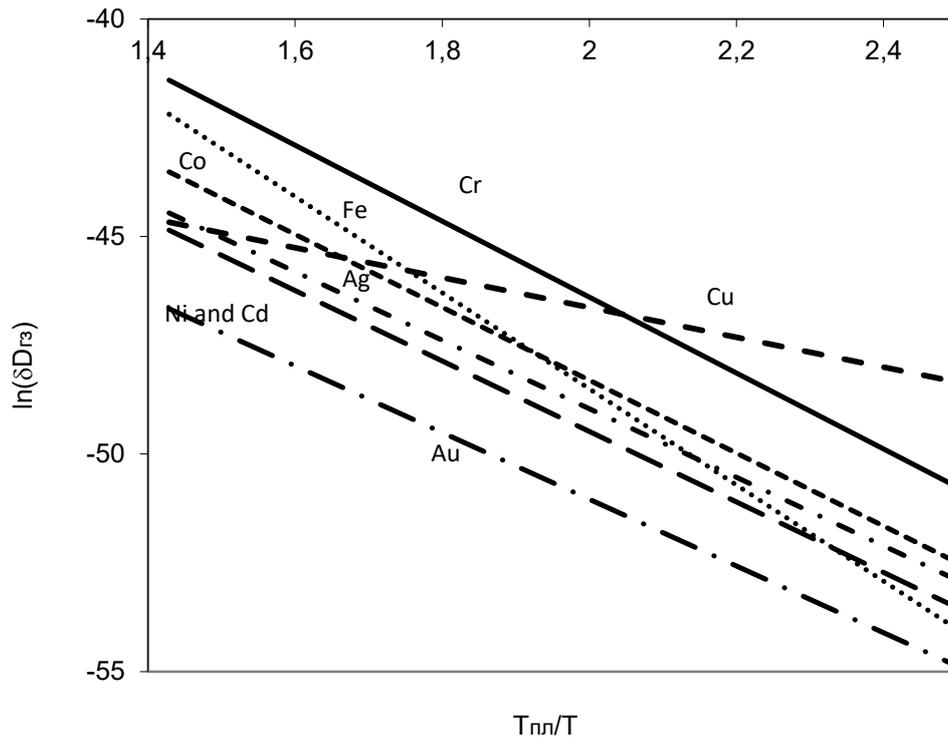


Рисунок 4 – Зависимость двойного произведения самодиффузии по ГЗ от приведенной температуры ($T/T_{пл}$).

Из рисунка видно, что для всех металлов линии идут практически параллельно, что говорит о хорошей корреляции энергии активации зернограничной самодиффузии с температурой плавления, аналогично случаю объемной диффузии. Отклонения от усредненного предсказания не превышает порядка величины. Согласно [5] температурные зависимости могут быть выражены следующим образом

$$\delta D_{ГЗ} = 9.7 \times 10^{-15} \exp\left(-\frac{9.98 T_{пл}}{T}\right) \frac{M^3}{c} \text{ — для ГЦК металлов} \quad (23)$$

$$\delta D_{ГЗ} = 9.2 \times 10^{-15} \exp\left(-\frac{11.74 T_{пл}}{T}\right) \frac{M^3}{c} \text{ — для ОЦК металлов} \quad (24)$$

Численные значения соответствующих данных и их корреляция с данными по объемной диффузии приведены в таблице 1.

Таблица 1 Параметры зернограничной самодиффузии для некоторых металлов [5, 25].

Элемент / $T_{пл}$, °С	Интервал температур, К	$\delta D_{ГЗ0}$, м ³ /с	$E_{ГЗ}$, кДж/моль	E , кДж/моль	$E_{ГЗ} / E$	$D_{ГЗ0}$, м ² /с
Ag/961	905-554	$3,79 \times 10^{-15}$	80,77	191,2	0,42	$7,58 \times 10^{-6}$
Au/1060	717-640	$3,10 \times 10^{-16}$	84,91	174,6	0,49	$6,20 \times 10^{-7}$
Cd/323	408-324	$5,30 \times 10^{-14}$	54,04	188,8	0,29	$1,06 \times 10^{-4}$
		$3,35 \times 10^{-14}$	46,02			$6,70 \times 10^{-5}$
Co/1410	1023-723	$2,00 \times 10^{-14}$	117,2	242,7	0,48	$4,00 \times 10^{-5}$
Cr/1830	1092-833	$2,70 \times 10^{-13}$	152,5	258,4	0,59	$5,40 \times 10^{-4}$
Cu*/1083						
чистота 5N8		$3,89 \times 10^{-16}$	72,47	196,8	0,37	$7,78 \times 10^{-7}$
чистота 5N		$1,16 \times 10^{-15}$	84,75	196,8	0,43	$2,32 \times 10^{-6}$
Fe/1533	1023-836	$3,40 \times 10^{-12}$	165,8	268,2	0,62	$6,80 \times 10^{-3}$
Ni/1430	923-748	$3,50 \times 10^{-15}$	114,6	279,5	0,41	$7,00 \times 10^{-6}$
Zn/419	496-333	$5,50 \times 10^{-14}$	54,39	93,51	0,58	$1,10 \times 10^{-4}$
Zr/1730	893-793	$7,50 \times 10^{-14}$	112	223,9		$1,50 \times 10^{-4}$

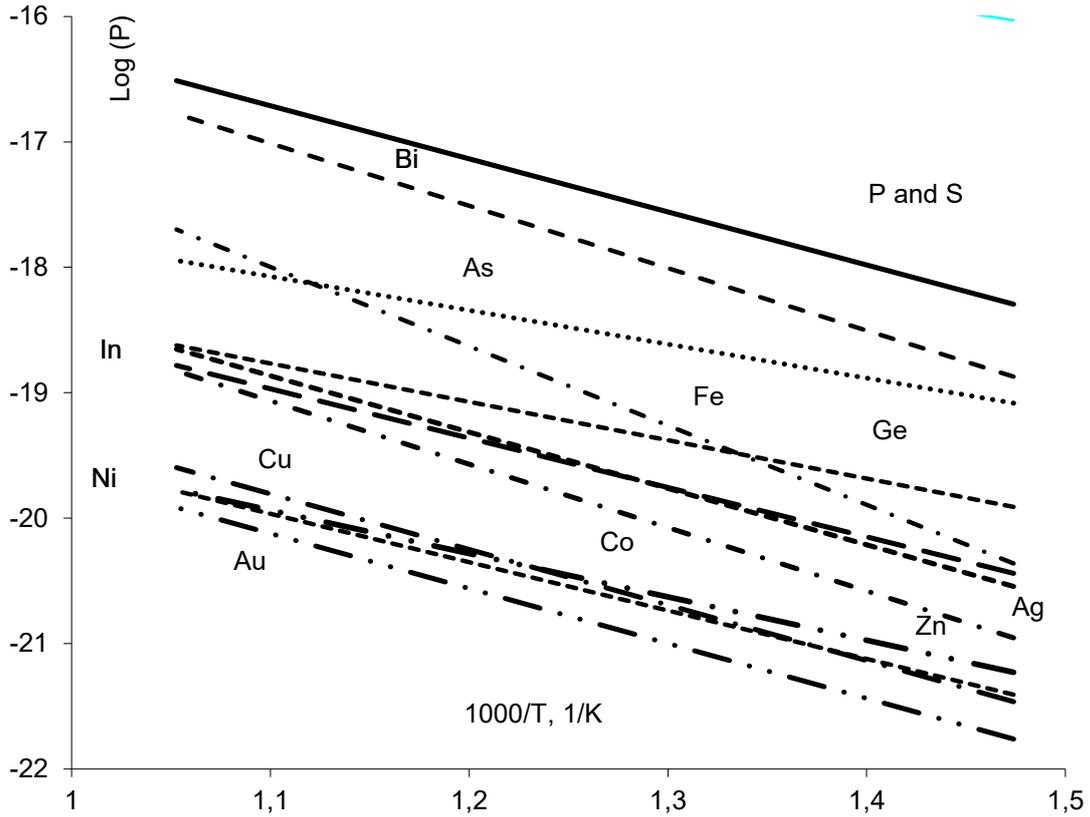
*Данные для Cu взяты из [26]

Видно, что для ГЦК металлов (Ag, Au, Cu, Ni, Co) отношение энергий активаций зернограничной и объемной диффузии равно $0,4 \div 0,5$, для ОЦК металлов (Fe, Cr, Zr) несколько выше: $0,5 \div 0,6$. Как минимум из этих данных можно сделать вывод об общности механизмов зернограничной самодиффузии в металлах и о возможности предсказания результата для других систем. При наличии отклонений от этих корреляции возникает вопрос о физических причинах таких отклонений. Следует и обратить внимание на очень существенную разницу в параметрах ЗГД для меди разной чистоты. Если сравнить значения тройных произведений для разных температур, то увеличение чистоты приводит к ускорению зернограничной самодиффузии в 2-3 раза.

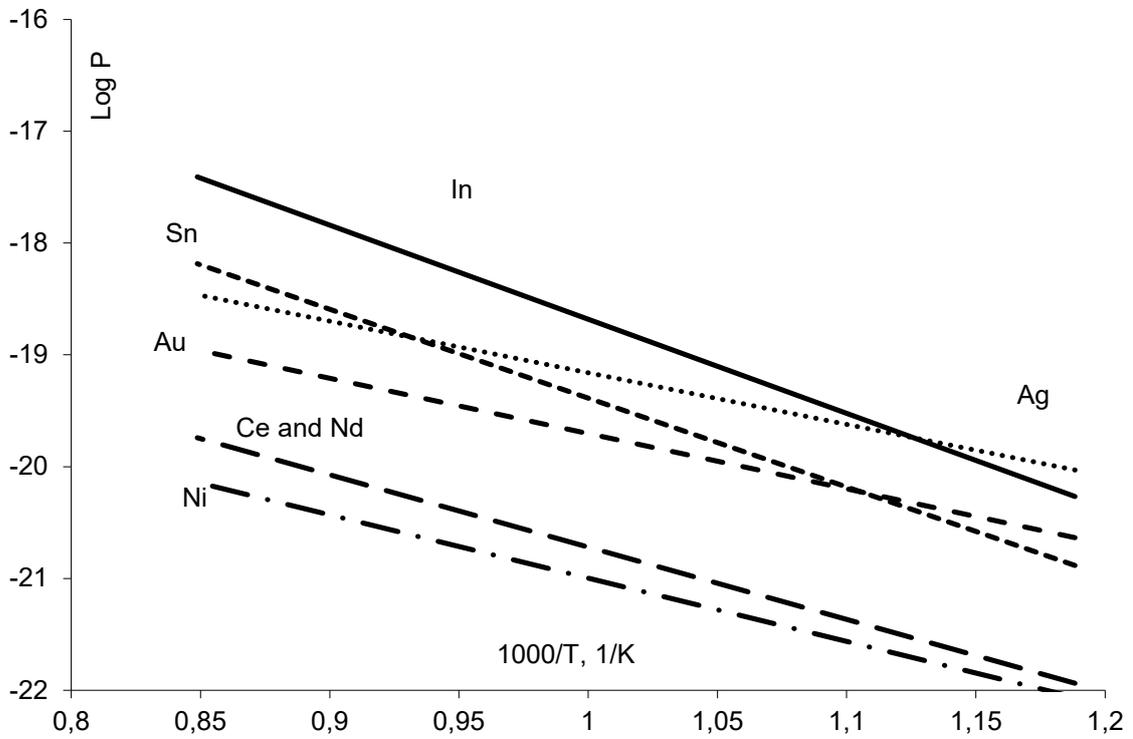
На следующем этапе были рассмотрены данные по зернограничной гетродиффузии. С одной стороны, этих данных намного больше. Однако,

комбинация анализа современной литературы со справочными данными [5, 25] показывает, что систематизацию результатов можно провести только на отдельных системах. Даже в таких практически важных металлах как алюминий количество исследованных систем не так уж велико.

Ниже представлены систематизированные данные по зернограничной гетеродиффузии в разных металлах. Наиболее исследованным металлом с точки зрения зернограничной диффузии является медь, также, можно выделить никель, серебро, алюминий и железо. В остальных металлах, к сожалению, количество исследованных диффузионных систем совсем не велико. Аналогично приведенным данным по самодиффузии, тройные произведения ЗГД выбранных систем представлены на рисунках 5 и 6 в виде аррениусовских зависимостей в одном температурном диапазоне ($0,5 - 0,7 T_{пл}$), независимо от температурных режимов, реально использованных в исследованиях. Такое построение позволяет увидеть, что разница в значениях тройного произведения может составлять несколько порядков, даже для одной матрицы. Для удобства восприятия данные представлены в одинаковом масштабе и по абсциссе, и по ординате.



a



б

Рисунок 5 – Температурная зависимость тройных произведений ЗГД для Cu (а) и Ni (б).

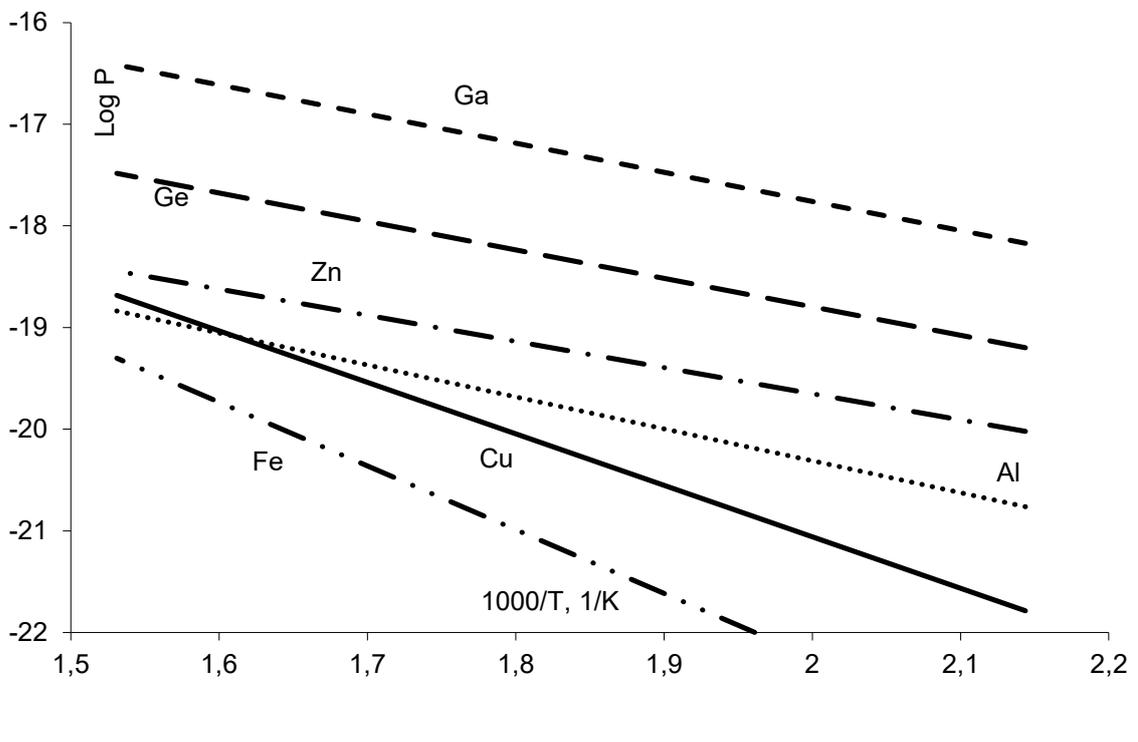
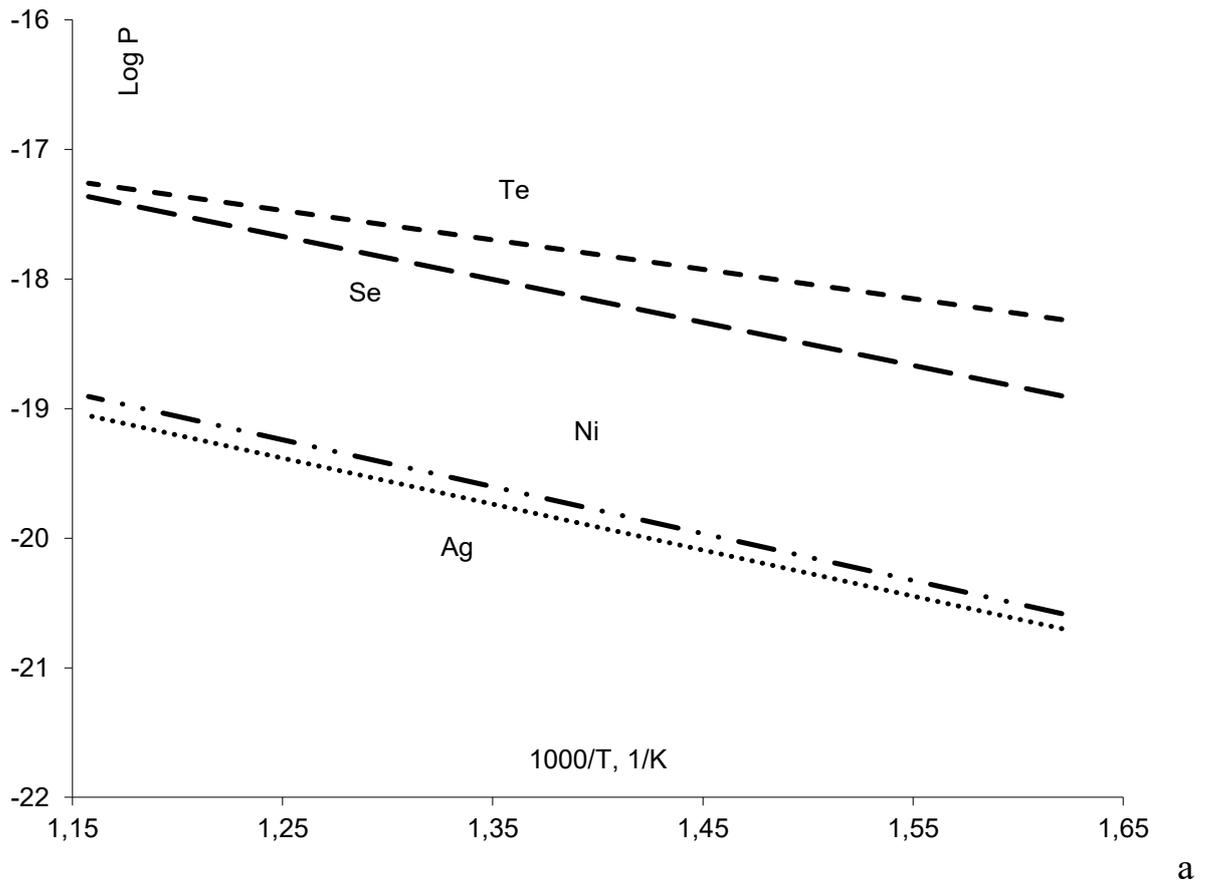


Рисунок 6 – Температурная зависимость тройных произведений ЗГД для Ag (а) и Al (б).

Численные значения параметров зернограничной диффузии представлены в таблице, с разделением на матрицы в которых изучали диффузию.

Анализ ситуации достаточно сложен. Выше уже отмечалось, что выбор решения для описания зернограничной диффузии не всегда был адекватен, однако, и это можно показать аналитически, различие в получаемых значениях находится в пределах порядка величины.

Обычно большие значения P соответствуют элементам с малой растворимостью (S, Bi и As в Cu; Ag в Ni), при этом выделяется очень высокое значение тройного произведения диффузии фосфора в меди (хотя растворимость до 3 %) и индия в никеле (растворимость почти 10 %). Однако, именно для этих пар наблюдается достаточно высокое соотношение энергий активации. Олово, обладая аналогичной растворимостью с индием, диффундирует значительно медленнее чем индий. Если проанализировать соотношение между энергиями активации диффузии, то в большинстве случаев соотношение энергий активации при гетеродиффузии меньше, чем при самодиффузии. Исключениями из этого правила являются медь и железо в алюминии, ЗГД которых характеризуется высокой эффективной энергией активации.

Отметим еще ряд особенностей:

Ce и Nd в никеле, где их растворимость крайне низкая, характеризуются низкими значениями тройного произведения.

Ga, Ge, Zn в Al характеризуются значением P гораздо большим, чем $\delta D_{ГЗ}$ для самодиффузии по ГЗ Al. Растворимость меди сравнима с растворимостью этих элементов, а растворимость Fe в Al очень мала (<0,01 %), однако, P для Fe и Cu намного меньше.

В таблице 3 приведены соотношения между энергиями активации зернограничной и объемной диффузии для разных элементов (в соответствии с рисунками 5 и 6).

Таблица 3 – Соотношения между энергиями активации объемной и зернограничной диффузией.

Элемент	$E_{эфф},$ кДж/моль	$E_{об},$ кДж/моль	$E_{ГЗ}/E_{об}$	Элемент	$E_{эфф},$ кДж/моль	$E_{об},$ кДж/моль	$E_{ГЗ}/E_{об}$
Матрица- медь				Матрица- никель			
Cu [26]	84	196	0,43	Ni [35]	108,3	285	0,38
Ag [28]	75,31	194,7	0,39	Ag [38]	88,4	282,2	0,31
Au [27]	83,86	210,6	0,40	Au [43]	94,7	272,1	0,35
As [36, 37]	51,67	175,8	0,29	Ce [39]	123,6	254,6	0,49
Cd [5]	48,53	191,3	0,25	Co [41]	158,7	285,1	0,56
In [34]	86	193,6	0,44	Fe [42]	213,6	269,4	0,79
Zn [33]	60,25	189,8	0,32	In [40]	161	270,5	0,60
P [31]	81	136,1	0,60	Nd [39]	120	250,5	0,48
Ni [32]	73,8	225	0,32	Sn[44]	128,7	267,2	0,48
S [31]	81,6	206,6	0,39	Матрица- алюминий			
Bi [30]	95,092	178,1	0,53	Ga [45]	54,8	123,1	0,45
Ge [29]	58	187,4	0,31	Ge [45]	53,6	121,3	0,44
Матрица- серебро				Fe [46]	120	220	0,55
Ag [50]	67,9	169,8	0,40	Cu [47]	97	135,1	0,72
Ni [51]	69,2	229,3	0,30	Al [48]	60,2	120,4	0,50
Se [51]	63,5	157,4	0,40	Zn [49]	49,2	121	0,41
Te [52]	43,5	154,7	0,28				

Рассмотрим теперь температурную зависимость непосредственно коэффициента зернограничной диффузии. Систематизировать данные можно только для ЗГД в меди, результаты исследований в которой приведены на рисунке 7. Такое построение было сделано в работах [53, 54] по результатам исследований в работах [41, 42, 55-61], проведенной практически одной группой исследователей из Университета Мюнстера. Температурный интервал построения расширен на диапазон режима «В», хотя результаты этих измерений получали в режиме «С». При низких температурах разброс значений коэффициента диффузии очень большой.

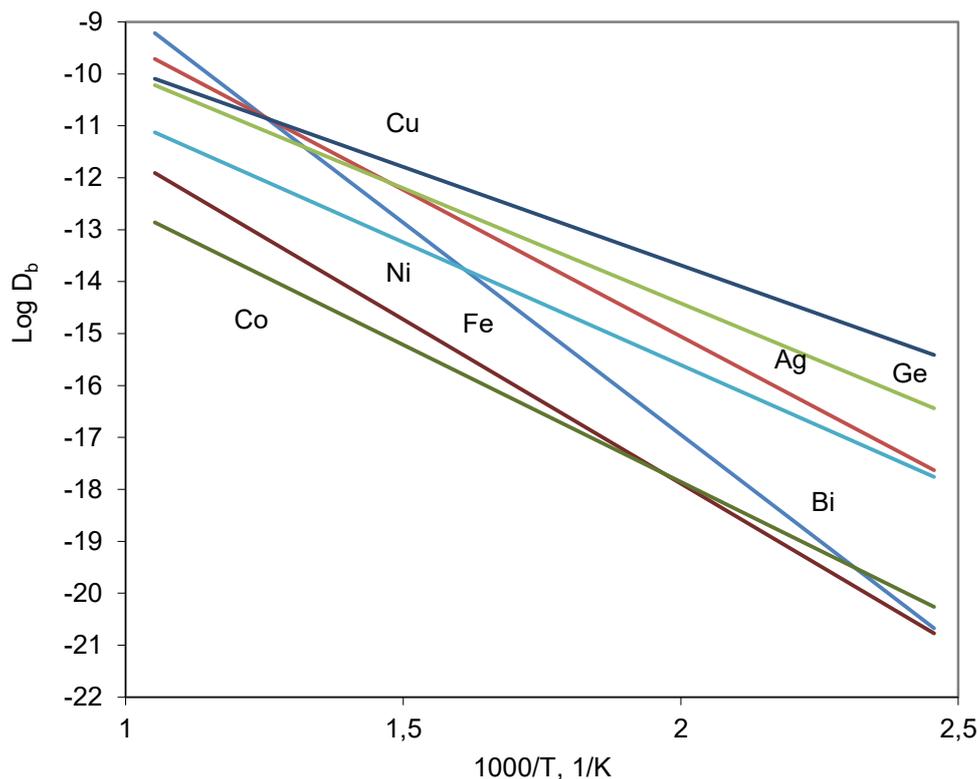


Рисунок 7 – Компиляция результатов измерений коэффициентов зернограницной диффузии Ag, Ni, Bi, Ge, Fe, Co и Cu меди высокой чистоты (5N8).

Картинку можно условно разделить на два диапазона: низкотемпературную часть ($1000/T > 1,5$), соответствующую условиям измерения; высокотемпературную часть ($1000/T < 1,45$) на которую были экстраполированы результаты. Такую процедуру можно делать если предположить, что уравнение Аррениуса справедливо во всем температурном интервале, что обычно соответствует отсутствию фазовых переходов границе и объеме зерна и наличию единственного механизма диффузии. В низкотемпературной части можно наблюдать очень большую разницу в значениях $D_{ГЗ}$, составляющую 6 порядков величин, причем самодиффузия соответствует максимальному значению, а диффузия висмута - минимальному. В высокотемпературной части ситуация другая – можно считать, что различия в параметрах диффузии не очень велики для всех элементов, за исключением Co, Fe и, отчасти, Ni. Сравнивая эти данные с данными для тройного произведения и учитывая, что ширина границы зерна практически постоянная величина можно сделать вывод о значимом влиянии

коэффициента обогащения границы зерна. Действительно, тройное произведение, например, для висмута в 10^3 раз выше, чем самодиффузия, тогда как сам коэффициент диффузии находится в пределах порядка величины от коэффициента зернограницной самодиффузии в меди.

Формально, коэффициент обогащения s , используемый при описании зернограницной диффузии – некоторый эффективный параметр, который может даже не быть постоянной величиной. Однако, чаще его интерпретируют как некоторая характеристика системы, которая может быть численно определена из эксперимента. Если следовать определению тройного произведения P то эта величина может быть получена из сопоставления данных полученных в режимах «В» и «С». Согласно подходу, описанному например, в [27, 62] экстраполяция величины P -на область низких температур определяет величину

$$s\delta = P/D_{ГЗ}. \quad (25)$$

Результаты такого определения дают значения s в диапазоне 10^{-1} - 10^5 [62]. Минимальные значения соответствуют системам с полной растворимостью, например, Au в Cu, а наибольшие – системам с малой растворимостью (Bi в Cu или Te и Ni в Ag).

Ниже на рисунке 8 представлена схема определения коэффициента обогащения по диффузионным данным. Очевидно, что если рассмотреть аналогичную процедуру для случая самодиффузии, то коэффициент обогащения можно принять равным 1 и определить диффузионную ширину границы зерна. Результаты таких исследований для ряда веществ приведены в таблице 4. Из представленных данных видно, что используемая оценка 0,5 нм очень хорошо соответствует наблюдениям, а по построению эта ширина слабо зависит от температуры.

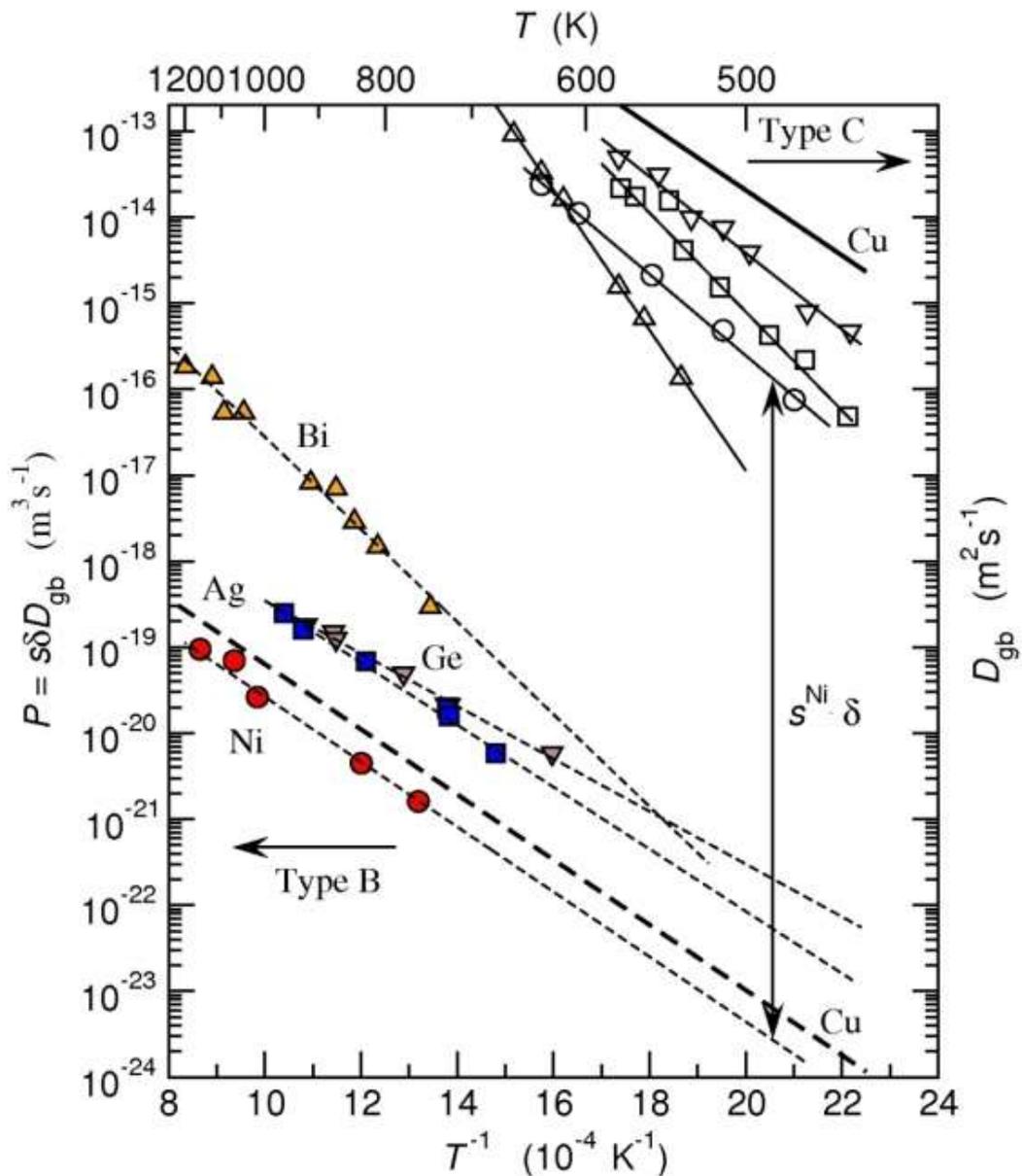
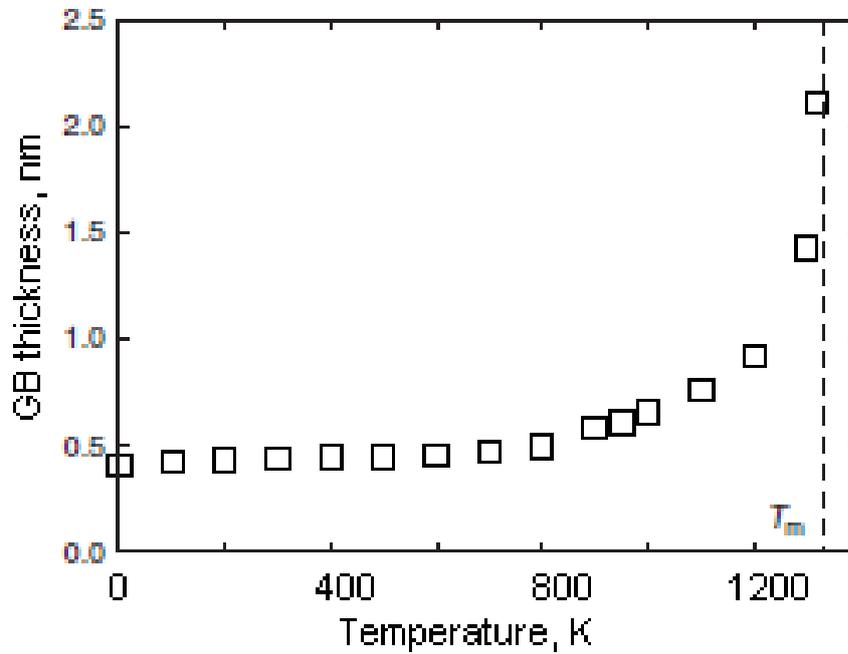


Рисунок 8 – Определение коэффициента обогащения s по диффузионным данным, согласно [62].

Следует заметить, что недавно [63], компьютерное исследование методом молекулярной динамики на примере медной ГЗ $\Sigma 5$ (310) подтвердило, не меняется примерно до $0,75 T_{пл}$ Cu. При более высокой температуре, начиная примерно с 1000 К, ГЗ разупорядочивается, и её ширина начинает расти от 0,5 нм до 1,5 – 2,0 нм вблизи $T_{пл}$, как показано на рисунке 9. Аналогичное поведение было обнаружено при компьютерной симуляции не только для Cu, но также для Ag, Au и Ni, что позволяет предположить общность такого эффекта как минимум для ГЦК металлов.

Таблица 4 – Экспериментальные результаты измерения ширины ГЗ [62]

Материал	изотоп	δ (нм)
NiO	^{63}Ni	0.7
Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	0.43 ± 0.27
Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	0.5
γ -FeNi	^{59}Fe	0.5
γ -FeNi	^{63}Ni	0.55 ± 0.43
α -Fe	^{59}Fe	0.5
Ni	^{63}Ni	0.54 ± 0.1
α -Ti	^{44}Ti	0.5

Рисунок 9 – Зависимость ширины ГЗ $\Sigma 5$ (310) в Cu (метод компьютерного моделирования [63]).

Наиболее очевидный эффект от обогащения границы зерна, который собственно учтен в модели Фишера-Гиббса, заключается в изменении оттока с границы зерна в объем. Высокое значение коэффициента обогащения означает, что концентрация диффузанта в области, непосредственно прилегающей к ГЗ, становится много меньше, чем концентрация в границе зерна. Так как отток с границы зерна описывается уравнением в квазистационарном состоянии

$$\begin{cases} \frac{\partial C(y,z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(y,z,t)}{\partial y^2} \\ C\left(\frac{\delta}{2}, z, t\right) = C_{ГЗ}(z, t)/s \text{ и } C(\infty, z, t) = 0 \end{cases}, \quad (26)$$

то решение для объема может быть записано в виде модифицированного уравнения (6)

$$C(y, z, t) = C_{ГЗ}(z, t)/s \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (27)$$

Поток от границы зерна в объем

$$j = -D \frac{\partial C(y,z,t)}{\partial y} \Big|_{y=\frac{\delta}{2}} = C_{ГЗ}(z, t)/s \cdot \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (28)$$

становится меньше, а глубина проникновения – больше. То есть влияния коэффициента обогащения, который входит в тройное произведение определяется не специфическими взаимодействиями между диффузантом и матрицей, а оттоком вещества с границы в объем.

В обзорах, посвященных зернограничной диффузии было высказано несколько возможных корреляций:

- между зернограничной и объемной диффузией [54, 64];
- между зернограничной диффузией и способностью к зернограничной адсорбции [65].

Первая корреляция – быстрый диффузانت в объеме является быстрым и на границе зерна справедлива, по крайней мере при исследовании изотопной диффузии. Рассматривая примеси замещения, мы действительно наблюдаем, что, например, в алюминии наименее подвижны 3d и 4f элементы [66]. Причем, если для меди эффект небольшой, то для железа – очень сильный. Аналогичная картина и для зернограничной диффузии. Самые медленные диффузаны в меди: кобальт, железо и никель, а их энергии активации самые большие. Аналогично и для границы зерна. Однако, все-таки эта корреляция слишком часто нарушается. Физических причин для такой корреляции тоже нет, так как механизмы диффузии в границах зерен не связан с механизмом объемной диффузии.

Что касается эффекта зернограничной адсорбции, то эта корреляция хорошо соблюдается для систем с простыми эвтектическими диаграммами, таких как Zn, Ga, Ge в Al, Bi в Cu. Однако такие, хорошо сегрегирующие на границах зерен алюминия элементы как медь и железо диффундируют значительно медленнее.

Важно заметить, что большинство экспериментальных данных по зернограничной диффузии относится к области очень малых концентраций, так как изучается «хвост» диффузионного профиля. В таких, очень разбавленных растворах эффекты взаимодействия очень слабы и вырождаются до простой линейной зависимости (по аналогии с теорией разбавленных растворов – закон Генри). При это важно понять, как можно интерпретировать результаты при больших концентрациях и как учитывать появляющиеся эффекты взаимодействия.

Учитывая, что рассматриваются процессы в границах зерен, то следует рассмотреть связь между характеристиками зернограничного и объемного растворов. Наиболее простой способ – построение изотерм зернограничной адсорбции.

1.5 Зернограничная адсорбция. Основные модели

Первые работы по теории поверхностных явлений на твердых телах связаны с именем Лангмюра [67], который изучал адсорбцию газов на поверхности твердых тел. Основной эффект, описанный Лангмюром, связан с ограниченностью любой поверхности и наличием некоторого размера молекул для любого адсорбирующегося вещества. Это физическое основание введенного Лангмюром ограниченного числа адсорбционных мест. Считая, что все места одинаковы и предполагая отсутствие взаимодействия между адсорбирующимися атомами или молекулами было получено

$$\Gamma = \frac{Zbp}{1+bp} \quad (29)$$

где Γ – адсорбция вещества на поверхности, которая может быть выражена в разных единицах, чаще всего число молей (или масса) адсорбата приведенная к единице массы или единице поверхности адсорбента. Z – число адсорбционных мест на поверхности, выраженное в тех же единицах, p - величина, численная равная давлению газа, а b - константа равновесия процесса адсорбции газа.

Очевидно, что в соответствии со своим определением константу b можно выразить через стандартное изменение энергии Гиббса адсорбции

$$b = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^{\text{адсст}}}{RT}\right) \quad (30)$$

Применение этой модели к зернограничной адсорбции потребовало некоторой модификации. Обсуждая примеси замещения МакЛин [68] предложил рассматривать адсорбцию как процесс замещения атомов растворителя на атомы

растворенного вещества. Так, для произвольной системы А-В можно записать следующую реакцию обмена



Принимая оба раствора (поверхностный и объемный) совершенными и очевидные для бинарного раствора соотношения ($X_A + X_B = 1$ и $X_A^{\Gamma 3} + X_B^{\Gamma 3} = 1$), можно записать выражение для константы равновесия такой реакции:

$$b = \frac{X_A X_B^{\Gamma 3}}{X_A^{\Gamma 3} X_B} = \frac{(1-X_B)X_B^{\Gamma 3}}{(1-X_B^{\Gamma 3})X_B} \quad (32)$$

Выражая $X_B^{\Gamma 3}$ через X_B получим:

$$X_B^{\Gamma 3} = \frac{bX_B}{1-X_B+bX_B} \quad (33)$$

Сравнивая уравнения (30) и (33), видим, что они совпадают при малых значениях X_B , а константа b уравнения Лангмюра имеет смысл константы равновесия «реакции» адсорбция \leftrightarrow десорбция. Однако, использование вместо величины адсорбции поверхностной концентраций приводит к исчезновению величины Z , а переход от одного способа выражения объемных характеристик к другому и учет ограниченности числа мест в объеме – к тому что константа b заменяется на $(b-1)$. Большие значения константы равновесия b соответствуют абсолютным значительным значениям $\Delta G_i^{\text{адсст}}$, которая содержит энтропийный фактор (обычно порядка R), и $\Delta H_i^{\text{адсст}}$. Энтропийный вклад близок к 1, а соответственно, основной вклад обеспечивается изменением энтальпии при адсорбции. Учитывая, экспоненциальный характер зависимости можно увидеть, что $|\Delta H_i^{\text{адсст}}/RT|$ должно быть больше 1. Если эта величина порядка 3, то

коэффициент обогащения становится порядка 10-100, если порядка 5 – то приближается к 10^3 .

Развитие теории зернограничной адсорбции шло по аналогичному пути, как и развитие теории поверхностной адсорбции, а именно отказа от положений теории Лангмюра.

1. Не все места одинаковы. Темкин предложил модель с линейным распределением мест (n) по энергиям, то есть свободная энергия адсорбции линейно распределена и меняется от минимального до максимального значения

$$\Delta A_{\text{адс}}(n) = \Delta A_{\text{адс}}(\text{max}) - \alpha n \quad (34)$$

Таким образом, можно считать, что независимым образом происходит адсорбция на местах с константой адсорбции b_n . Суммарная адсорбция может быть записан в виде интеграла по всем типам адсорбционных мест

$$X_{2\Gamma 3} = \int_0^{\infty} \frac{bX_2}{1-X_2+bX_2} W(b) db, \quad (35)$$

где $W(b)$ -функция распределения константы b по адсорбционным местам.

Тогда концентрация на ГЗ может быть записана [69]

$$x_{2\Gamma 3} = \frac{1}{\Delta\gamma} \ln \frac{\exp(\gamma_{\text{max}}) + (1-X_2)/X_2}{\exp(\gamma_{\text{min}}) + (1-X_2)/X_2}, \quad (36)$$

где $\Delta\gamma = \gamma_{\text{max}} - \gamma_{\text{min}}$, $\gamma_s = -\frac{\Delta A(n)}{RT}$.

Очевидно, что значение $\Delta\gamma$ должно быть близко к γ_{max} , чтобы эффект был значительным.

2. Учет взаимодействия примесей на поверхности. Наиболее естественным при обсуждении адсорбции из растворов является учет

взаимодействия адсорбирующихся атомов. Относительно простой учет такого взаимодействия был сделан Фаулером [70] в рамках теории регулярных растворов. В соответствии с этой теорией энергия взаимодействия на поверхности может быть выражена как через энергии взаимодействия компонентов как :

$$E = zN\Delta = zN \left(\varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \right), \quad (37)$$

где Z – число ближайших соседей.

Используя выражение для активности компонента регулярного раствора (для поверхностного раствора) и считая объемный раствор совершенным, можно получить:

$$x_{2ГЗ} = \frac{zbx_2 \exp[\beta(2x_{2ГЗ}-1)]}{1-x_2+bx_2 \exp[\beta(2x_{2ГЗ}-1)]}, \quad (38)$$

где $\beta = \frac{E}{RT}$.

Теория регулярных растворов предполагает возможность расслоения раствора на два, при определенных значениях параметра β . Если $\beta > 2$, то есть в поверхностном растворе имеется значительное притяжение атомов одного сорта между собой, на кривой изотермы адсорбции наблюдается скачок. Ниже, на рисунке 10 представлен вид изотермы Фаулера предсказывающий расслоение на границе и экспериментальное подтверждение этого эффекта.

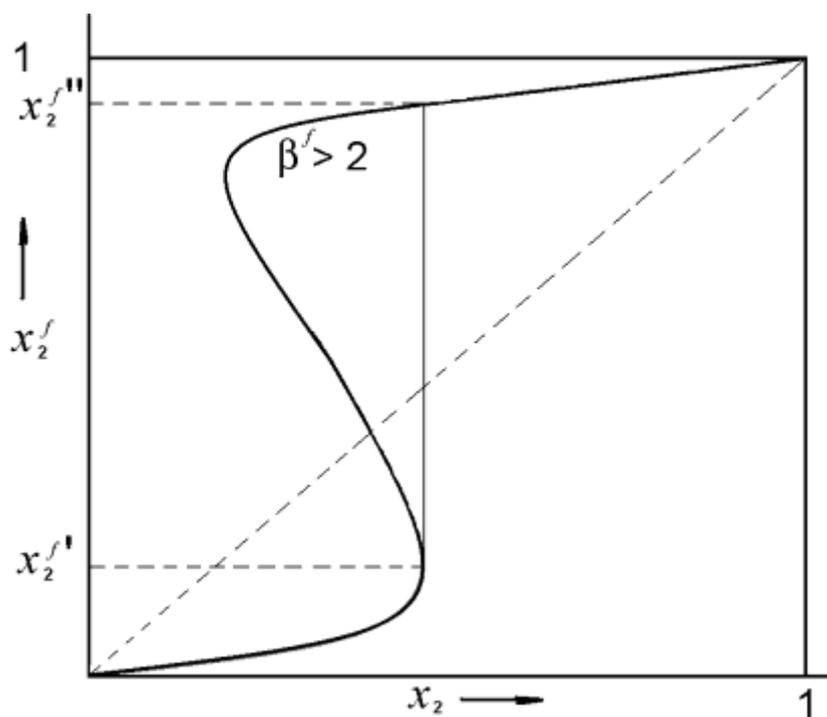


Рисунок 10 – Кривая изотермы Фаулера с расслоением поверхностного раствора на два, с концентрациями $x_2^{f'}$ и $x_2^{f''}$.

На рисунке 11 представлено экспериментальное подтверждение эффекта взаимодействия для Se и Te на поверхности железа. В остальном изотермы Фаулера (при небольших положительных и отрицательных значениях β), как и изотерма Темкина предсказывают поведение лишь слегка отличающееся от изотермы Лангмюра-Маклина.

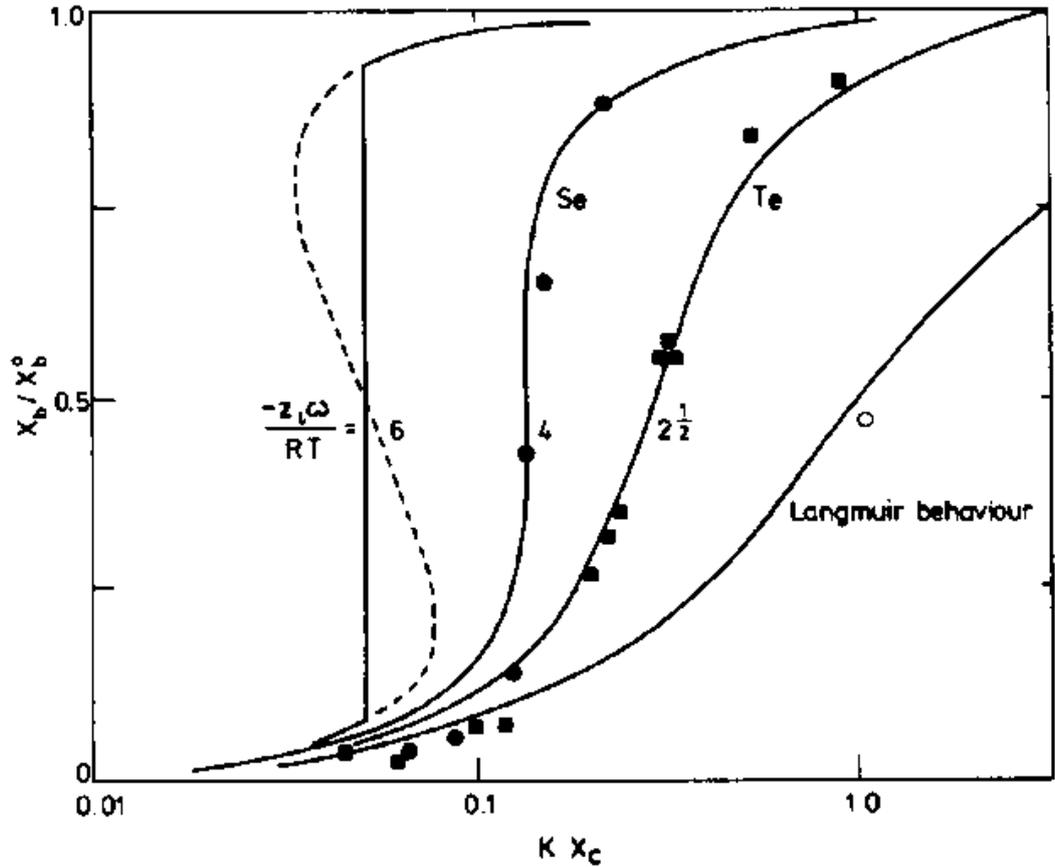


Рисунок 11 – Экспериментально полученные изотермы адсорбции Se и Te на поверхности Fe и расчет по изотерме Фаулера (согласно [71]).

Хондрос и Си [72,73] предложили аналог изотермы БЭТ для многослойной адсорбции на границах зерен:

$$\frac{X_{ГЗ}^0}{X_{ГЗ}} \frac{X}{X^0 - X} = \frac{1}{b} + \frac{b-1}{b} \frac{X}{X^0} \quad (39)$$

Здесь смысл величины b остается практически такой же, как в изотерме Лангмюра–МакЛина. Однако стандартная энергия Гиббса теперь, это разница между стандартными энергиями Гиббса образования первого адсорбционного слоя и насыщенного твердого раствора.

Обработка большого массива экспериментальных данных по адсорбции на границах зерен железа (в основном α -Fe) и сплавах на его основе, а также ряда сталей позволили сформулировать следующее правило для предсказания

коэффициента обогащения, используя максимальную растворимость примеси в матрице ($X_{\text{макс}}$)

$$S = \frac{\text{const}}{X_{\text{макс}}} \quad (40)$$

Согласно более поздним работам было показано, что значение константы варьируется от 2 до 10 [74]. На рисунке 12 представлены результаты построенной корреляции для разных систем, согласно в [75].

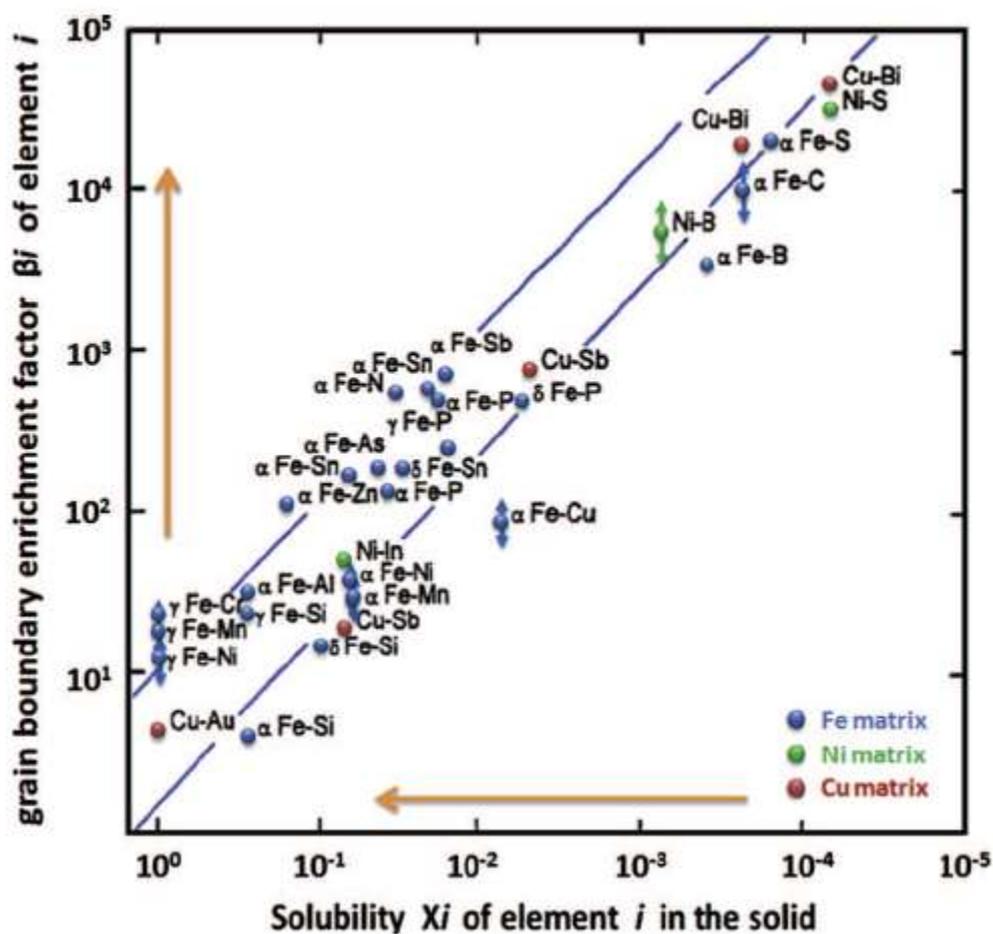


Рисунок 12 – Корреляция между коэффициентом обогащения и растворимостью элементов, согласно [75]

Коэффициент обогащения в данном случае является отношением концентраций в хорошо отожженных сплавах, близких к равновесию. То есть он не обязательно совпадает с тем коэффициентом обогащения, который входит в

тройное произведение. Однако, если рассматривать достаточно длительные времена отжига, то эти величины должны быть близки друг к другу.

Представленные выше данные получены, в основном, методом Оже-электронной спектроскопии для систем, где возможно получение хрупкого излома. Именно поэтому подавляющее большинство систем относится к α -Fe.

Для много компонентной системы М. Гутман предложил следующую форму [76], которая не отличается от исходно предложенной И. Лангмюром для адсорбции газов, введя величины стандартного изменения энергии Гиббса при адсорбции каждого компонента системы ($\Delta G_i^{\text{адсСТ}}$)

$$\frac{X_{\Gamma Zi}}{X_{\Gamma Zi}^0} = \frac{X_i \exp\left(-\frac{\Delta G_i^{\text{адсСТ}}}{RT}\right)}{1 + \sum_{i=1}^k X_i \left(\exp\left(-\frac{\Delta G_i^{\text{адсСТ}}}{RT}\right) - 1\right)} \quad (39)$$

Альтернативным способом получения данных об адсорбции является измерение поверхностного натяжения границ зерен (или их поверхностной энергии). Сначала необходимо измерить поверхностное натяжение свободной поверхности, что для твердого тела возможно используя метод Удина [77], основанный на измерении условий нуль-ползучести для тонких проволок или фольг.

Суть метода состоит в том, что при высокой температуре под действием слабой нагрузки тонкая проволока или фольга из пластичного материала начинает удлиняться, а при отсутствии нагрузки - укорачиваться из-за стремления сократить свою поверхность. Соответственно, существует такая нагрузка, которая равна силе поверхностного натяжения и удлинение в таком случае равно нулю. Если эту нагрузку определить, то пересчитывая ее на сечение образца можно получить величину поверхностной энергии.

Модификация этой схемы состоит в измерении величины нагрузки, которая поддерживает постоянную длину образца, так как в этом случае измерения значительно более точные.

Определение энергии границ зерен требует дополнительно еще и анализа ямок термического травления. При длительных отжигах при высоких температурах на месте выхода границ зерен на поверхность формируются канавки, описываемые теорией Маллинса, угол в вершине которых определяется условием равновесия Смита

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\sigma(\Gamma Z)}{2\sigma} \quad (40)$$

Недавно были проведены систематические исследования влияния разных элементов на энергию границ в меди и других ГЦК металлах. [78-80].

На рисунке представлен внешний вид участка фольги с хорошо визуализируемыми канавками термического травления, а также результаты измерения профиля канавки.

Полученные значения поверхностных натяжений можно описать уравнением Шишковского:

$$\sigma(C) = \sigma_{Cu} - ZRT \ln(1 + bC)$$

где σ_{Cu} – поверхностное натяжение чистой меди, Z и b параметры уравнения, смысл которых аналогичен параметрам в изотерме Лангмюра.

Значения рассчитанных параметров для ряда систем представлены ниже в таблице 5. На рисунке 14 представлены характерные изотермы поверхностного натяжения свободной поверхности и границ зерен для Sn, In и Sb при температуре 1000 °С.

Таблица 5 – Параметры изотерм поверхностного натяжения твердых сплавов на основе меди в соответствии с работами [78-82]

Параметры	In	Sn	Sb	Sb (950 °С)	Bi (927 °С)
Для свободной поверхности					
$Z \times 10^5$, моль/м ²	2,7	1,4	1,1	1,2	0,47
$b \times 10^{-5}$, 1/ат.%	0,019	0,086	1,6	2,0	380
Для границ зерен					
$Z \times 10^6$, моль/м ²	8,9	6,2	4,9	7,2	1,8
$b \times 10^{-5}$, 1/ат.%	0,013	0,13	0,18	2,2	300

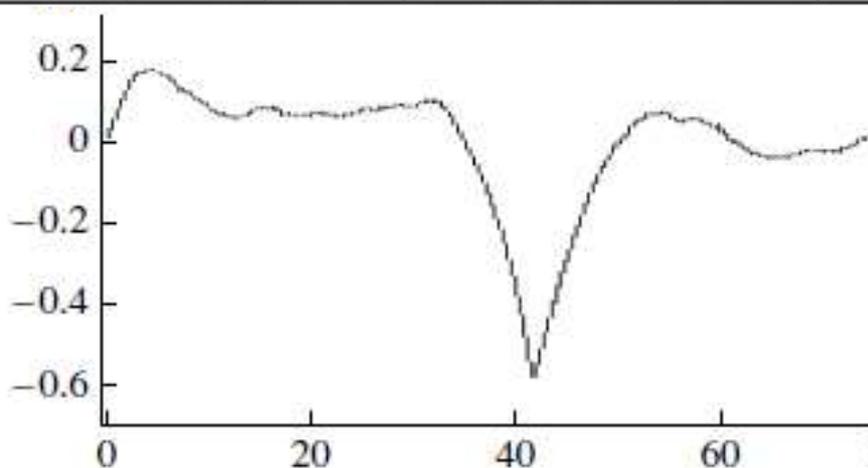
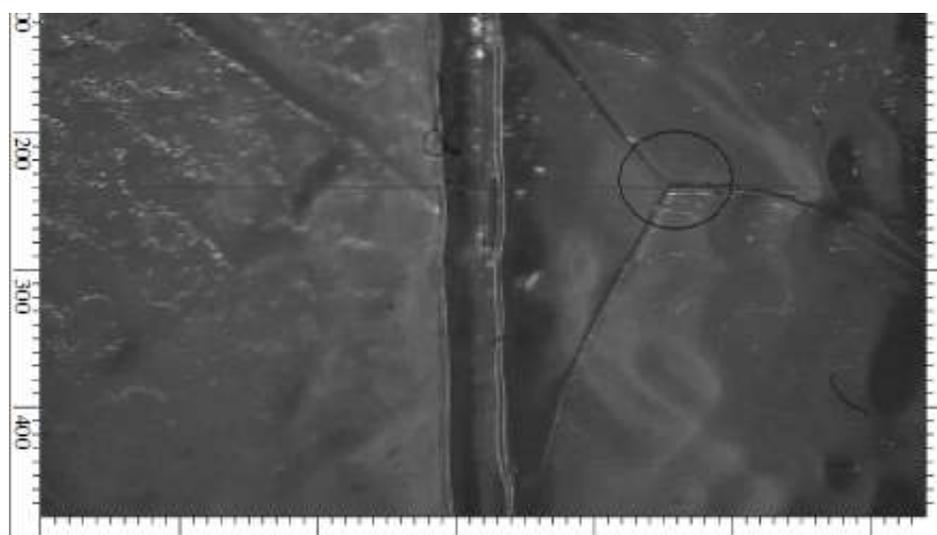


Рисунок 13 – Вид канавок термического травления по границам зерен, расходящихся от тройного стыка и типичный вид профиля канавок (по осям отложены координаты в микрометрах).

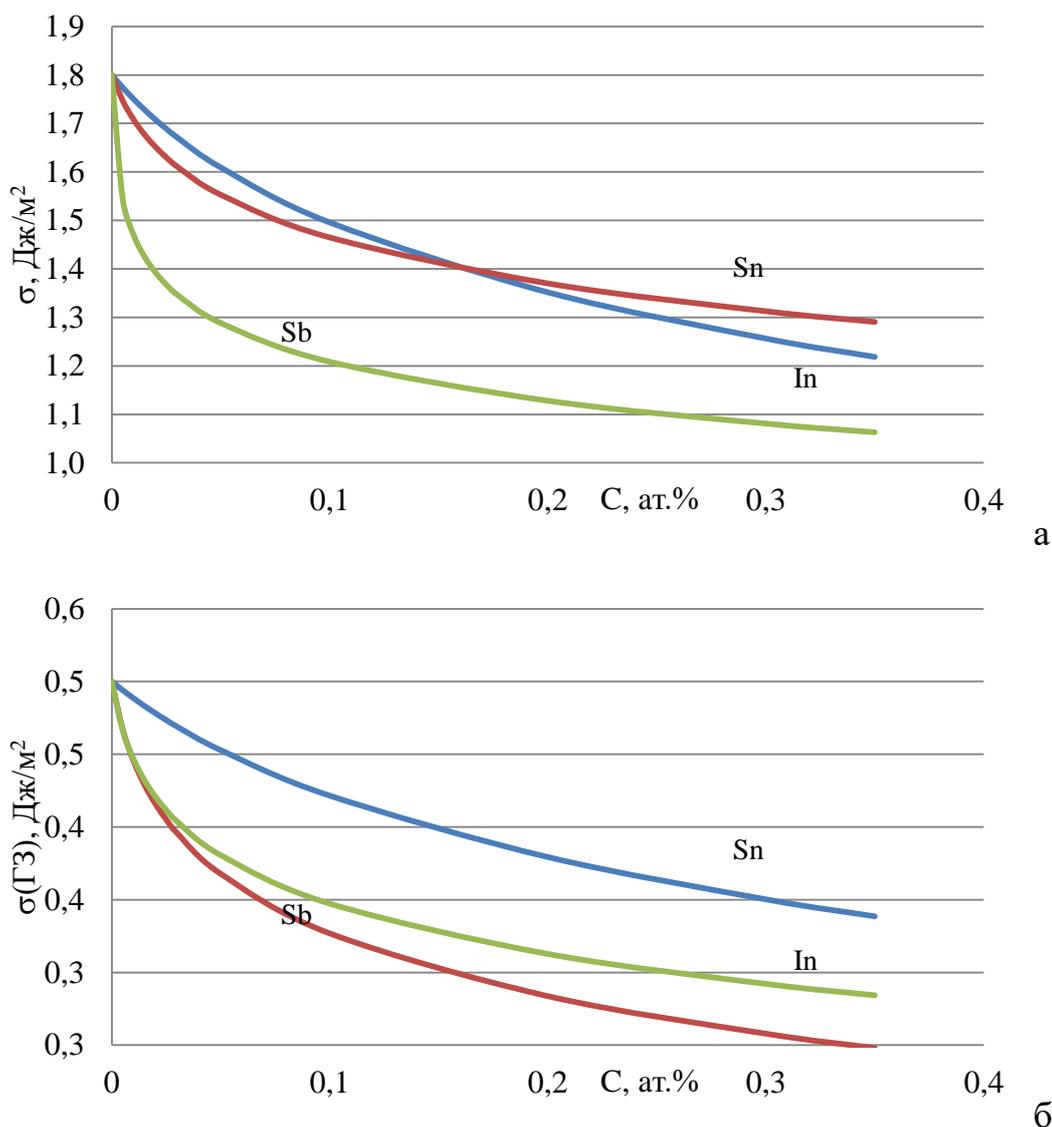


Рисунок 14 – Изотермы поверхностного натяжения внешней поверхности (а) и границ зерен (б) для сплавов меди с In, Sn, Sb при 1000 °С, рассчитанные в соответствии с параметрами, приведенными в таблице.

На рисунках 15-17 представлены изотермы поверхностного натяжения для твердых растворов железа, кобальта и серебра в меди [79]. Эти системы объединяет немонотонный характер изменения поверхностного натяжения от концентрации. Для твердых растворов кобальта и железа в меди наблюдается существенный рост до определенной величины, после которой начинается спад. Именно такое поведение представляет значительный интерес с точки зрения особенностей зернограничной диффузии.

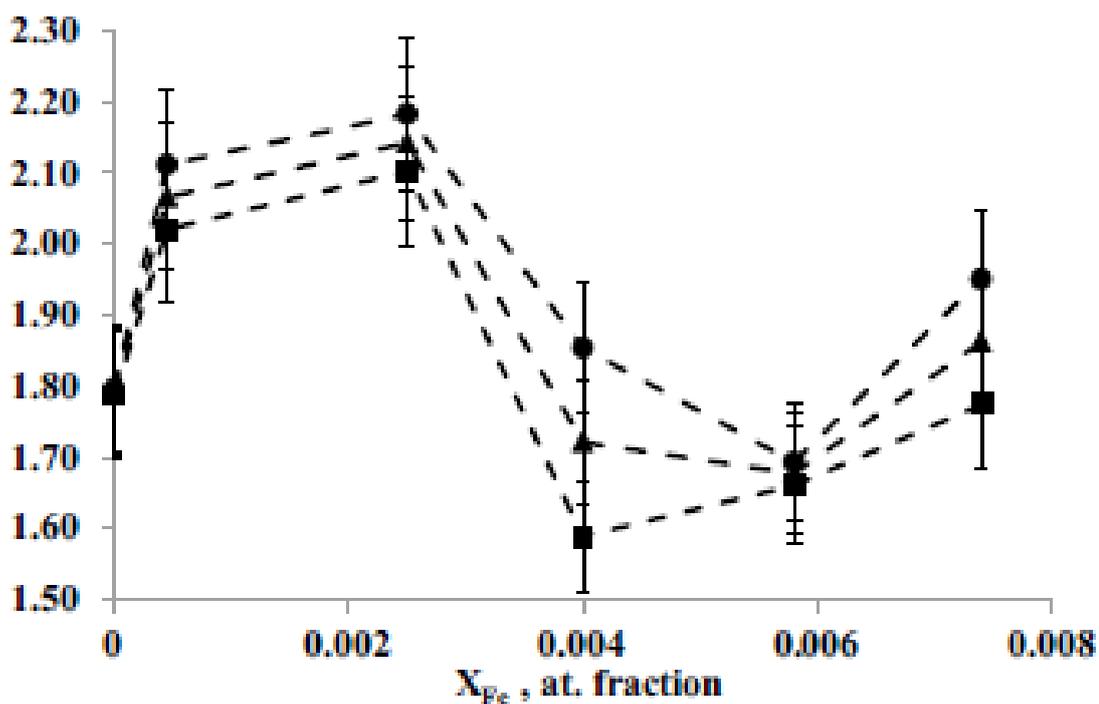


Рисунок 15 – Изотермы поверхностного натяжения внешней поверхности для сплавов меди с железом при температурах 950, 1000 и 1050 °С [79].

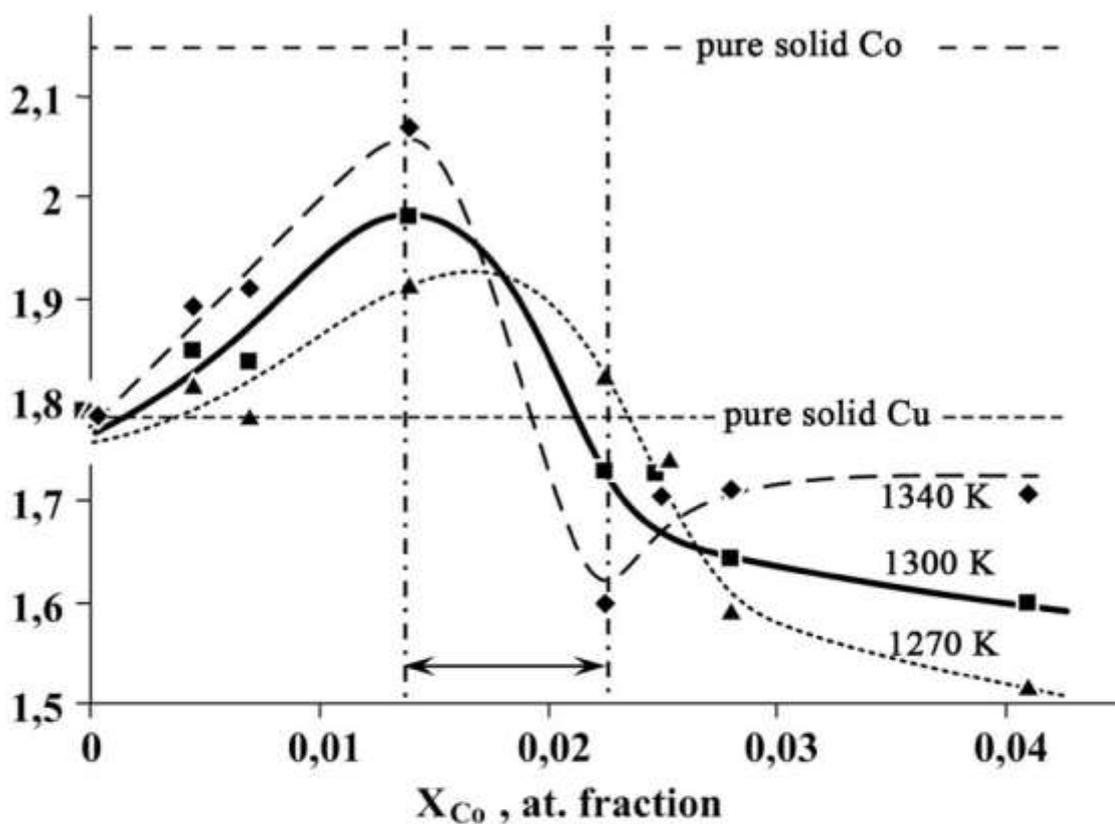
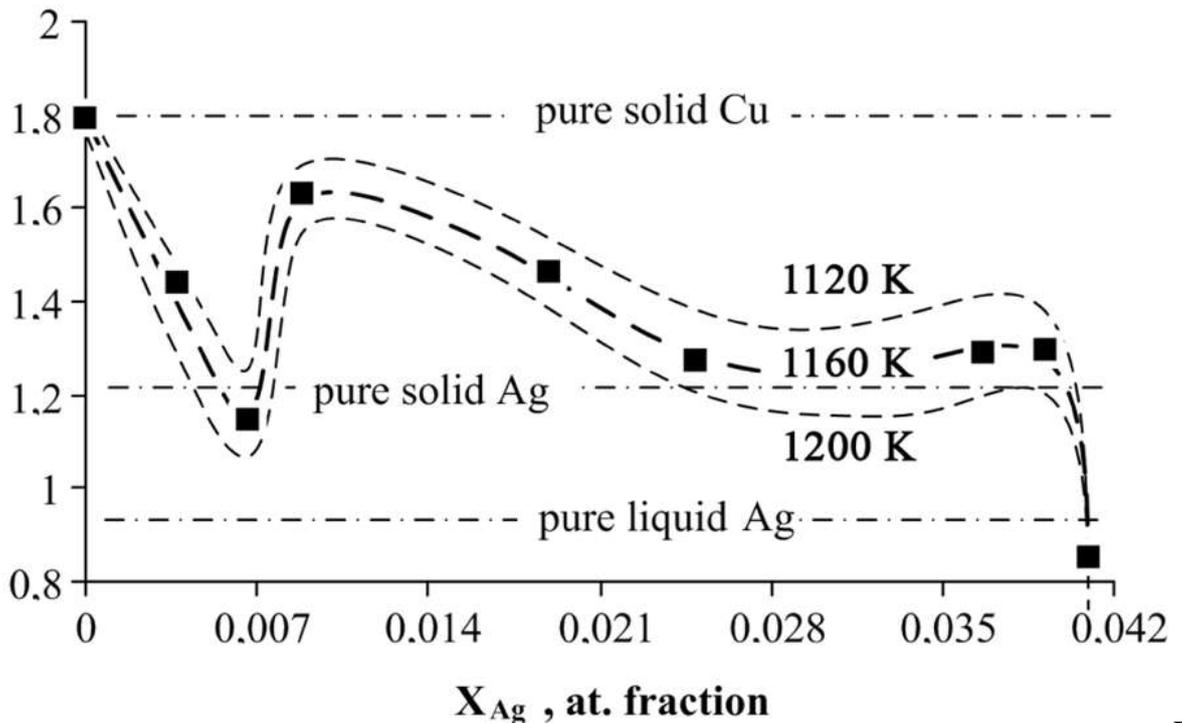


Рисунок 16 – Изотермы поверхностного натяжения внешней поверхности для сплавов меди с кобальтом при разных температурах [79].



В

Рисунок 17 – Изотермы поверхностного натяжения внешней поверхности для сплавов меди с серебром при разных температурах [79].

Для твердого раствора серебра аномалия имеет обратный характер и резкий спад сменяется резким подъемом. Для оценки зернограничной и поверхностной адсорбции следует рассмотреть основные термодинамические подходы описания поверхностных явлений.

Первый основан на адсорбционном уравнении Гиббса, которое для изотермических условий можно записать как

$$d\sigma = -\sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i \quad (41)$$

Если рассмотреть бинарную систему то легко связать изотерму поверхностного натяжения с изотермой адсорбции. Положим, что адсорбция первого компонента (растворителя) $\Gamma_1 = 0$ – типичный случай адсорбции на поверхности разбавленного раствора, когда, какова бы ни была концентрация примеси, растворитель все равно в концентрации, близкой к 1. Тогда,

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (41)$$

и

$$\Gamma_2 = -\frac{C_2}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial C_2} \quad (42)$$

Отсюда следует, что если $d\sigma/dC_2 < 0$, то $\Gamma_2 > 0$ (положительная адсорбция, обогащение поверхности), а если $d\sigma/dC_2 > 0$, то $\Gamma_2 < 0$ (десорбция).

Для идеального раствора (в пренебрежении ∇p и $\nabla \sigma$ и при постоянной температуре), можно считать, что суммарная адсорбция всех компонентов равна 0. То есть для двухкомпонентной системы: $\Gamma_1 + \Gamma_2 = 0$, и тогда связь между адсорбцией и поверхностным натяжением

$$\Gamma_2 = -\frac{X_1 X_2}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial X_2} \quad (43)$$

Полученные уравнения позволяют перейти от изотерм поверхностного натяжения к изотермам адсорбции. Легко видеть, что определенные параметры уравнений Шишковского соответствуют параметрам изотермы Лангмюра для разбавленных растворов или Лангмюра –Маклина для совершенных. Зернограничная адсорбция таких элементов как Sn, Sb, In, Bi и Ag в меди значительна и положительна. В то же время адсорбция кобальта и железа – отрицательна до определенного этапа.

Второй подход – подход Гуттенгейма, основан на описании поверхностной энергии через химические потенциалы поверхности и объема. Геометрическая интерпретация поверхности в данном случае ближе к модели Фишера, так как в здесь предполагается, что поверхностный слой – однородная область конечной толщины, к которой могут быть применены все термодинамические характеристики, в частности: концентрация, химический потенциал и т.д.

Если выполняется условие равновесия поверхностного и объемного растворов, то можно получить следующую связь между активностями компонентов в объеме вещества и на его поверхности из условий равенства химических потенциалов

$$\sigma = \sigma_i + ZRT \ln \frac{a_i^f}{a_i} \quad (44)$$

Это уравнение - первое уравнение Жуховицкого [83]. Если известны поверхностные натяжения раствора и чистого компонента, то можно рассчитать активность i -го компонента в поверхностном слое. Однако, если в системе образуется непрерывный ряд растворов, то можно записать такие уравнения для каждого компонента раствора и приравнять их, так как поверхностное натяжение – это характеристика всего раствора. Например, для бинарного раствора получаем

$$\sigma_1 + ZRT \ln \frac{a_1^f}{a_1} = \sigma_2 + ZRT \ln \frac{a_2^f}{a_2} \quad (45)$$

Откуда видно, что активности компонентов в поверхностном растворе связаны с активностями компонентов в объемном растворе следующим соотношением

$$\frac{a_2^f}{a_2} = B \frac{a_1^f}{a_1} \quad (46)$$

причем константа B определяется только поверхностными натяжениями чистых компонентов σ_1 и σ_2

$$B = \exp \left\{ \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{ZRT} \right\} \quad (47)$$

Если оба раствора (и поверхностный и объемный) считать совершенными, то можно получить

$$X_2^f = \frac{BX_2}{1-X_2+BX_2} \quad (48)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (44), видно, что константа « B » имеет смысл константы равновесия, однако теперь она может быть рассчитана из независимых измерений. Подставляя это выражение в первое уравнение Жуховицкого, получим изотерму поверхностного натяжения

$$\sigma = \sigma_1 - ZRT \ln(1 - X_2 + BX_2) \quad (49)$$

Таким образом, полученные данные могут быть интерпретированы как в терминах поверхностной (или зернограничной) энергии, так и в терминах адсорбции.

Завершая анализ имеющихся моделей, следует упомянуть относительно простой способ предсказания типа адсорбции. Согласно модели Бартона [84] квазижидкого поверхностного слоя обогащение поверхности или границы зерна описывается термодинамическими характеристиками жидкости. Для бинарных систем это может быть описано поведением линий ликвидуса и солидуса на фазовой диаграмме. Если фазовая диаграмма имеет эвтектический тип, то жидкая фаза обогащена вторым компонентом, по сравнению с твердой. В таких системах адсорбция второго компонента на ГЗ в этих системах должна быть положительной. Иными словами, в терминах закона изменения температуры замерзания температура замерзания понижается, если жидкая фаза обогащена по сравнению с твердой. Справедливо и обратное, если твердая фаза обогащена вторым компонентом, то температура замерзания повышается. Это характерно для диаграмм перитектического типа. В рамках модели Бартона коэффициент обогащения определяется соотношением производных $\left(\frac{\partial T_l}{\partial c}\right) / \left(\frac{\partial T_s}{\partial c}\right)$ определяемых

линиями ликвидуса и солидуса. Возрастание температур ликвидуса и солидуса соответствует отрицательной адсорбции, а убывание – положительной. Схематично это изображено на Рис.34

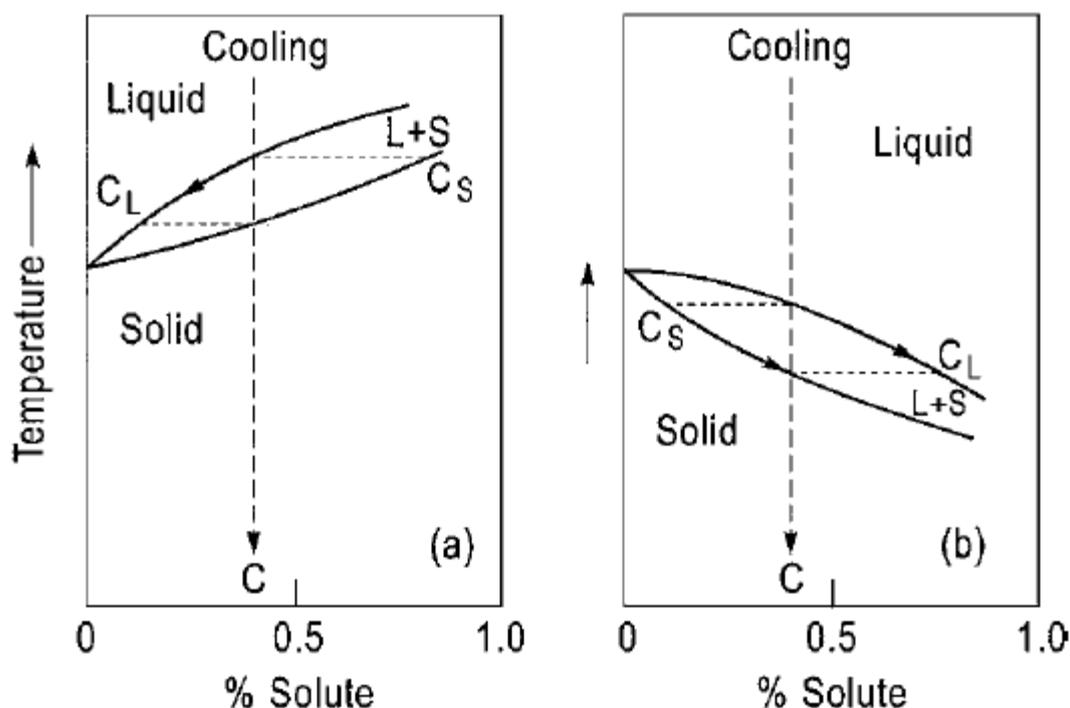


Рисунок 18 – Слева представлена часть диаграммы, соответствующая отрицательной адсорбции примеси, а справа – положительной. Рисунок согласно [85]. (абсцисса- содержание примеси, ордината – Температура)

В этом смысле, описанный выше эффект увеличения поверхностного натяжения в сплавах Cu-Fe и Cu-Co предсказуем, так как обе системы перитектического типа.

Таким образом, из имеющихся на данный момент литературных данных видно, что несмотря на почти 70 –летнюю историю исследований зернограничной диффузии задача предсказания скорости массопереноса с учетом границ зерен еще далеко не решена. Более или менее точные предсказания можно сделать относительно случаев малой концентрации и в системах, не склонных к проявлению сильного химического взаимодействия. При этом макроскопический массоперенос может быть описан в приближении квазиравновесных процессов

диффузии в объеме и границе зерна с использованием макроскопического описания взаимодействия компонентов системы. Наиболее удобной математической моделью описания является модель Фишера, так как она предполагает решение обыкновенного дифференциального уравнения и предполагает возможность решения нелинейных уравнений. Более точные решения даже для линейного случая предполагают достаточно большую математическую сложность, а подходы к решению нелинейных случаев вообще не разработаны на данный момент.

Глава 2 Описание особенностей взаимодействия диффундирующий элемент – граница зерна. Случай положительной и отрицательной адсорбции

2.1 Поверхностная энергия как дополнительная движущая сила диффузии.

Модель для диффузии в режиме «С»

Согласно модели Фишера-Гиббса положительно адсорбирующаяся примесь будет проникать вдоль границы зерна глубже, чем примесь с нулевой или отрицательной адсорбцией. Этот вывод непосредственно следует из способа расчета Фишеровской длины и тройного произведения зернограницной диффузии. Однако, при это во внимание принят только тот факт, что введение коэффициента обогащения меняет отток вещества с границы в объем.

Рассмотрим задачу, связанную с наличием адсорбирующейся примеси на границе зерна. Если примесь понижает поверхностную энергию (а, соответственно, склонна к адсорбции), то кроме обычного энтропийного фактора появляется дополнительный стимул к ее диффузионному проникновению, связанный с выигрышем за счет уменьшения энергии границы зерна. Если же примесь не адсорбируется, и повышает поверхностную энергию, то зернограницная диффузия сопровождается повышением энергии границы. Соответственно, возникает дополнительная движущая сила, противоположная градиенту концентрации. Очевидно, что в случае самодиффузии энергия границы зерна остается все время постоянной. В случае химической диффузии можно рассмотреть три случая:

- примесь практически не адсорбируется на ГЗ;
- примесь адсорбируется положительно, и, соответственно, понижает поверхностное натяжение границы зерна;

– примесь отрицательно адсорбируется на ГЗ и повышает ее поверхностное натяжение.

При этом два последних случая отличаются тем, что в первом из них движущие силы связанные с градиентом концентрации и энергии со-направлены, а во втором – противонаправлены. Схематично это показано на рисунке 19.

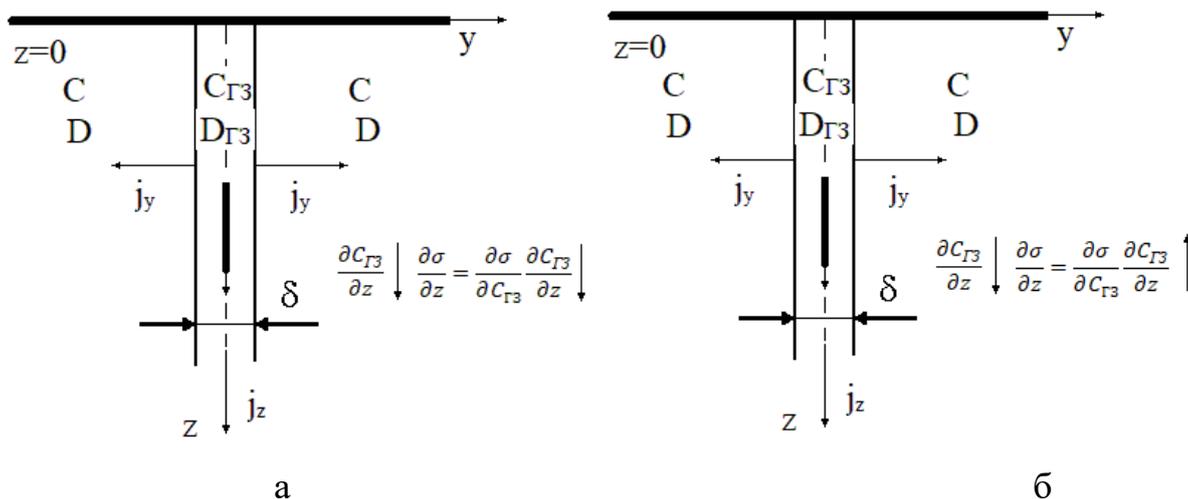


Рисунок 19 – Со-направленное (а) и противонаправленное (б) действие движущих сил, определяемых градиентом концентрации и градиентом поверхностного натяжения при положительной (а) и отрицательной (б) адсорбции.

В общем виде эту задачу можно решать комбинацией макроскопической модели зернограничной диффузии и подхода Гуттенгейма к описанию поверхности.

Химический потенциал диффундирующего элемента на ГЗ может быть записан как

$$\mu_{iГЗ} = \mu_{iГЗ}^{st} + RT \ln C_i + \sigma f \quad (50)$$

Причем под σ следует понимать избыточную поверхностную энергию ГЗ (не обязательно равновесное свойство, которым является поверхностное натяжение), а $f \approx \Omega/\delta$ – площадь, соответствующая 1 молю атомов адсорбируемого элемента, где Ω – мольный объем растворителя.

Для корректного введения дополнительной движущей силы, связанной с градиентом энергии запишем обобщенную движущую силы через химический потенциал и подвижность элемента на границе зерна $M_{i\Gamma_3}$. Тогда поток вещества i можно выразить

$$j_{i\Gamma_3}(z, t) = M_{i\Gamma_3} \text{grad} \mu_{i\Gamma_3} = -M_{i\Gamma_3} \frac{\partial \mu_{i\Gamma_3}}{\partial z} \quad (51)$$

Опуская индекс i запишем через градиенты концентрации и поверхностной энергии

$$j_{\Gamma_3}(z, t) = -M_{\Gamma_3} RT \frac{\partial \ln c_{\Gamma_3}}{\partial z} - M_{\Gamma_3} f \frac{\partial \sigma}{\partial z} \quad (52)$$

Согласно второму закону Фика (2) для случая диффузии в режиме «С» получим

$$\frac{\partial c_{\Gamma_3}}{\partial t} = -\text{div} j_{\Gamma_3}(z, t) \quad (53)$$

$$\frac{\partial c_{\Gamma_3}}{\partial t} = -\text{div} \left\{ -\frac{M_{\Gamma_3} RT}{c_{\Gamma_3}} \frac{\partial c_{\Gamma_3}}{\partial z} + M_{\Gamma_3} f \frac{\partial \sigma}{\partial z} \right\} = D_{\Gamma_3} \text{div} \left\{ \frac{\partial c_{\Gamma_3}}{\partial z} - \frac{c_{\Gamma_3} f}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial z} \right\} \quad (54)$$

В последнем выражении введено переобозначение $\frac{M_{\Gamma_3} RT}{c_{\Gamma_3}} = D_{\Gamma_3}$. Это стандартный переход от записи в форме Онзагера для подвижности к форме первого закона Фика и коэффициенту диффузии, который позволяет корректно расписать кинетические коэффициенты для разных движущих сил.

Если считать, что в некоторой области поверхностная энергия линейно зависит от концентрации, то уравнение может быть переписано следующим образом

$$\sigma = \sigma_1 - c_{\Gamma_3} \left(\frac{KRT}{f} \right), \quad (55)$$

где K - коэффициент, отражающий линейную связь концентрации и поверхностной энергии. Множитель $\frac{RT}{f}$ выбран для удобства выражений в единой системе величин. Расписывая градиент поверхностной энергии через градиент концентрации получим

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial C_{\Gamma 3}} \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} = -K \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} \quad (55)$$

Тогда можно записать нестационарное уравнение диффузии в виде

$$\frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial t} = D_{\Gamma 3} \left\{ \frac{\partial^2 C_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K C_{\Gamma 3} \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} \right) \right\} \quad (56a)$$

или

$$\frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial t} = D_{\Gamma 3} \left\{ (1 + K C_{\Gamma 3}) \frac{\partial^2 C_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + K \left(\frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} \right)^2 \right\} \quad (56b)$$

Умножив правую и левую часть на мольный объем Ω (считая его слабо зависящим от концентрации) можно перейти от концентрации ($C_{\Gamma 3}$), выраженной в моль/м³ к мольным долям ($X_{\Gamma 3}$)

$$\frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial t} = D_{\Gamma 3} \left\{ (1 + (K/\Omega) X_{\Gamma 3}) \frac{\partial^2 X_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + (K/\Omega) \left(\frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial z} \right)^2 \right\} \quad (57)$$

Считая, что $(K/\Omega) X_{\Gamma 3} = A X_{\Gamma 3} \ll 1$, получим уравнение

$$\frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial t} = D_{\Gamma 3} \left\{ \frac{\partial^2 X_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + A \left(\frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial z} \right)^2 \right\} \quad (58)$$

Тогда задача для случая источника с постоянной концентрацией [86] на поверхности может быть записана как

$$\begin{cases} \frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial t} = D_{\Gamma 3} \left\{ \frac{\partial^2 X_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + A \left(\frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ X_{\Gamma 3}(0, t) = X_0 \\ X_{\Gamma 3}(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (59)$$

Для разных случаев можно получить аналитическое решение:

$$X_{\Gamma 3} = \frac{1}{A} \ln \left(1 + (\exp(A X_0) - 1) \times \operatorname{erfc} \left\{ z / 2\sqrt{D_{\Gamma 3} t} \right\} \right) \quad (60)$$

Для диффузии из слоя с толщиной a и исходной концентрацией X_0

$$\begin{cases} \frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial t} = D_{\Gamma 3} \left\{ \frac{\partial^2 X_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + A \left(\frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ X_{\Gamma 3}(z, 0) = \begin{cases} X_0 & z \in (0, a) \\ 0 & z \in (a, \infty) \end{cases} \\ X_{\Gamma 3}(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (61)$$

и аналитическое решение:

$$X_{\Gamma 3} = \frac{1}{A} \ln \left(1 + \frac{(\exp(A X_0) - 1)}{2} \times F(z, t) \right) \quad (62)$$

$$F(z, t) = \left[\operatorname{erf} \left\{ (z + a) / 2\sqrt{D_{\Gamma 3} t} \right\} - \operatorname{erf} \left\{ (z - a) / 2\sqrt{D_{\Gamma 3} t} \right\} \right]$$

а для диффузии из мгновенного источника:

$$\begin{cases} \frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial t} = D_{\Gamma 3} \left\{ \frac{\partial^2 X_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + A \left(\frac{\partial X_{\Gamma 3}}{\partial z} \right)^2 \right\} + q \delta(z, t) \\ X_{\Gamma 3}(z, 0) = 0 \\ X_{\Gamma 3}(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (63)$$

с аналитическим решением:

$$X_{\Gamma 3} = \frac{1}{A} \ln \left(1 + \frac{Aq}{\sqrt{\pi D_{\Gamma 3} t}} \exp \left\{ -\frac{z^2}{4D_{\Gamma 3} t} \right\} \right), \quad (64)$$

Ниже на рисунке 20 представлено решение для случаев положительной и отрицательной адсорбции в сравнении с классическими решениями для источника с постоянной концентрацией.

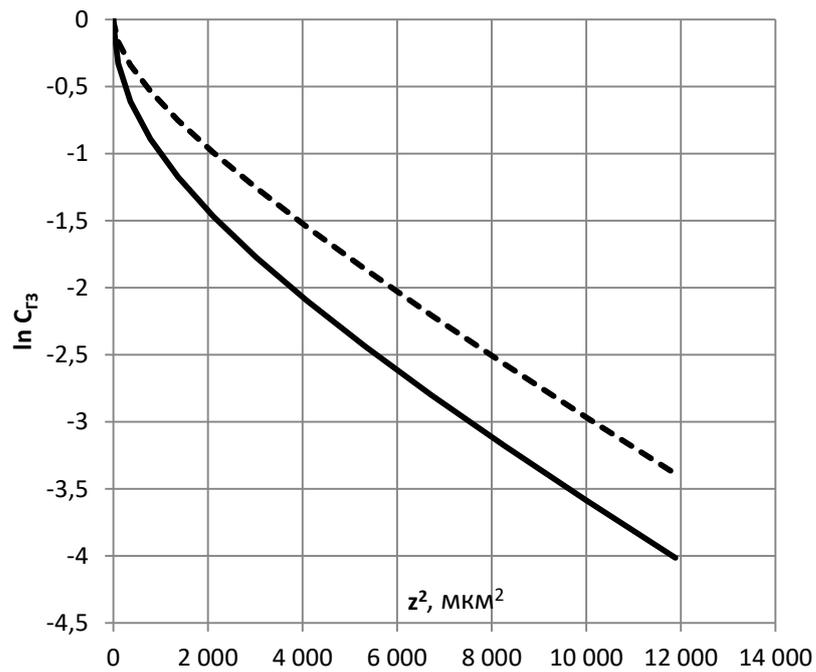
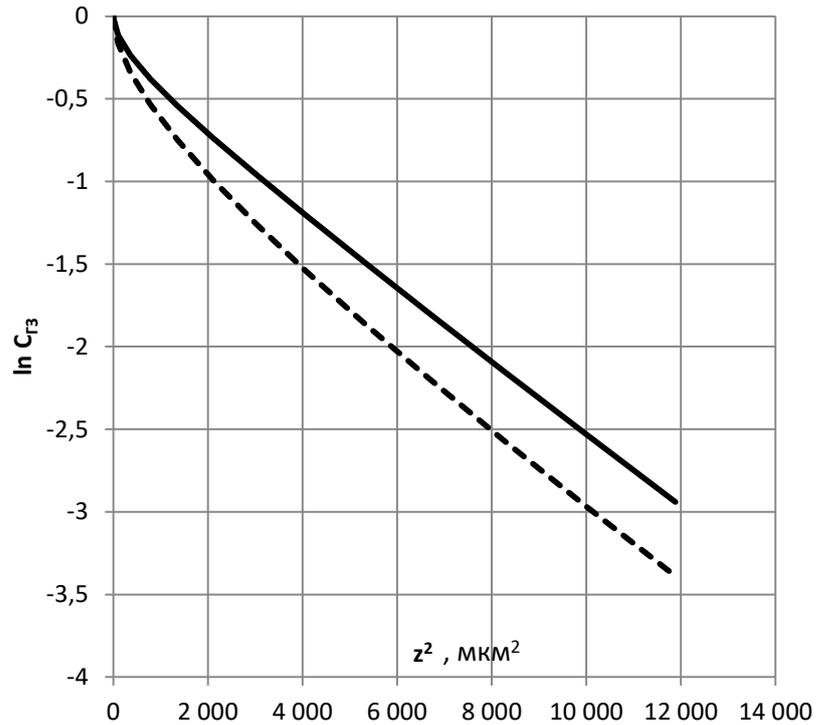


Рисунок 20 – Сравнение профилей зернограничной диффузии в режиме «С» для случаев источника с постоянной концентрацией для положительной адсорбции с $K=0,5$ (а) и отрицательной адсорбции $K=-1,4$ (б). Сплошной линией представлены решения, полученные в настоящей работе, а штриховой- соответствующие классическим решениям диффузионного уравнения.

В качестве примера взяты значения коэффициента зернограничной самодиффузии меди, соответствующее температуре 573 К ($D_{гз}=3,7 \cdot 10^{-14}$ м²/с, время отжига 10 часов). При этом в случае источника с постоянной концентрацией наблюдается значительный эффект изменения концентрационного профиля и для случая положительного и отрицательного К.

Как и следовало ожидать, в случае положительного значения величины К (уменьшение энергии границы зерна при введении диффундирующего элемента) диффузия ускоряется и концентрация выше. В случае $K < 0$ процесс замедляется и концентрационный профиль ниже.

Отметим, что в случае диффузии из источника ограниченной мощности приближение о малости второго члена в уравнении не вполне корректно, так как на начальном участке первая производная очень мала (в точке $z=0$ она всегда ноль) а мы пренебрегаем добавочным членом со второй производной, которая нулю не равна.

Таким образом, проведенный расчет показывает, что имеющиеся данные по зернограничной диффузии, полученные в режиме «С» не требуют корректировки, если они получены аппроксимацией на достаточно большие глубинах, при условии, что выполняются условия диффузионного режима по границам зерен без оттока в объем.

2.2 Модель для диффузии в режиме «В»

Рассмотрим теперь аналогичный эффект для диффузии в режиме «В». Для этого опять запишем второе уравнение Фика, но теперь учтем отвод вещества в объем зерна.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial t} &= -\operatorname{div} j_{\Gamma 3}(z, t) - \frac{2}{\delta} D j_y \Big|_{y=\frac{\delta}{2}} = \\
&= -\operatorname{div} \left\{ -\frac{M_{\Gamma 3} R T}{C_{\Gamma 3}} \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} + M_{\Gamma 3} f \frac{\partial \sigma}{\partial z} \right\} - \frac{2}{\delta} D j_y \Big|_{y=\frac{\delta}{2}} = \\
&= D_{\Gamma 3} \operatorname{div} \left\{ \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} - \frac{C_{\Gamma 3} f}{R T} \frac{\partial \sigma}{\partial z} \right\} - \frac{2}{\delta} D j_y \Big|_{y=\frac{\delta}{2}}
\end{aligned}$$

В предположении установившегося квази-равновесного состояния вблизи границы зерна можно ввести концентрационную зависимость поверхностного натяжения согласно уравнению Жуховицкого, описанного выше

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{R T}{f} \ln \frac{a_{1\Gamma 3}}{a_1}, \quad (65)$$

где σ и σ_1 ЗГ поверхностное натяжение для раствора с концентрацией (C_v) и чистого растворителя, a_1 и $a_{1\Gamma 3}$ – термодинамические активности компонентов растворителя в объеме и на границе зерна. Для разбавленного раствора ($a_i = X_i$)

$$\ln \frac{a_{1\Gamma 3}}{a_1} \approx \ln X_{1\Gamma 3} - \ln X_1 = \left(X_{2\Gamma 3} - \frac{X_{2\Gamma 3}}{s} \right) \quad (67)$$

Можно переписать

$$\sigma = \sigma_1 - X_{2\Gamma 3} \left(\frac{s-1}{s} \right) \frac{R T}{f} \text{ или } \sigma = \sigma_1 - C_{\Gamma 3} \left(\frac{s-1}{s} \right) \delta R T \quad (67)$$

Используя опять выражение для градиента поверхностной энергии как в уравнении (55)

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial C_{\Gamma 3}} \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} = - \left(\frac{s-1}{s} \right) \delta R T \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} \quad (68)$$

Получим следующее диффузионное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial t} &= D_{\Gamma 3} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} + \frac{C_{\Gamma 3} f}{RT} \left(\frac{s-1}{s} \right) \delta RT \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} \right\} - \frac{2\sqrt{D}}{\delta\sqrt{\pi t}} C_v (y \approx 0) = \\ &= D_{\Gamma 3} \left\{ \frac{\partial^2 C_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(C_{\Gamma 3} \Omega \left(\frac{s-1}{s} \right) \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} \right) \right\} - \frac{2D}{\delta\sqrt{\pi t}} C_v (y \approx 0) \end{aligned} \quad (69)$$

Сложность этого уравнения в том, что последний член в явном виде зависит от времени, а само уравнение является нелинейным по концентрации, поэтому для этого уравнения нельзя применить ни преобразование Фурье-Лапласа, как это было сделано Уипплом и Созуокой (уравнения (14) и (15)) при решении соответствующих задач описания зернограничной диффузии. Однако, это уравнение можно решить аналогично уравнению Фишера используя квазистационарное приближение:

$$\left\{ \frac{\partial^2 C_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(C_{\Gamma 3} \Omega \left(\frac{s-1}{s} \right) \frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} \right) \right\} - \frac{2\sqrt{D} C_{\Gamma 3}}{s \delta D_{\Gamma 3} \sqrt{\pi t}} = 0 \quad (70)$$

Или

$$\frac{\partial^2 C_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + \frac{A}{(1+AC_{\Gamma 3})} \left(\frac{\partial C_{\Gamma 3}}{\partial z} \right)^2 - \frac{C_{\Gamma 3}}{(1+AC_{\Gamma 3}) L_F^2} = 0, \quad (71)$$

где $A = \Omega \left(\frac{s-1}{s} \right)$ и $L_F^2 = \frac{s \delta D_{\Gamma 3} \sqrt{\pi t}}{2\sqrt{D}}$.

Можно получить приближенное решение этой задачи для случая диффузии из источника с постоянной концентрацией [87]:

$$z = - \int_{C_{\Gamma 30}}^{C_{\Gamma 3}} \frac{L(1+A\xi)}{\xi \left(1 + \frac{2A\xi}{3} \right)^{1/2}} d\xi \quad (72)$$

При $A=0$ ($s=1$) мы получаем Фишеровское решение.

Для иллюстрации рассмотрим случай типичных значений параметров диффузии при 0,6 $T_{пл}$ (сравнение приведено на Рисунке 21), на примере меди. В качестве расчетных параметров были взяты коэффициенты самодиффузии для

меди при $0,6 T_{пл}$ ($D_{ГЗ} = 1,4 \cdot 10^{-11}$ и $D = 1,8 \cdot 10^{-16}$ м²/с), а время отжига приняли равным 100 часов.

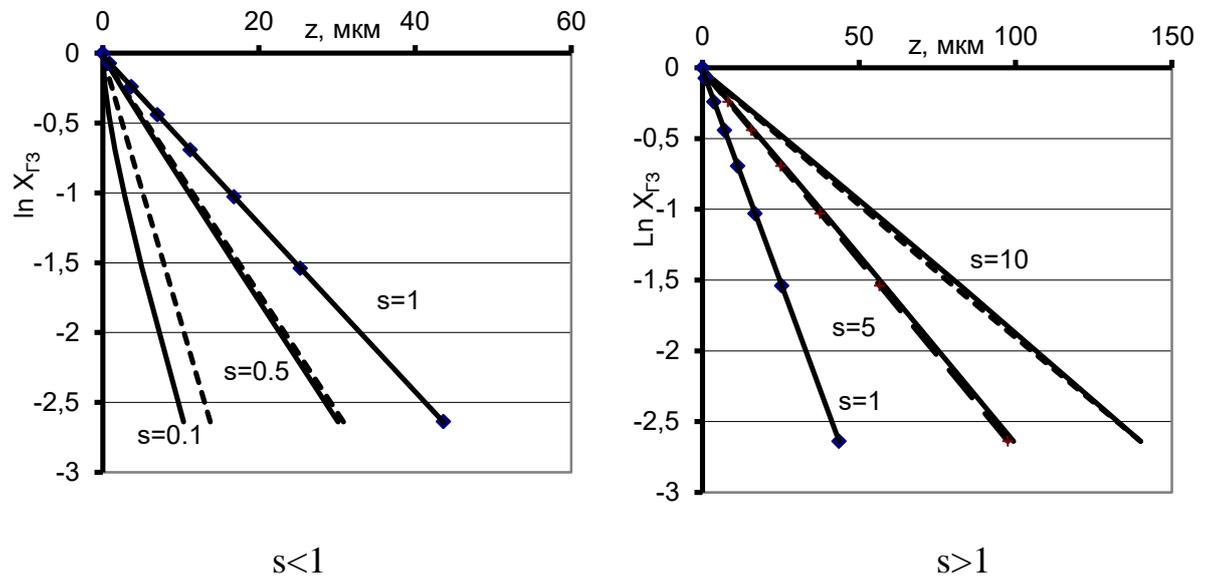


Рисунок 21 – Расчетные профили для 100 часового отжига при $0,6 T_{пл}$ (сплошные линии) для разных значений коэффициентов обогащения в сравнении с решением Фишера-Гиббса (штриховые линии).

Отметим два аспекта:

- для случая положительной адсорбции данная поправка практически не играет никакой роли по сравнению с прямым вкладом коэффициента обогащения;
- при расчете с использованием хвостов концентрационного профиля эффект становится пренебрежимо малым из-за малости концентраций, поэтому сравнение следует проводить с данными, полученными в сплавах со значительной концентрацией легирующих компонентов.

Однако, для случая диффузии с постоянной концентрацией на поверхности достаточно важной является зона, прилегающая к поверхности где концентрация диффундирующего элемента не слишком мала. Так как в задаче рассматривается постоянный коэффициент зернограничной диффузии и сравнение приводится с решением Фишера-Гиббса для такого же значения $D_{ГЗ}$ и коэффициента обогащения, то для понимания эффекта следует сравнить глубины проникновения, предсказанные по двум моделям. Решение Фишера дает очень

хорошее согласие с решением Уиппла при соотношении $C/C_0=0,1\div 0,4$. Решение применимо к задаче диффузии в бинарной системе с ограниченной растворимостью, так как именно в этом случае вблизи поверхности раздела матрица/слой диффузанта можно использовать предположение о постоянстве концентрации диффузанта в матрице. Если растворимость составляет порядка 1 процента, то этот же интервал относительно хорошо измеряем, например, методом микрорентгеноспектрального анализа.

Рассмотрим коэффициент обогащения $s=0,5$ и больше. Тогда, видно, что концентрационные профили практически совпадают, и никакого значимого эффекта не наблюдается. Уменьшение $s=0,1$ приводит к существенному искривлению профиля в полулогарифмических координатах на начальном участке. Согласно определению фишеровская глубина L соответствует расстоянию, на котором концентрация падает в « e » раз. Тогда на глубине L $C/C_0=0,37$, а $2L - C/C_0 = 0,13$. В таблице 6 представлено сравнение значений глубин, соответствующих заданному соотношению концентраций.

Таблица 6 – Сравнение расчетных значений глубин (в мкм), соответствующих разным значениям $\ln(C/C_0)$, с использованием разработанной модели (Z_1), модели Фишера-Гиббса (Z_2).

$\ln(C/C_0)$	C/C_0	Z_1 , мкм			Z_2 , мкм		
		$s=1$	$s=0,5$	$s=0,1$	$s=1$	$s=0,5$	$s=0,1$
-1	0,37	17	11	3	17	12	5,3
-2	0,13	33	21	7	33	22	10

Таким образом, видно, что при положительной или слабоотрицательной сегрегации железа зернограничная диффузия значимо опережает объемную. В случае же сильной отрицательной адсорбции опережающей зернограничной диффузии не наблюдается.

2.3 Экспериментальные исследования в системах с отрицательной зернограничной адсорбцией. Диффузия железа в медь

Согласно модели Бартона к системам с отрицательной адсорбцией следует отнести системы перитектического типа. В частности, к таким системам относятся системы Cu-Co и Cu-Fe. Второй тип диаграмм, которые приводят к такому предсказанию – диаграммы с полной растворимостью и монотонными линиями ликвидус и солидус, например, диаграмма Cu-Ni. Построенные изотермы поверхностной и зернограничной энергии, представленные выше на рисунках 17 а и б подтвердили данное предположение [79, 88]. По этим данным можно оценить величину коэффициента обогащения. Для этого достаточно посчитать значение адсорбции по уравнению Гиббса для совершенных растворов (43)

$$\Gamma_2 = - \frac{X_1 X_2}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial X_2}$$

Рассмотрим величину адсорбции на начальном, возрастающем, участке изотерм, аппроксимируя этот участок линейной функцией. Тогда значение адсорбции можно будет приписать среднему значению концентрации на возрастающем участке.

Для кобальта:

$$\Gamma_{Co}(1270K) = - \frac{(1 - 0.007) * 0.007 (1,9 - 1,8)}{8.314 * 1270} = -1.52 * 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Для железа:

$$\Gamma_{Fe}(1270K) = - \frac{(1 - 0.00125) * 0.00125 (2.04 - 1,8)}{8.314 * 1270} = -1.1 * 10^{-5} \text{ моль/м}^2$$

Чтобы рассчитать коэффициент обогащения необходимо перевести эти значения в мольные доли. Однако, возникает проблема, с какой толщиной слоя может быть соотнесено данное обеднение. Эта задача, не будучи однозначной, не может быть решена в рамках имеющихся экспериментальных данных. Более того, из геометрических соображений понятно, эта величина не должна коррелировать с диффузионной шириной границы. Принимая, для кобальта, область обеднения 2 нм получим $s=0.2$. Для железа коэффициент обеднения равен этой величине, только если взять область обеднения 8 нм. Причины такого поведения будут указаны далее. При более узкой зоне обеднения концентрация на поверхности будет отрицательной.

Экспериментальные исследования диффузии железа в меди проводили в широком температурном интервале. Основные результаты опубликованы в серии работ, в которых обсуждаются различные аспекты диффузии в этих системах, в том числе методические приемы [89-93].

В качестве основного метода определения концентрации был выбран энергодисперсионный анализ. Образцы готовили электрохимическим методом, чтобы минимизировать деформацию приповерхностного слоя, что позволяло избежать приповерхностной рекристаллизации.

Для исследования железо наносили из сернокислого электролита, параметры которого слегка варьировали. Например, в работе [89]:

$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 230 г/л, K_2SO_4 – 140 г/л, щавелевая кислота – 1,7 г/л с нанесением при комнатной температуре;

в работе [92,93]

$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 250 г/л, K_2SO_4 – 150 г/л, щавелевая кислота – 4 г/л с нанесением при температуре 50 °С.

Ток подбирали исходя из величины 5-10 А/дм², а время осаждения варьировали из расчета толщины слоя не менее 20 мкм. При этом получали достаточно однородный и толстый слой железа. Далее при заданной температуре образцы отжигали в кварцевых ампулах, предварительно откачанных до давления 10⁻³ мм.рт.ст.

Сначала были проведены измерения объемной диффузии в диапазоне температур 650 – 900 °С [89, 90].

Полученные данные обрабатывали с помощью решения уравнения диффузии для полубесконечного образца с постоянной концентрацией на поверхности, соответствующей границе раздела медь/железо.

$$C(z, t) = C_S \operatorname{erfc} \left(\frac{z-a}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (73)$$

Ниже, в таблицах 7 и 8 и на рисунках 22 и 23 представлены основные параметры и результаты исследований. Дополнительно, в таблице 7 указана растворимость железа в меди при данной температуре согласно [94].

Таблица 7 – Параметры диффузионных отжигов и результаты обработки концентрационных профилей при изучении диффузии железа в меди при высоких температурах.

T, K	$t, \text{ч}$	$D_{Fe}, \text{м}^2/\text{с}$	$c_{0Fe}, \text{ат.}\%$
923	720	$9.2 \cdot 10^{-17}$	0.3
973	522	$3.4 \cdot 10^{-16}$	0.4
1023	96	$5.7 \cdot 10^{-16}$	0.55
1073	75	$3.5 \cdot 10^{-15}$	0.8
1123	76	$4.4 \cdot 10^{-15}$	1.1
1173	30	$1.8 \cdot 10^{-14}$	1.5
1273	23	$7.2 \cdot 10^{-14}$	2.75

Таблица 8 – Сравнение результатов исследований объемной диффузии с литературными данными.

$D_0, 10^{-4} \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$	Температурный диапазон, К	Чистота меди	Источник
0,03	187	923...1273	99.995%	[89]
1,4	216,9	992...1347	99.998%	[95]
1,01	213,3	990...1329	99.998%	[96]
1,36	217,7	923...1343	99.995%	[97]
1,3	215,6	1005...1297	99.999%	[98]

Как видно из таблицы полученные параметры арениусовской зависимости отличаются от литературных данных согласно работам [95-98], которые, при этом хорошо сходятся между собой.

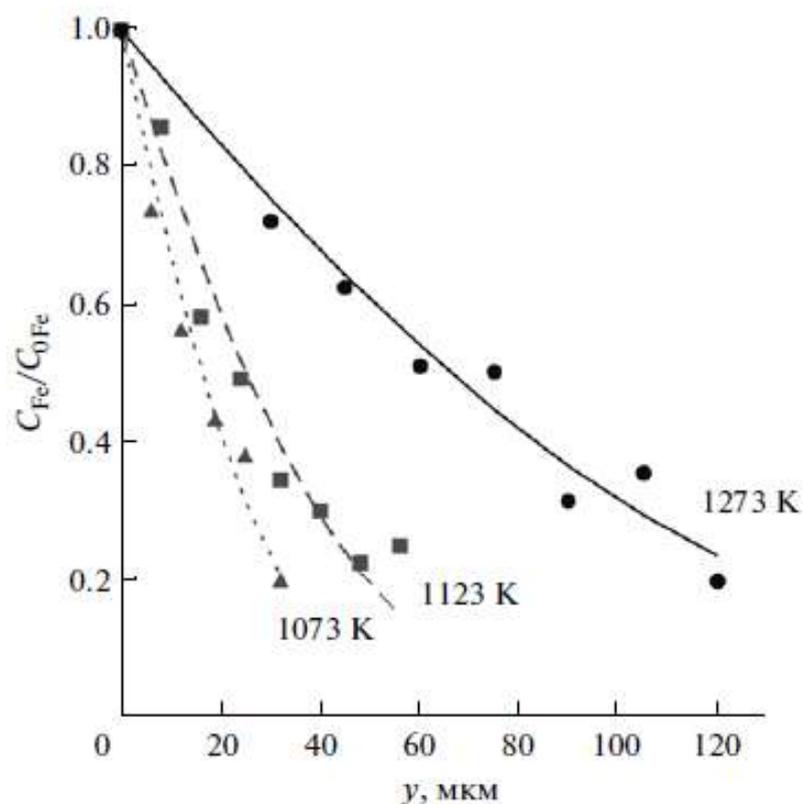


Рисунок 22 – Концентрационные профили для железа в меди при разных температурах

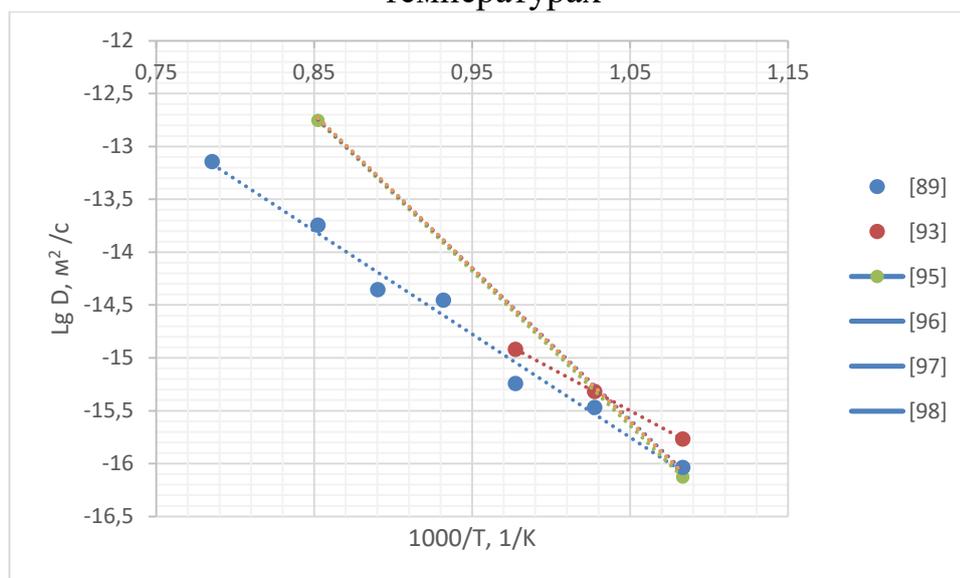


Рисунок 23 – Сравнение результатов измерения коэффициента объемной диффузии с имеющимися литературными данными.

Анализ концентрационных профилей, в том числе полученных при высоких температурах (рисунок 22), показал, что сами концентрационные профили измерены с достаточно высокой надежностью. Несколько удивительно, что отличие проявляется скорее при высокой температуре, чем при низкой. Отметим, что все остальные данными относятся к измерениям методом радиоактивных изотопов. Рассмотрение концентрационной зависимости для высокотемпературной части температурного диапазона представляет определенный теоретический интерес. Подобный анализ был проделан [89], однако он не описывает ни абсолютную величину, ни знак изменения. В работе [93] измерения были проведены повторно, в том числе на сплавах медь-железо и медь-сера. Однако, никаких значимых изменений не было найдено. С другой стороны отклонения составляли всего 30 % и могут считаться как незначительные.

Основные исследования были посвящены особенностям зернограничной диффузии в этой системе. Пробный эксперимент был проведен при температуре 550 °С, но особое внимание было уделено средне-температурному диапазону 650, 700, 750 °С который соответствует гомологическим температурам $T/T_{пл} = 0,68 - 0,75$. Постановка эксперимента включала два типа исследований – массивные образцы, аналогичные исследованию объемной диффузии и фольги.

Для массивных образцов получали концентрационные профили вблизи и вдали от границы зерна на основании результатов энергодисперсионного анализа или распределение концентраций поперек границы. Схема измерений представлена на рисунке 24. Границу зерна можно было надежно выявить травлением в 10 % водном растворе NH_4OH , как это было сделано в [90], отметить позицию индентором и переполлировать, чтобы травление не влияло на результат.

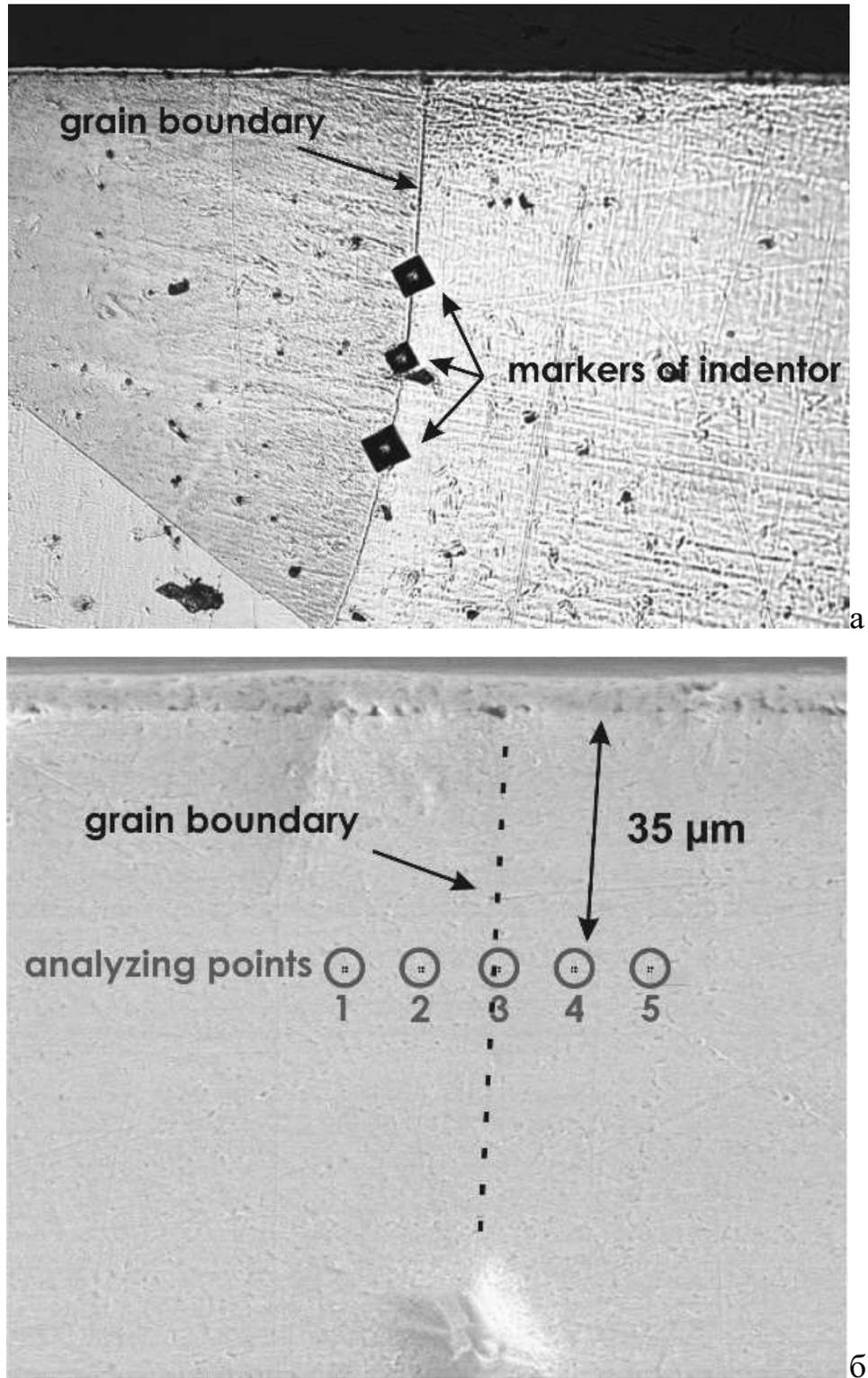


Рисунок 24 – Визуализация границы зерна и точки для сравнения концентраций вблизи и вдали границы зерна (образец отожженный при 550 °С, 1344 часа) [90].
Оптическая (а) и сканирующая электронная (б) микроскопия.

Однако, различия в концентрациях в точках 1÷5 обнаружено не было, хотя концентрация железа была значимо отлична от нуля и составляла примерно 0,3 ат.% (для образца представленного на рисунке 24).

Ниже, на рисунке 25 представлены микрофотографии шлифов, показывающих схему измерения вблизи и вдали границы зерна на примере образцов, отожженных при 700 °С (24 и 312 часов). Как видно, границы зерна достаточно легко визуализируются на сканирующем микроскопе, и учитывая, что путь объемной диффузии хорошо определяется, можно провести сравнительный анализ измеряемых профилей.

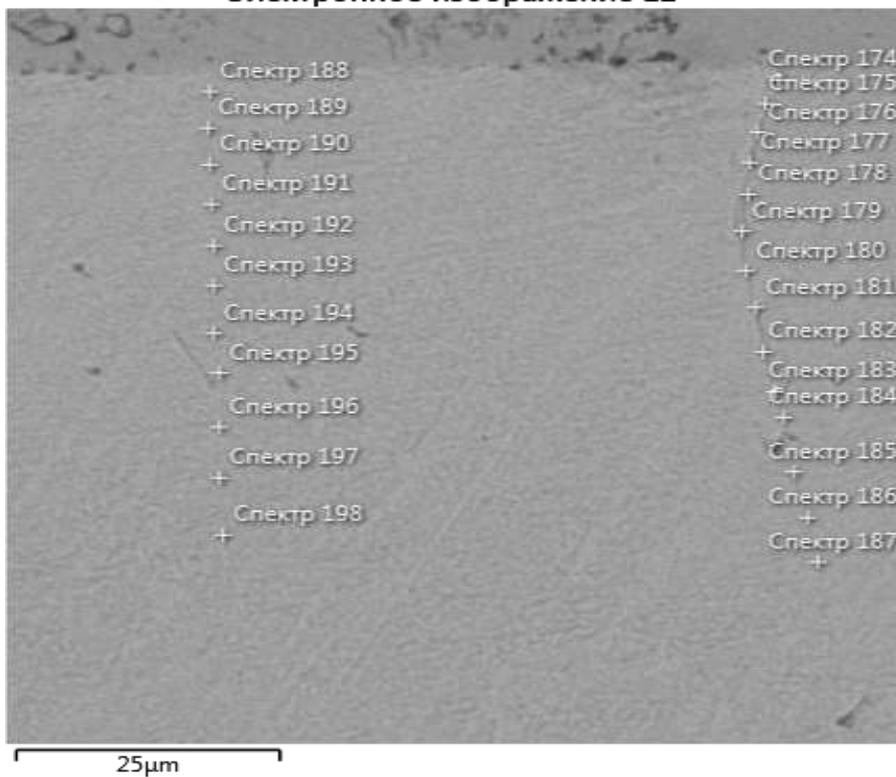
На рисунках 26 и 27 представлены сравнение концентрационных профилей при разных режимах исследования. Как видно из рисунков, для всех проведенных измерений не наблюдается различия в распределении концентрации.

Для того, чтобы удостовериться в надежности полученных данных, использовали исследование медных фольг с фиксацией концентрации на обратной стороне фольги. Использовали фольгу, аналогичную использованной в работах по измерению поверхностного натяжения, а ее толщина фиксирована и равнялась 18 мкм. Температурный интервал исследований был аналогичен исследованиям на массивных образцах. Пример получаемого изображения и результат анализа представлен на рисунке 28.

Электронное изображение 3



Электронное изображение 12



а)

б)

Рисунок 25 – Микрофотография шлифа для образца, отожженного при 700°C а) 24 ч и б) 312 ч.

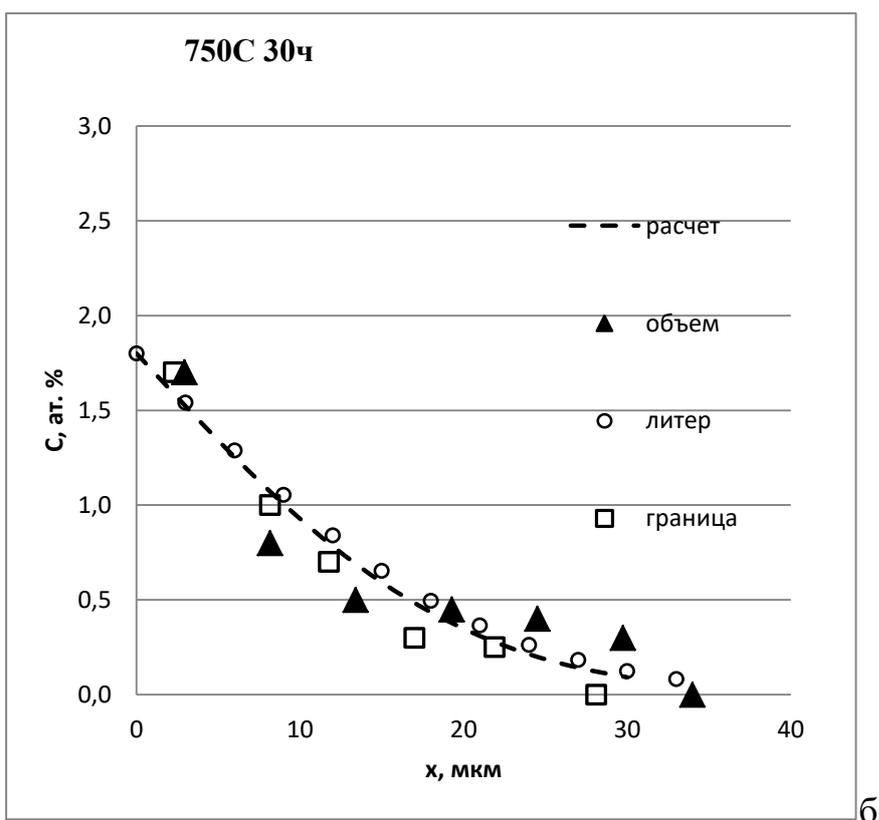
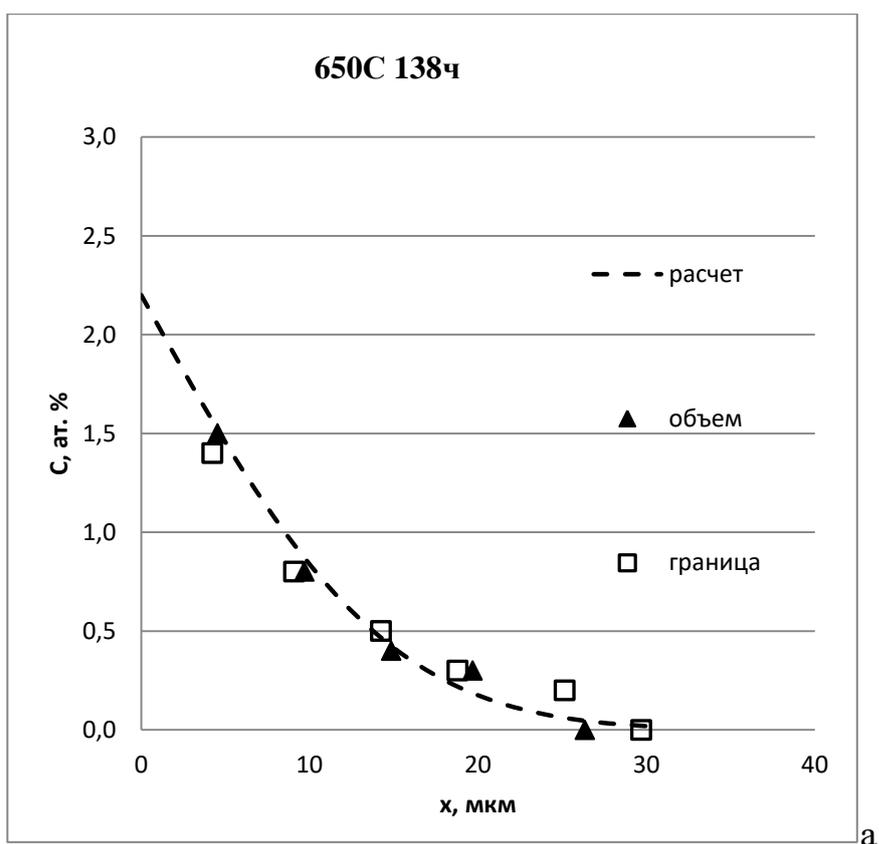


Рисунок 26 – Концентрационные профили вблизи и вдали от границы зерна после отжигов при 650 и 750 °С.

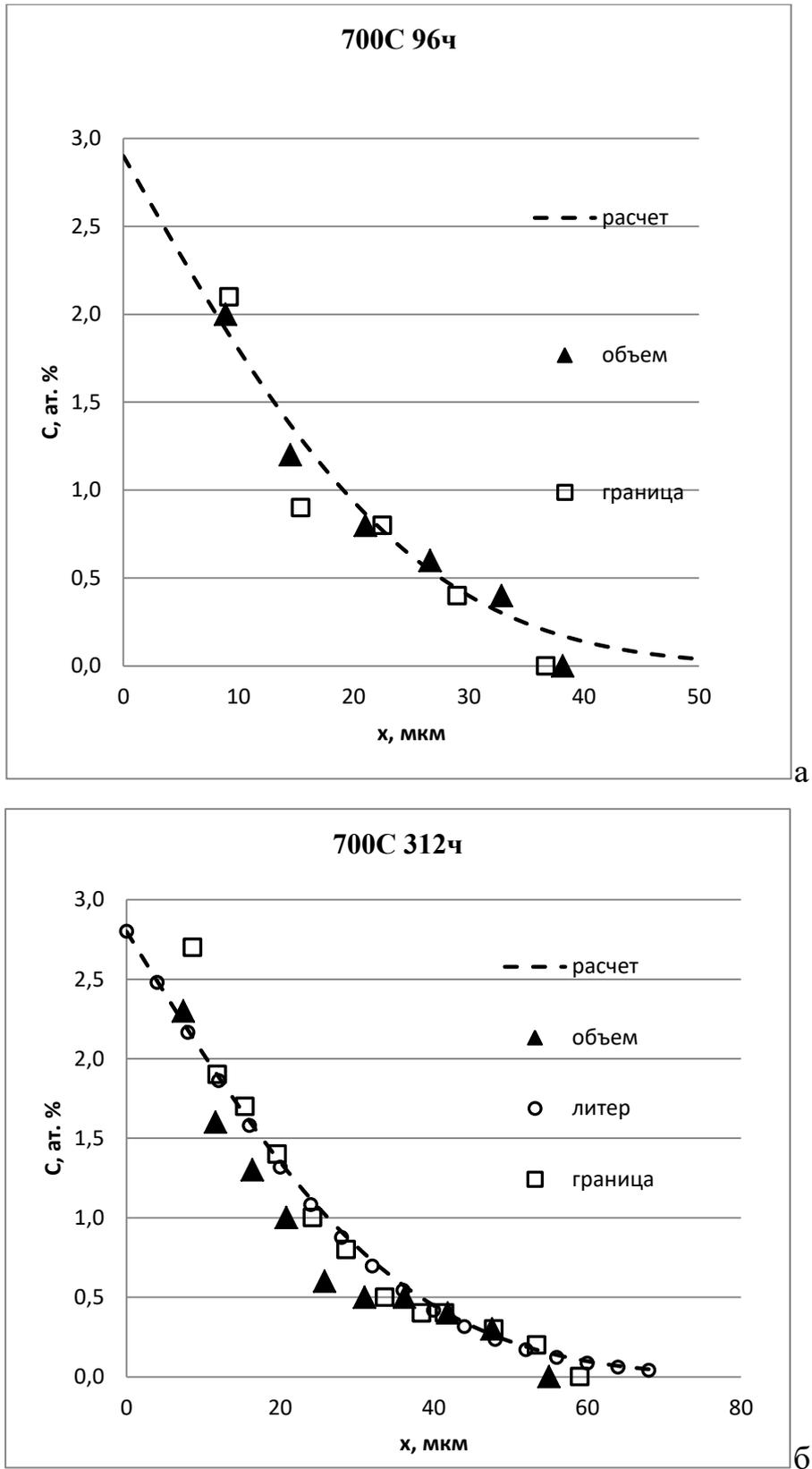
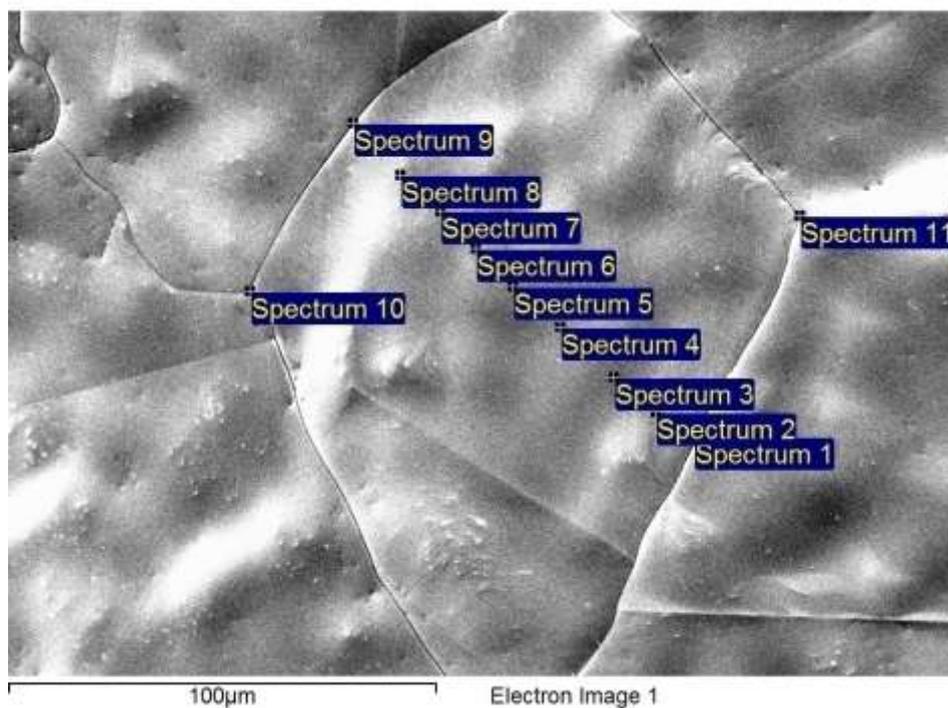
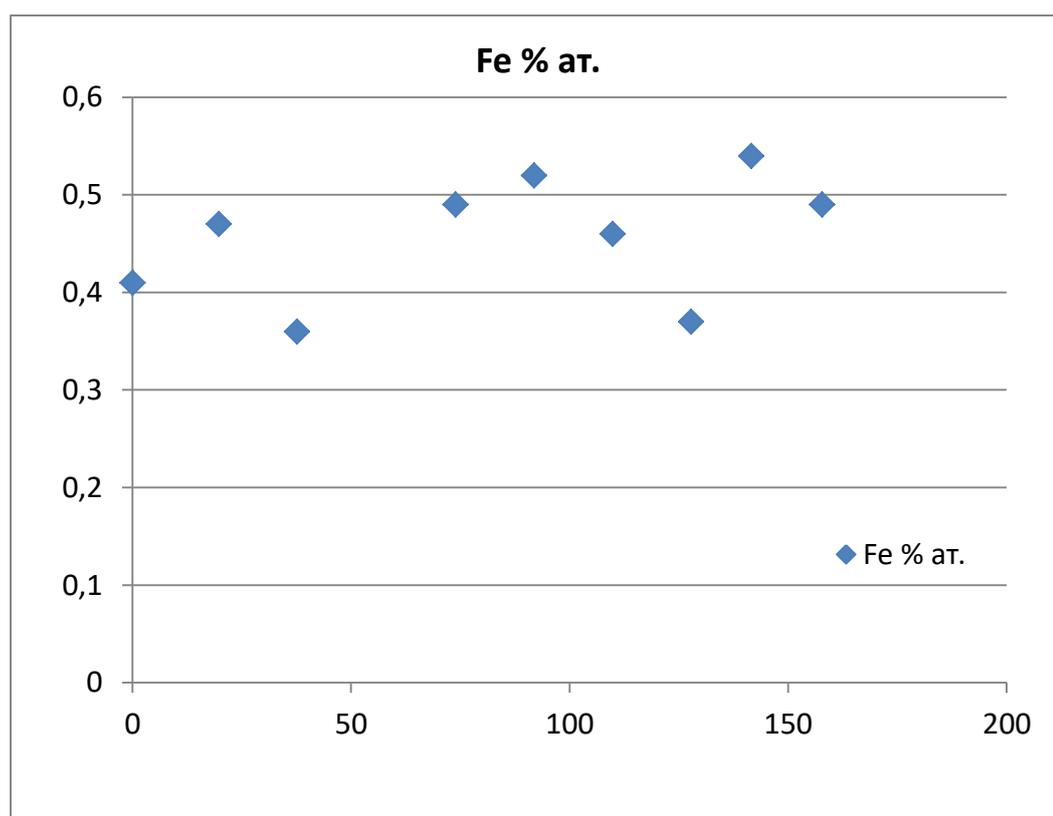


Рисунок 27 – Концентрационные профили вблизи и вдали от границы зерна после отжигов при 700 °С в течении 96 (а) и 312(б) часов.



а



б

Рисунок 28 – Микрофотография фольги с нанесенным Fe после отжига 750 °С, 70 ч (а) и зависимость концентрации железа от расстояния от границы зерна(б) (начиная с точки 9).

Понятно, и это было показано, на системах Cu-Ni и Cu-Ag [92,93, 99], что на обратной стороне вместе выхода границ зерен концентрации должны быть выше,

чем вдали от места выхода, если имеет место ускоренная зернограничная диффузия. Как было показано, увеличенная концентрация наблюдается для никеля и серебра, а также для меди в серебре. В таблице 9 приведены температурно-временные интервалы для исследованных образцов медь/железо.

Таблица 9 – Температурно-временные интервалы системы Fe-Cu и оценки пути диффузии по объему и по границам зерен.

Тип образца	T, °C	t, час	$D \times 10^{17}$, м ² /с	L _{об} , мкм	$\delta D_{ГЗ} \times 10^{20}$, м ³ /с	2L _{ГЗ} , мкм, s=1	2L _{ГЗ} , мкм, s=0,2	2L _{ГЗ} , мкм, s=0,1	2L _{ГЗ} /L _{об} , s=0,1
Фольги	650	40	9,2	7	1,8	51	23	16	2,2
	650	65	9,2	9	1,8	57	26	18	2,0
	650	120	9,2	13	1,8	67	30	21	1,7
	650	192	9,2	16	1,8	75	34	24	1,5
	700	12	34,0	8	3,3	36	16	11	1,5
	700	24	34,0	11	3,3	43	19	14	1,3
	700	45	34,0	15	3,3	50	22	16	1,1
	700	68,5	34,0	18	3,3	56	25	18	1,0
	750	15	57,0	11	5,5	43	19	14	1,2
	750	27	57,0	15	5,5	50	22	16	1,1
	750	70	57,0	24	5,5	64	29	20	0,8
	750	140	57,0	34	5,5	76	34	24	0,7
	750	169	57,0	37	5,5	79	36	25	0,7
Массивные пластины Fe в Cu	750	30	57,0	16	5,5	52	23	16	1,0
	650	138	9,2	14	1,8	69	31	22	1,6
	550	1344	0,4	9	0,5	136	61	43	4,9
	700	24	34,0	11	3,3	43	19	14	1,3
	700	96	34,0	22	3,3	61	27	19	0,9
	700	192	34,0	31	3,3	72	32	23	0,7
	700	312	34,0	39	3,3	82	36	26	0,7

Для обсуждения корректности выбранных режимов сравним полученный результат с оценками пути объемной и зернограничной диффузии, используя имеющиеся данные для объемной диффузии железа в меди и зернограничной самодиффузии меди. Путь диффузии оценивали аналогично подходу упомянутому выше:

$$L_{об} = 2\sqrt{Dt} \quad \text{и} \quad L_{ГЗ} = \sqrt{\frac{s\delta D_{ГЗ}}{2}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}}$$

Так как в системе можно считать концентрацию на поверхности постоянной, то для оценки рассмотрим, что означают эти длины, с точки зрения математического описания концентрационного профиля. Согласно уравнениям (73) и (7) глубина проникновения по объему $L_{об}$ соответствует концентрации $C=0,157 C_0$, а глубина проникновения по границе зерна $2L_{ГЗ}$: $C=0,135 C_0$, то есть примерно одинаковому уровню падения концентрации. Коэффициент обогащения s вводили как параметр, варьирующий значение тройного произведения без какого-либо дополнительного смысла.

Проведенные расчеты показывают, что выбранные режимы соответствуют поставленной задаче об изучении зернограничной диффузии с использованием метода МРСА. Путь объемной диффузии везде превышает 5 мкм, что необходимо для фиксации диффузионного проникновения выбранным методом, а оценка фишеровского пути диффузии показывает, что при наличии какого-либо обогащения ГЗ должна наблюдаться опережающая зернограничная диффузия. Даже если же принять различие тройного произведения ЗГД и двойного произведения самодиффузии в порядок, то пути диффузии сопоставимы. Учитывая, что отток в объем на самом деле меньше, чем рассчитываемый в модели Фишера или Уиппла (при наличии прямого потока в объем с поверхности истинный градиент концентрации от ГЗ в объем меньше), то некоторое опережение должно наблюдаться для всех выбранных условий. Причем, это должно наблюдаться даже в случае коэффициента обогащения значительно меньше 1.

2.4 Диффузия кобальта в медь

Аналогичные исследования проведены для диффузии кобальта в поликристаллической меди. Исследования проводили в интервале температур 600 – 800 °С. Кобальт также наносили электрохимическим методом на медные пластины из хлоридного электролита (дистиллированная вода 500 мл, хлорид аммония 36 г, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 72 г, Уротропин (40% раствор) 40 мл, общая pH – 7,5). Далее образцы отжигали в предварительно вакуумированных кварцевых ампулах [100].

Ниже, на рисунке 29 представлен сравнительный анализ профилей зернограничной и объемной диффузии при разных температурах.

Совокупность результатов исследования представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Температурно-временные интервалы системы Co-Cu и оценки пути диффузии по объему и по границам зерен.

Тип образца	T, °C	t, час	$D \times 10^{16}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$L_{\text{об}}$, мкм	$\delta D_{\Gamma\text{з}} \times 10^{20}$, $\text{м}^3/\text{с}$	$2L_{\Gamma\text{з}}$, мкм, $s=1$	$2L_{\Gamma\text{з}}$, мкм, $s=0,3$	$2L_{\Gamma\text{з}}$, мкм, $s=0,1$	$2L_{\Gamma\text{з}}/L_{\text{об}}$, $s=0.1$
Массивные пластины	800	50	16,3	34	8,7	57	31	18	0,5
	800	100		48	8,7	68	37	21	0,4
	700	130	1,1	16	3,3	83	45	26	1,6
	700	160		18	3,3	87	48	27	1,6
	600	1536	0,067	12	1,0	178	97	56	4,6

Как видно, основным полученным результатом также является отсутствие опережающей зернограничной диффузии, что указывает на схожесть процессов в данной системе и системе Fe-Cu. Если отсутствие опережения при максимальной температуре может быть объяснено за счет уменьшения тройного произведения ЗГД на порядок, то при низкой температуре требуется дополнительно уменьшать значение как минимум еще на порядок величины.

Аналогичные исследования проведенные на фольгах, показали результат аналогичный железу. В таблице 11 представлены результаты исследований поверхностей фольг, а на рисунке 30 – микрофотографии образцов.

Таблица 11 – Средние значения концентраций диффундирующего вещества на обратной стороне фольги, в зоне тройного стыка (ТС), на границе зерна (ГЗ) и в объеме зерна.

Fe			Co			Ni		
ТС	ГЗ	объем	ТС	ГЗ	объем	ТС	ГЗ	Объем
750 °С, 27 часов								
0,32	0,31	0,29	0,32	0,34	0,34	1,6	1,7	0,95
650 °С, 120 часов			650 °С, 120 часов			650 °С, 70 часов		
0.33	0.31	0.33	0.32	0.34	0.26	1,8	1,85	1.1

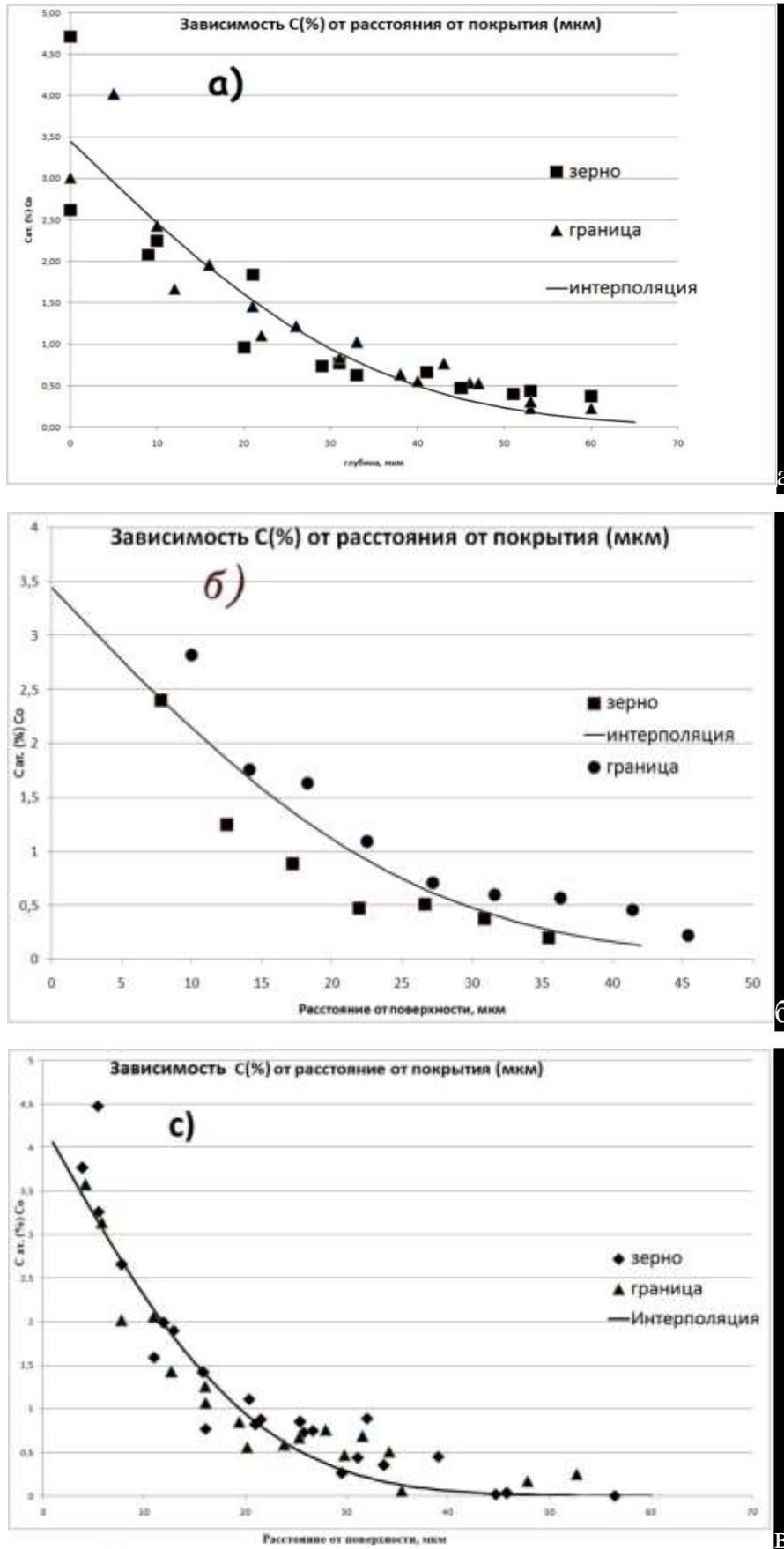
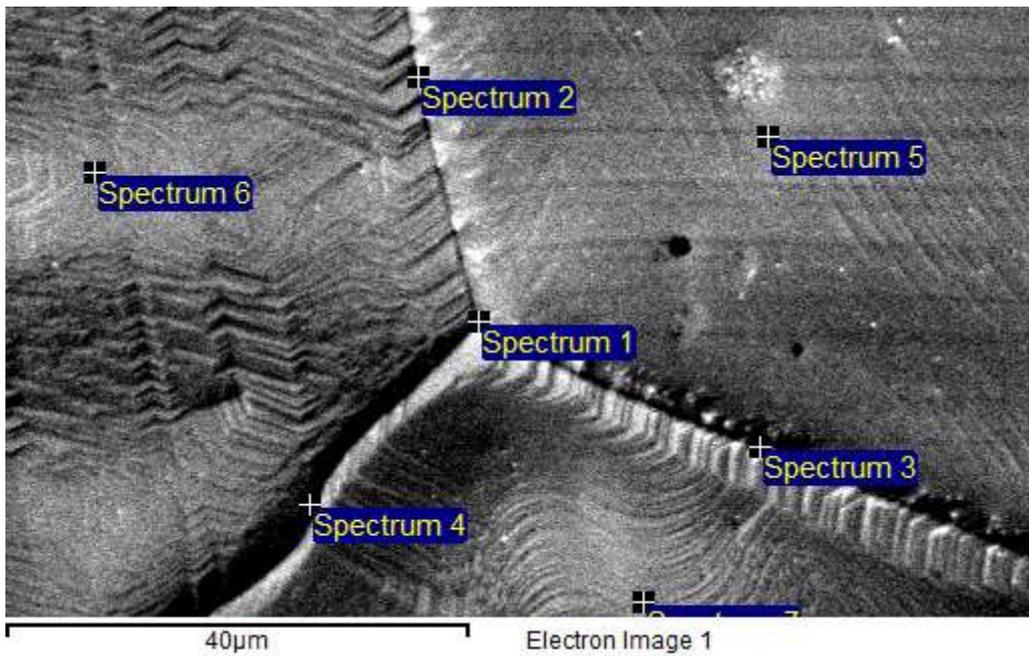
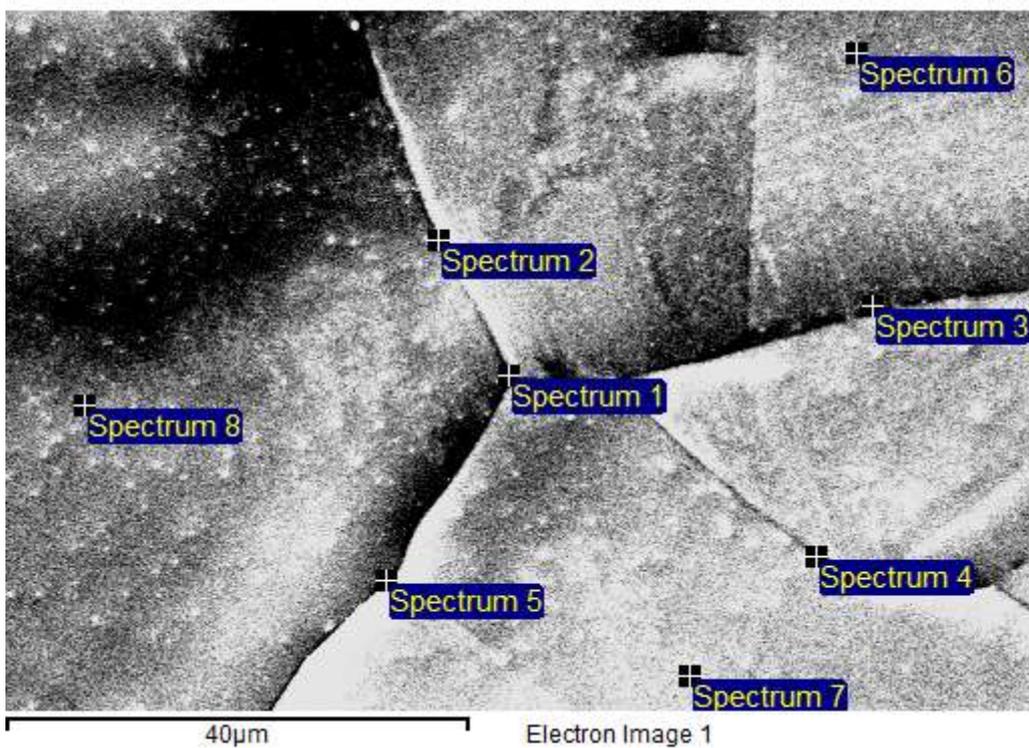


Рисунок 29 – Сравнение концентрационных профилей для кобальта в меди вблизи и вдали от границы зерна: а) – 700 С, 130 ч, б) – 800 С, 50 ч, в) – 600°С, 1536 ч



a



б

Рисунок 30 – поверхности фольг после термического травления при изучении диффузии железа (а) и кобальта (б) в меди.

2.5 Результаты исследования зернограничной диффузии железа и кобальта методом радиоактивных изотопов

Исследования методом радиоактивных изотопов для железа в меди были проведены двумя группами. Первая работа была выполнена группой под руководством Ж. Бернардини [101], в которой был получен результат при одной единственной температуре (719 К), для диффузии Fe в меди, сплаве меди с 0,091% Fe, а также одновременной диффузии изотопов Fe и Zn.

Полученный численный результат при диффузии только железа:

$$s\delta D_{ГЗ} (\text{Fe в Cu}) = 5.9 * 10^{-22} \text{ м}^3/\text{с}$$

и

$$s\delta D_{ГЗ} (\text{Fe в Cu} + 0,091 \text{ ат. \%Fe}) = 2.3 * 10^{-22} \text{ м}^3/\text{с},$$

а при совместной диффузии железа и цинка:

$$s\delta D_{ГЗ} (\text{Fe в Cu}) = 4.2 * 10^{-22} \text{ м}^3/\text{с}$$

и

$$s\delta D_{ГЗ} (\text{Zn в Cu}) = 1.8 * 10^{-21} \text{ м}^3/\text{с}$$

При этом авторы указывают на аномальный профиль ЗГД Fe при диффузии железа (и совместной диффузии с цинком) в чистую медь. Профили, демонстрирующие аномальное искривление в начальной части, представлены на рисунке 31.

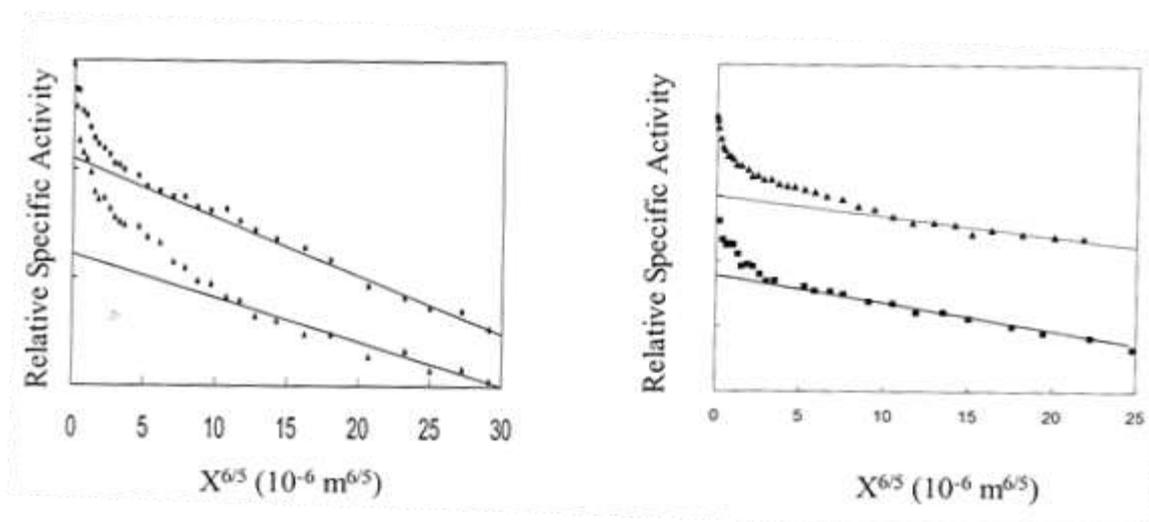


Рисунок 31 – Результат исследования зернограничной диффузии при (а) одновременной диффузии Zn^{65} (верхний профиль) и Fe^{59} (нижний профиль) в чистую медь и (б) диффузии Fe^{59} в чистую медь (верхний профиль) и раствор $Cu-0.091$ ат.% Fe (нижний профиль), согласно [101]

С одной стороны, полученные результаты не вызывают особого удивления, кроме, может быть снижения коэффициента ЗГД при предварительном легировании. Однако, искривление профиля на начальном участке не может быть связано с объемной диффузией, так как путь объемной диффузии составляет 0,2 мкм для железа и 9 мкм для цинка. Авторы связывают это с вкладом нелинейной изотермы сегрегации (в простейшем случае изотермы Маклина). Однако, такое описание (подробнее будет рассмотрено ниже) требует значительного коэффициента обогащения границы зерна, о чем авторы и сделали вывод, хотя в качестве причины они указывают на разницу в размерах атомов, что, очевидно не может быть для этой системы.

С другой стороны, полученное значение тройного произведения в 2 -3 раза меньше значения, которое можно получить экстраполяцией данных для двойного произведения меди

$$\delta D_{ГЗ} (Cu \text{ при } 719 \text{ K}) = 8 * 10^{-22} \text{ м}^3/\text{с}$$

и наличие сильной зернограничной адсорбции противоречит такому соотношению. Ведь это потребует значительно меньшего коэффициента зернограничной диффузии.

Во вторую группу можно отнести цикл исследований группой из университета Мюнстера под руководством С. Дивинского [59, 102, 103]. В хронологически первой работе [102], к сожалению лишь постулируется как основной вывод наличие сильной зернограничной адсорбции. Такой вывод сделан исходя из результатов измерения концентрационных профилей, которые были обработаны в рамках моделей для диффузионного режима «С», так как спрямлялись данные только в координатах $\ln I \sim y^2$. При этом полученные данные хорошо спрямлялись в широком диапазоне температур до 900 К и коэффициент ЗГД диффузии мог быть описан как:

$$D_{ГЗ} = 5,6 \times 10^{-6} \times \exp\left(-\frac{121000}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Полученные значения коэффициента зернограничной диффузии неожиданно много меньше, чем результаты параметры диффузии всех остальных элементов.

Повышение температуры до 949 К привело к эффекту, аналогичному, наблюдаемому в работе Бернардини, а именно – существенному искривлению начального участка профиля, как это показано на рисунке 32.

Причем если «хвост» спрямляется в координатах, характерных для режима «В», то второй участок – в координатах для режима «С».

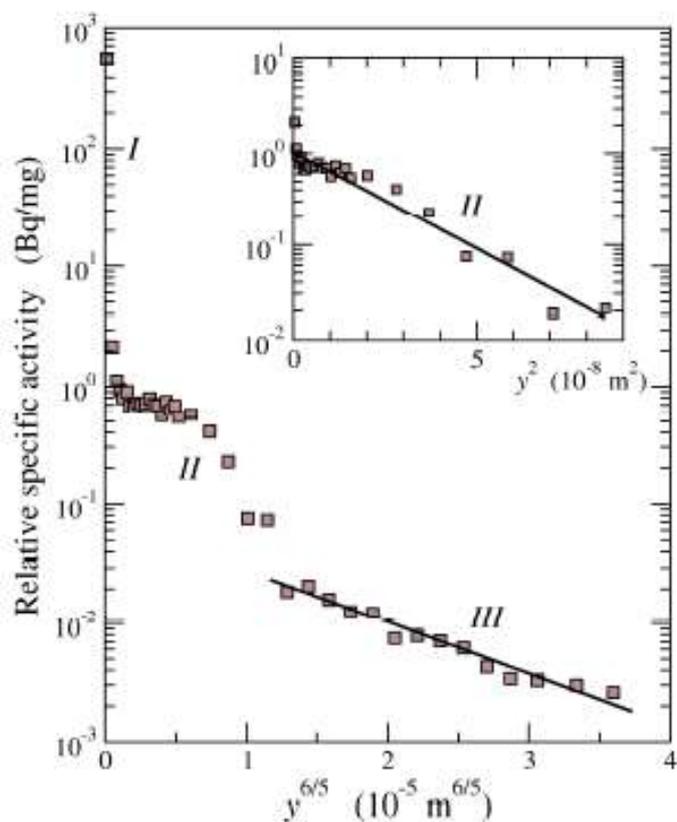


Рисунок 32 – концентрационный профиль для Fe в меди при $T=949$ К, согласно работе [102].

Более детально эти результаты представлены в работе [59], в которой проведен формальный анализ принадлежности одной из диффузионных кинетик. В работе указывается, что путь объемной диффузии варьируется от 0,3 нм ($T=528$ К, время отжига $t=1,29 \cdot 10^6$ с) до 750 нм ($T=873$ К, время отжига $t=3,81 \cdot 10^4$ с). Вывод, который можно сделать из представленных данных – коэффициент обогащения должен быть около 10^4 при максимальной температуре, чтобы формально удовлетворить критериям разделения диффузионных кинетик. При более высоких температурах авторы рассматривают диффузионный процесс, как диффузию в режиме «В». На рисунке представлены концентрационные профили в двух спрямляющих координатах ($\lg I \sim y^{6/5}$ и $\lg I \sim y^2$) из которых видно, что выбор по координатам спрямления сделать достаточно сложно.

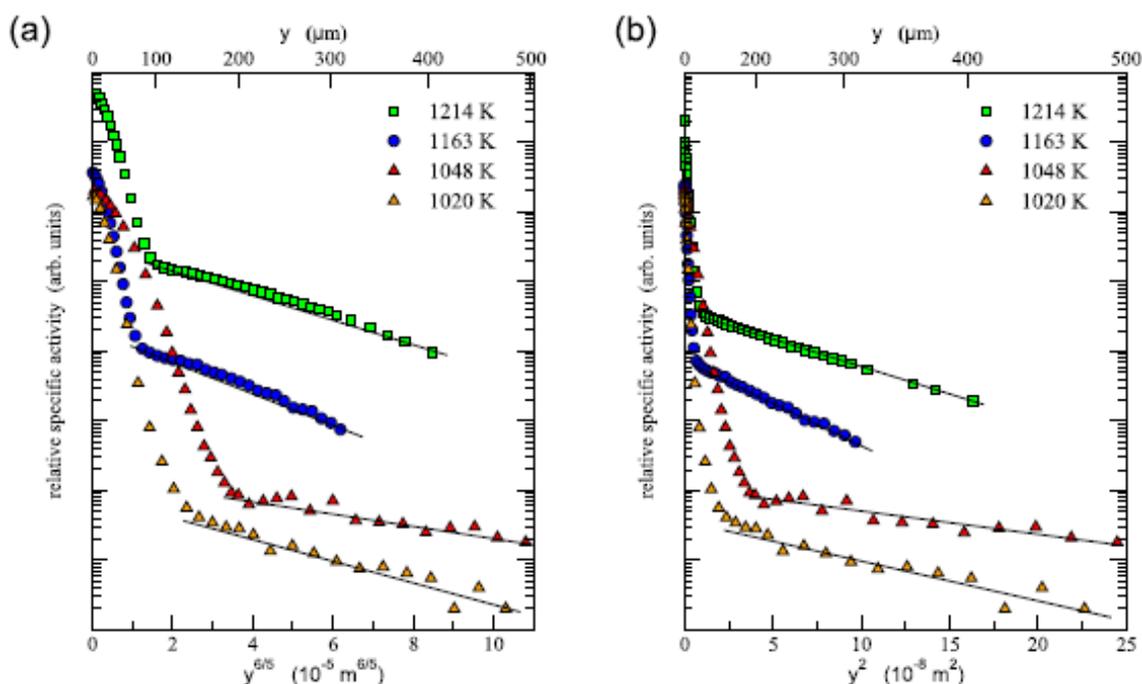


Рисунок 33 – Концентрационные профили, построенные в координатах $\lg I \sim y^{6/5}$ и $\lg I \sim y^2$ [59].

Особенно странным выглядит начальный участок, который обычно относится к объемной диффузии, и, как и ранее в работе [101] многократно больше пути объемной диффузии. На профиле слева видно, что искривление происходит на участке от начала отсчета до 50-200 мкм, хотя согласно приведенным в работе оценкам путь объемной диффузии составляет $10 \div 30$ мкм. В этом смысле, данные на графике слева выглядят более логичным. Однако, принимая справедливым построение на рисунке справа, то значения тройных произведений будут соответствовать приведенным в таблице 12.

Таблица 12 – Значения тройных произведений ЗГД железа в меди чистотой 5N8 в зависимости от температуры.

T, K	979	984	1020	1048	1052	1099	1163	1214	1247
$P, 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$	3,77	10,1	2,84	7,54	31,1	32	31	89,5	72,5

Используя уравнение Аррениуса можно получить:

$$s\delta D_{ГЗ} (\text{Fe в Cu}) = 9,1 \times 10^{-12} \times \exp\left(-\frac{121000}{RT}\right) \text{ м}^3/\text{с}$$

Полученные значения многократно (2 порядка) превышают значения двойного произведения зернограницной самодиффузии для этих температур.

Сравнивая тройное произведение ЗГД и полученный коэффициент зернограницной диффузии можно видеть, что либо коэффициент обогащения не зависит от температуры (как и ширина границы зерна), либо они компенсируют друг друга. Если коэффициент обогащения считать связанным с термодинамически обоснованной константой равновесия процесса адсорбции, то такой вывод приводит к тому, что $\Delta H_{\text{адс}} \approx 0$. Однако, встает вопрос о причине высокого значения коэффициента обогащения границы зерна. Обычно, считается, что именно энергетический фактор определяет высокое значение адсорбции.

Рассматривая коэффициент обогащения как равновесный:

$$s_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^{\text{адсСТ}}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_i^{\text{адсСТ}}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i^{\text{адсСТ}}}{RT}\right) \quad (74)$$

Учитывая, что конфигурационная энтропия редко когда имеет вклад больше чем R , получим, что энтропийный фактор не выходит из диапазона $0,3 \div 3$. Таким образом, либо следует признать, что коэффициент обогащения очень далек от равновесного значения, либо предположение о сильной сегрегации не соответствует данному случаю, но в таком случае все результаты математической обработки должны быть существенно пересмотрены.

Третья работа [103] в этой серии посвящена влиянию предварительного легирования, на зернограницную диффузию. В работе рассмотрено влияние предварительно введенного железа в медь. Основные результаты работы представлены ниже в таблицах 13 и 14.

Таблица 13 – Тройное произведение зернограничной диффузии железа в меди (4N5) при $T=1000\text{K}$, в зависимости от концентрации предварительно введенного железа.

Содержание Fe, масс. %	0	0,18	0,45	0,6	0,8
P (1000K), $10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$	0,97	3,8	2,0	2,0	1600

Таблица 14 – Значения тройного произведения зернограничной диффузии железа в меди в сплаве с 0,8 масс.%Fe при разных температурах.

T , К	717	900	1000	1100
P , $10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$	$9,5 \times 10^{-3}$	0,61	$1,6 \times 10^3$	12

Видно, что полученные значения тройного произведения в 100 раз меньше чем приведенные выше (если не рассматривать сплав, содержащий 0,8 ат. % Fe) и несколько ниже значений для двойного произведения самодиффузии меди. Второе, что бросается в глаза – резкий, на 3 порядка, рост для сплава с 0,8 масс % Fe. Причем этот эффект наблюдается только для температуры 1000 К.

Исключая эту температуру из построения аррениусовской зависимости можно получить следующее уравнение, для сплава, содержащего 0,8 % Fe:

$$s\delta D_{ГЗ} (\text{Fe в Cu} + 0.8\%\text{Fe}) = 7,6 \times 10^{-14} \times \exp\left(-\frac{122000}{RT}\right) \text{ м}^3/\text{с}$$

Заметим, что это сплав двухфазный, и при температуре 1000 К растворимость, по оценкам авторов, сделанных с помощью ThermoCalc составляет 0,5 масс. % и лишь при температуре 1100 К он становится однофазным (растворимость примерно равна 0,8 масс.%).

Таким образом, набор имеющихся данных свидетельствует о противоречивой картине. Сделанное авторами предположение о сильной положительной адсорбции Fe на ГЗ Cu выглядит не очень убедительно, и приводит к получению крайне противоречивых данных. В тоже время, результаты

исследований в меди чистотой 4N5 более логичны и укладываются в общий набор предсказаний. Даже удивительный результат для сплава 0,8 масс % Fe может быть объяснен с точки зрения влияния зернограничной адсорбции. Если предположить, что при температуре 1000 К максимум поверхностного натяжения лежит между концентрациями 0,6 и 0,8 %, то при этих условиях отрицательная адсорбция сменяется положительной, а, соответственно, даже при монотонном изменении коэффициента зернограничной диффузии будет наблюдаться резкое увеличение тройного произведения. Правда, и это уже упоминалось выше, сплав в равновесии двухфазный, однако, такое небольшое пересыщение может существовать достаточно долго.

Вопрос о причинах аномально глубоких проникновений в случае очень чистой меди 5N8 подлежит отдельному рассмотрению. Авторы [102] обсуждали вопрос о возможной рекристаллизации (или точнее миграции границ) и даже получили экспериментальное свидетельство его наличия. Однако, эта версия отложена.

При этом результат, полученный на меди чистотой 4N5 не противоречит наблюдаемой картине в исследованиях методами МРСА, что ниже будет показано расчетами.

Практически аналогичная картина наблюдается для диффузии кобальта в меди. Исследования методов радиоактивных изотопов в широком интервале температур (550-1150 К) были проведены в работе [60]. Аналогично случаю диффузии Fe при низких температурах выбранные режимы не соответствовали классической формулировки режима «С», если не принять очень большой коэффициент обогащения. Оценка пути объемной диффузии в диапазоне температур принятому авторами как режим «С» (550-850 К) дает от 1,1 до 760 нм, что превышает значительно ширину границы зерна. Авторы приняли, что коэффициент обогащения для Co в Cu превышает 10^3 , что позволяет интерпретировать результаты в выбранном ими варианте и получили, соответственно:

$$D_{ГЗ}(\text{Co в Cu}) = 4,9 \times 10^{-8} \times \exp\left(-\frac{101000}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с},$$

$$s\delta D_{ГЗ}(\text{Co в Cu}) = 7,4 \times 10^{-17} \times \exp\left(-\frac{66000}{RT}\right) \text{ м}^3/\text{с}$$

Комбинируя эти данные был оценен и коэффициент обогащения:

$$s(\text{Co в Cu}) = 3,0 \times \exp\left(-\frac{34700}{RT}\right)$$

Кроме критики к самому подходу, надо отметить, что внешний вид профилей, как и в случае диффузии железа не очень соответствовал используемой модели зернограничной диффузии Созуоки. На рисунке 34 представлены профили активности изотопа по глубине в режимах «С» вверху, и в режиме «В» внизу.

Видно, что при 550 К наблюдается два характерных излома, но с учетом большой ошибки в определении интенсивности излучения второго «хвоста» ЗГД эти данные не обрабатывали. При этом для всех профилей ЗГД, где применяли режим «С» наблюдается излом, характерный для объемной диффузии, хотя размер этой зоны превышает путь диффузии на 2 порядка. Аналогичную картину можно видеть и на рисунке 34 (в) для диффузии в режиме «В», где путь объемной диффузии должен быть 10 мкм при 950 К, но очевидно больше.

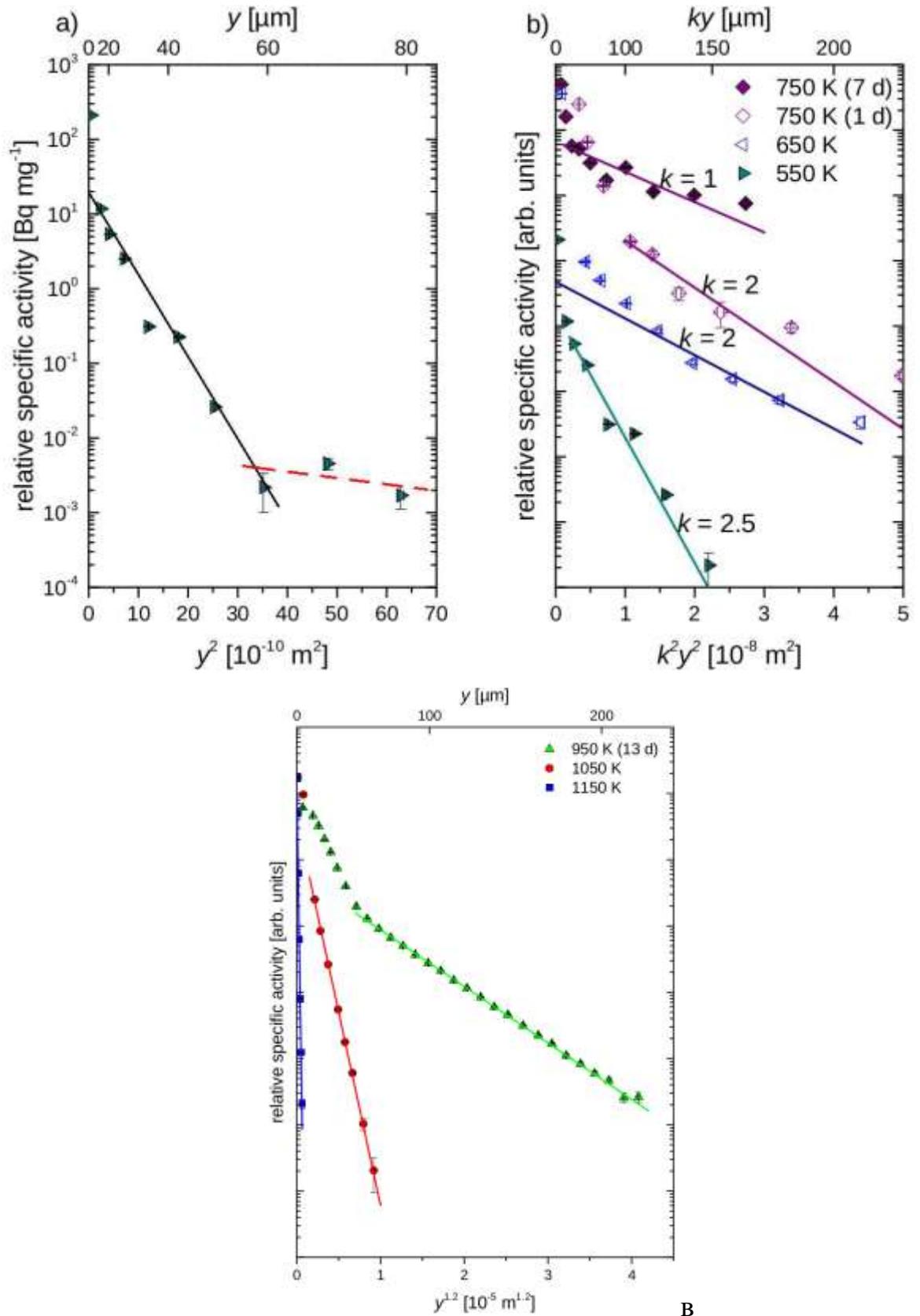


Рисунок 34 – Концентрационные профили ЗГД кобальта при 550 К (а), при диффузии в режиме «С» (б) и при диффузии в режиме «В» (в) согласно [60].

Коэффициент обогащения ГЗ меди кобальтом был получен в работе [104] с использованием метода Мессбауэровской спектроскопии.

Полученная температурная зависимость представлена в виде:

$$s(\text{Co в Cu}) = 0,5 \times \exp\left(-\frac{700}{RT}\right)$$

Согласно этим данным коэффициент обогащения практически постоянный и близок к значению 0,5.

Таким образом, наблюдаемые аномалии в параметрах ЗГД скорее следует отнести к не вполне корректной интерпретации результатов радиоизотопного измерения. Действительно, подбор координат спрямления – не самый однозначный вариант доказательств, по- крайней мере, в данном случае. При этом отрицательная адсорбция на ГЗ имеет больше обоснований.

2.6 Оценка параметров диффузии по росту фаз на ГЗ

Еще одним доказательством того, что параметры диффузии железа и кобальта в меди ниже, чем для самодиффузии являются исследования проведенные [105, 106] по диффузионному росту Co-Fe частиц на границах зерен меди. Исследования скорости роста частиц проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии используя образцы, отожженные при температуре 873 К. На рисунке представлены микрофотографии, взятые для расчета.

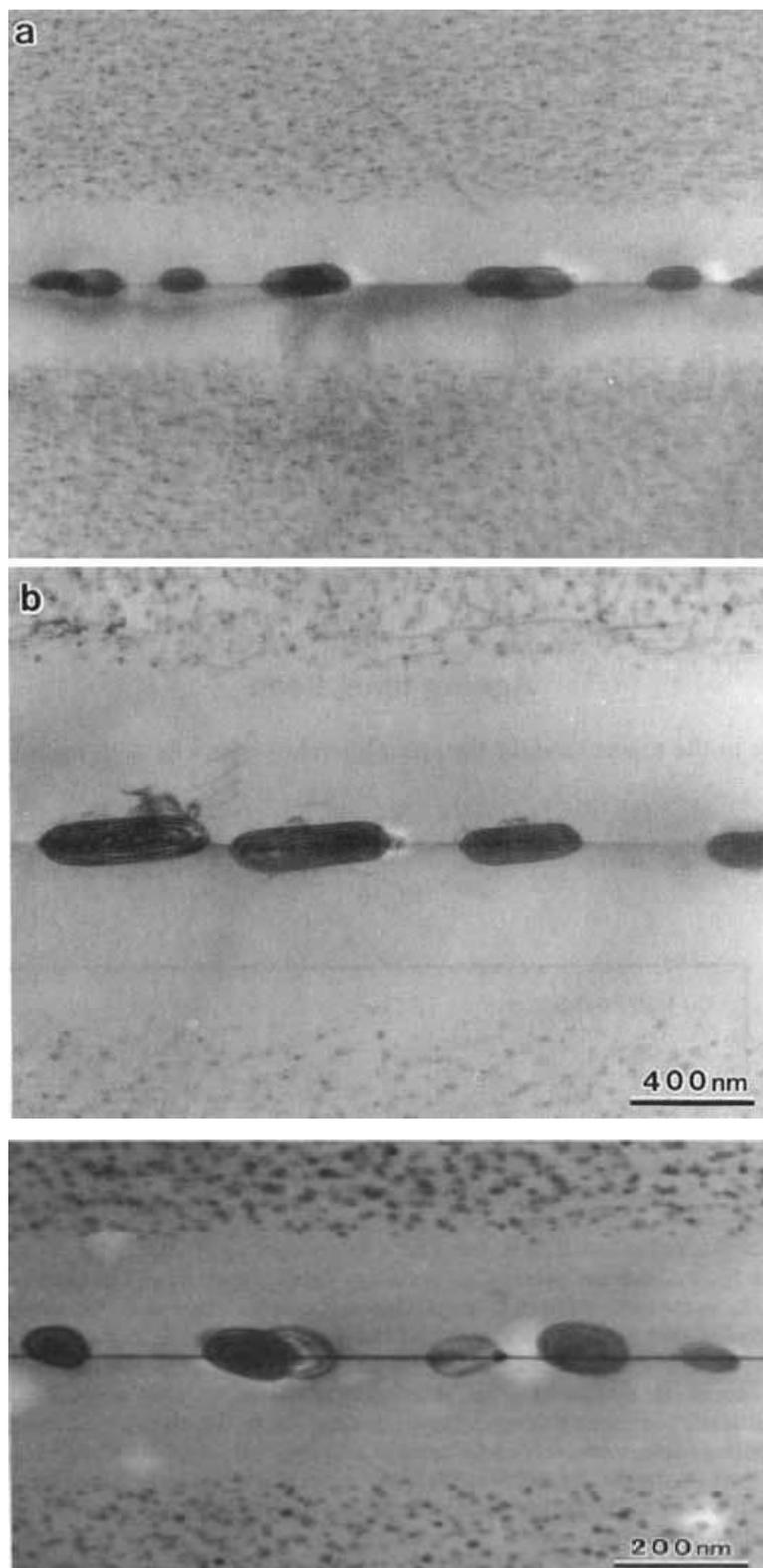


Рисунок 35 – Фотографии, полученные на просвечивающем электронном микроскопе после 8 и 48 часов отжига на границе с углом разориентировки 20° (а) 10° (б) и при температуре 873 К, согласно [106].

Расчет параметров зернограничной диффузии проводили в рамках модели Спейта для роста фаз [107]

Согласно этой модели скорость роста частиц может быть рассчитана как

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{2D_{ГЗ}\omega\gamma\Omega C}{3ABkTr_i^2} \left[\left(\frac{\bar{I}}{r} \right) - \frac{1}{r_i} \right], \quad (75)$$

где $\left(\frac{\bar{I}}{r} \right) = \sum_n \left(\frac{1}{r_i} \right) / n$,

$B = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{n}{f} \right)$,

а $\left(\frac{n}{f} \right)$ – число частиц на единицу поверхности границы зерна. Величина

$A = \left[\frac{2}{3} - \frac{\gamma_{ГЗ}}{2\gamma} + \frac{1}{3} \left(\frac{\gamma_{ГЗ}}{2\gamma} \right)^3 \right]$ – геометрический параметр, определяющий кривизну частиц;

γ , $\gamma_{ГЗ}$ и γ_s – поверхностные натяжения межфазной поверхности, границы зерна и свободной поверхности.

При выводе уравнения было сделано предположение, что концентрация в границе зерна и в объеме одинаковы. С учетом коэффициента обогащения границы можно получить

$$s\delta D_{ГЗ} = \frac{3 \cdot A \cdot B \cdot R \cdot T \cdot r^4}{4 \cdot \gamma \cdot \Omega \cdot C \cdot \tau}, \quad (76)$$

где δ – ширина ГЗ;

C – концентрация железа;

Для оценки можно поверхностное натяжение как $\gamma_s = 1,9$ Дж/м² и $\gamma_{ГЗ} = \frac{1}{3} \gamma_s$. Равновесный угол $\frac{\gamma_{ГЗ}}{2\gamma} = \cos\theta$ может быть измерен и соответственно, можно рассчитать $s \cdot \delta \cdot D_{g.b.}$ (s – коэффициент обогащения ГЗ). Полученные значения представлены в таблице 15.

Таблица 15 Рассчитанные значения величины тройного произведения ЗГД по данным [106]

Граница	Время отжига t, час	Значение $s\delta D_{ГЗ}, \text{м}^3/\text{с}$
20°	8	$3,94 \cdot 10^{-21}$
20°	48	$3,7 \cdot 10^{-20}$
10°	8	$2,22 \cdot 10^{-22}$

Полученные результаты показывают, что тройное произведение для большеугловой границы (20°) близко к двойному произведению самодиффузии меди, а для малоугловой – меньше более чем 10 раз, но это естественное свойство малоугловых границ.

2.7 Компьютерное моделирование диффузионных процессов на границах зерен меди

В работе [59] представлены результаты попытки компьютерного моделирования в системе медь – железо. Основным результатом моделирования заключался в том, что граница зерна, наполненная атомами железа становилась неустойчива и начинала мигрировать. На рисунке 36 представлена эволюция стабилизированной границы зерна меди $\Sigma 5$ (310) после замены части атомов меди на атомы железа (потенциалы атомов взяты из работы [108]).

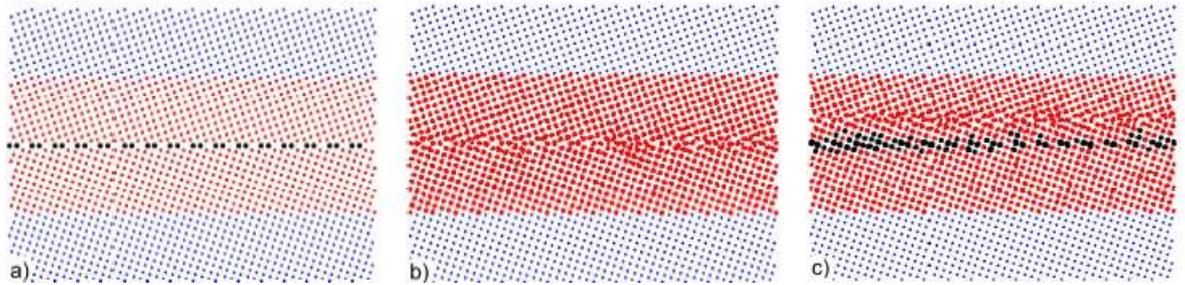


Рисунок 36 – Эволюция границы зерна меди $\Sigma 5$ (310) после замены атомов меди на атомы железа. Время молекулярно-динамического эксперимента при 900 К: (а)-0 с, (б) -2 нс (без железа), (в) – 2 нс (с железом), согласно [59].

Представленные данные позволяют хорошо визуализировать стабильную границу зерна, если система состоит только из атомов меди и смещение границы из своего исходного положения, причем атомы железа остаются на месте. Это с одной стороны подтверждает, что расположение атомов железа на границе не выгодно, а с другой – что добавление железа может провоцировать миграцию границ именно потому, что адсорбция не выгодна и сдвиг границы является одним из способов релаксации системы.

Другой подход к изучению диффузионных процессов был реализован в серии работ [109-111], в которой диффузию железа имитировали диффузией атома меди с несколько искаженным потенциалом взаимодействия.

На рисунке 37 представлена смоделированная система, состоящая из атомов меди границы зерен меди $\Sigma 5$ (001) (012). Для удобства моделирования система содержала две одинаковых границы зерна. Для построения модели использовали потенциал из [112], в качестве базового для описания взаимодействия атомов меди. Для оценки качества модели получали значение двойного произведения зернограницной диффузии. Для этого использовали два способа:

1. считали среднеквадратичное смещение всех атомов модели (269240 атомов) и рассчитывали двойное произведение зернограницной диффузии

$$\delta D_{\Gamma 3} = \delta \frac{\langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle}{4tN_{\Gamma 3}} = \frac{\delta L_x L_y L_z}{L_x L_y L_z} \frac{\langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle}{4tN_{\Gamma 3}} = \frac{\Omega}{S} \frac{\langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle}{4t}. \quad (77)$$

Здесь L_i – линейные размеры системы, $N_{ГЗ}$ – число атомов на границе, S - площадь границы. Так как мы не знаем, какие атомы принадлежат границе, а какие – нет, то последнее выражение позволяет избежать этого и достаточно посчитать квадратичное смещение всех атомов в системе ($\langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle$). Так как в объеме системы нет вакансий, то получаемое выражение полностью соответствует зернограничной самодиффузии.

2. Выделили 140 атомов на границе зерна (М-атомы) и считали смещение только этих атомов. Тогда, согласно уравнению Эйнштейна-Смолуховского:

$$D_{ГЗ} = \frac{1}{4t} \frac{(\langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle)_{140}}{N_{140}} \quad (78)$$

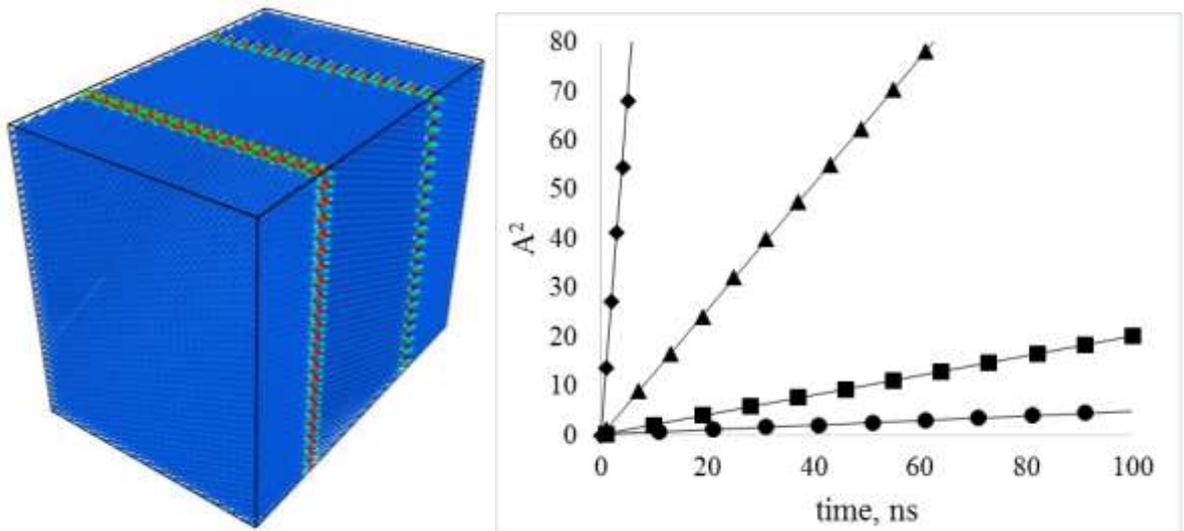


Рисунок 37 – Построенная компьютерная модель сдвоенной границы зерна (а) и значения среднеквадратичного смещения всех атомов при температурах 825,900,1000 и 1200К как функция времени (б).

Так как можно отследить движение каждого атома, то этот подход моделирует изотопную диффузию. Если выбранные атомы ничем не отличаются от остальных, то это соответствует случаю самодиффузии.

Так как в литературе имеются как экспериментальные данные по самодиффузии меди, так и данные по компьютерному моделированию, то

полученные результаты сравнивали с ними. Для сравнения результатов взяли общепринятое значение $\delta = 0,5$ нм. Результаты сравнения представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты молекулярно-динамического моделирования зернограничной самодиффузии в меди и сравнение с экспериментальными данными [41].

Т, К	$D_{ГЗ}$, м ² /с		Нормализованное число атомов	$D_{ГЗ}$, м ² /с После корректировки**	$\delta D_{ГЗ}$, м ³ /с, расчет по формуле (78)	$\delta D_{ГЗ}$, м ³ /с, [41]
	Модельное	Все атомы*				
825	$2.15 \cdot 10^{-12}$	$2.50 \cdot 10^{-12}$	96	$3.66 \cdot 10^{-12}$	$2,15 \times 10^{-21}$	$9,96 \times 10^{-21}$
900	$8.87 \cdot 10^{-12}$	$7.05 \cdot 10^{-12}$	89	$1.12 \cdot 10^{-11}$	$8,87 \times 10^{-21}$	$2,40 \times 10^{-20}$
1000	$5.65 \cdot 10^{-11}$	$3.02 \cdot 10^{-11}$	76	$5.60 \cdot 10^{-11}$	$5,65 \times 10^{-20}$	$6,34 \times 10^{-20}$
1200	$6.11 \cdot 10^{-10}$	$1.77 \cdot 10^{-10}$	42	$5.87 \cdot 10^{-10}$	$6,11 \times 10^{-19}$	$2,71 \times 10^{-19}$

* получено пересчетом из $\delta D_{ГЗ}$, принимая $\delta = 0,5$ нм

** получено из $D_{ГЗ}$ по 140 атомам (расчет по формуле (78)), с учетом, что истинное число атомов на границе равно нормализованному значению.

Даже для случая самодиффузии расчет по этим двум методам хорошо совпадал только для низких температур. Эффект связан с тем, что часть атомов уходил с ГЗ и меченные атомы (М-атомы) выпадали из диффузионного процесса. Поэтому построенную модель разделили на 3 зоны (граница зерна, зона 1 и зона 2) как показано на рисунке 38.

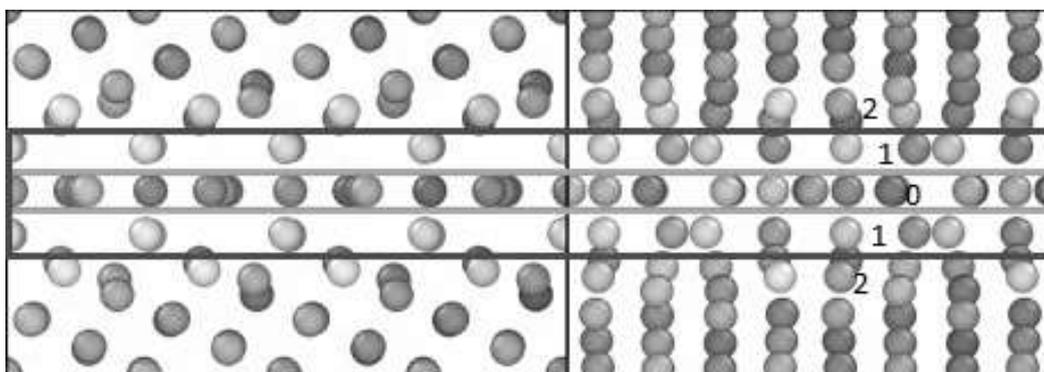


Рисунок 38 – Схема разбиения модели на зоны.

Так как из зоны 1 атом мог вернуться в зону 0, то для корректировки расчета коэффициента диффузии число диффундирующих атомов считали как:

$$N' = N_0 + 1/2 N_1 \quad (79)$$

Полученные результаты можно сравнить как между собой, так и литературными данными. Видно, что значения $\delta D_{ГЗ}$ отличаются от эксперимента всего в три раза на краях диапазона и почти совпадают при 1000 К, а после перерасчета значений $D_{ГЗ}$ сходимость между предложенными способами расчета очень хорошая.

На следующем этапе используемым меченым атомам присваивали иные свойства, чем остальным. Для них подбирали потенциал взаимодействия между собой так, чтобы они давали иное значение энергии взаимодействия с границей и между собой. Такой подход позволяет «усилить» эффект по сравнению с истинными значениями и обеспечить демонстрацию именно физического эффекта в системе.

В качестве модельного выбирали потенциал так, чтобы рассчитываемая энергия смешения $\Delta H_{см}$ соответствовала системе Cu-Fe. Энтальпия смешения в данном случае это изменение энтальпии системы при замене одного атома на другой. При этом в качестве параметров системы выбирали условные величины энергию взаимодействия с границей и энергию парного взаимодействия. Эти параметры легко определить в рамках компьютерного эксперимента следующим образом:

энергия взаимодействия с границей ($E_{адс}$) – разница между энергиями системы с меченым атомом на границе и в объеме;

энергия парного взаимодействия ($E_{вз}$) – разница между энергиями системы с мечеными атомами расположенными рядом и вдали друг от друга в объеме. В таблице 17 приведены параметры смоделированных систем и коэффициенты зернограничной диффузии меченных атомов.

Таблица 17 – Параметры разработанных потенциалов и определенные для них коэффициенты диффузии.

Потенциал	Энергетические характеристики, эВ/ат.			$D_{ГЗ} \times 10^{11}, \text{ м}^2/\text{с}$	
	$\Delta H_{см}$	$E_{вз}$	$E_{адс}$	1000К	1200 К
0	0	0	–	3,02	17,7
1	0,120	-0,059	0,008	3,94	21,9
2	0,134	-0,199	0,006	2,08	14,6
3	0,101	-0,063	0,478	0,594	4,87
4	0,135	-0,285	0,463	0,401	5,69
5	0,126	-0,497	0,014	–	–

Если энергия взаимодействия отрицательна, то это значит, что меченым атомам выгоднее находится рядом друг с другом. Это соответствует положительной энергии смешения, если энергия взаимодействия с границей положительна, то это означает, что примесь отрицательно адсорбируется на границах. Поэтому в расчетах выбирали именно такие знаки. Как видно, $\Delta H_{см}$ во всех случаях близка к целевому значению 0,12 эВ/атом. При этом потенциалы 1 и 2 соответствуют практически нулевой адсорбции, а 3 и 4 – сильной десорбции; потенциалы 2 и 4 соответствуют значимому парному взаимодействию, а 1 и 3 – соответствует практически нулевой разнице между мечеными и остальными атомами.

Полученные значения $D_{ГЗ}$ относятся только к высоким температурам, так как, при низких суммарное смещение атомов достаточно мало, как было видно выше. Из полученных результатов можно видеть потенциалы 1 и 2 дают результат, близкий к «чистой меди» и отрицательная адсорбция сильно уменьшает коэффициент диффузии при обеих температурах. Детальный анализ движения атомов и их расположения относительно друг друга и границы позволил получить следующие важные результаты:

1. При наличии положительной энергии взаимодействия с границей значимая часть атомов покидает границу и теряет подвижность. График, описывающий динамику такого процесса, представлен на рисунке 39

2. При наличии положительной энергии парного взаимодействия атомы начинают образовывать комплексы (образования из нескольких атомов), относительно устойчивые в времени. На рисунке 40 представлена динамика изменения числа свободных атомов и атомов в комплексах.

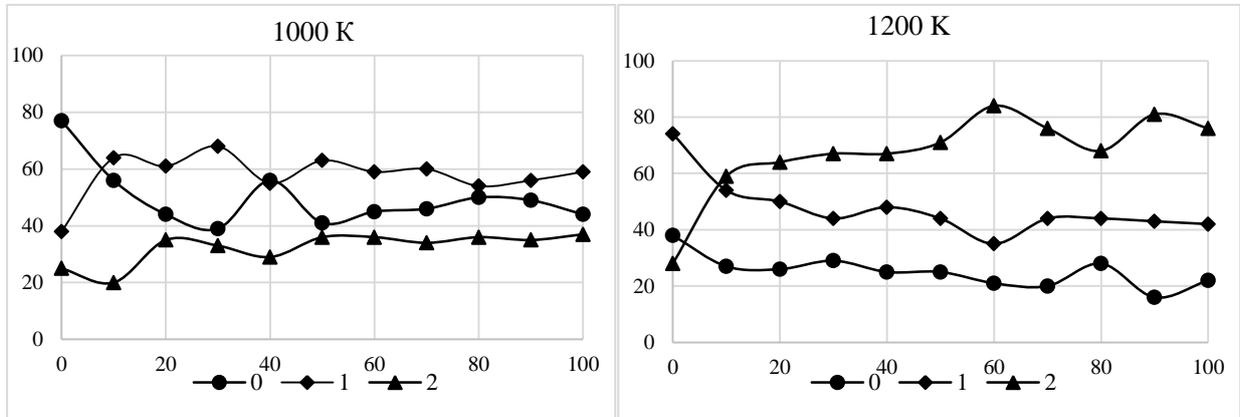


Рисунок 39 – Распределение атомов по зонам вблизи границы зерна для потенциала $E_{вз}=-0,5$ эВ/атом, $E_{адс}\approx 0$

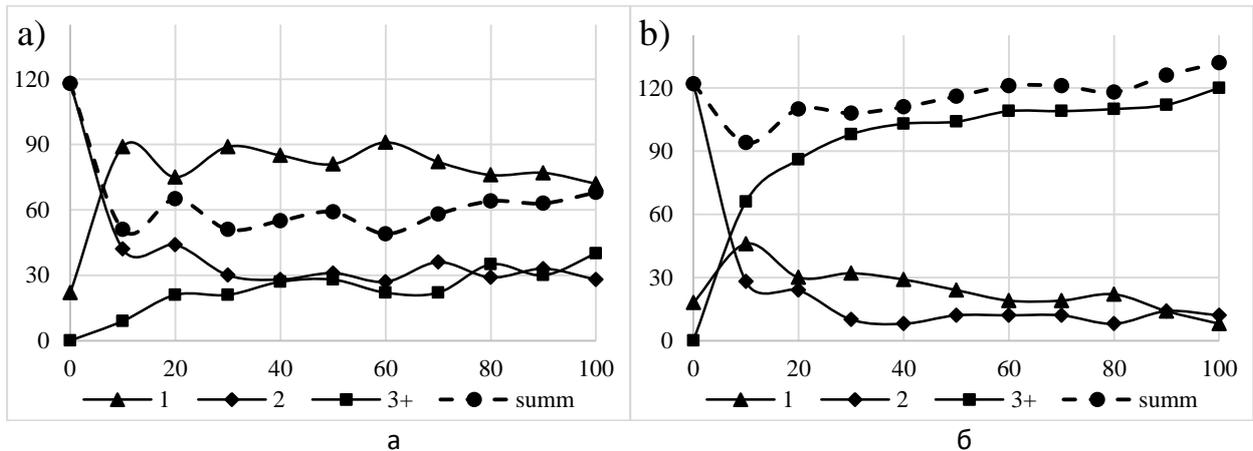


Рисунок 40 – Изменение количества атомов от времени (одиночных и связанных в комплексы: 1- это одиночные атомы 2 – это комплексы, состоящие их 2х атомов, 3 это комплексы, содержащие 3 и более атомов, summ – это суммарное количество атомов связанных в комплексы) а) 1000 К, энергия парного взаимодействия $E_{вз}=-0.2$ эВ/ат ; б) 1200 К, $E_{вз} = - 0.5$ эВ/ат, $E_{адс}\approx 0$.

Из представленных результатов моделирования видно, что даже при нулевой энергии взаимодействия часть атомов действительно уходит с границы в объем. После некоторого момента времени режим становится практически стационарным, что и позволяет оценить коэффициент диффузии. Распределение

же атомов по образующимся комплексам показывает, что образование их – устойчивое явление. В начальный момент времени практически все атомы были в парах – так было выбрано исходное распределение. Даже при наличии положительной энергии взаимодействия на начальном этапе пары начинают распадаться и начинает расти число свободных атомов. Однако, через некоторое время их число перестает расти. Если потенциал не очень велик, то длительное время число свободных атомов остается постоянным. Это определяет возможность считать коэффициент диффузии описанным выше методом. Завышенное значение потенциала взаимодействия приводит к тому, что число свободных атомов постоянно уменьшается и коэффициент диффузии определить не возможно (падает с ростом времени практически до нуля).

Последний эффект полученный в этих работах – рост размеров кластеров, продемонстрирован на рисунке 41.

Таким образом, и результаты компьютерного моделирования показывают, что даже при отсутствии диффузии в объеме (отсутствие вакансий обеспечивает полностью замороженную диффузию) скорость диффузии отрицательно-сегрегирующей примеси должна уменьшаться.

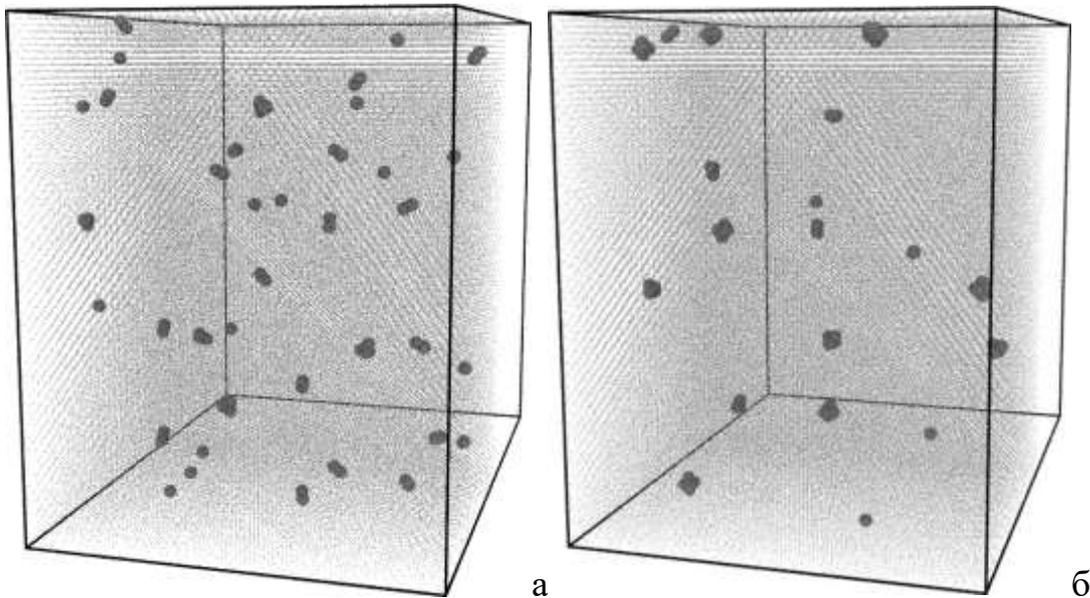


Рисунок 41 – Эволюция системы со временем (а) 30 нс, (б) 60 нс. Энергия взаимодействия $E_{вз}=0,5$ эВ/атом, $E_{адс}\approx 0$.

2.8 Расчеты диффузионных профилей в рамках модели градиента поверхностного натяжения, как дополнительной движущей силы.

В этом разделе мы рассмотрим численное решение уравнения, разработанного выше с учетом приближения квази-стационарности:

$$\frac{\partial^2 c_{\Gamma 3}}{\partial z^2} + \frac{A}{(1+Ac_{\Gamma 3})} \left(\frac{\partial c_{\Gamma 3}}{\partial z} \right)^2 - \frac{c_{\Gamma 3}}{(1+Ac_{\Gamma 3})L_F^2} = 0 \quad (79)$$

Для этого перепишем его в приведенных координатах, заменяя $c_{\Gamma 3} * \Omega = X$ и вводя новые обозначения: $U = X/X_{max}$, $B = A/X_{max}$ а также $y = z/L_F$. Тогда задача может быть описана следующим образом

$$\frac{d^2 U}{dy^2} + \frac{B}{(1+BU)} \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 - \frac{U}{(1+BU)} = 0 \quad (80)$$

$$U(y = 0) = 1 \quad (81)$$

$$U(y = +\infty) = 0 \quad (82)$$

Такая задача, с одной стороны, не имеет аналитического решения, и не очень удобна для численного решения из-за краевого условия на бесконечности. Однако, можно воспользоваться тем, что она удовлетворяет условию единственности решения. Заменим граничные (81)-(82) условия на следующие:

$$U(y = 0) = 1 \quad (83)$$

$$U'(y = 0) = a, \quad (84)$$

где a - некоторый численный параметр.

Значение этого параметра не известно заранее, но может быть подобрано так, чтобы решение уравнения удовлетворяло условию $U(y = +\infty) = 0$ с той степенью точности, которое требуется. При этом это значение a зависит от величины B . Тогда, решение поставленной задачи может быть получено в

зависимости от единственного параметра – B . Процедура подбора значения параметра a представлена ниже на рисунке 42, на примере выбранных значений параметров $X_{max}=0,1$ и $s=0,1$. Тогда значение $B=-0,9$. Видно, что значение $a=-6$ приводит к тому, что решение уходит на $+\infty$, а $a=-6,5$ приводит к стремлению к $-\infty$. Приближение к решению, соответствующему уравнению (80), с условиями (83) и (84) обеспечивается приближением значения a к такому значению, которое обеспечивает стремление к 0 функции при $z \rightarrow \infty$.

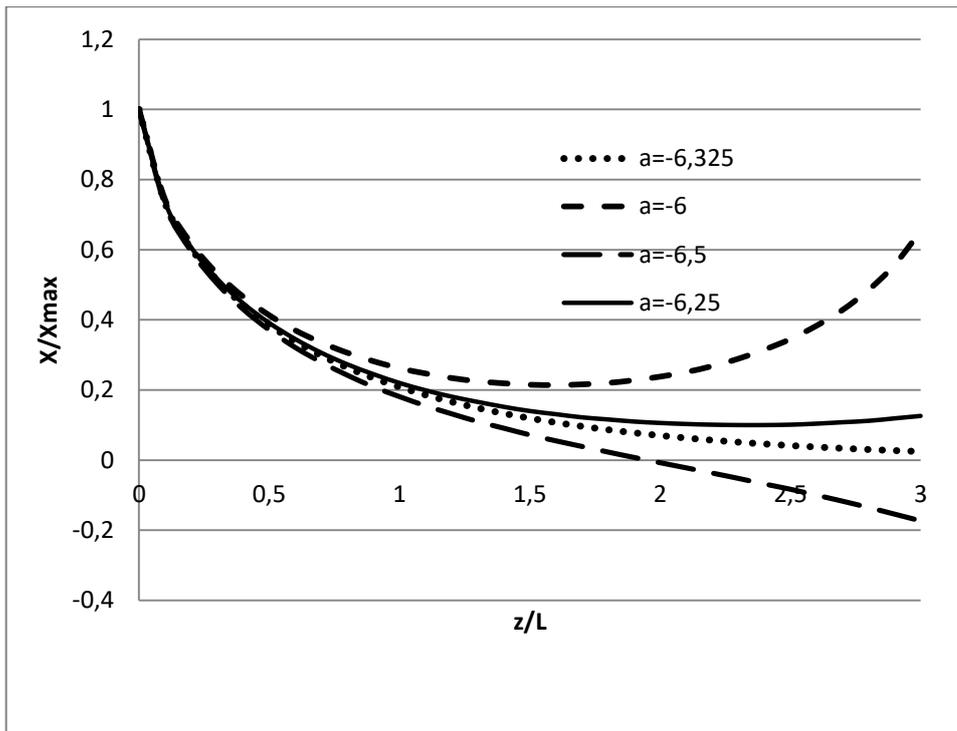


Рисунок 42 – Решение уравнения (80) в зависимости от значения параметра a .

Видно, что для анализа близи начала координат высокая точность не нужна и подбор осуществляется просто. С удалением от начала отсчета точность требуется все большая.

В таблице 18 представлено соответствие параметра a значениям X_{max} , s и B

Таблица 18 – Значения параметра a для различных значений естественных параметров диффузии.

s	0,1	0,1	0,2	0,2	1
X_{max}	0,1	0,05	0,05	0,1	Любое
B	-0,9	-0,45	-0,2	-0,4	0
a	-6,325	-1,521	-1,1635	-1,427	-1

Ниже, на рисунке 43 представлены решения задачи в обычных и полулогаримических координатах для разных значений величины B . При этом, на основании результатов предварительного анализа, приведенных выше, взяты только отрицательные значения B .

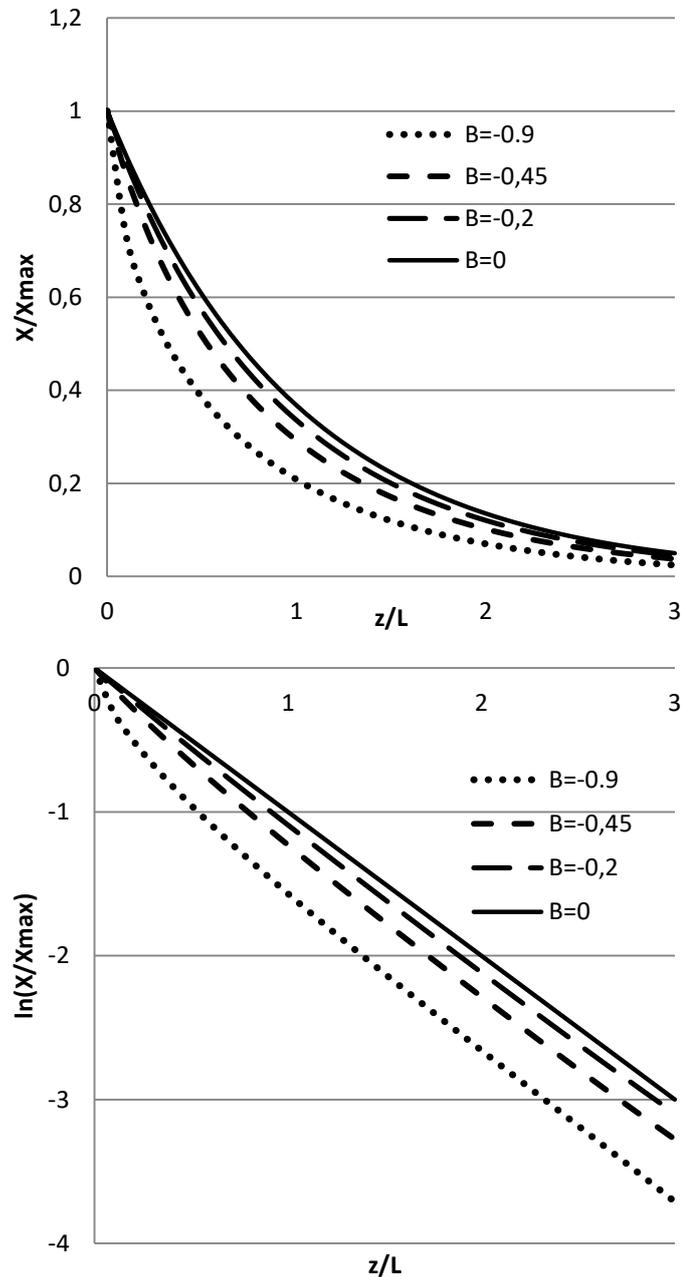


Рисунок 43 – Концентрационные профили, полученные для разных значений параметра B в естественных и полулогарифмических координатах..

Для того, чтобы воспользоваться решением необходимо лишь подставить соответствующие значения s , D , $\delta D_{ГЗ}$ и t . Однако, достаточно рассмотреть насколько сместилась глубина проникновения. Если оценки параметров диффузии представленные в таблице 9 справедливы, то соотношение глубин проникновения по объему и по границам зерен станет меньше 1, так как если принять во внимание эффект градиента поверхностного натяжения, то для близкого к $s=0,1$ значения коэффициента обогащения, глубина проникновения по ГЗ уменьшится еще примерно 1,5 раза.

Таким образом, в случае отрицательной адсорбции на границах зерен диффузионное проникновение вещества будет заметно меньше, чем предсказываемое по модели Фишера – Гиббса, а вклад в уменьшение глубины диффузионного проникновения по ГЗ за счет изменения оттока в объем сопоставим с эффектом замедления за счет дополнительной движущей силы.

Этот эффект значим только при значительных концентрациях, а при малых значениях эффект становится пренебрежим. То есть концентрационный профиль идет ниже, чем в отсутствии эффекта, но если использовать «хвост» зернограничной диффузии для получения тройного произведения ЗГД в режиме «В» или коэффициента зернограничной диффузии в режиме «С», то получаемые величины останутся такими же. Следует напомнить, что в этих оценках мы принимали параметры зернограничной диффузии аналогичным самодиффузии, а проведенный анализ показывает, что они видимо меньше, хотя и не отличаются на порядки величин, как это указывается авторами.

Глава 3 Положительная адсорбция на границах зерен и ее влияние на зернограничную диффузию.

Следующим этапом рассмотрения становится связь между различными типами химического взаимодействия элементов и их влияние на зернограничную диффузию, с учетом эффекта зернограничной адсорбции. Как было показано выше, градиент поверхностного натяжения очень слабо меняет скорость диффузии в режиме «В» при положительных значениях коэффициента обогащения.

Обсуждения различных адсорбционных эффектов встречаются в целом ряде работ еще в 80-е годы 20 века, но доведенные до расчетов результаты, учитывающие разные нелинейные эффекты адсорбции были получены только в 1992 году в работе [113]. В этой работе был осуществлен переход от линейной изотермы зернограничной адсорбцией по Генри, к изотерме Лангмюра-Маклина, а затем к изотерме Фаулера. Чуть позднее аналогичная задача была решена для случая неоднородной границы с использованием изотермы Темкина [114]

Рассматривая диффузионный процесс в рамках модели Фишера-Гиббса можно увидеть, что коэффициент обогащения границы входит только как уравнение связи между зернограничной и объемной концентрациями $C=C_{ГЗ}/s$

Какие эффекты следует ожидать, если коэффициент обогащения зависит от концентрации? Сначала рассмотрим формальную модификацию уравнения Фишера-Гиббса для случая нелинейной связи между зернограничной и объемной концентрациями вблизи границы зерна. Запишем граничное условие следующим образом

$$C_{ГЗ}(z, t) = s(C) * C(\pm\delta/2, z, t) \quad (84)$$

Перепишем уравнение, описывающее отток вещества из границы зерна в объем.

$$j = C_{ГЗ}(z, t)/s(C) \cdot \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (85)$$

В квазистационарном приближении это приводит к тому, что вместо системы уравнений Фишера следует записать:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 C_{ГЗ}}{\partial z^2} - \frac{2\sqrt{D}}{\delta D_{ГЗ}\sqrt{\pi t}} F^{-1}(C_{ГЗ}) = 0 \\ C_{ГЗ}(0, t) = C_{ГЗ0} \\ C_{ГЗ}(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (86)$$

Или

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 C_{ГЗ}}{\partial z^2} - \frac{1}{L^2} F^{-1}(C_{ГЗ}) = 0 \\ C_{ГЗ}(0, t) = C_{ГЗ0} \\ C_{ГЗ}(\infty, t) = 0 \end{cases}, \quad (87)$$

где $F^{-1}(C_{ГЗ})$ – функция, обратная уравнению изотермы адсорбции, позволяющая выразить значение объемной концентрации диффузанта через его концентрацию на ГЗ.

3.1 Расчеты концентрационных профилей для различных изотерм адсорбции

Для рассмотренных выше случаев изотерм функцию $F^{-1}(C_{ГЗ})$ можно выразить, используя мольную долю в качестве способа выражения концентрации, а в качестве приведенной координаты используем $Z = z/L$:

Изотерма Лангмюра-МакЛина:

$$X_{ГЗ} = \frac{bX}{1 - X + bX}$$

$$s = \frac{b}{1 - X + bX}$$

$$F^{-1}(X_{Г3}) = \frac{X_{Г3}}{b(1 - (1 - \frac{1}{b})X_{Г3})} \quad (88)$$

Изотерма Фаулера:

$$x_{Г3} = \frac{ZbX \exp[\beta(2X_{Г3} - 1)]}{1 - X_2 + bX \exp[\beta(2X_{Г3} - 1)]}$$

$$s = \frac{Zb \exp[\beta(2X_{Г3} - 1)]}{1 - X_2 + bX \exp[\beta(2X_{Г3} - 1)]}$$

$$F^{-1}(X_{Г3}) = X_{Г3} \exp[-\beta(2X_{Г3} - 1)], \quad (89)$$

если $bX \exp[\beta(2X_{Г3} - 1)] \ll 1$

Изотерма Темкина:

$$x_{Г3} = \frac{1}{\Delta\gamma} \ln \frac{\exp(\gamma_{max}) + (1 - X_2)/X_2}{\exp(\gamma_{min}) + (1 - X_2)/X_2}$$

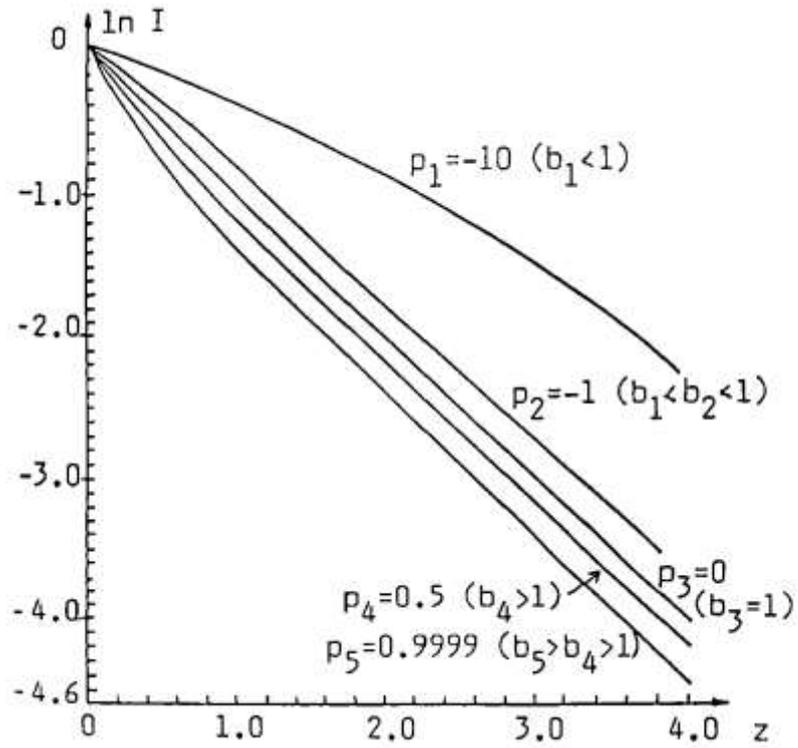
$$s = \frac{1}{X * \Delta\gamma} \ln \frac{\exp(\gamma_{max}) + (1 - X)/X}{\exp(\gamma_{min}) + (1 - X)/X}$$

$$F^{-1}(X_{Г3}) = \frac{\exp(X_{Г3}\Delta\gamma) - 1}{\exp(X_{Г3}\Delta\gamma) - 1 + \exp(\gamma_{max})[1 - \exp(-\Delta\gamma) \exp(X_{Г3}\Delta\gamma)]} \quad (90)$$

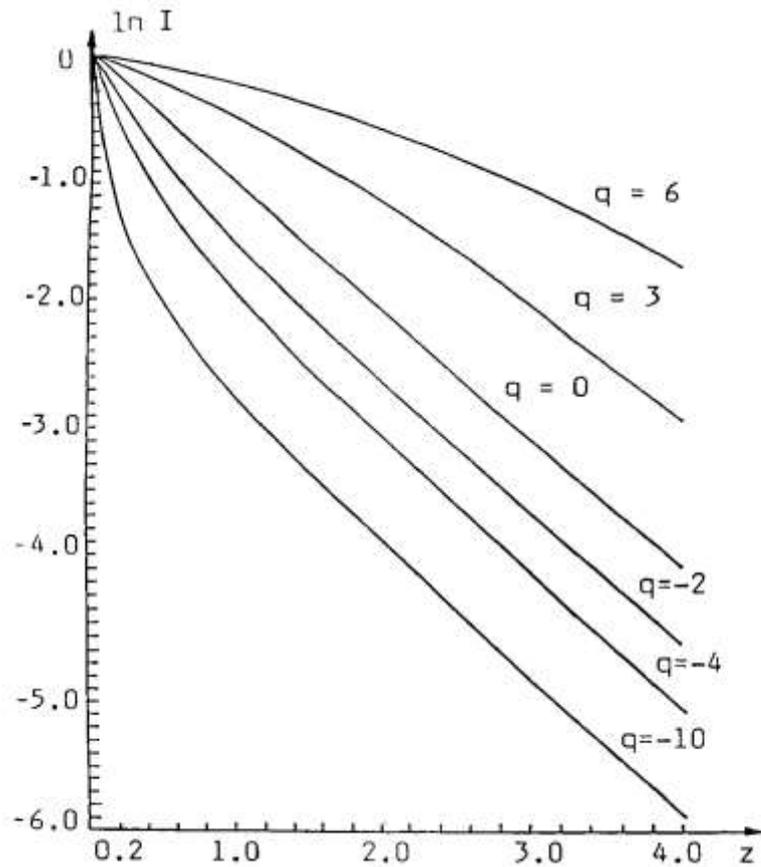
При расчете задавали некоторые значения коэффициентов объемной и зернограничной диффузии, а также параметры изотермы. Вид получаемых концентрационных профилей представлен на рисунках 44 – 46. В качестве параметров, для построения зависимости использовали дополнительные параметры, через которых выражали уравнения:

$$p = (1 - \frac{1}{b})X_{Г30} - \text{для эффекта насыщения, и}$$

$$q = 2X_{Г30}\beta - \text{для эффекта взаимодействия.}$$

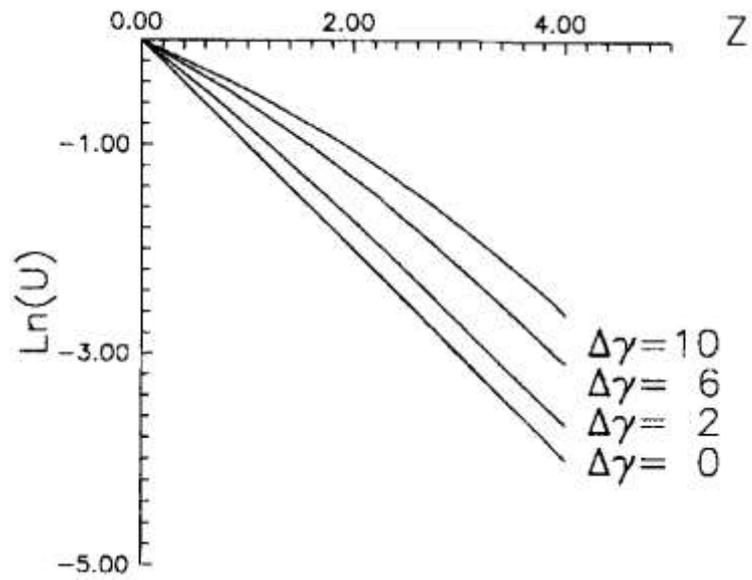


а

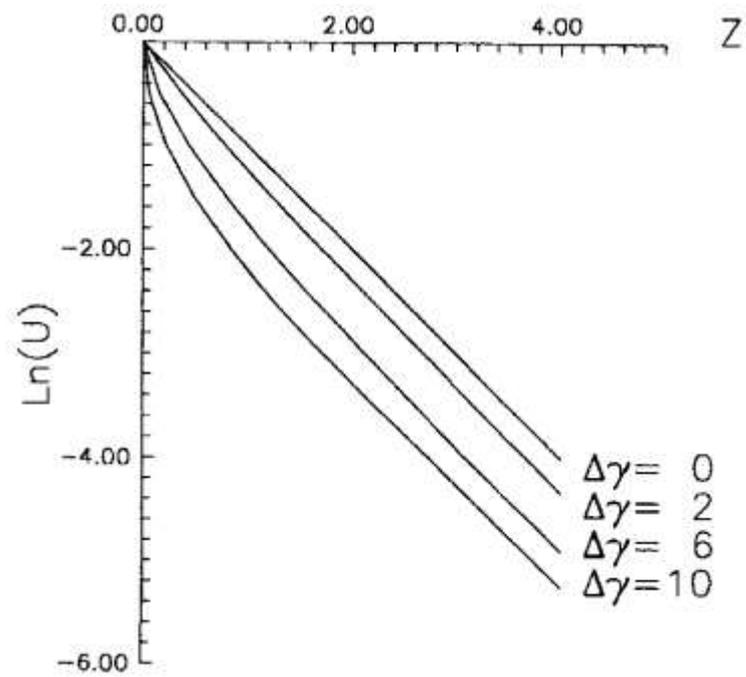


б

Рисунок 44 – Профили приведенной концентрации на границах зерен при учете эффекта ограниченного числа адсорбционных мест (а) и эффекта взаимодействия между атомами на границах зерен (б). Приводится согласно [113].



а



б

Рисунок 45 – Профили приведенной концентрации на ГЗ при учете эффекта неоднородности границы с положительной энергией границы $\gamma_{max}=0$ (а) и отрицательной энергией границы $\gamma_{min}=0$ (б).

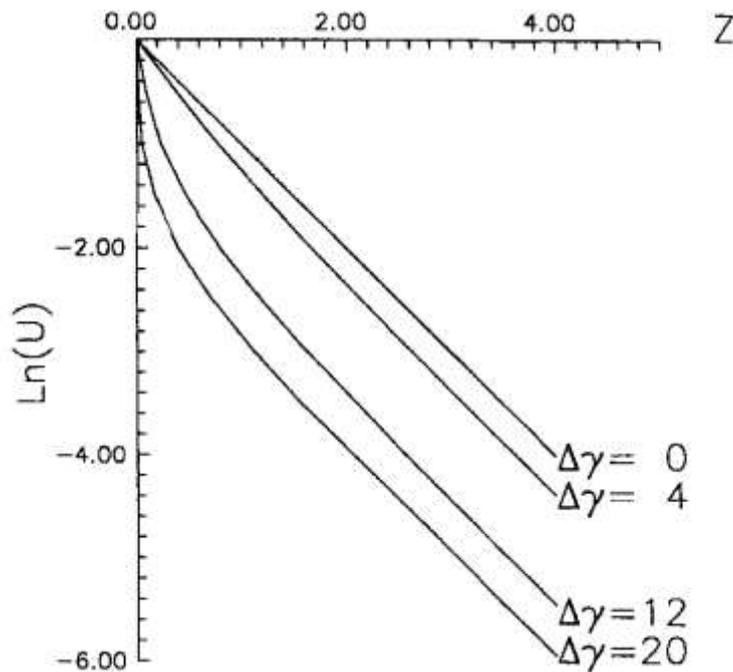


Рисунок 46 – Профили приведенной концентрации на ГЗ при учете эффекта неоднородности границы со средней энергией взаимодействия атома с границей равной $\bar{\gamma} = 0$

В случае изотермы Темкина были рассмотрены случаи, когда минимальная энергия взаимодействия атома диффузанта равна нулю (отрицательная адсорбция), максимальная энергия взаимодействия равна нулю (положительная адсорбция) и средняя энергия взаимодействия равна нулю.

Следует также обратить внимание на то, что изотермы Фаулера и Темкина тоже предсказывают насыщение.

Рассматривая эти результаты можно увидеть, что профили зернограничной концентрации существенно искривлены, относительно профиля стандартной модели Фишера-Гиббса, причем все эти профили становятся линейными при (и параллельными решению Фишера-Гиббса) при очень малых концентрациях.

Анализ же профилей дает следующий результат:

- Положительная адсорбция ($b > 1$, $p > 0$), приводящая к эффекту насыщения приводит к тому, что концентрация сначала спадает значительно быстрее, чем предполагается в модели Фишера-Гиббса, а потом идет параллельно с ней, то есть спадание происходит с той же скоростью как и в этой модели. Отрицательная адсорбция приводит к тому, что, наоборот, концентрация сначала спадает медленнее, а потом ускоряется.

- Наличие положительного взаимодействия между разнородными атомами (отталкивание разнородных атомов, и, соответственно, притягивание друг к другу однородных атомов) приводит к более пологому изменению концентрации, а отрицательная энергия взаимодействия – к более резкому.

- Неоднородное распределение мест по энергиям также дает существенное искривление профиля. Наиболее просто это увидеть для случая, когда средняя величина энергии адсорбции близка к нулю. Тогда можно увидеть, более резкое спадание концентраций.

Очевидно, что на больших глубинах все эффекты, связанные с адсорбцией становятся малыми и нелинейные изотермы переходят в линейные, соответствующие заданному коэффициенту обогащения. Поэтому сравнение асимптот концентрационных профилей с решением Фишера- Гиббса дает параллельные линии. Увеличение концентрации, например, для случая насыщения приводит к уменьшению эффективного коэффициента обогащения границы зерна, и увеличению оттока в объем. Следовательно, концентрация на ГЗ становится меньше. Аналогично можно трактовать и все остальные результаты, полученные в этих работах.

Однако, такой вид представления результатов выглядит не очень удобным, так как не позволяет напрямую сравнивать с экспериментальными данными. Единственный случай, когда в результате исследований можно получить непосредственно концентрацию на ГЗ – проведение измерений с помощью Оже-электронной спектроскопии на зернограничном изломе, а учитывая трудоемкость такого исследования и относительно невысокую точность- таких исследований очень мало [5, 25].

Для более удобного представления следует провести пересчет в объемную концентрацию. Причем, если использовать приближение квазистационарного режима достаточно воспользоваться пересчетом в объемную концентрацию непосредственно вблизи ГЗ, так как среднеслоевая концентрация и среднеслоевая активность будут прямо пропорциональны этой величине. Эту процедуру можно сделать, используя введенную выше функцию $F^{-1}(C_{ГЗ})$.

Изотерма адсорбции Лангмюра-Маклина приведена для трех случаев расчета приведена на рисунке 47, а профили для приведенной объемной концентрации при зернограничной диффузии приведены на рисунке 48.

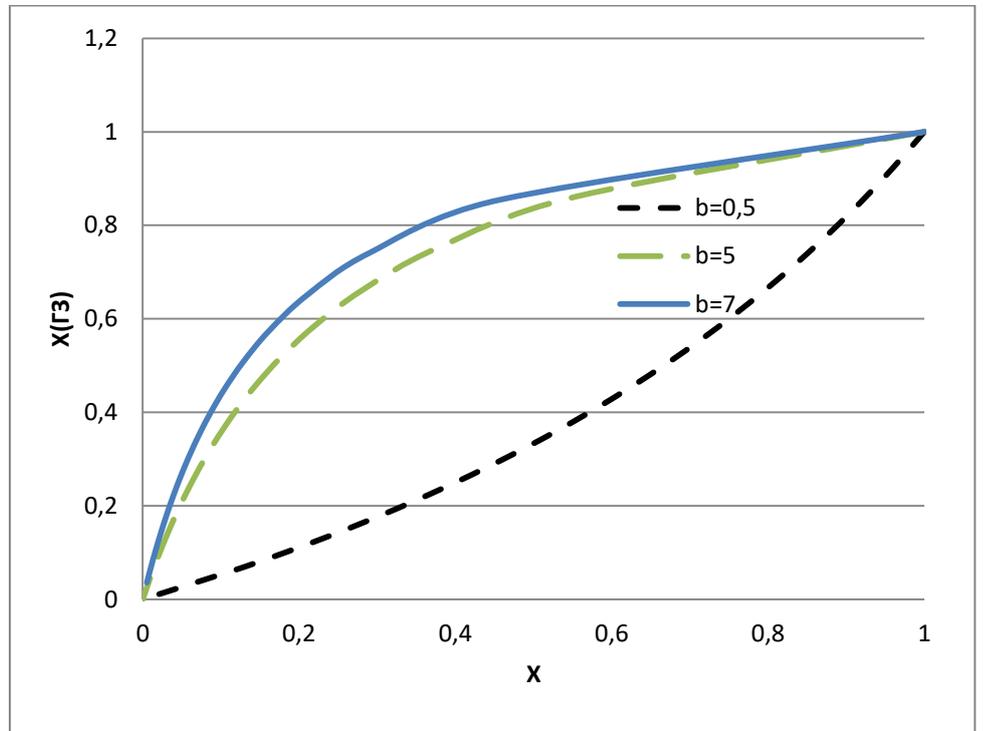


Рисунок 47 – Вид изотермы Лангмюра –Маклина для трех значений b .

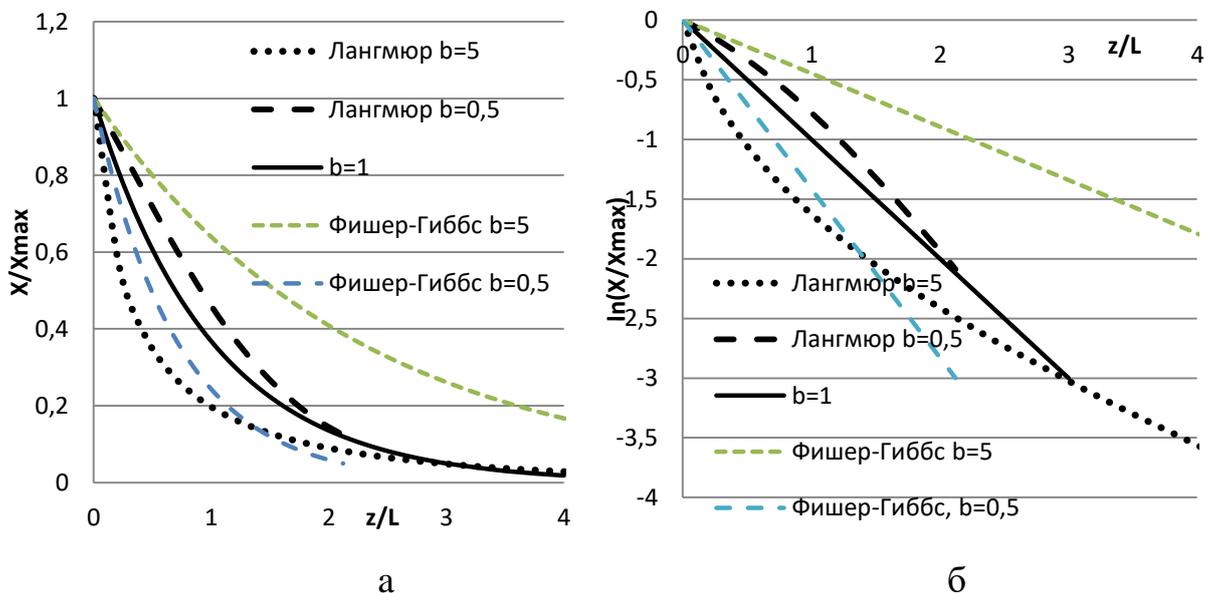


Рисунок 48 – Концентрационные профили зернограничной диффузии рассчитанные с учетом изотермы Лангмюра –Маклина для трех значений b в сравнении с моделью Фишера-Гиббса.

Если согласно модели Фишера-Гиббса увеличение b приводит к однозначному углублению концентрационного профиля, при тех же значениях фишеровской длины L , то при использовании модифицированной модели получаем совершенно иную картину. Для $b=5$ сначала концентрация падает резко, а потом начинает спадать медленно. Фактически после определенной концентрации градиент становится равным градиенту в модели Фишера-Гиббса. Если же $b < 1$, то наоборот, сначала концентрация падает медленнее (то есть кажется, что диффузии идет быстрее), а потом градиент увеличивается.

Модель Лангмюра-Маклина формально не предполагает введение дополнительных параметров по сравнению с моделями Гиббса, а только реализует более точный учет адсорбции и это ее преимущество. Однако, на самом деле при расчете диффузионных профилей все равно появляется величина $X_{Г30}$, которая играет важную роль и чем меньше это значение (здесь в расчетах она равна 1) тем больше должно быть значение b для такого же отклонения профиля. На рисунке 49 представлены диффузионные профили, полученные для одного и того же значения коэффициента обогащения и разных значений максимальной концентрации.

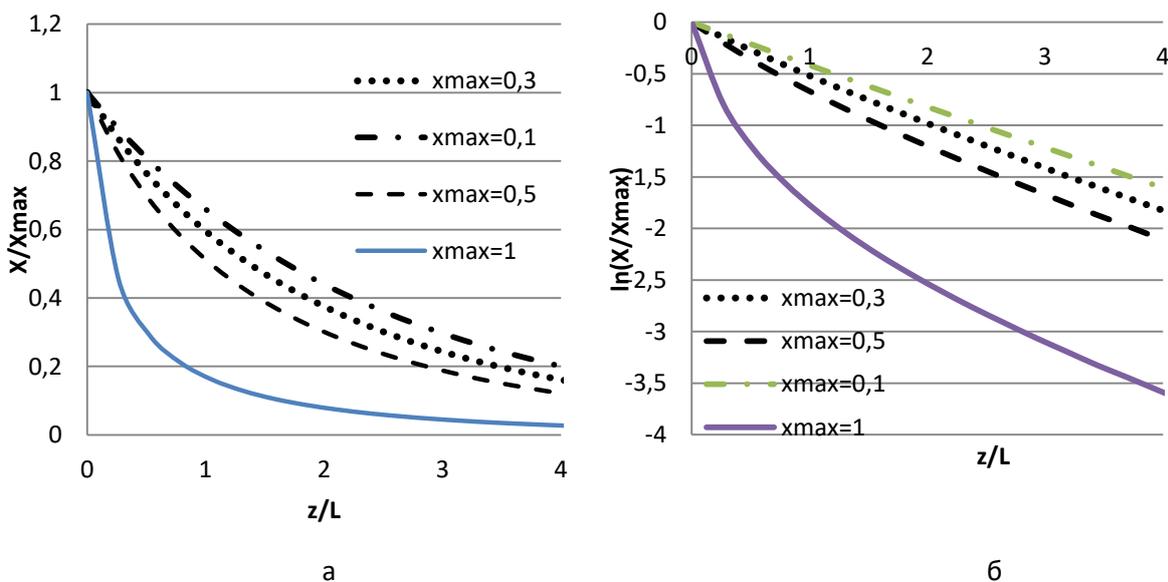


Рисунок 49 – Влияние величины максимальной растворимости на профили зернограницной диффузии при значении коэффициента $b=7$.

Если максимальная концентрация взята равной 1, то она одинакова и в границе, и в объеме, по-крайней мере для систем с полной растворимостью. Однако, для других случаев это не верно. Поэтому следует обратить внимание, на то, что в рамках данной задачи задается именно максимальная концентрация на границе $X_{Г30}=X_{\max}$, а максимальная концентрация в объеме может быть получена путем пересчета с помощью используемой изотермы с заданным заранее значением b .

Видно, что эффект, связанный с насыщением границы сильно ослабевает, при уменьшении X_{\max} . То есть, для систем с ограниченной растворимостью, где можно, согласно правилу Хондраса и Си ожидать больших значений коэффициента обогащения и, соответственно, величины b , следует предварительно оценивать и величину максимальной концентрации.

Эффект взаимодействия между атомами диффузанта описывается дополнительным параметром q , который, кроме того, также содержит X_{\max} . Однако, для пересчета в рамках полученных выше результатов, опять будет принято $X_{\max}=1$. В рамках развития моделей влияния адсорбции на диффузию здесь используется три дополнительных параметра b , β и X_{\max} . Ниже, на рисунке 50 представлены концентрационные профили перестроенные в виде зависимости объемной концентрации от глубины.

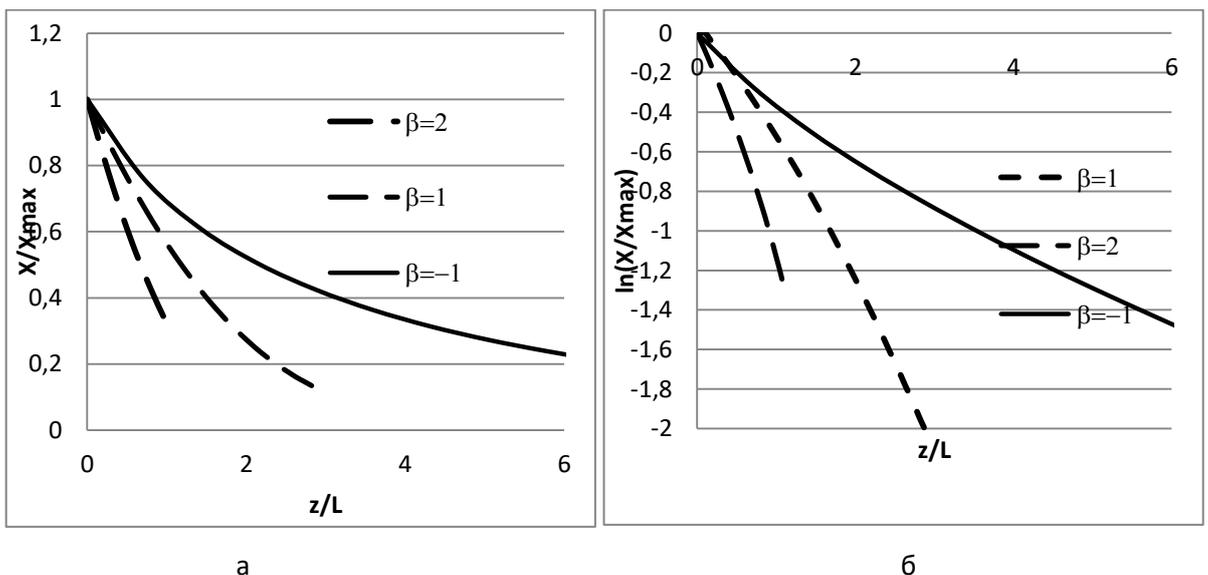


Рисунок 50 – Влияние величины параметра взаимодействия на профили зернограницной диффузии при значении коэффициента $b=7$.

Видно, что отрицательные значения параметра взаимодействия приводит к ускорению ЗГД, а положительные – к замедлению.

Рассмотрим теперь влияние вклада неоднородности поверхности на зернограничную диффузию. Ниже на рисунках 51 и 52 представлены изотермы адсорбции, и концентрационные профили для разных значений b и $\Delta\gamma$ ($X_{\max}=1$). Видно, что введение параметра $\Delta\gamma$, снижающего энергию адсорбции приводит к компенсации эффекта насыщения, а, соответственно, к восстановлению скорости диффузионного проникновения. Выбранные значения для расчета $b=7$ и 55 соответствуют значениям $\gamma_{\max} \approx 2$ и 4, соответственно. Так что $\Delta\gamma=2$ приводит при $\gamma_{\max} \approx 2$ к среднему значению коэффициенту обогащения равному примерно 2,7, а $\Delta\gamma=4$ к $b=1$. Для $b=55$ среднее значение коэффициента обогащения равно 1 соответствует $\Delta\gamma=8$.

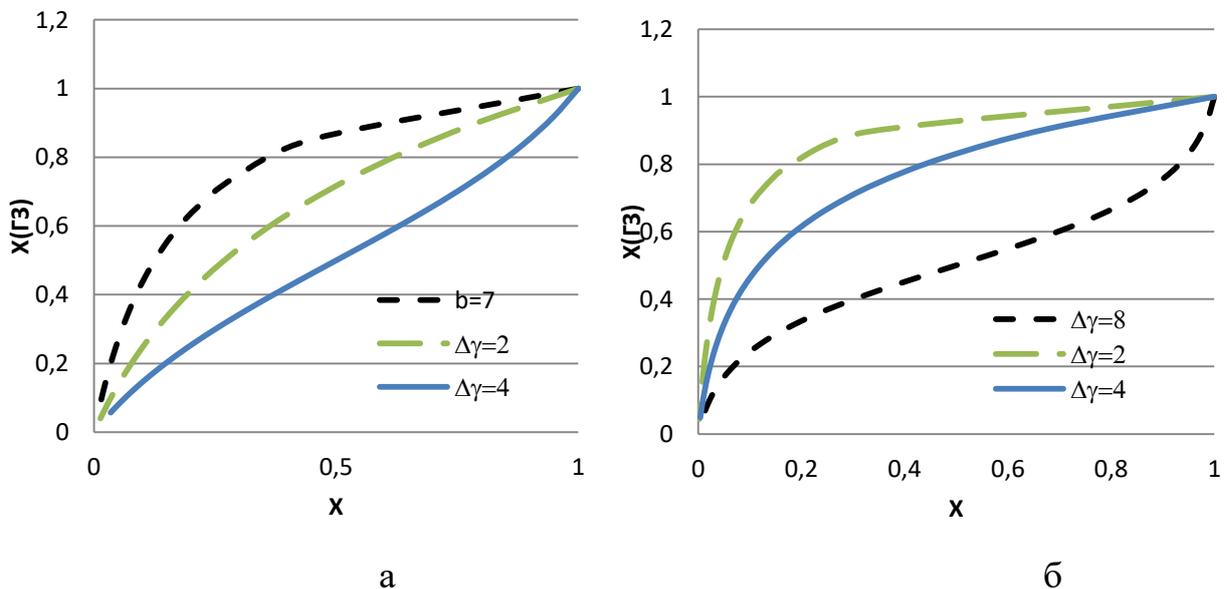


Рисунок 51 – Изотермы адсорбции Темкина для $b = 7$ (а) и $b = 55$ (б)

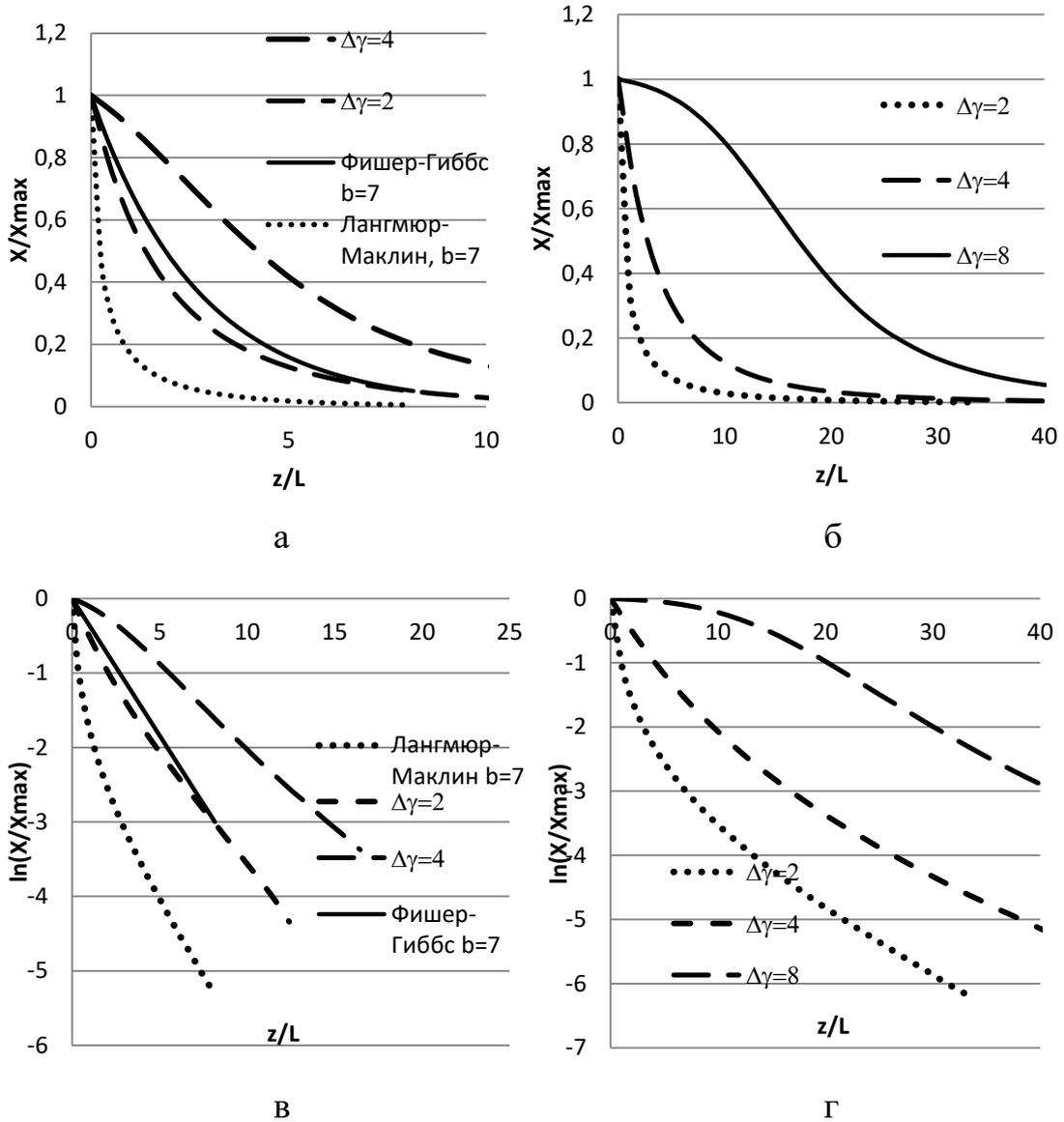


Рисунок 52 – Концентрационные профили для $b = 7$ (а) и $b = 55$ (б) в простых и полулогарифмических (в, г) координатах при разных значениях $\Delta\gamma$.

Таким образом, наличие нелинейных эффектов адсорбции приводит к искривлению диффузионных профилей. При этом, в отличие от решения Фишера – Гиббса, который приводит к замене двойного произведения ЗГД на тройное, даже уравнение Лангмюра – Маклина приводит к требованию определить независимо два параметра $X_{\Gamma 30}$ и b , а учет неоднородности поверхности и взаимодействия между атомами требует введения еще, как минимум, одного параметра. Если вводить $X_{\Gamma 30} = 1$, то эффект насыщения сильно меняет картину диффузионного проникновения, однако, для систем с ограниченной растворимостью эта величина может не достигаться. Анализ представленный

выше показывает, что эффект сильно падает с уменьшением максимальной концентрации в границе зерна.

На больших глубинах и малых концентрациях указанные выше эффекты становятся слабыми.

3.2 Особенности адсорбции в системах с сильным химическим взаимодействием.

Положительная адсорбция практически во всех случаях приводит к существенному углублению концентрационного профиля при малых концентрациях. Этот факт можно сформулировать как на основе анализа экспериментальных данных, так и на основе результатов применения представленных выше диффузионных моделей. При анализе экспериментальных данных бросается в глаза, что выбирая системы с положительной адсорбцией, чаще всего выбирают системы с малой растворимостью. Однако, некоторые системы выбиваются из принятого рассмотрения – в частности, Fe и Cu в Al. Эти системы характеризуются достаточно высокой склонностью к образованию интерметаллидов, что связано с сильной отрицательной энергией взаимодействия. Согласно проведенному анализу, это должно приводить к достаточно глубоким концентрационным профилям. То есть измеренное тройное произведение ЗГД должно бы быть выше, чем для слабоадсорбирующихся примесей и за счет коэффициента обогащения, и за счет отрицательного параметра взаимодействия.

Изучение зернограничной адсорбции в этих системах показывает, что граница зерна не заполняется полностью атомами второго элемента, а выходит на насыщение. В работе Small и др. [115] было показано, что в сплавах Al с 0,5 с 2 ат.% Cu часть ГЗ имела состав близкий к Al_2Cu . Похожие профили распределения концентрации Cu вдоль линий, перпендикулярных ГЗ, были получены в более

поздней работе Campbell и др. [116], в которой авторы провели сравнение экспериментально наблюдаемой адсорбции с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии с локальным микроанализом и компьютерного моделирования аналогичной границы зерна (симметричная $\Sigma 5$ (310)/[001]). На рисунке 53 представлены результаты моделирования и изображение этой специальной ГЗ. На рисунке 54 представлены исходные результаты анализа границы и прилежащего к ней объема.

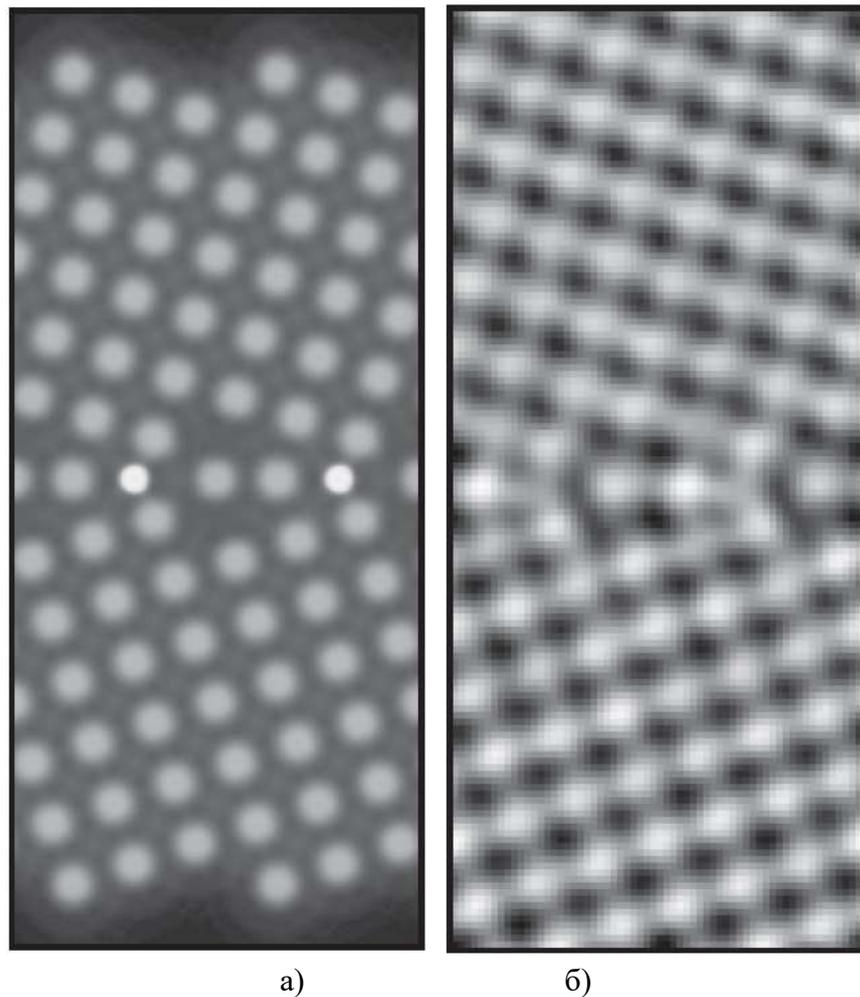


Рисунок 53 – Результаты исследования адсорбции меди в алюминии, согласно [116]. Изображение специальной симметричной ГЗ $\Sigma 5$ (310)/[001]: а – результаты моделирования б) экспериментальное изображение ГЗ

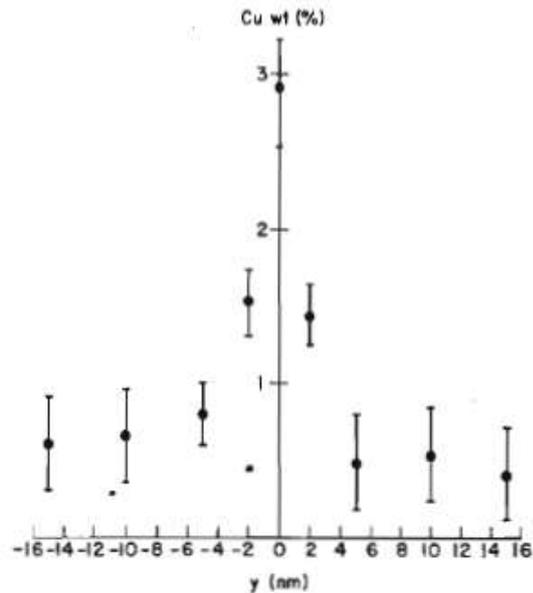


Рисунок 54 – Результаты исследования адсорбции меди в алюминии, согласно [115] методом энергодисперсионного анализа с ПЭМ.

Компьютерное моделирование адсорбции меди в алюминии на такой же ГЗ проводили и в ранее упомянутой работе [117] в которой так же было показано, что медь хорошо адсорбируется в ГЗ и причем преимущественно в межузлиях, а изменение энтальпии при адсорбции составляет минус 0,6 эВ/атом (58 кДж/моль). Таким образом, имеющиеся данные подтверждают высокую склонность меди к адсорбции в ГЗ алюминия.

Поведение железа на границах зерен было исследовано методами ЯГР спектроскопии [118] и масс-спектроскопии вторичных ионов. Как было показано, суммарная емкость адсорбционного слоя для железа на границах зерен алюминия близка к монослою, что говорит о том, что концентрация железа на ГЗ в 3-4 раза меньше. На рисунке 55 представлены спектры со сплавов Al-Fe с выделенной составляющей, соответствующей железу на границах зерен. На рисунке 55 а четко зафиксирован дублет линий, соответствующий сегрегированному железу. Синглет соответствует твердому раствору, а три линии – фазе $Al_{13}Fe_4$. Легирование медью приводит к тому, что дублет исчезает.

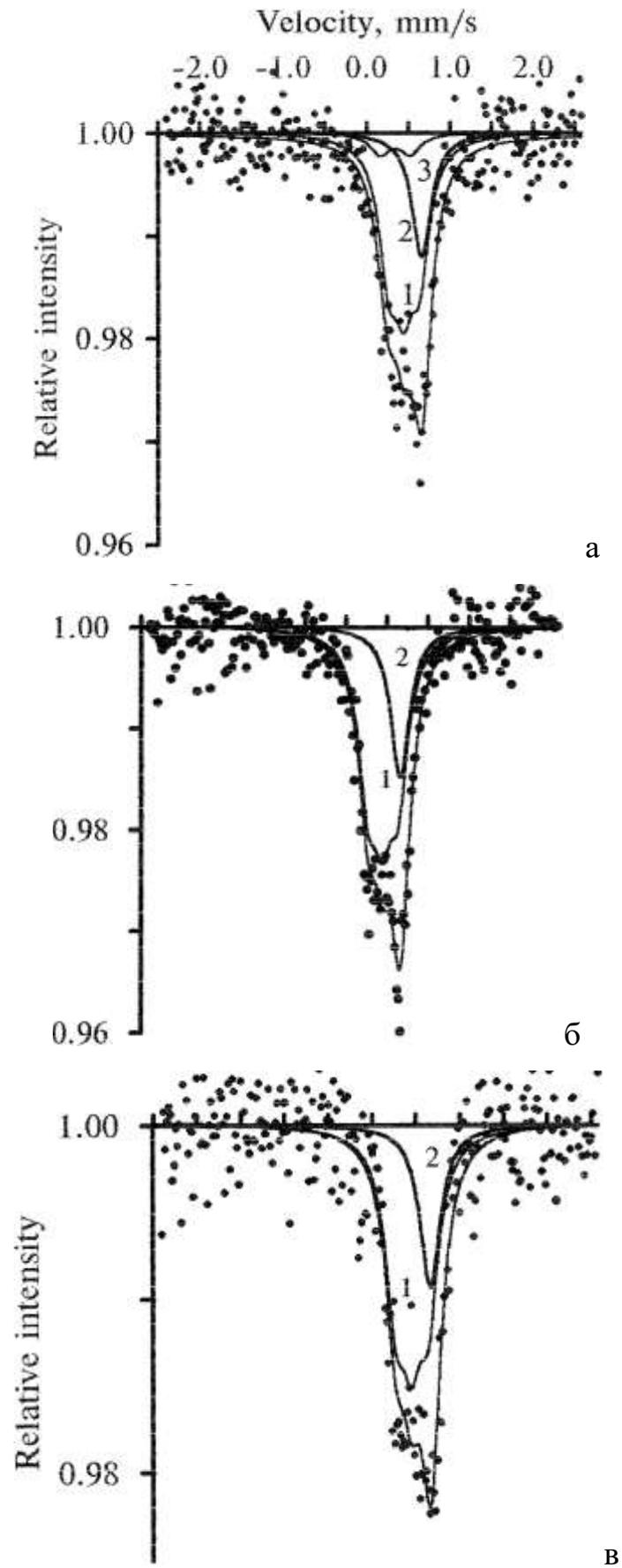


Рисунок 55 – Результаты исследования адсорбции методом ЯГР спектроскопии, по данным [118].

Аналогичный эффект происходит, если алюминий привести в контакт с жидким галлием. Последний, проникая по границам зерен, разрушает образец, а атомы, бывшие на границе переходят в жидкое состояния в растворе на основе галлия. Поэтому исчезновение линий можно отождествить с уходом атомов железа с границ зерен.

Следует обратить внимание на спектр, соответствующий линиям адсорбированного железа. Наличие квадрупольного расщепления соответствует состоянию, при котором присутствует градиент электрического поля на ядре, а следовательно, несимметричность окружения. Такое возможно, если атом железа связан с окружающими атомами несимметрично, а какие-то связи оказываются сильнее. В квазижидком состоянии, соответствующему ГЗ общего типа, такое выделенное направление трудно представить. Дополнительный детальный анализ показал [119], что средняя зернограничная концентрация железа близка к 25%, или к составу соединения Al_3Fe (точнее $Al_{13}Fe_4$). То есть при насыщении граница зерна стремится к составу этого соединения.

А.Н. Смирнов в ряде работ (см. например, [120, 121] показал, что для систем склонных к образованию промежуточных соединений можно проследить следующую тенденцию: максимальная концентрация растворенного вещества в первом слое ГЗ близка к концентрации растворенного вещества в ближайшей по составу фазе в зерне, находящейся в равновесии с твердым раствором.

В качестве иллюстрации ниже в таблице 19 приведены рассчитанные из экспериментальных данных значения максимальной концентрации (в первом слое ГЗ) в сравнении с составом фазы, которая может находиться в равновесии с твердым раствором.

Таблица 19 – Данные о $X_{0ГЗ}^1$ и концентрации второго компонента в фазах, находящихся в равновесии с твердым раствором (X^ϕ), при различных температурах.

Система	Cu - Sb			Fe - Sn			Fe - P	Cu-Sn	Sn-Bi
Т, К	673	733	803 - 873	773-823	873-923	1023-1123	723 - 1073	773	403
Фаза	δ	γ	β	FeSn	Fe ₃ Sn ₂	Fe ₃ Sn	Fe ₃ P	δ	Bi
X^ϕ , ат.%	18.5	15.3	20	50	40	25	25	20.5	100
$X_{0ГЗ}^1$, ат.%	14.7	13.9	15.2	56	45	31	23	16.9	80

Таким образом, представляло интерес разработать адсорбционную модель, которая с одной стороны, обеспечивала бы предсказание ограниченной максимальной концентрации на границе зерна, а с другой – учитывала бы наличие сильного химического взаимодействия между атомами.

3.3 Модель комплексообразования и влияние образования комплексов на зернограничную диффузию.

Эта задача является расширением задачи, решенной Хондросом [72, 73] и Гутманом [76], об описании адсорбции в системах с сильным химическим взаимодействием. О двумерных структурах на границах и поверхности первыми высказали предположение, по-видимому еще в 1969 г Домандж, Удар и Бенар [122] на основе полученных данных об образовании сульфидно-подобных соединений при зернограничной адсорбции в металлах. Важно, что это другой подход к описанию взаимодействия, чем в модели Фаулера, описанной выше. Фактически, вместо модели регулярных растворов, предполагается использование

модели ассоциированных растворов для поверхности или границы зерна. Подробно сама теория ассоциированных растворов описана, например, в [123]. Модель была подробно рассмотрена в нескольких публикациях [124-126].

В рамках модели образования атомных комплексов предполагается, что атомы диффундирующего элемента (здесь будет принято называть его «В», в отличие от «А»- атомов растворителя) на ГЗ могут находиться в двух состояниях:

в виде свободных атомов, то есть в состоянии, когда они могут перемещаться независимым образом как обычный компонент раствора;

в виде атомов, связанных в комплекс определенного химического состава, неспособных к перемещению до того момента, пока комплекс не распадется.

Таким образом, атомный комплекс - это практически неподвижное образование из двух и более атомов, время жизни которого много больше, чем величина, обратная частоте атомных скачков в границе зерна. Если дополнительно предположить, что время жизни атомных комплексов сравнимо с промежутком между скачками атомов в объеме зерна, то понятно, что при установлении квазиравновесия между границей зерна и объемом процессы перехода атома из объема на ГЗ (и наоборот) и образования атомных комплексов происходят одновременно и находятся в динамическом равновесии.

Рассмотрим одновременное протекание двух независимых реакций. Первая – обычная реакция адсорбционного обмена между зерном и ГЗ. Вторая – реакция образования ассоциативного комплекса того или иного химического состава. Для произвольного случая можно написать



Важно отметить, что образующиеся ассоциативные комплексы представляют собой образования, с составом близким к химическому соединению. Эти образования находятся в растворе элементов А и В, при этом комплекс является компонентом раствора наряду с атомами А и В, а фазой

является сама ГЗ, и в этой фазе происходит реакция образования ассоциативного комплекса.

Тогда равновесие в системе зерно – граница зерна может быть описана с помощью двух констант равновесия: для процесса обмена атомами между границей и зерном

$$b = \frac{X_A X_{BГЗ}}{X_{AГЗ} X_B} \quad (92)$$

и для процесса образования комплекса

$$K_2 = \frac{X_{(A_m B_n)ГЗ}}{(X_{AГЗ})^m (X_{BГЗ})^n} \quad (93)$$

Как и ранее, мы сначала предположим, что все растворы, как в ГЗ, так и в зерне - идеальные. Причем для раствора в ГЗ и в объеме должны выполняться условия нормировки:

$$X_A + X_B = 1 \quad (94)$$

$$X_{AГЗ} + X_{BГЗ} + X_{(A_m B_n)ГЗ} = 1 \quad (95)$$

Общая, экспериментально определяемая, концентрация растворенного вещества (В) в ГЗ может быть рассчитана как:

$$X_{BГЗ\Sigma} = X_{BГЗ} + X^\Phi X_{(A_m B_n)ГЗ} \quad (96),$$

здесь, $X^\Phi = \frac{n}{m+n}$ - мольная доля растворенного вещества в комплексе $A_m B_n$.

В написанной системе уравнений (92-95) имеется две неизвестные величины: $X_{BГЗ}$ и $X_{(A_m B_n)ГЗ}$. Следовательно, решая систему и учитывая уравнение (96), мы получим изотерму сегрегации $X_{BГЗ\Sigma} = f(X_B)$

Таким образом, можно построить описание процесса равновесной адсорбции.

Сложно, и не представляет практического интереса, рассматривать такую задачу в общем виде. Интереснее рассмотреть конкретные примеры. В качестве первого рассмотрим систему Al-Cu. Согласно фазовой диаграмме, приведенной в приложении А в равновесии с твердым раствором может находиться интерметаллид с составом близким к Al_2Cu . Рассмотрим комплекс в границе зерна такого же состава как дополнительный компонент раствора. Переписывая константы равновесия можно получить:

$$b = \frac{X_{Cu}X_{Al(\Gamma_3)}}{X_{Cu(\Gamma_3)}X_{Al}}, \quad (97)$$

$$K = \frac{X_{Al_2Cu(\Gamma_3)}}{(X_{Al(\Gamma_3)})^2 X_{Cu(\Gamma_3)}}. \quad (98)$$

При этом суммарную концентрацию атомов Cu на границе зерна $X_{Cu\Sigma(\Gamma_3)}$ можно рассчитать из концентраций комплекса Al_2Cu и свободных атомов Cu по формуле

$$X_{Cu\Sigma(\Gamma_3)} = \frac{N_{Al_2Cu(\Gamma_3)} + N_{Cu(\Gamma_3)}}{N_{Cu(\Gamma_3)} + N_{Al(\Gamma_3)} + 3N_{Al_2Cu(\Gamma_3)}} = \frac{X_{Al_2Cu(\Gamma_3)} + X_{Cu(\Gamma_3)}}{1 + 2X_{Al_2Cu(\Gamma_3)}} \quad (99)$$

Исходя из этих уравнений, легко выразить все концентрации через концентрацию свободных атомов Cu в границе зерна $c_{Cu(\Gamma_3)}$:

$$U = \frac{X_{Cu}}{1 - X_{Cu}} = \frac{X_{Cu(\Gamma_3)}}{b} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4KX_{Cu(\Gamma_3)}(1 - X_{Cu(\Gamma_3)})}}{2(1 - X_{Cu(\Gamma_3)})} \quad (100)$$

$$X_{Al_2Cu(\Gamma_3)} = 1 - X_{Cu(\Gamma_3)} - \frac{X_{Cu(\Gamma_3)}}{bU}, \quad (101)$$

Отсюда видно, что задавая параметры b и K можно рассчитать концентрации всех компонентов и суммарную концентрацию атомов Cu на границе зерна, а также распределение Cu между свободными атомами и

комплексами на ГЗ. То, что мы выбрали в качестве варьируемой переменной, через которую выражаем все остальные концентрации именно концентрацию свободных атомов меди на ГЗ – в известной мере произвол, однако этот подход обеспечивает как лаконичную запись изотермы адсорбции, так и удобство в дальнейшем применении к задачам диффузии. На рисунках 56 и 57 представлен состав границы зерна как функция концентрации B в объеме зерна для разных значений параметров b и K .

При малых концентрациях изотерма напоминает изотерму Лангмюра – Маклина, а при больших нарастает концентрация комплексов. Суммарная концентрация атомов B на ГЗ начинает нарастать медленнее. Изотерма ограничена достижением нуля концентрацией свободных атомов A , или какой либо другой концентрацией. Видно, что чем больше значение параметра K тем ближе суммарная концентрация B на ГЗ к концентрации в химическом соединении.

Естественно, увеличение доли комплексов приводит к связыванию атомов A на ГЗ. Еще одним естественным ограничением изотермы является приближение объемной концентрации к пределу растворимости при данной температуре.

Следующим этапом рассмотрения этой задачи является модификация диффузионной задачи, с учетом построенных изотерм адсорбции. Для этого не только следует изменить функцию, описывающую отток вещества с границы в объем, но и необходимо учесть, что атомы, образовавшие комплексы, имеют иную подвижность, чем свободные атомы. Если время существования комплекса большое, то можно считать их практически полностью неподвижными и они выпадают из диффузионного потока.

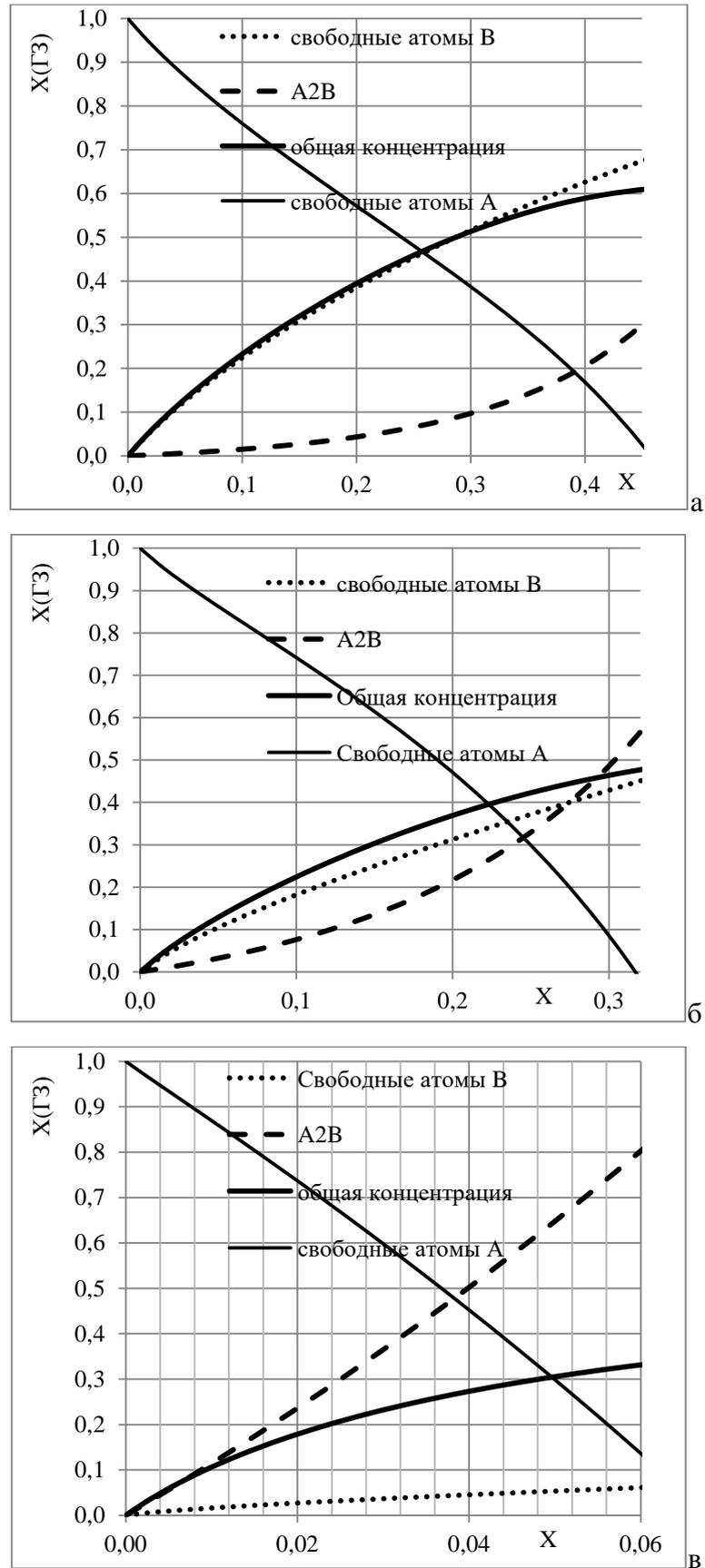


Рисунок 56– Концентрации свободных атомов В и А, концентрация комплексов A_2B и суммарная концентрация вещества В на границе зерна при $b = 3$ и разных значениях параметра K : $K=1$ (а); $K=5$ (б); $K=100$ (в).

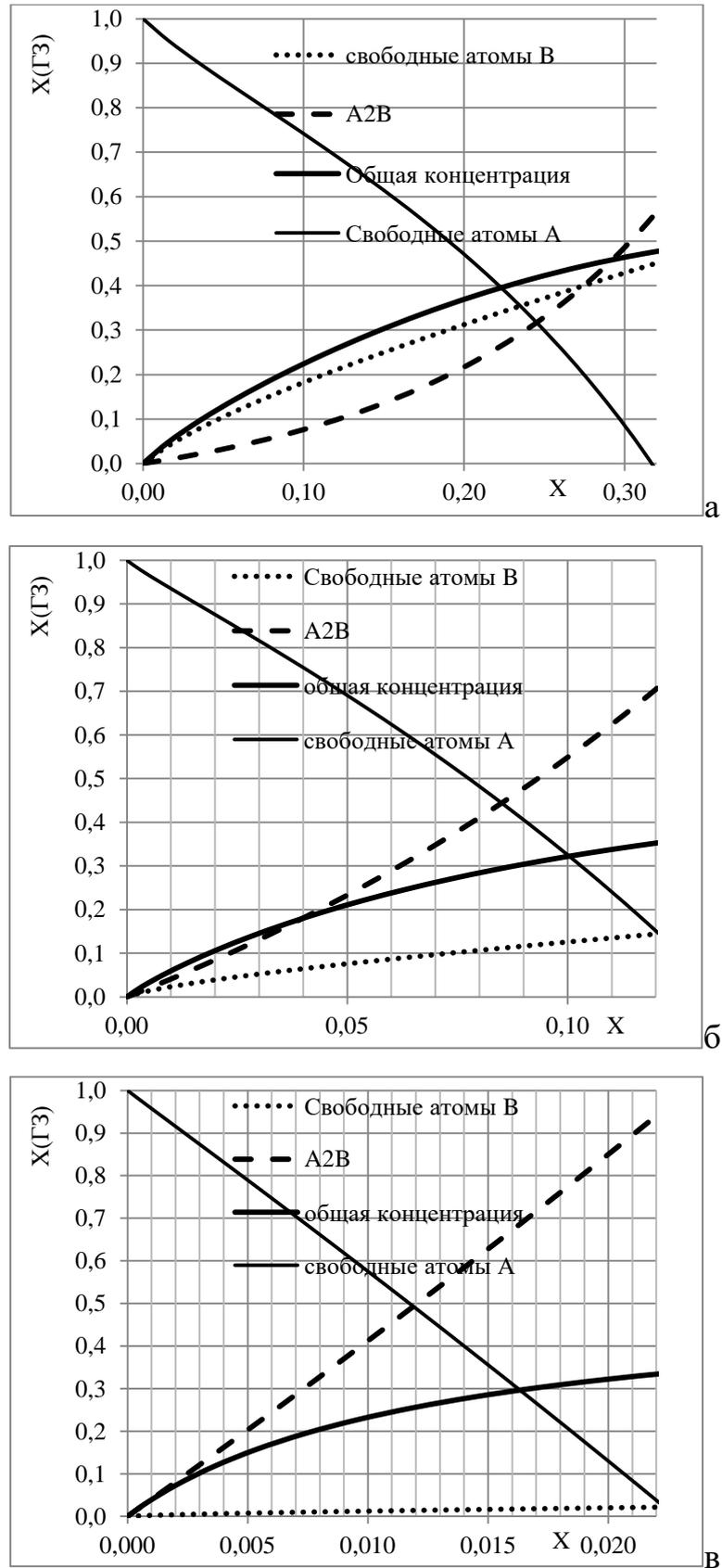


Рисунок 57– Концентрации свободных атомов В и А, концентрация комплексов A_2B и суммарная концентрация вещества В на границе зерна при $b = 5$ и разных значениях параметра K : $K=10$ (а); $K=100$ (б); $K=1000$ (в).

В уравнении диффузии Фишера левая часть описывает общее изменение числа атомов в границе и оно не изменяется, а в правой – первый член следует изменить, так как в потоке участвуют только свободные атомы. Второй член в правой части остается без изменений, так как в нем присутствует концентрация атомов в объеме, где, в соответствии с предположениями модели, атомы не образуют комплексы. Если концентрации не очень велики, то вместо числа частиц в единице объема можно использовать мольные доли атомов.

Таким образом, уравнение диффузии по ГЗ может быть записано следующим образом

$$\frac{\partial X_{\Sigma}^{\Gamma 3}}{\partial t} = D_{\Gamma 3} \frac{\partial^2 X_B^{\Gamma 3}}{\partial z^2} + \frac{2}{\delta} D \frac{\partial X_B}{\partial y} \Big|_{y=\delta/2} \quad (102)$$

Будем использовать те же приближения, что и в модели Фишера:

- стационарный режим диффузии в границе зерна;
- диффузия в объеме описывается уравнением для диффузии с источником постоянной концентрации;
- ширина границы зерна мала

Используя малость ширины границы, получим

$$\frac{\partial X_B}{\partial y} \Big|_{y=\delta/2} = - \frac{X_B(X_{\Sigma}^{\Gamma 3})}{\sqrt{\pi D t}}, \quad (103)$$

где $X_B(X_{\Sigma}^{\Gamma 3})$ – значение концентрации в объеме, равновесной с концентрацией в границе, равной $X_{\Sigma}^{\Gamma 3}$.

Как было показано выше, в зависимости от вида изотермы адсорбции, эта зависимость может быть различна. Приравнивая производную концентрации по времени нулю и подставляя вместо X_B выбираемую функцию, получим

$$\frac{\partial^2 X_B^{\Gamma 3}}{\partial z^2} - \frac{2\sqrt{\pi D t}}{\delta D_{\Gamma 3}} F^{-1}(X_{\Sigma}^{\Gamma 3}) = 0 \quad (104)$$

Граничные условия для решения этой задачи следует выбирать, как и прежде, из условий равенства нулю производной, при равной нулю концентрации и равенства максимальной растворимости общей концентрации примеси при ординате равной нулю, то есть:

$$\begin{cases} X_{\Sigma}^{\Gamma 3}(y = 0, t) = X_{max}^{\Gamma 3} \\ \frac{\partial X_B^{\Gamma 3}}{\partial z}(X_B^{\Gamma 3} = 0) = 0 \end{cases} \quad (105)$$

Для рассмотрения конкретных случаев необходимо задаться моделью адсорбции на границах зерен. Возвращаясь к системе Al-Cu, как это было сделано в предыдущей главе, можно опять обратиться к комплексам типа A_2B (Al_2Cu).

Сделаем приближение о малости концентрации свободных атомов Cu как в границе зерна ($X_{Cu(\Gamma 3)}$), так и в объеме ($X_{Cu(об)}$). При этом концентрация атомов Cu , связанных в комплексы ($X_{Al_2Cu(\Gamma 3)}$), может быть велика (следовательно, может быть велика и суммарная концентрация Cu в ГЗ $X_{Cu\Sigma(\Gamma 3)}$), так как значение K может быть достаточно большим. Тогда уравнения (88–90) можно переписать как:

$$U = \frac{X_{Cu}}{1 - X_{Cu}} = \frac{X_{Cu(\Gamma 3)}}{b} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4KX_{Cu(\Gamma 3)}(1 - X_{Cu(\Gamma 3)})}}{2(1 - X_{Cu(\Gamma 3)})} \quad (106)$$

Или при малых концентрациях свободных атомов

$$X_{Cu} = \frac{X_{Cu(\Gamma 3)}}{2b} \cdot (1 + \sqrt{1 + 4KX_{Cu(\Gamma 3)}}) \quad (107)$$

$$X_{Al_2Cu(\Gamma 3)} = 1 - X_{Cu(\Gamma 3)} - \frac{1}{(1 + \sqrt{1 + 4KX_{Cu(\Gamma 3)}})} \quad (108)$$

$$X_{Cu(\Gamma 3)\Sigma} = \frac{X_{Cu(\Gamma 3)} + X_{Al_2Cu(\Gamma 3)}}{1 + 2X_{Al_2Cu(\Gamma 3)}} \quad (109)$$

Таким образом, и правая и левая часть диффузионных уравнений выражена через долю свободных атомов. Естественно, решение можно получить численным

методом, аналогично задачам, рассмотренным выше для изотерм Лангмюра-Маклина, Темкина и Фаулера. Как и раньше для сравнения рассмотрим и профили зернограничной концентрации и профили объемной концентрации. Так как при выводе изотермы, в качестве переменной была выбрана доля свободных атомов на ГЗ $X_{ВГЗ}$, и эта же переменная входит в построенную нами диффузионную модель, то такой пересчет сделать достаточно просто.

Результаты расчета представлены на рисунках 58 и 59 в естественных и полулогарифмических координатах. Основным результатом проведенных расчетов является замедление массопереноса через границу зерна, за счет образования комплексов. Этот эффект вполне очевиден, и эффект тем более значим, чем больше константа равновесия K .

Построенный графики в логарифмических координатах наглядно демонстрируют насколько сложно по виду профиля увидеть искривление, при том, что выбранная шкала по оси ординат обеспечивает изменение концентрации до 50 раз. Естественно, что такое падение общей концентрации обычно не фиксируется (если речь не идет о системах с полной растворимостью, или об использовании метода радиоактивных изотопов). Фактически же экспериментатор будет наблюдать резкое уменьшение тангенса угла наклона, а следовательно снижение определяемого тройного произведения зернограничной диффузии.

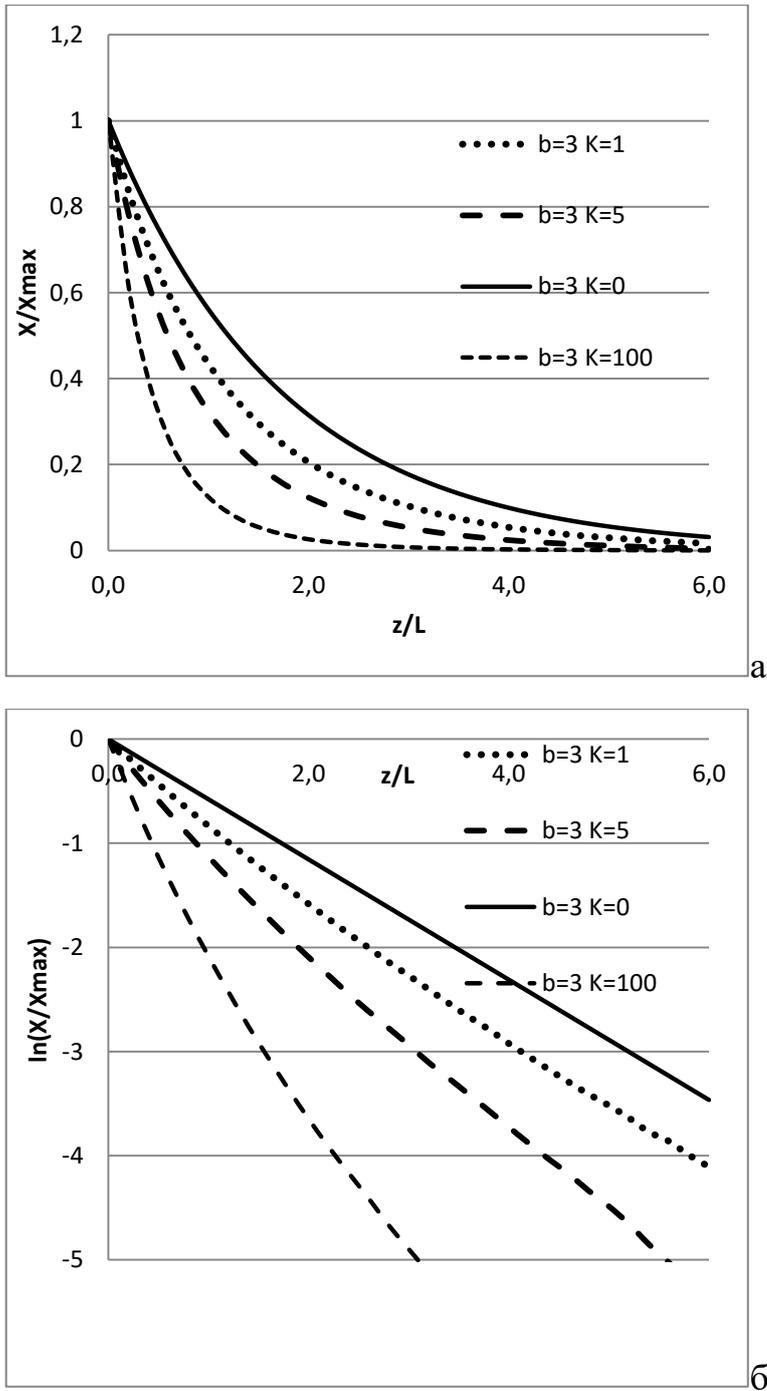


Рисунок 58 – Результаты расчета концентрационных профилей ЗГД с учетом комплексов A_2B в естественных (а) и полулогарифмических (б) координатах для $b=3$ и разных значений K .

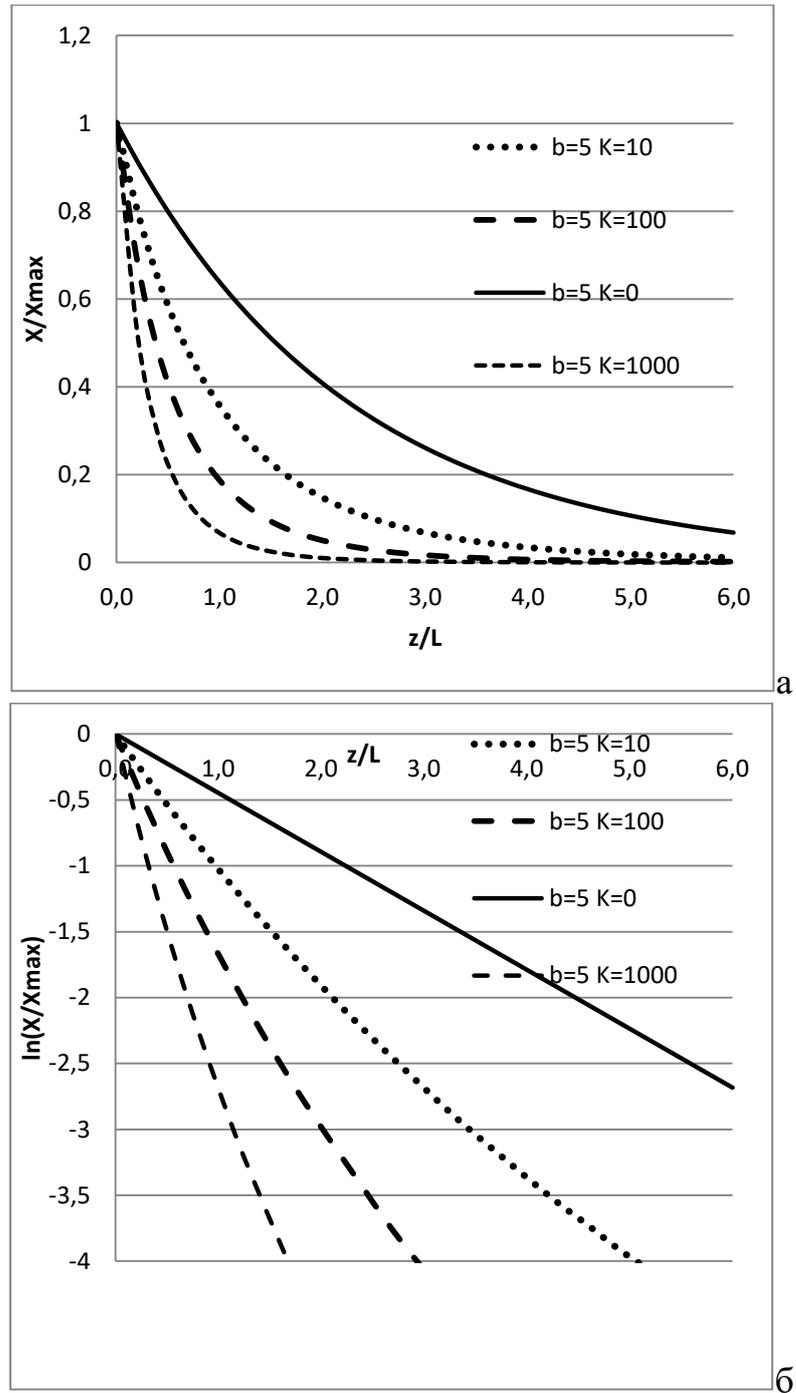


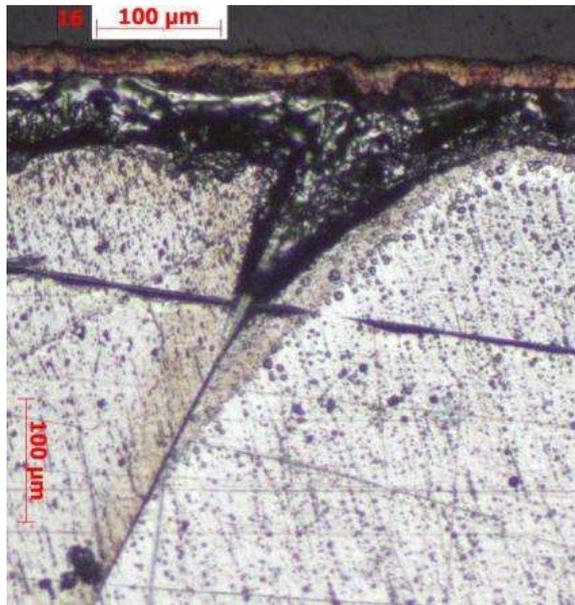
Рисунок 58 – Результаты расчета концентрационных профилей ЗГД с учетом комплексов A_2B в естественных (а) и полулогарифмических (б) координатах для $b=5$ и разных значений K .

3.4 Результаты экспериментальных исследований зернограничной диффузии в системе Al-Cu

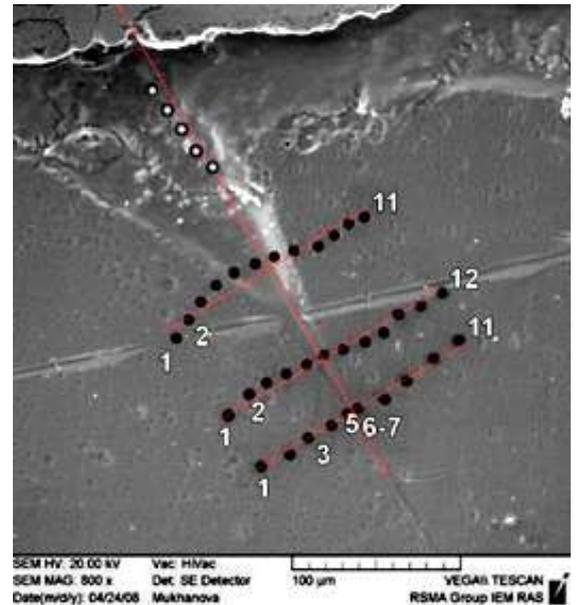
Рассмотрим результаты исследований, показывающих корректность полученных выводов. Из систем-кандидатов, которые были проанализированы выше (например, на рисунках 5 и 6) это Cu и Fe в Al, Ce и Nd в Ni.

Из-за ограниченной растворимости для исследований со значимыми концентрациями диффузанта удобным к использованию является только Cu в Al. Результаты исследований опубликованы в серии работ [47, 127-132]. При анализе адсорбции упоминалось, что медь хорошо адсорбируется на границах зерен и, концентрация на границе зерна становится близкой по составу к Al_2Cu в насыщенном растворе.

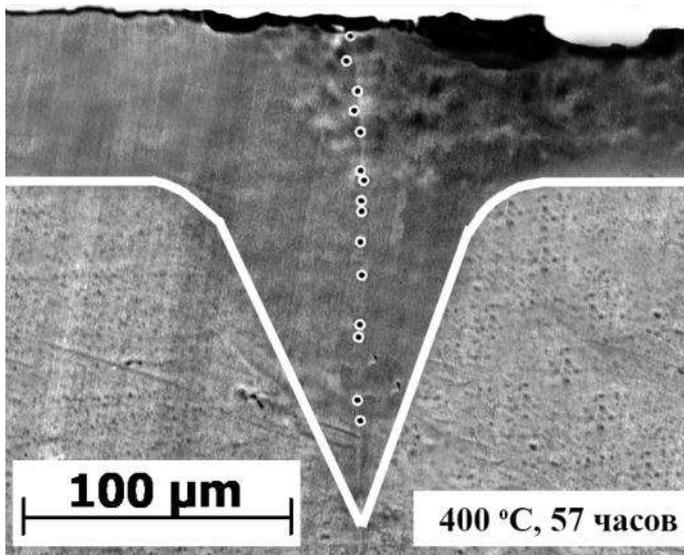
Диффузионную пару готовили методом электрохимического нанесения меди на алюминий и его сплавы из фосфатного электролита. После отжига в вакуумированной ампуле проводили анализ поперечного шлифа, сделанного в плоскости, параллельной направлению диффузии. Для выявления концентрационного профиля использовали два метода: микро-рентгеноспектральный анализ в области прилегающей к границе зерна и анализ контуров травления, обеспечивающих выявление зоны с очень низкой концентрацией меди. Сравнение изображений, полученных с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии представлено на Рисунке 59 (а,б). Дополнительно на Рисунках 59 б и в представлен выбор мест анализа химического состава.



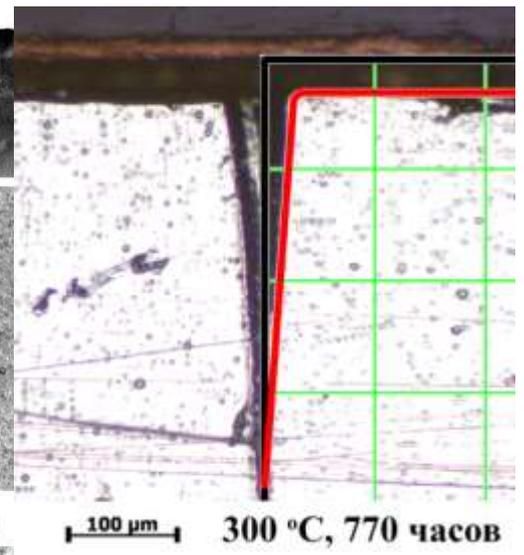
а



б



в



г

Рисунок 59 – Изоконцентрационные профили, полученные путем химического травления диффузионной зоны Cu в Al [51]. Точками показаны области локального анализа. Отжиги: $350\text{ }^\circ\text{C}$, 103 часа (а, б); $400\text{ }^\circ\text{C}$, 57 часов (в); $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 770 часов (г).

Вытравленный контур близок к изоконцентрационной линии, что видно из рисунка 59 г, где показано наложение масштабной сетки и построенного изоконцентрационного профиля. Обработку результатов с расчетом параметров тройного произведения по точкам можно провести с помощью уравнения

Фишера-Гиббса (7)-(9), (27) или Уиппла (12а,б), а выявляемый контур травления построить по уравнениям, которые описывают изоконцентрационные профили согласно этим решениям.

Изоконцентрационный профиль согласно решению Уиппла может быть охарактеризован двумя параметрами: глубиной на границе зерна z_0 и углом в вершине ψ [4, 5] из которых может быть рассчитано тройное произведение ЗГД:

$$s\delta D_{ГЗ} = \frac{8D^2 t \cdot ctg^3(\psi)}{z_0} \quad (110)$$

Решение Фишера дает другое уравнение, более простое и зависящее только от ψ :

$$s\delta D_{ГЗ} = 2D^{3/2} \cdot \sqrt{\pi t} \cdot ctg^2(\psi) \quad (111)$$

Исследования для этой системы проводили в температурном диапазоне от 300 до 400 °С. Ниже на рисунке 60 представлены типичные варианты обработки экспериментальных данных для определения параметров зернограничной диффузии, которые совмещают измерения по углам и измерения концентрации методом МРСА. Проведенные гладкие линии соответствуют теоретическому описанию концентрационных профилей обоими способами.

Из рисунков видно оба способа описания дают примерно одинаковые значения. Определенные тройные произведения ЗГД представлены в таблице 20. Ниже представлено уравнение, описывающее температурную зависимость тройного произведения.

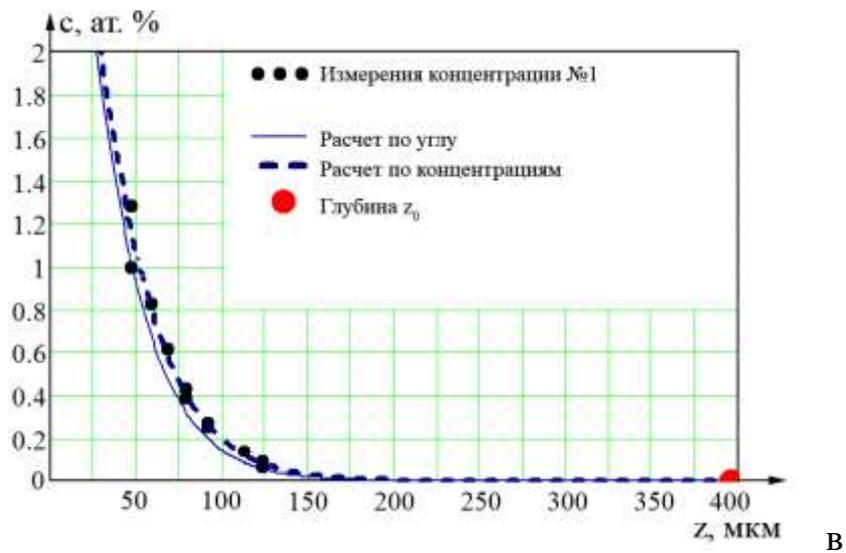
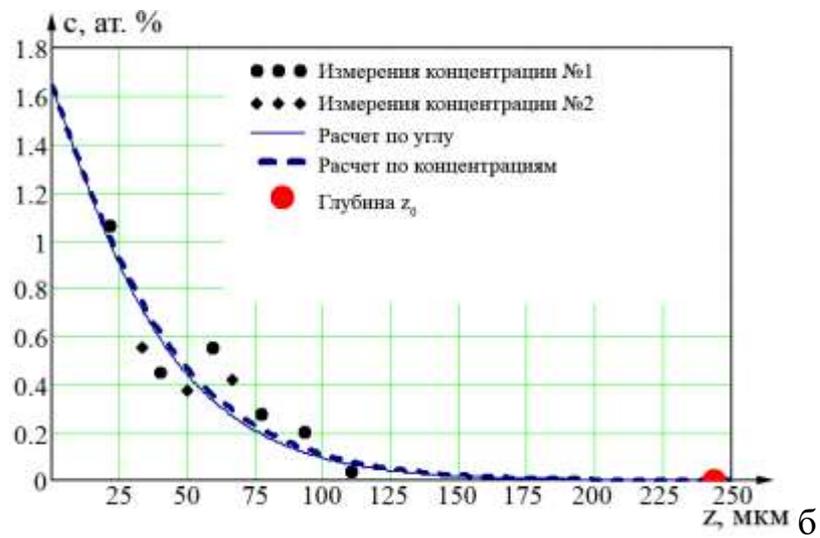
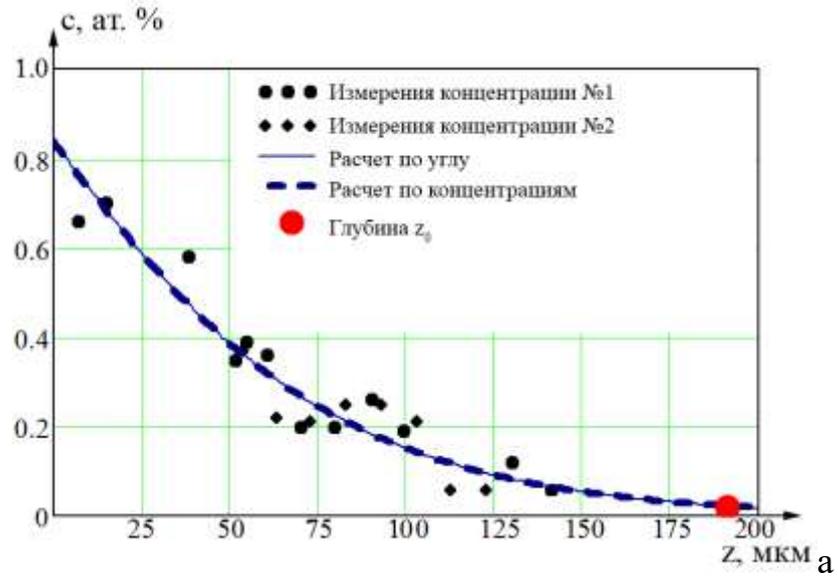


Рисунок 60 – Зависимость концентрации Si от глубины вдоль границы зерна, в сравнении с расчетными данными: 400 °C, 57 часов (а), 350 °C, 103 часа (б), 300 °C, 770 часов (в) .

Таблица 20 – Результаты исследований зернограничной диффузии Cu в чистом Al

T, °C	Количество профилей	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ},$ м ³ /с
400	18	$-42,4 \pm 0,4$	$2,6 \times 10^{-19} \dots 3,7 \times 10^{-19} \dots 5,3 \times 10^{-19}$
350	18	$-43,8 \pm 0,3$	$6,4 \times 10^{-20} \dots 9,0 \times 10^{-20} \dots 1,3 \times 10^{-19}$
300	7	$-45,4 \pm 0,4$	$1,3 \times 10^{-20} \dots 1,8 \times 10^{-20} \dots 2,6 \times 10^{-20}$

$$s\delta D_{ГЗ} (\text{Cu в Al}) = 1,2 \times 10^{-11} \times \exp\left(-\frac{97000}{RT}\right) \text{ м}^3/\text{с}$$

Что касается сплавов, предварительно легированных медью, (*Al–0,25%Cu* и *Al–0,5%Cu*), то при всех температурах отжига в интервале от 300 °C до 400 °C и временах от 85 до 1010 часов не удалось обнаружить устойчивой ЗГД и образования диффузионных клиньев.

В сплавах *Al–0,25%Cu* было обнаружено всего 5 областей вытравленной диффузионной зоны вдоль ГЗ. В сплавах *Al–0,5%Cu* диффузионные клинья отсутствовали на всех изученных образцах (см. рисунок 61). При этом зона объемной диффузии четко выявлялась.

а)

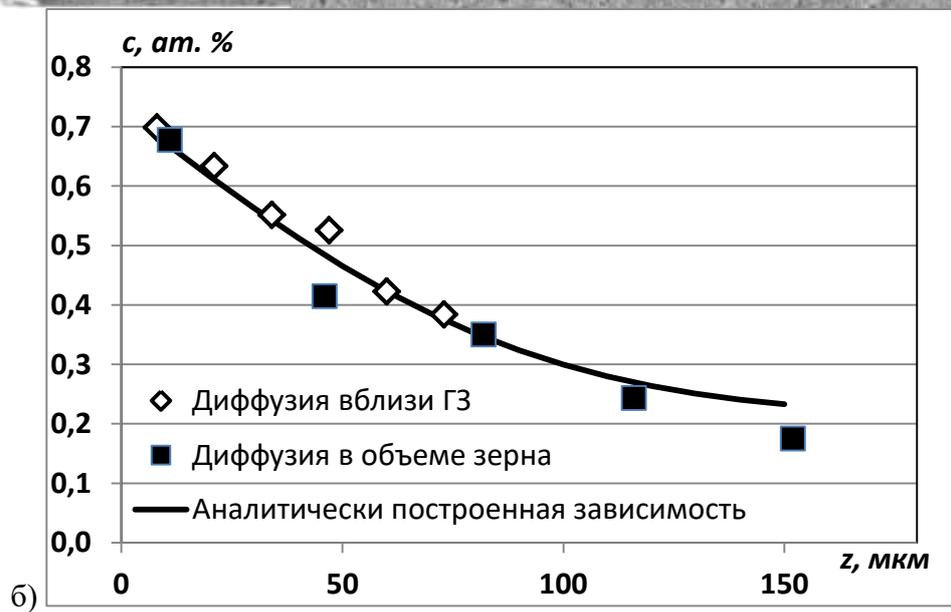
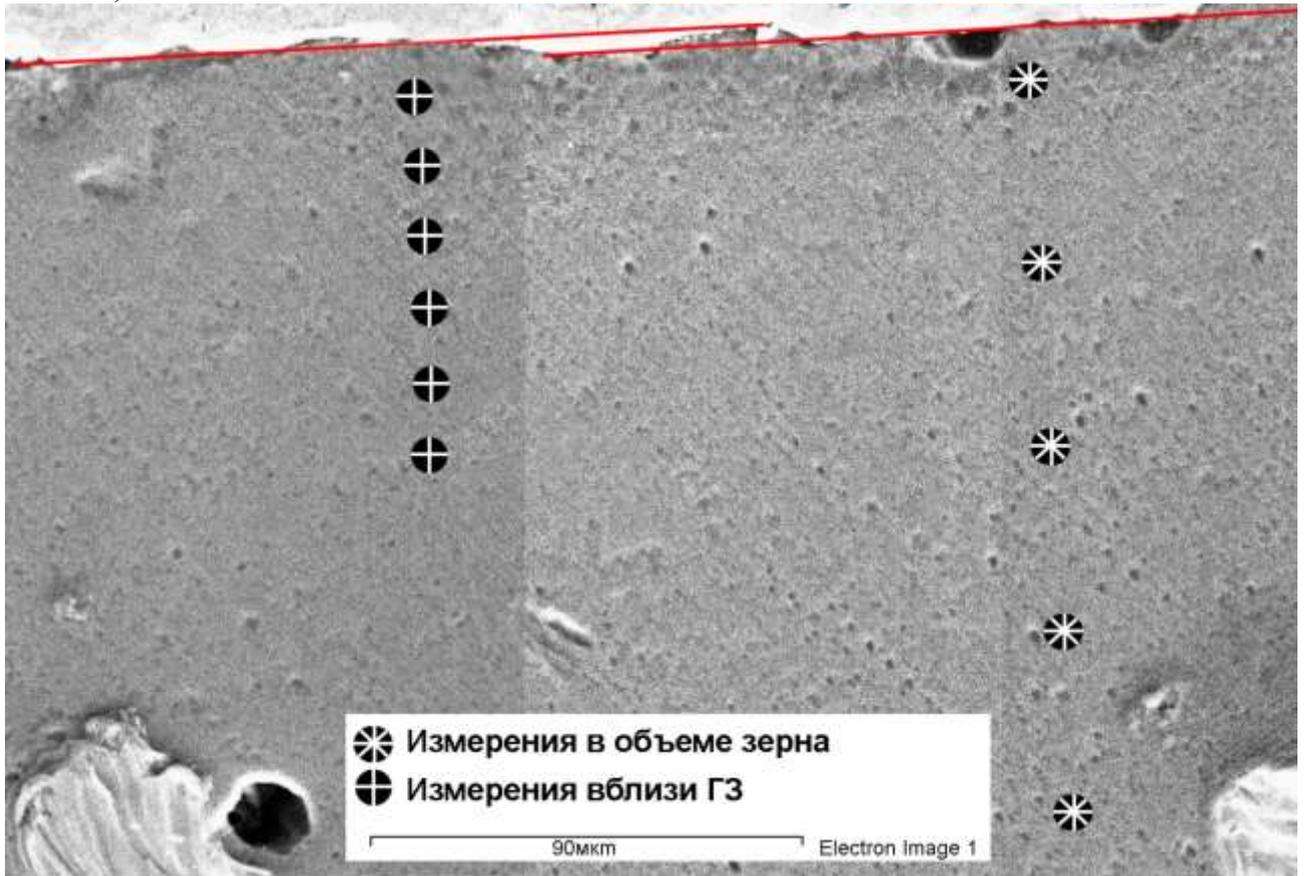


Рисунок 61 – Сравнение концентрационных профилей вблизи ГЗ и в объеме зерна на образце $Al - 0,5\%Cu$ после диффузионного отжига при температуре при 400 оС в течение 350 часов: а) изображение с помощью СЭМ, б) результаты измерений концентраций меди и аналитически построенный концентрационный профиль согласно [131].

Таким образом, полученные значения тройных произведений ЗГД лежат значительно ниже, чем значения для таких элементов как Ga, Ge, Zn. При этом значение эффективной энергии активации существенно больше. Оба результата укладываются в развитую концепцию комплексообразования и влияния комплексообразования на ЗГД, так как если вклад атомарной адсорбции в эффективную энергию активации всегда приводит к понижению значения энергии активации (как следствие отрицательного значения энергии адсорбции), то комплексообразование действует в противоположную сторону. Энтальпия образования соединения Al_2Cu составляет примерно 50 кДж/моль (минус 46,5 кДж/моль [133] и минус 57 кДж/моль [134]), а следовательно, вклад в эффективную энергию активации должен быть равен половине этой величины, так как константа K входит под корнем в уравнение диффузии. Таким образом, согласно этой модели следует ожидать, что энергия активации будет на 25 кДж/моль больше, чем при самодиффузии (60 кДж/моль). Это лишь немногим меньше, чем получено в эксперименте. При этом предполагается, что величина b не очень велика.

Действительно, расчеты изотерм адсорбции, представленный на рисунках 56 и 57 показывают, что если принять значения $b=3\div 5$, а значения $K>100$, то граница становится достаточно насыщенной медью, а соответственно, градиент концентрации становится малым и диффузия замедляется. Из этого видно, что развитая концепция зернограничной диффузии в системах, склонных к комплексообразованию позволяет объяснить относительно медленную диффузию меди, по сравнению с другими элементами в алюминии.

В качестве дополнения можно привести сравнение с данными компьютерного моделирования [118], которые показывают, что энергия активации диффузии близка к 1 эв/атом (96,5 к Дж/моль).

Чтобы объяснить резкое изменение диффузионного процесса в условиях предварительного легирования проведем сравнительный анализ концентрационных профилей для предварительно легированного сплава. С точки зрения формулировки математического уравнения это сводится к замене $X_{ГЗ}$ на

$X_{ГЗ}-X_0$. Оставляя все остальные значения, в том числе тройные произведения ЗГД, коэффициенты объемной диффузии и параметры адсорбции на том же уровне) получим значительное уменьшение глубины проникновения или, точнее, меньший уровень опережения объемной диффузии. Сравнение расчетов представлено на рисунке 62.

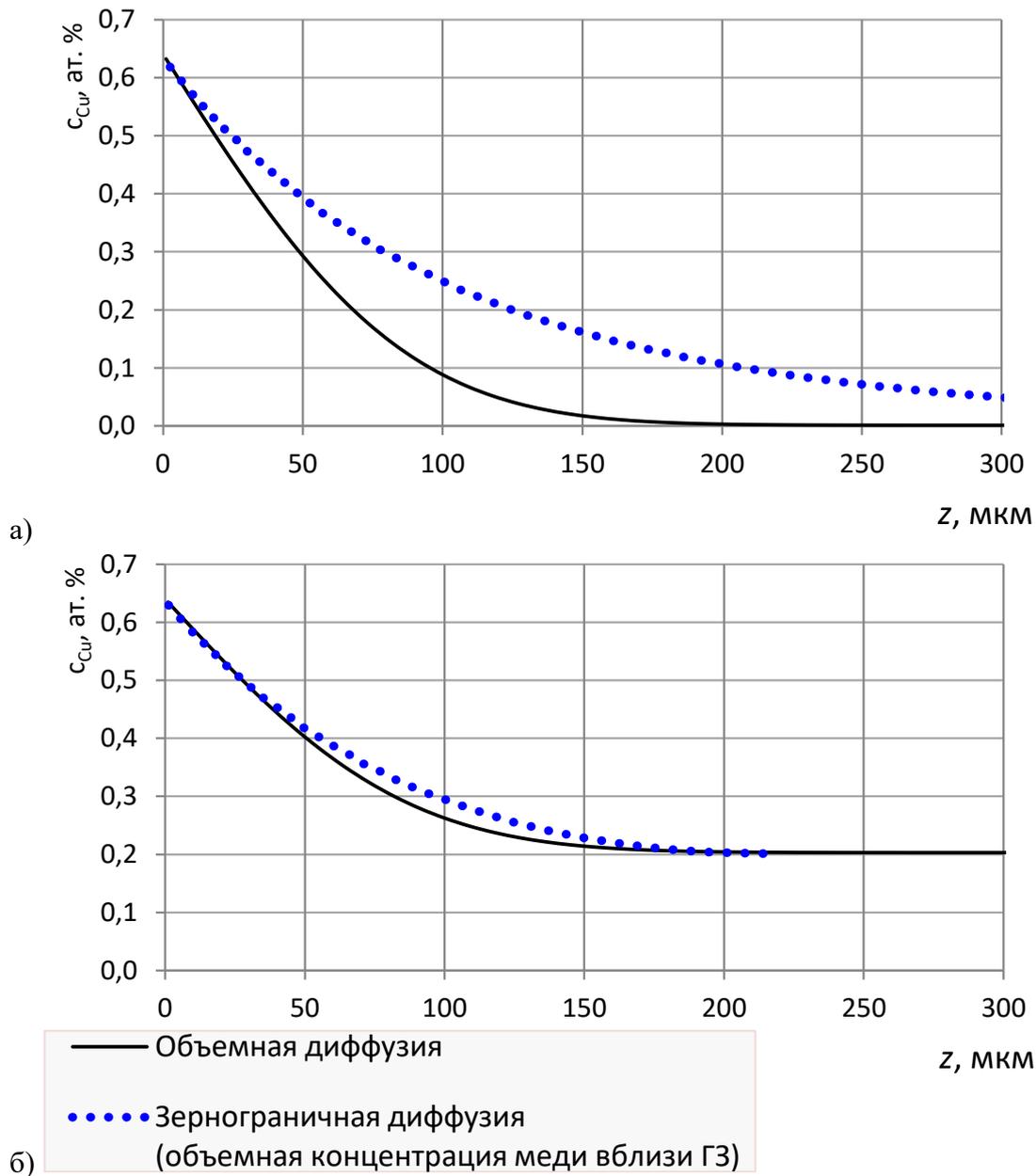


Рисунок 62 – Аналитически построенные концентрационные диффузионные профили в объеме зерна и по границе зерна при 400 °С, 350 ч: а) диффузия в чистый алюминий, б) диффузия в сплав Al-0.5 вес.% Cu (Al-0.2 ат.% Cu)

3.5 Результаты исследований зернограничной диффузии в системе Al-Fe

Вторым примером такой системы является система Al-Fe. Как отмечалось выше, железо положительно и сильно адсорбируется на границах зерен. Об этом свидетельствуют результаты работы, например, [119] и большое количество исследований по замедлению рекристаллизации алюминиевых сплавов [135]. Ниже представлены результаты цикла работ по компьютерному моделированию процессов в сплавах Al-Fe и экспериментальным исследованиям. Компьютерное моделирование проводили как на системах с границами зерен, так и в объеме кристалла, а также в жидкости. Результаты исследований можно сравнивать так как компьютерное моделирование проводили с использованием единого многочастичного потенциала, разработанного в [136]. В рамках исследования поведения железа на границе зерна и в переохлажденном жидком растворе было показано, что распределение атомов железа не соответствует случайному распределению. Предпочтительным оказывается ситуация, когда атомы железа занимают места, соседние с атомами железа. На рисунке 63 представлена зависимость координационного числа $Z_{\text{Fe-Fe}}$ для жидких расплавов Al-Fe в зависимости от температуры и концентрации, а также для разного типа границ зерен [137].

Как видно, что для жидких расплавов при охлаждении, координационное число стремится значениям больше 3. С учетом координационного числа 12, это означает, что соотношение приближается составу химического соединения $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (для него $Z_{\text{Fe-Fe}} \approx 4$). Что касается границы зерна, то среднее значение $Z_{\text{Fe-Fe}} \approx 1$), что примерно в 5 раз превышает величину при случайном распределении.

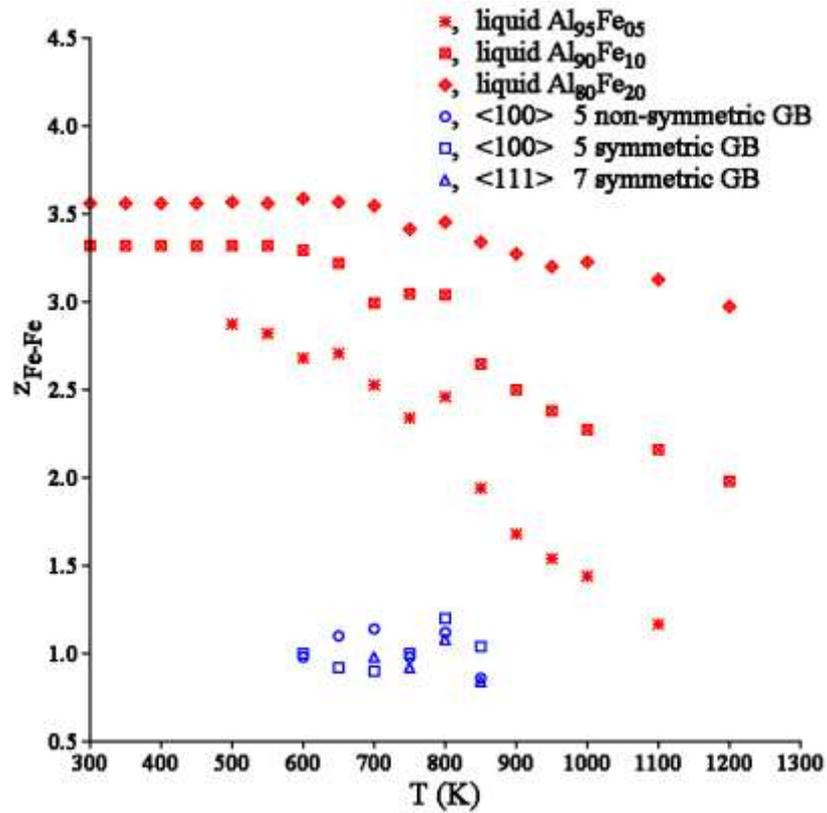


Рисунок 63 – Температурная зависимость координационного числа $Z_{\text{Fe-Fe}}$ для жидких расплавов Al-Fe и для границ зерен, содержащих 2,5 % ат. Fe [137].

Этот результат хорошо согласуется с предложенным представлением о комплексообразовании. Рассмотрим теперь результаты моделирования зернограничной диффузии в этой системе.

Компьютерное моделирование диффузии в этой системе было проведено для жидких сплавов, границ зерен [137] и объема зерен [138].

В жидком сплаве коэффициенты диффузии определяли, используя среднеквадратичное смещение атомов соответствующего типа (N_i)

$$D_{\text{ж}} = \frac{\langle r^2 \rangle}{6t}, \quad (112)$$

где $\langle r^2 \rangle$ – среднеквадратичное смещение атомов.

Для границ зерен расчет велся аналогично формуле (78)

$$\delta D_{ГЗ} = \frac{1}{4t} \frac{\Omega}{A} \sum (\langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle), \quad (113)$$

где A – площадь границы зерна, а суммирование идет по всем атомам данного типа. В таком случае при расчете не вводится никаких ограничений на ширину границы.

Основные результаты для жидких расплавов и границ зерен представлены в таблице 21 и на рисунках 64, 65.

Таблица 21 – Параметры диффузии в жидких расплавах и в границах зерен для диффузии Fe в Al, полученные методом компьютерного моделирования.

Система	Параметры диффузии	
Жидкие сплавы	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{эВ/атом}$
Al	8.5×10^{-8}	0,24
Al _{0,95} Fe _{0,05}	$2,2 \times 10^{-7} - \text{Al}$	0,33 – Al
	$7,4 \times 10^{-7} - \text{Fe}$	0,47 – Fe
Al _{0,9} Fe _{0,1}	$5,8 \times 10^{-7} - \text{Al}$	0,43 – Al
	$4,4 \times 10^{-6} - \text{Fe}$	0,63 – Fe
Al _{0,8} Fe _{0,2}	$1,2 \times 10^{-5} - \text{Al}$	0,73 – Al
	$2,7 \times 10^{-4} - \text{Fe}$	1,01 – Fe
Границы зерен	$\delta D_{ГЗ0}, \text{м}^3/\text{с}$	$E, \text{эВ/атом}$
$\langle 100 \rangle \Sigma 5$ не сим. Al	$7,5 \times 10^{-17}$	0,37
$\langle 100 \rangle \Sigma 5$ не сим. Al-Fe	$1,1 \times 10^{-15}$	0,59 – Al
	$1,7 \times 10^{-15} - \text{Fe}$	0,61 – Fe
$\langle 100 \rangle \Sigma 5$ сим. Al	$7,5 \times 10^{-16}$	0,53
$\langle 100 \rangle \Sigma 5$ сим. Al-Fe	$4,4 \times 10^{-14} - \text{Al}$	0,84 – Al
	$2,9 \times 10^{-14} - \text{Fe}$	0,82 – Fe
$\langle 111 \rangle \Sigma 7$ сим. Al	$8,5 \times 10^{-15}$	0,86
$\langle 111 \rangle \Sigma 7$ сим. Al-Fe	$4,2 \times 10^{-13} - \text{Al}$	1,15 – Al
	$7,7 \times 10^{-12} - \text{Fe}$	1,28 – Fe

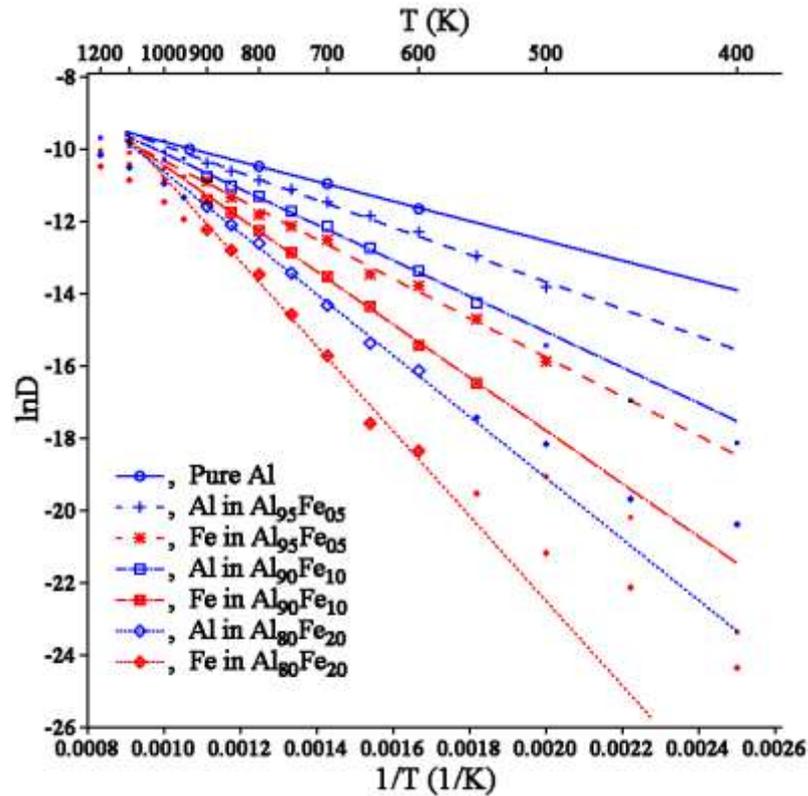
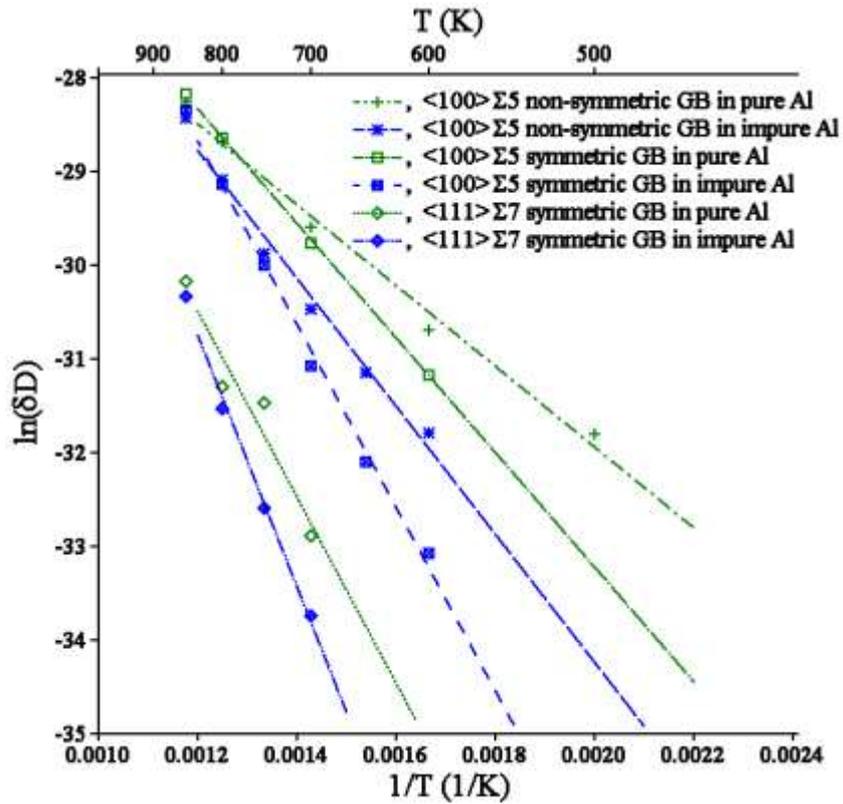
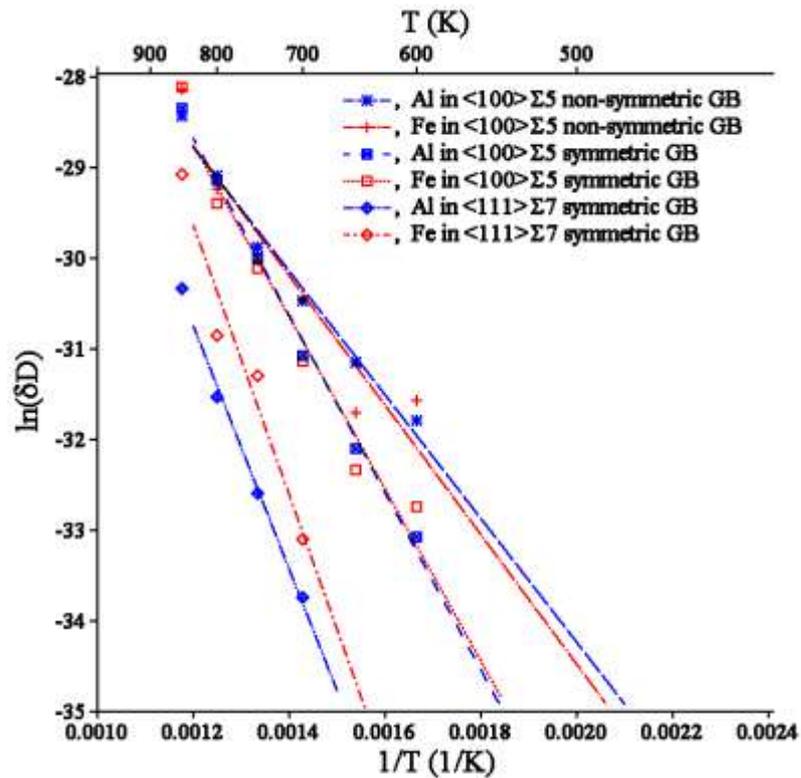


Рисунок 64 – Сравнение коэффициентов диффузии Al и Fe в жидких расплавах Al-Fe при разных температурах и концентрациях

Результаты моделирования в жидких расплавах показали, что не смотря на то, атомы железа имеют существенно меньший размер, чем атомы алюминия (0,126 нм против 0,143 нм [139]), коэффициент диффузии железа меньше, чем коэффициент диффузии алюминия при всех температурах и составах сплава. При этом, чем выше концентрация железа, тем больше эта разница, что хорошо видно на рисунке 64. Кроме того, введение железа значительно снижает коэффициент диффузии как для алюминия, так и для железа в расплаве и значительно, в несколько раз, повышает его энергию активации.



а



б

Рисунок 65 – Сравнение параметров зернограничной диффузии для алюминия и железа в границах зерен разной ориентации: диффузия алюминия в чистом алюминии и сплаве с железом (а); сравнение параметров диффузии алюминия и железа (б).

Что касается границ зерен, то для разориентации $\langle 100 \rangle$ можно видеть аналогичный эффект. Введение железа резко замедляет диффузионные процессы. При этом значительно увеличивается энергия активации диффузии, а значения энергии активации практически не отличается для обоих компонентов сплава. Следует заметить, что в отличии от жидкого расплава сами двойные произведения ЗГД для железа и алюминия отличаются не сильно. Более того, для границы $\langle 111 \rangle$ двойное произведение алюминия меньше, чем для железа. Фиксируя состояние системы можно видеть, что часть атомов образуют комплексы, как это показано на рисунке 66. Устойчивость таких состояний указывает, что эти атомы выпадают из диффузионного процесса.

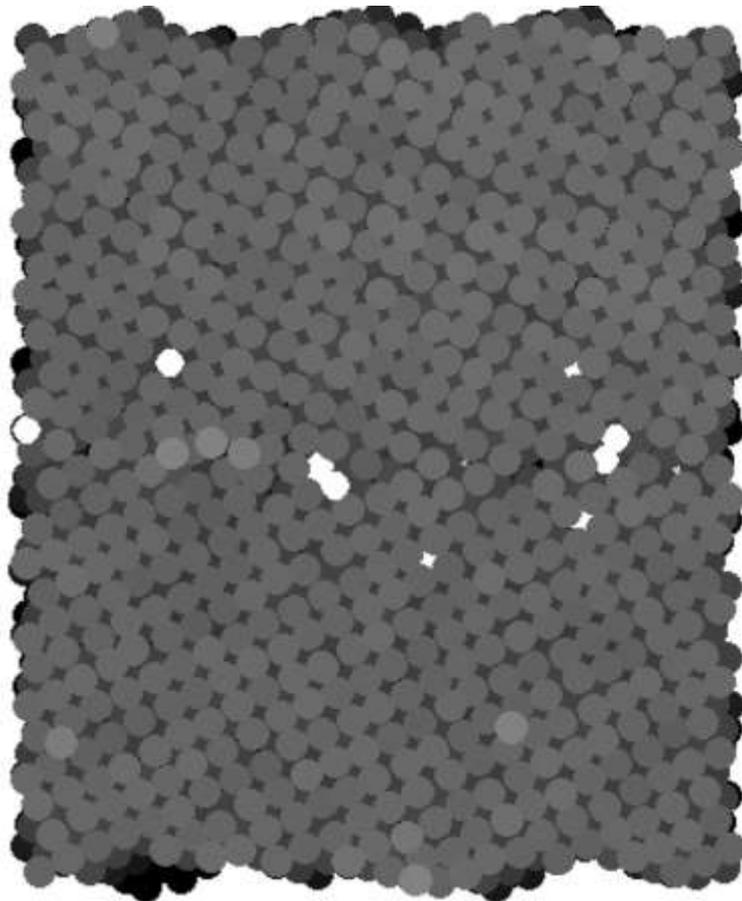


Рисунок 66 – Атомные комплексы Fe на ГЗ Al $\langle 100 \rangle$.

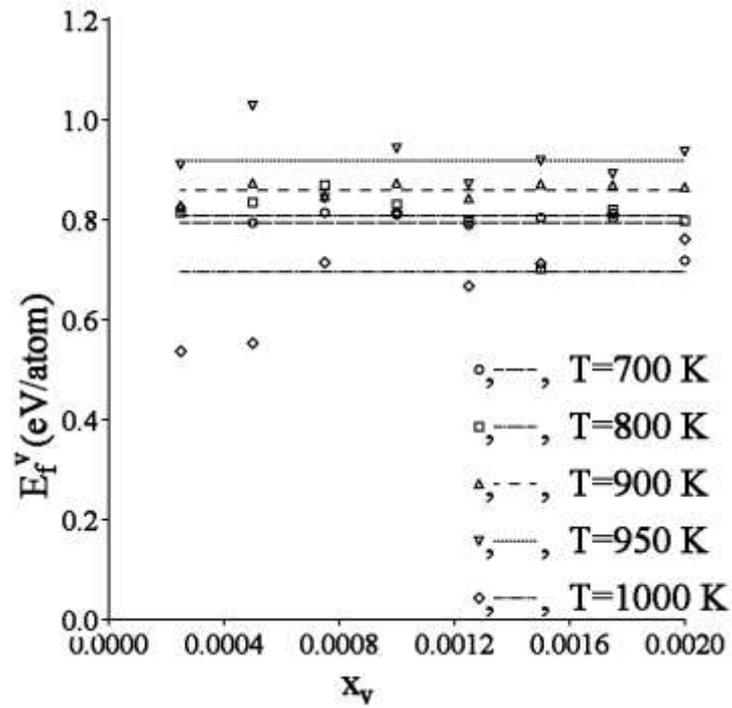
Для оценки адекватности результатов компьютерного моделирования диффузии по границам зерен оценим качество потенциалов, использованных в

настоящей работе по данным об объемной диффузии. Так как моделирование равновесного числа вакансий – сложная задача, требующая очень большого размера моделируемой системы, то использовали иной подход. Исследование проводили следующим образом: рассчитывали энергию миграции вакансии, рассчитывая коэффициент диффузии при наличии определенного числа вакансий в системе, например одной, а как отдельная задача – рассчитывали энергию их образования [138].

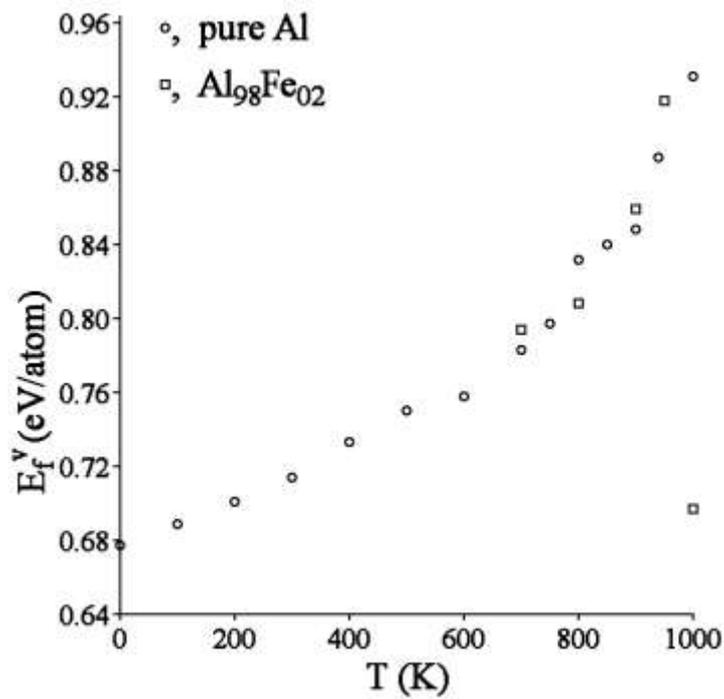
Энергию образования вакансий рассчитывали как изменение энергии системы при введении в систему вакансий. Для расчета использовали три энергетических параметра для системы содержащей N узлов, N_v – число вакансий и N_{Fe} – число атомов железа: $E(N, N_v, N_{Fe})$, $E(N, N_v, 0)$ и $E(N, 0, N_{Fe})$. Изначально систему оптимизировали, после чего из системы случайным образом вынимали атомы, чтобы образовать вакансию и заменяли атомы Al на Fe. Энергия образования вакансий определяли как

$$E_f = (E(N, N_v, N_{Fe}) + E(N, N_v, 0) - E(N, 0, N_{Fe})) / N_v. \quad (114)$$

Рисунок 67 показывает, как меняется энергия образования вакансии от температуры и концентрации (числа вакансий на расчетную ячейку). Видно, что энергия образования значительно меняется от температуры, тогда как она практически не меняется от концентрации и можно оперировать средним значением на 1 вакансию. При этом наличие железа в системе практически не меняет энергию образования вакансий. Этот результат подтверждает первопринципные расчеты по взаимодействию атома Fe и вакансии в алюминии [140].



а



б

Рисунок 67 – Зависимость энергии образования вакансий в алюминии от их концентрации и температуры (а) и от температуры и содержания железа (б) [138, 140].

Дальше проводили моделирование диффузии методом молекулярной динамики с заданным (постоянным) числом вакансий. На рисунке 68 представлены зависимости эффективных коэффициентов диффузии от

температуры для алюминия в чистом алюминии, алюминия и железа в сплаве $\text{Al}_{98}\text{Fe}_{02}$.

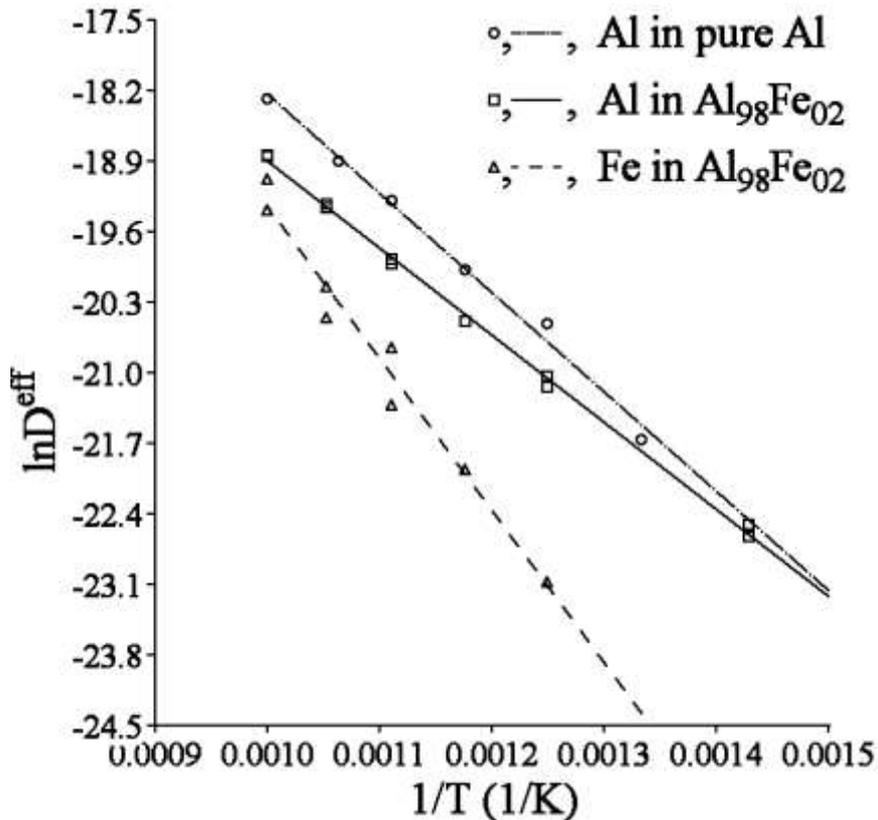


Рисунок 68 – Рассчитанные значения эффективного коэффициента диффузии (в расчете на 1 вакансию) в зависимости от температуры.

Энергия миграции вакансий в системе Al-Fe, полученные методом компьютерного моделирования составили: 0,85 эВ/атом для Al в Al; 0,74 эВ/атом для Al в $\text{Al}_{98}\text{Fe}_{02}$ и 1,30 эВ/атом для Fe в $\text{Al}_{98}\text{Fe}_{02}$. Видно, что энергии миграции существенно отличаются. Для сравнения с экспериментальными данными по объемной диффузии сложим средние значения энергии образования вакансии для чистого Al и для сплава (примерно 0,75 эВ/атом) с полученными энергиями миграции. Сравнение с литературными данными представлено в таблице.

Видно, что полученные данные хорошо коррелируют с экспериментальными, что говорит о том, что диффузионные характеристики в целом должны предсказываться с удовлетворительной точностью.

Таблица 22 – сравнение данных моделирования по энергиям (в эВ/атом) с экспериментальными данными.

Матрица	E_f , эВ/атом	E_m	$E_f + E_m$	E_A	ссылка
Al в Al+Fe	0,75	0,74	1,49	1,28	[140]
Fe в Al+Fe	0,75	1,3	2,05	2,29	[141]

Экспериментальные исследования зернограничной диффузии Fe в Al были проведены двумя группами [142, 46, 143]. В обоих случаях использовали метод радиоактивных изотопов на поликристаллическом алюминии. Полученные результаты слегка различаются по значению эффективной энергии активации (100 кДж/моль [142], 120 кДж/моль [46]). Ниже на рисунке 69 представлено сравнение полученных результатов. Дополнительно, были проведены исследования диффузии Fe в Al, предварительно легированный медью (0,01%) [143]. Используя аналогичный метод было показано, что диффузия значительно ускоряется, а энергия активации снижается со 120 до, примерно, 100 кДж/моль. Сравнение данных измерений представлено в таблице 23.

Таблица 23 Сравнение тройных произведений ЗГД для Fe в Al и Al, легированном медью.

	T, K				
	523	573	623	673	723
$P \times 10^{21}, \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ чистый Al [46]	0,18±0,02	2,45±1	18±4	100±40	360±34
$P \times 10^{21}, \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ Al+0,01 ат. % Cu [145]	3,2±0,3	12±2	100±20	370±50	1500±250

Ниже приведены уравнения Аррениуса для полученных значений:

$$s\delta D_{ГЗ} (Fe \text{ в } Al) = (2 \pm 1.8) \times 10^{-10} \times \exp\left(-\frac{120,1 \pm 9 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^3/\text{с} \quad \text{для Al [46]}$$

$$s\delta D_{ГЗ} (Fe \text{ в } Al) = 1 \times 10^{-11} \times \exp\left(-\frac{97,5 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^3/\text{с} \quad \text{для Al [142]}$$

$s\delta D_{ГЗ} (Fe \text{ в } Al + Cu) = (1,7 \pm 1.6) \times 10^{-11} \times \exp\left(-\frac{98 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^3/\text{с}$ для Al, предварительно легированного медью [145].

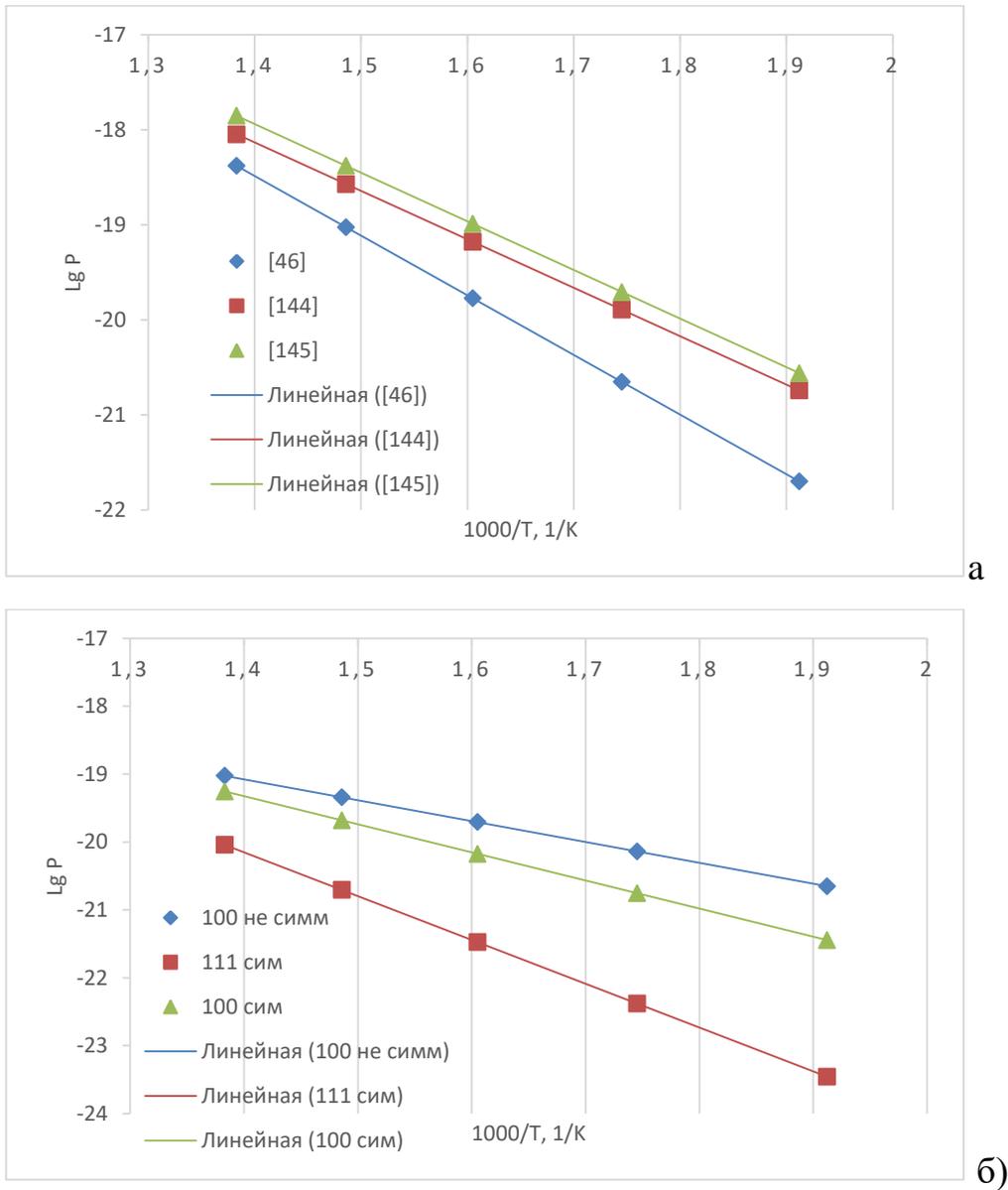


Рисунок 69 – Экспериментальные значения тройных произведений (а) и двойные произведения полученные методом компьютерного моделирования (б) для диффузии Fe в Al.

Из результатов видно, что диффузия железа по границам зерен алюминия идет значительно медленнее, чем диффузия других элементов, а ее эффективная энергия активации значительно выше. Полученные экспериментальные данные качественно сходятся с результатами компьютерного моделирования. При сравнении надо принять во внимание, что в эксперименте определяют тройное

произведение ЗГД, а при моделировании – только двойное. Наиболее близкое значение к экспериментальным данным по алюминию было получено для симметричной границе $\langle 100 \rangle \Sigma 5$: в моделировании было получено значение 0,53 эВ/атом, в то время как экспериментально определенное значение [48] – 0,62 эВ/атом. Для железа на этой границе было получено значение 0,82 эВ/атом, а в эксперименте 1,25 эВ/атом. Полного совпадения результатов ожидать не следовало, так как в эксперименте происходит отток в объем, а в моделировании он не возможен из-за отсутствия вакансий в зерне. При этом высокая склонность железа к сегрегации не вызывает сомнения.

Сама величина энергии активации для ЗГД железа примерно на 40-50 кДж/моль выше, чем для самодиффузии. То, что величина эффективной энергии активации выше соответствует полностью концепции адсорбции с комплексообразованием. Учитывая, что растворимость железа в алюминии значительно меньше, чем меди, то значение константы K должно быть больше, чем для меди, а ее вклад в энергию активации сильнее. Так как для меди наблюдали эффективное значение активации почти 100 кДж/моль, то получаемая энергия в 120 кДж/моль соответствует представлениям о комплексообразовании.

Дополнительно можно сказать, что сильное влияние малых добавок меди подтверждает способность меди к сильной адсорбции на ГЗ в алюминии. Снижение энергии активации ЗГД и ее ускорение при предварительном легировании может быть объяснено двумя факторами. Первый – связан с тем, что заранее введенные атомы меди занимают наиболее выгодные диффузионные места на ГЗ, а соответственно, диффузия происходит с использованием мест, невыгодных для адсорбции. Согласно приведенному выше анализу вклада неоднородной поверхности это приводит к тому, что диффузия должна ускориться. Кроме того, если принять, что энергия образования комплексов зависит от положения на поверхности, так как энергетические места существенно неоднородны, то диффундирующие атомы железа образуют комплексы с алюминием, но с меньшей энергией образования. В пользу такой конкурентной адсорбции говорит обнаруженной в работе [119] эффект адсорбционного

вытеснения со стороны меди, который проявлялся в исчезновении пика, соответствующего железу на границах при введении меди в сплав.

Таким образом, для систем типа Al-Cu и Al-Fe модель комплексообразования успешно объясняет низкие значения получаемых тройных произведений ЗГД и высокие значения энергии активации.

3.6 Образование комплексов из атомов одного сорта

Другим, интересным примером является образование комплексов из атомов одного сорта. Пусть в системе А-В образуется комплекс В₂. Этот эффект соответствует положительной энергии смешения.

Формально величины n или m могут быть равны нулю и это не влияет на сами уравнения:

$$b = \frac{X_A X_{B\Gamma_3}}{X_{A\Gamma_3} X_B} \quad (115)$$

и для процесса образования комплекса

$$K = \frac{X_{(B_2)\Gamma_3}}{(X_{B\Gamma_3})^2} \quad (116)$$

Используем теперь дополнительные условия

$$X_A + X_B = 1 \quad \text{и} \quad X_{A\Gamma_3} + X_{B\Gamma_3} + X_{B_2\Gamma_3} = 1$$

Комбинируя уравнения (115) и (116) с последними выражениями получим

$$X_{A\Gamma_3} = 1 - X_{B\Gamma_3} - X_{B_2\Gamma_3} = 1 - X_{B\Gamma_3} - K(X_{B\Gamma_3})^2 \quad (117)$$

$$X_{(B_2)\Gamma_3} = K(X_{B\Gamma_3})^2 \quad (118)$$

$$U = \frac{X_B}{1-X_B} = \frac{X_{B\Gamma_3}}{b} * \frac{1}{1-X_{B\Gamma_3}-K(X_{B\Gamma_3})^2} \quad (119)$$

Таким образом, опять концентрации всех составляющих системы могут быть выражены через долю свободных атомов $X_{B\Gamma_3}$.

Суммарная концентрация атомов В на границе в этом случае

$$X_{\Sigma\Gamma_3} = \frac{2N_{B_2(\Gamma_3)} + N_{B(\Gamma_3)}}{N_{B(\Gamma_3)} + N_{A(\Gamma_3)} + 2N_{B_2(\Gamma_3)}} = \frac{2X_{B_2(\Gamma_3)} + X_{B(\Gamma_3)}}{1 + X_{B_2(\Gamma_3)}}. \quad (120)$$

Результаты расчетов представлены на рисунках 70 и 71 для положительных значений коэффициента обогащения. Естественно, такая изотерма предсказывает насыщение границы зерна веществом В и, соответственно, при расчете не возникает ограничений, связанных с недостатком вещества А. Естественным ограничением, при этом, продолжает служить область существования твердого раствора. Отличительной особенностью изотермы с такими комплексами является появление точки перегиба, аналогично изотерме Фаулера, с положительными значениями параметра β . Действительно, склонность к образованию комплексов с однотипными атомами возможна только при наличии положительной энергии смешения (в рамках модели регулярного раствора). Согласно рассмотрению в рамках модели комплексообразования, в отличие от модели Фаулера, невозможно описать расслоение, то есть фазовый переход от одной фазы к другой, а в рамках модели адсорбции фазовый переход на границе зерна, когда существует концентрационно-временная кривая, при которой одна зернограничная фаза сменяется другой. Однако при рассмотрении диффузионной задачи можно рассмотреть ограничение подвижности атома, если он связан в комплекс и влияние этого эффекта на диффузионные свойства элемента в границе зерна.

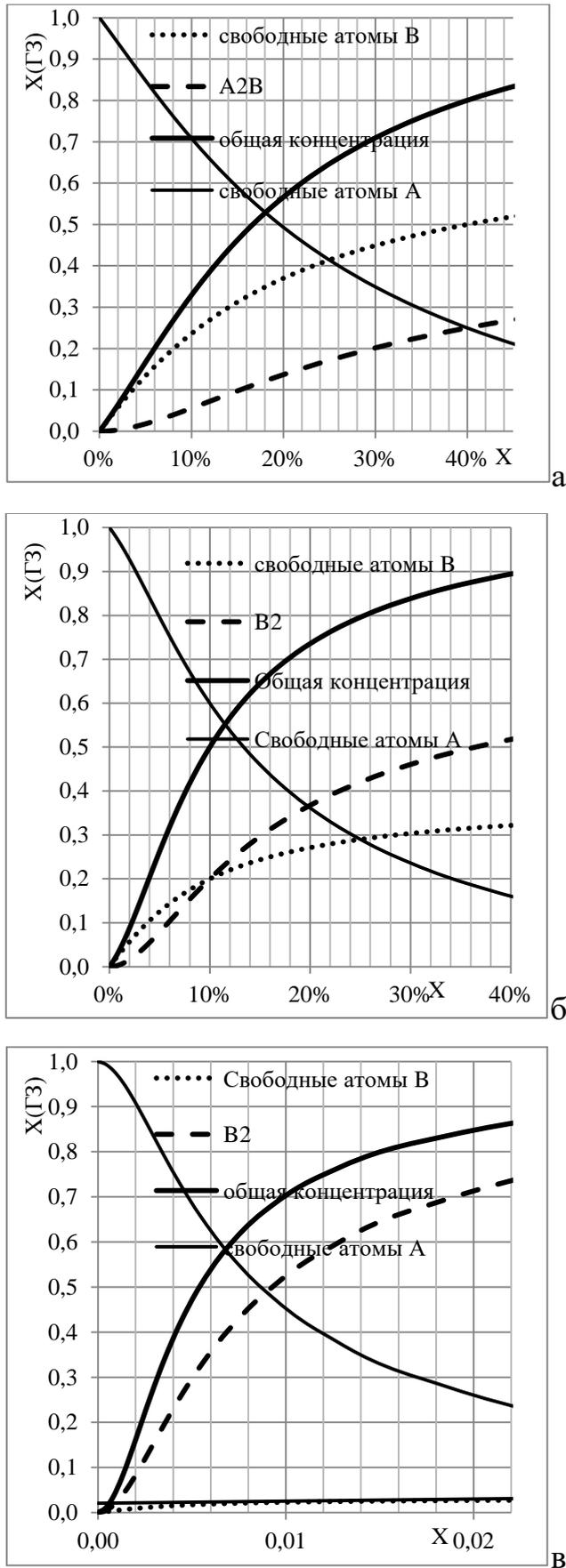


Рисунок 70 – Концентрации свободных атомов В и А, концентрация комплексов B_2 и суммарная концентрация вещества В на границе зерна при $b = 3$ и разных значениях K : $K=1$ (а); $K=5$ (б); $K=100$ (в).

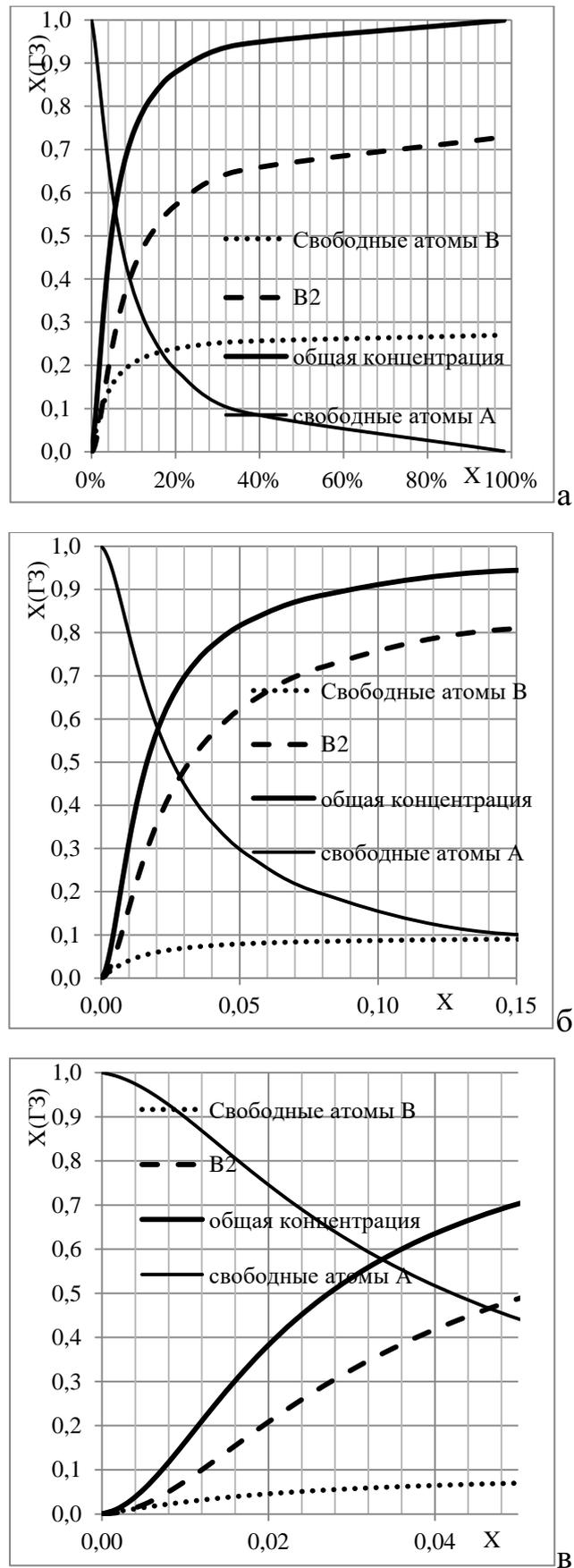
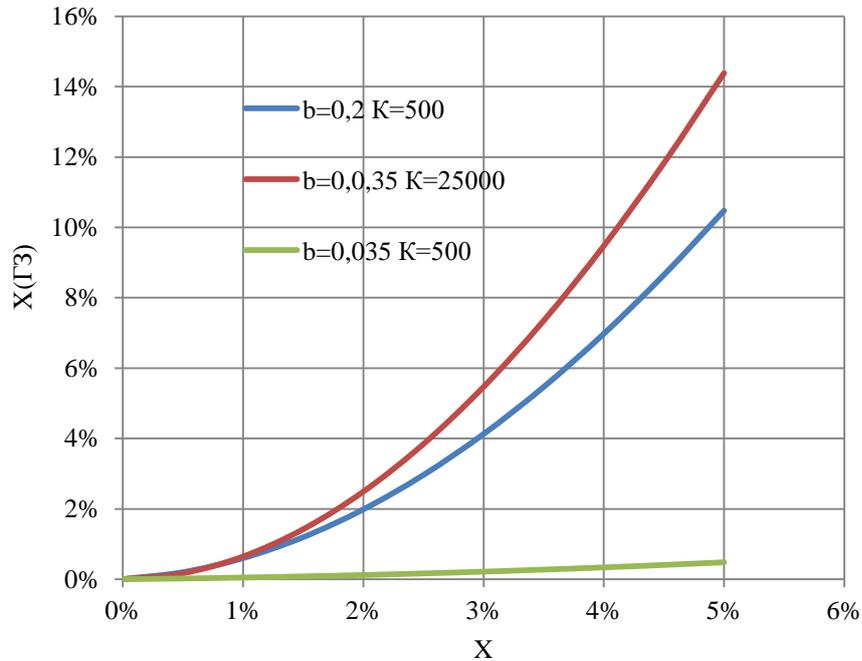
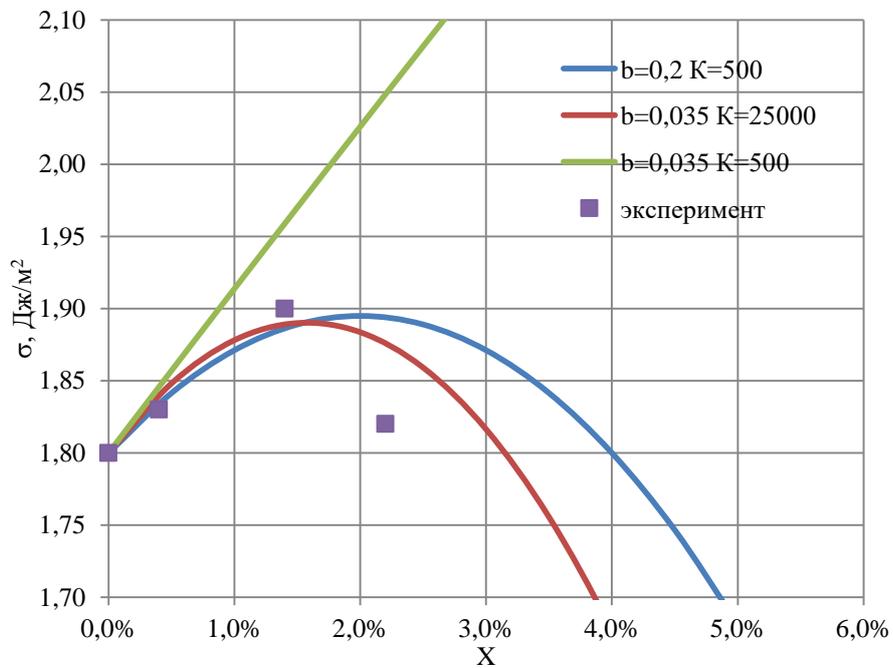


Рисунок 70 – Концентрации свободных атомов В и А, концентрация комплексов В₂ и суммарная концентрация вещества В на границе зерна при $b = 3$ и разных значениях K : $K=10$ (а); $K=100$ (б); $K=1000$ (в).

Такой подход формально позволяет описать и кривые изменения поверхностной энергии (энергии границ зерен), полученные для систем Cu-Co и Cu-Fe (рисунки 15 и 16), если задаться коэффициентом обогащения меньше 1. На рисунке 71 приведены изотермы адсорбции и поверхностного натяжения в сравнении с экспериментальными данными для разных значений b и K .



а



б

Рисунок 71 – Изотермы адсорбции (а) и поверхностного натяжения (б) для адсорбции в виде комплексов B_2 с разным значением параметров b и K .

Видно, что формально кривые передают ход зависимости и на начально участке даже описывают область возрастания поверхностной энергии. Однако, для описания даже не самой сильной зависимости Co-Cu (показана точками на рисунке 71б) пришлось ввести значение $Z = 8$ нм, что требует отдельного обоснования. При этом такое формальное описание позволяет оценить возможные параметры обеднения поверхности величину порядка 0,1.

Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод о том, что модель комплексообразования удобна для описания сильного взаимодействия между диффундирующим атомом и матрицей. Учет нелинейных изотерм адсорбции с образованием комплексов приводит к нелинейным дифференциальным уравнениям, которые относительно просто решаются в приближении квази-стационарного режима ЗГД. Можно получать численные характеристики для оценки вкладов связанных с комплексообразованием и общей адсорбцией. Основным же результатом комплексообразования является уменьшение глубины проникновения вещества вдоль границы зерна, даже при наличии сильной положительной адсорбции и значительного обогащения границы по сравнению с объемом.

3.7 Применение модели комплексообразования к анализу влияния наличия третьих элементов на зернограничную диффузию. Загрязнение.

Разработанная модель, и полученные результаты компьютерного моделирования позволяют объяснить различие в некоторых экспериментальных данных по зернограничной диффузии, в частности о влиянии примесей.

Так для случаев самодиффузии меди и никеля было показано [26, 35], что увеличение чистоты значительно (в несколько раз) ускоряет диффузионный процесс. Для самодиффузии меди выражения температурной зависимости выглядят:

$$\delta D_{gb}(5N8) = 3.9 \cdot 10^{-16} \cdot \exp\left(-72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right);$$

$$\delta D_{gb}(5N) = 1.2 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(-85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right)$$

А для никеля

$$\delta D_{gb}(5N) = 9 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(-128 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right);$$

$$\delta D_{gb}(2N6) = 1.2 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(-162 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right)$$

Так как обычно примесями являются элементы с сильным химическим взаимодействием с матрицей (например, сера и фосфор в меди, никеле, железе), то рамках предложенной выше теории можно сказать, что эти элементы склонны к образованию комплексов. Очевидно, что такой комплекс может служить ловушкой для диффундирующего атома изотопа и, соответственно, выпадать из диффузионного процесса. Проведенное нами компьютерное моделирование на системе Al-Fe наглядно показывает, что введение Fe резко замедляет диффузию алюминия и энергия активации сильно меняется.

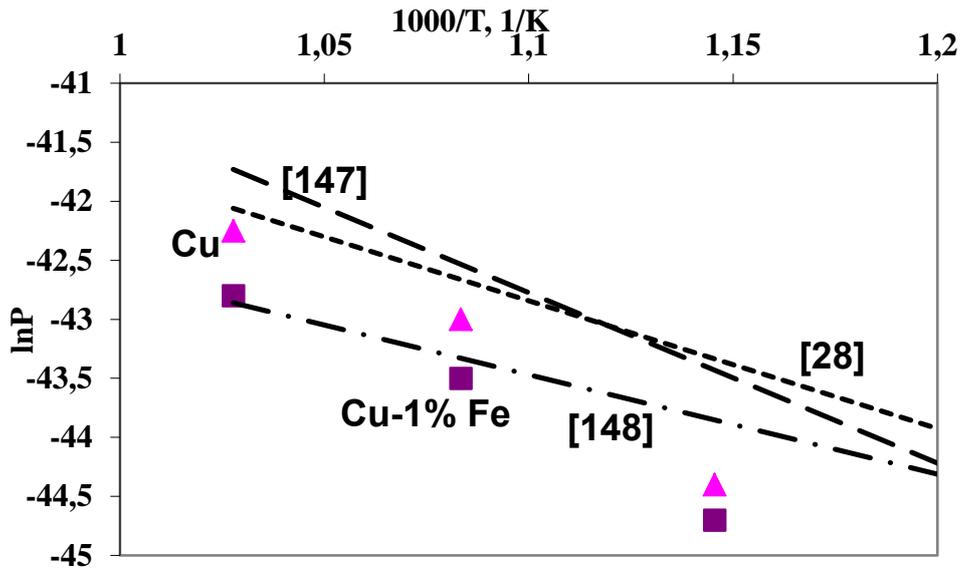
3.8 Эффект отталкивания при наличии третьих примесей. Отравленные места.

Замедление зернограничной диффузии может происходить и по другим причинам. Рассмотрим случай трех элементов на границе зерна: матрица – легирующий элемент – диффундирующая примесь. Если легирующий элемент занимает места, аналогичные тем местам, которые выгодны для диффундирующего элемента, то возможен эффект ускорения ЗГД, как было показано при сравнении ЗГД Fe в Al и Al-Cu [143] или при изучении ЗГД меди в Al и сплавы Al-Cu и Al-Ge [131].

Рассмотрим теперь случай, когда легирующий элемент и диффузانت характеризуются сильной энергией отталкивания. Исследования проводили изучая диффузию серебра в медь и медь, предварительно легированную железом [144]. Полученные результаты показывают, что введение железа приводит замедлению диффузии, как это показано на рисунке 72. Эффект проявлялся и при измерении методом МРСА и по углу изоконцентрационного профиля показаны точками, то есть не зависел от концентрации диффузанта. Точки 4 соответствуют чистой меди, а 5 – меди, предварительно легированной железом. Видно, что эффект составляет около 30 %.

Принимая во внимание, что диаграмма Fe- Ag характеризуется отсутствием растворимости как в твердом, так и в жидком состоянии можно предположить, что атомы серебра не могут занимать места рядом с атомами железа. Можно ввести понятие «отравленных» мест на границе зерна. Предположим, что Z мест вокруг атома отравлены тогда из диффузионного процесса исключаются $Z * C_{Fe}$ мест. Из простых геометрических соображений можно записать, что уменьшение коэффициента диффузии за счет этого эффекта

$$D' = D(1 - Z * X_{Fe}^{\Gamma_3}) \quad (121)$$



а

б

Рисунок 72 – Сравнение результатов определения тройного произведения ЗГД разными авторами [28], [97], [142], [144]

Однако, коэффициент обогащения также изменится. Вместо обычной изотермы адсорбции МакЛина для серебра

$$X_{Ag}^{\Gamma 3} = \frac{bX_{Ag}}{1-X_{Ag}+bX_{Ag}} \quad (122)$$

следует записать:

$$X_{Ag}^{\Gamma 3} = \frac{(1-ZX_{Fe}^{\Gamma 3})bX_{Ag}}{1-X_{Ag}+bX_{Ag}} \quad (123)$$

При малых концентрациях коэффициент обогащения будет:

$$s = b(1 - Z * X_{Fe}^{\Gamma 3}) \quad (124)$$

Тогда получим, что соотношение тройных произведений для легированного и нелегированного сплава будет:

$$\frac{P(\text{сплав})}{P} = (1 - Z * X_{Fe} \Gamma^3)^2 \quad (125)$$

Учитывая неопределенность с достаточно концентрированными растворами железа (1%) можно рассмотреть случай, когда железо практически не адсорбируется, а стало быть концентрация на ГЗ практически равна объемной. Тогда, получаемый эффект:

$$\frac{P(\text{сплав})}{P} = 0,74, \quad (125)$$

что близко к экспериментальным результатам.

Раздел 4 Алгоритм предсказания поведения элементов при диффузии по границам зерен.

Выше были рассмотрены различные эффекты химического взаимодействия на границах зерен. В основном они рассмотрены на примере металлических систем, которые поэтому, в дальнейшем именно к таким системам будет применен анализ. Базовый принцип построенных моделей основан на сравнении концентрационных профилей, получаемых в квазистационарном режиме по предложенным уравнениям и в рамках решения Фишера-Гиббса. Для эффективного использования этих моделей следует заранее выявить необходимость учета тех или иных вкладов. Рассмотрим эту задачу в применении к тем двухкомпонентным системам, которые были выбраны для анализа.

1. Сильное или слабое химическое взаимодействие.

На фазовой диаграмме наличие сильного взаимодействия между компонентами системы проявляется в ограниченной растворимости. В системах с полной растворимостью энергии взаимодействия не превышают величину $T\Delta S_{см}$, где $\Delta S_{см}$ – энтропия смешения идеального раствора. При большой энергии взаимодействия появляется ограниченная растворимость. Причем если энергия взаимодействия разнородных атомов положительна, то химических соединений нет, а если отрицательна – то возможно образование промежуточных фаз. В обоих случаях сильное взаимодействие соответствует малой растворимости. Полная растворимость характеризует такие системы как Au-Cu, Au-Ni, Cu-Ni. Фазовые диаграммы приведены в Приложении А.

2. Выявление положительной или отрицательной адсорбции. Взаимодействие с диффундирующего элемента с границей зерна.

Для этого следует рассмотреть фазовую диаграмму на предмет возрастания/убывания температуры замерзания с введением второго (диффундирующего) элемента. Следует ожидать сильного отличия коэффициента обогащения от 1 в случае сильного изменения температуры. В случае

отрицательной адсорбции важно учитывать, что диффузионное проникновение будет медленнее, чем для систем с положительной и нулевой адсорбции. При коэффициенте обогащения менее 1/3 (конкретный порог зависит от уровня концентрации) существенным становится вклад дополнительной движущей (тормозящей) силы, связанной с градиентом поверхностной энергии. Среди проанализированных систем в число систем с однозначно отрицательной адсорбцией можно выделить Fe, Co и Ni в меди. Фазовый диаграммы этих систем приведены в Приложении А.

Вместо обычного уравнения Фика для такой задачи следует рассматривать модифицированное уравнение в виде:

$$\frac{\partial C_{ГЗ}}{\partial t} = D_{ГЗ} \operatorname{div} \left\{ \frac{\partial C_{ГЗ}}{\partial z} - \frac{C_{ГЗ} f}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial z} \right\} - \frac{2}{\delta} D j_y \Big|_{y=\frac{\delta}{2}}$$

Вкладом дополнительного члена можно пренебречь, если адсорбция положительна и если концентрации очень малы. Причем в данной ситуации важно абсолютное значение концентраций, а не относительное C/C_0 . При отрицательной же адсорбции наблюдается значительное замедление диффузии.

С энергетической точки зрения отрицательная адсорбция соответствует положительным значением энергии взаимодействия элемента на границе зерна (положительной энтальпии адсорбции). Значимым становится эффект, если $\Delta H_{\text{адс}}/RT$ будет больше 1. Однако, не следует ожидать величин больше, чем 3-5, что соответствует коэффициенту обогащения 0,01-0,1.

Положительная адсорбция. Положительные отклонения от идеальности. Расслоение.

Для систем с положительной адсорбцией значимым фактором становится тип взаимодействия между диффундирующим элементом и матрицей, в которой сформирована граница зерна. Как отмечалось в п.1 ограниченная растворимость – признак сильного межатомного взаимодействия. Простая эвтектическая диаграмма – признак наличия сильных положительных отклонений от

идеальности в объеме в твердом состоянии. Такой тип диаграмм соответствует, следующим системам: Ge-Al, Ga-Al, Zn-Al, Bi – Cu, Ag-Cu. Типичные фазовые диаграммы представлены в Приложении А. Адсорбцию в таких системах можно описать в виде простой атомарной адсорбции по Лангмюру-МакЛину, предсказывающую насыщение границы зерна при высоких концентрациях:

$$X_{ГЗ} = \frac{bX}{1-X+bX}$$

Дополнительно взаимодействие можно учесть, используя модель Фаулера, которая позволяет и описать эффект насыщения, и, дополнительно, вклад энергии взаимодействия.

$$X_{ГЗ} = \frac{ZbX \exp[\beta(2X_{ГЗ}-1)]}{1-X_2+bX \exp[\beta(2X_{ГЗ}-1)]}$$

Однако, следует учесть, что параметр взаимодействия на границе не известен и это является дополнительным параметром модели. Основной эффект, который проявляется при значительных концентрациях – замедление диффузии на начальном участке из-за эффекта насыщения.

Вместо уравнения Фишера-Гиббса в квазистационарном случае можно записать:

$$\frac{\partial^2 X_{ГЗ}}{\partial z^2} - \frac{1}{L^2} F^{-1}(X_{ГЗ}) = 0$$

Где эффект насыщения описывается функцией:

$$F^{-1}(X_{ГЗ}) = \frac{X_{ГЗ}}{b(1 - (1 - \frac{1}{b})X_{ГЗ})}$$

А эффект взаимодействия между компонентами в приближении разбавленных растворов:

$$F^{-1}(X_{ГЗ}) = X_{ГЗ} \exp[-\beta(2X_{ГЗ} - 1)]$$

Наличие неоднородности границ зерен ослабляют этот эффект.

В эвтектических диаграммах обычно жидкая фаза ближе к идеальному раствору, чем твердая, поэтому в неупорядоченной зернограничной фазе энтальпия образования раствора должна быть меньше, чем в объемной. Значимым же эффект становится если параметр β для зернограничного раствора становится больше 1, при концентрациях в ГЗ около 10 %.

Вклад неоднородности следует учитывать, если эта неоднородность по порядку величины сравнима с самой величиной адсорбции.

3. Положительная адсорбция. Сильное отрицательное взаимодействие. Наличие промежуточных фаз.

Системы с очень малой растворимостью и промежуточными фазами на фазовой диаграмме, характеризуются отрицательной энергией взаимодействия. Примерами таких систем являются Fe-Al и Cu-Al (со стороны Al), Ce и Nd в Ni (со стороны Ni). Фазовые диаграммы приведены в Приложении А. В этих системах можно предположить образование комплексов типа A_mB_n : Al_3Fe , Al_2Cu , Ni_5Nd and Ni_5Ce . Разработанная модель предполагает, что связанные в комплекс атомы как матрицы, так и диффузанта теряют свою подвижность и выпадают из диффузионного процесса. Форма комплекса, и величина константы равновесия процесса его образования в границе зерна являются параметрами модели. Для каждого типа комплекса можно построить выражение для числа свободных атомов на границе зерна и для общего количества атомов на ГЗ. Так, для комплексов типа A_2B система уравнений связывающих концентрации свободных атомов на границе зерна и в объеме с концентрацией атомных комплексов может быть записана как:

$$U = \frac{X_{Cu}}{1-X_{Cu}} = \frac{X_{Cu(\Gamma Z)}}{b} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4KX_{Cu(\Gamma Z)}(1-X_{Cu(\Gamma Z)})}}{2(1-X_{Cu(\Gamma Z)})},$$

$$X_{Al_2Cu(\Gamma Z)} = 1 - X_{Cu(\Gamma Z)} - \frac{X_{Cu(\Gamma Z)}}{bU},$$

А уравнение в квазистационарном режиме в приближении малости концентрации свободных атомов:

$$\frac{\partial^2 X_{ГЗ}}{\partial z^2} - \frac{1}{L^2} \frac{X_{Cu(ГЗ)}}{2b} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + 4KX_{Cu(ГЗ)}}\right) = 0$$

Эффект приводит к резкому замедлению проникновения диффузанта по границе зерна не смотря на положительную адсорбцию.

Оценки полученные в компьютерном моделировании показывают, что энергия 0,2 эв/атом являются очень значимыми при температуре 1000 К. То есть энергия взаимодействия должны быть для более, чем $\Delta H_{вз}/RT > 1-2$

4. Эффект взаимодействия с примесями или легирующими компонентами.

Наличие примесей или заранее введенных легирующих компонентов может изменить существенно скорость диффузии по границам зерен в зависимости от типа их взаимодействия. Имеющиеся данные показывают, что эффект может быть:

не значительным (добавление Со и Fe в Cu практически не влияют на диффузию Ni), если примесь не влияет на диффундирующий элемент;

значительно ускорять процесс (Cu в Al ускоряет диффузию Fe), если легирующий элемент занимает те же адсорбционные места, что и диффундирующий элемент выталкивая его на места с меньшей энергией адсорбции и более быстрой диффузией;

значительно замедление диффузии, за счет эффекта образования комплексов с примесью (самодиффузия меди, диффузия Ni в Cu), аналогично случаю комплексообразования в двухкомпонентных системах.

замедление диффузии (добавление Fe в Cu замедляет диффузию Ag), если примесь склонна к сильному отталкиванию от диффундирующего элемента и формирует отравленные места, вокруг примесного атома.

Ниже, в таблицу 24 сведены основные характеристики анализируемых систем и показано какие выводы можно сделать относительно этих веществ.

Все описанные выше эффекты (кроме последнего) исчезают при очень малых концентрациях диффузанта. Поэтому в случае, когда данные получены для заведомо низких его концентраций эти эффекты не проявляются, а при значительных концентрациях начинают проявляться. Малость концентраций относится именно к зернограничной концентрации.

Таким образом, при прогнозировании ЗГД для не разбавленных растворов следует предварительно проводить анализ самих систем. Прямое использование параметров ЗГД полученных, например, методом радиоактивных изотопов должно сопровождаться анализом ряда сопутствующих факторов и удобно только для систем с простым эвтектическим типом диаграмм.

Таблица 24 – Описание возможного взаимодействия между диффундирующим элементом и матрицей в терминах взаимодействия с границами зерен и между элементами в границах зерен (фаз. – склонность к фазообразованию, C_s – максимальная растворимость в ат. %, Компл. – склонность к комплексообразованию, положительная и отрицательная адсорбция обозначены как ‘-’ или ‘+’).

Элемент	C_s / фаз.	ликвидус/ адсорбция	Компл
В меди			
Au	100/Нет	Убывает/слабо ‘+’	Нет
Ni	100/Нет	Возрастает/слабо ‘-’	Нет
Ag	5/Нет	Убывает/ Сильно ‘+’	Нет
Bi	<0.01/Нет	Убывает/ Сильно ‘+’	Нет
Zn	38/слабо	Убывает/слабо ‘+’	Нет или слабо
Fe	3	Возрастает/ Сильно ‘-’	‘+’
Co	5	Возрастает/ Сильно ‘+’	‘+’
As	7/Да	Убывает/ ‘+’	‘+’
В никеле			
Au	100/Нет	Убывает/слабо ‘+’	Нет
In	18/слабо	Убывает/ ‘+’	Слабо
Sn	11/слабо	Убывает/ ‘+’	Слабо
Ce	1	Убывает/ Сильно ‘+’	‘+’
Nd	0,05	Убывает/ Сильно ‘+’	‘+’
В алюминии			
Ga	9/Нет	Убывает/слабо ‘+’	Нет
Ge	4/Нет	Убывает/слабо ‘+’	Нет

Zn	60/Нет	Убывает/слабо '+'	Нет
Fe	0,05/Да	Убывает/ Сильно '+'	'+'
Cu	4/Да	Убывает/ Сильно '+'	'+'
В серебре			
Se	0,1/да	Убывает/слабо '+'	Нет
Te	0,1/да	Убывает/слабо '+'	Нет
Ni	0,1/Нет	Убывает/ '+'	'+'

Следует учесть, что введение в рассмотрение описанных выше эффектов приводит к нелинейности в уравнениях диффузии. Так как аналитические решения для зернограничной диффузии в режиме «В» получены методом преобразований Лапласа, то они не могут простым способом быть модифицированы, из-за того, что этот метод эффективен только для линейных уравнений. При этом приближение квазистационарности позволяет получать простым способом решения даже для нелинейных уравнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена обсуждению основных эффектов возникающих при зернограничной диффузии, и связанных с химическим взаимодействием между компонентами системы. В диссертационной работе проведен анализ результатов экспериментальных исследований зернограничной гетеродиффузии. На основании рассмотренных значений тройных произведений зернограничной диффузии, коэффициентов зернограничной диффузии и двойных произведений для зернограничной самодиффузии показано, что можно выделить эффект значительного замедления диффузионного процесса на границах зерен, который не следует из характеристик диффундирующего элемента. При этом, учитывая особенности химического взаимодействия в системе диффузанта-матрица, было выявлено, что такое замедление может быть обоснована сильным химическим взаимодействием между элементами. Под сильным химическим взаимодействием при этом понимается большие положительные или отрицательные отклонения от идеальности в растворах, которые они образуют.

В соответствии с сформулированными целями и задачами рассмотрен вопрос о возможности создания алгоритма, обеспечивающего предсказание скорости диффузии по границам зерен. С учетом специфики объекта исследования – границ зерен, при анализе умышлено отказались от рассмотрения границ со специальной ориентацией, так как такие границы составляют малую часть границ в поликристаллах (для подтверждения можно рассмотреть, например, эффект смачивания границ [145]), а соответственно, и проблему ориентационной зависимости параметров диффузии [146]. При создании предиктивной модели зернограничной диффузии было предложено рассмотреть вопрос о положительной или отрицательной адсорбции на границах зерен. Согласно проведенному анализу показано, что знак адсорбции может быть установлен на

основании поведения линий ликвидус и солидус. Систематизация экспериментальных данных подтвердила этот факт.

Для описания зернограничной диффузии было предложено ввести дополнительную движущую силу – градиент поверхностной энергии (поверхностного натяжения) границы зерна. Развитая модель показала, что эта сила оказывает значительное тормозящее действие при диффузии элементов, отрицательно адсорбирующихся на границах, и практически не оказывает эффекта при положительной адсорбции. Фактически, это означает, что данные, полученные для подавляющего большинства систем не требуют корректировки или пересчета. Однако это показывает, что данные, полученные для таких систем, как Co и Fe в Cu с помощью метода радиоактивных изотопов должны либо быть пересмотрены, либо не могут быть использованы для не разбавленных растворов. Результаты экспериментальных исследований показывают, что в этих системах невозможно выбрать режимы, при которых опережающая зернограничная диффузия проявлялась бы на масштабах более 1 мкм. При этом сам факт, что подвижность атомов железа и кобальта на границе много больше, чем в объеме не подвергается сомнению.

Для положительно адсорбирующихся примесей было рассмотрено несколько эффектов:

Учет эффекта насыщения границ;

Учет неоднородности границ;

Учет взаимодействия между атомами в терминах модели регулярных растворов.

Показано, что эффекты насыщения и отрицательного взаимодействия между атомами приводят к замедлению диффузии, а положительные отклонения – к ускорению. При этом учет неоднородности границ ослабляет эти эффекты.

При сильном химическом взаимодействии атомов возможно вести учет химического взаимодействия в рамках модели зернограничного раствора как ассоциированного, при котором в границе зерна возможно существование как свободных атомов матрицы и диффузанта, так и атомов, связанных в комплексы.

Разработан алгоритм построения изотерм адсорбции и объединение изотерм адсорбции и уравнения, описывающего диффузионный массоперенос, в приближении неподвижности атомов, связанных в комплексы. Показано значимое замедление процесса диффузии и уменьшение пути диффузии даже для элементов, положительно адсорбирующихся на границах зерен.

Проведено сравнение результатов экспериментального исследования зернограничной диффузии железа и меди в алюминии, как систем склонных к комплексообразованию, с результатами компьютерного моделирования. Показано, что предсказания, полученные в результате построения компьютерных моделей в целом соответствуют результатам экспериментальных измерений.

Построенные модели использованы для описания эффектов замедления зернограничной диффузии, связанные с загрязнением матрицы примесями и в результате предварительного легирования. В последнем случае использована модель «отравленных мест».

На основании построенных моделей и сделанных ограничений сформулирован алгоритм предварительного анализа, позволяющий предсказать поведение разных элементов в границах зерен металлов в условиях, когда концентрации являются не малыми.

Фактически в рамках диссертационной работы проведено всестороннее исследование влияния зернограничной адсорбции на зернограничную диффузию. По итогам работы можно сформулировать следующие выводы:

1. Разработана макроскопическая модель, описывающая различие в поведении примесей с положительной и отрицательной адсорбцией. Показано, что при положительной адсорбции дополнительная движущая сила, связанная с градиентом поверхностной энергии может не включаться в рассмотрение, тогда как при отрицательной адсорбции эта сила оказывает значительное тормозящее действие на диффузию;
2. Получено экспериментальное подтверждение разработанной модели зернограничной диффузии для случая отрицательной адсорбции для диффузии кобальта и железа в меди;

3. Разработана модель, описывающая в рамках теории ассоциированных растворов зернограничную диффузию для систем с сильным химическим взаимодействием. Показано, что учет образования ассоциатов приводит к возможности предсказания замедленной зернограничной диффузии, а также предсказывает максимально возможную зернограничную концентрацию;
4. Показано, что разработанная модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами по зернограничной диффузии меди и железа в алюминии и с имеющимися данными компьютерного моделирования в этих системах;
5. Сформулирован подход, объясняющий замедление диффузии при предварительном легировании или загрязнении металла матрицы. Разработанное описание дает количественную оценку эффекта замедления, в отличие от чисто качественных рассуждений, построенных ранее.
6. Разработан и реализован общий метод решения задач диффузии в квазистационарном состоянии для полубесконечной геометрии образца.
7. Разработана модель, описывающая изменения числа доступных для диффузии мест, при наличии примесей, характеризующейся значительной энергией отталкивания от атомов диффузанта;
8. Предложен алгоритм анализа характеристик системы с использованием фазовых диаграмм, для анализа возможных отклонений поведения системы при зернограничной диффузии.

В качестве возможного развития теории зернограничной диффузии следует рассмотреть следующие направления, которые соответствуют идеям развития и общей теории диффузии в конденсированных телах:

- Разработка математических моделей макроскопического массопереноса с учетом нелинейных эффектов, связанных с воздействием внешних полей (например, при электромиграции), концентрационной зависимости коэффициентов диффузии и описанных здесь эффектов взаимодействия. Скорее всего, это потребует перехода

от формулировки массопереноса в терминах второго закона Фика (уравнения диффузии) к формулировкам в терминах потоков (первого закона Фика или уравнений Онзагера), как это сделано в настоящей работе при анализе дополнительных движущих сил.

- Созданная модель комплексообразования должна получить свое продолжение, по аналогии с термодинамическим описанием равновесия химических процессов, методикой независимого расчета констант равновесия. На данный момент для этого не существует четких алгоритмов и данных, однако, высокая сходимость результатов компьютерного моделирования с результатами макроскопических наблюдений показывает, что компьютерное моделирование может обеспечить расчет энергий образования комплексов и пересчет их в константы равновесия соответствующих процессов. Учитывая возможности современных методов моделирования даже при температурах, отличных от 0 К, и наличие эффективных потенциалов межчастичных взаимодействий, такая работа может обеспечить получение необходимых данных.

- Необходимо ввести учет возможности фазовых переходов на границах зерен, которые наблюдаются экспериментально, правда, на данный момент они не фиксировались непосредственно в условиях диффузионного эксперимента. Следует ожидать такого эффекта по аналогии с объемной диффузией.

Список литературы

1. Adda, Y. La diffusion dans les solides: учебное пособие / Adda, Y. and Philibert J. – Paris: Presses Universitaires de France, 1966. – 865 с.
2. Бокштейн, Б. С. Диффузия в металлах : учебное пособие / Бокштейн, Б. С. - Москва : Металлургия, 1978. - 248 с.
3. Н. Mehrer Diffusion in Solids Fundamentals : Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes : монография / Н. Mehrer (Springer Series in Solid-State Sciences), 2007. – 654 с.
4. Каур, И. Диффузия по границам зерен и фаз: монография / Каур, И., Густ, В.. Пер. с англ. Б.Б. Страумала; под науч. ред. Л.С. Швиндлермана. – М.: Машиностроение, 1991. – 446 с. Kaur I., Gust W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. Stuttgart: Ziegler Press, 1989. 422 p.
5. I. Kaur, Handbook of grain and interphase boundary diffusion data : справочник / I. Kaur, W.Gust and L.Kozma, Ziegler Press, 1989. – 1470 с
6. J. C. Fisher, Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion / J. C. Fisher. // J. Appl. Phys., – 1951. – vol. 22. – p. 74.
7. T. Suzuoka, Lattice and Grain Boundary Diffusion in Polycrystals / T. Suzuoka. – // Trans. Jap. Inst. Met., - 1961. – v. 2, N 1. – pp. 25-33.
8. R. T. P. Whipple, Concentration Contours in Grain Boundary Diffusion / R. T. P. Whipple // Phyl. Mag., v. 45, N 371, pp. 1225-1236, 1954.
9. Clausing P. Diffusion of Thorium through Tungsten //Physica. – 1927. – Т. 7. – С. 193.
10. I. Langmuir. Thoriated tungsten filaments // J. Franklin Institute. 1934 – т. 217 – с. 543 -562
11. G. van Hevesy. // Z.Phys. -1920. – V. 2, С. 148-160
12. Y. Groh, G. von Hevesy. // Annalen der Phys., -1920. – V. 63. – С. 85-94
13. Y. Groh, G. von Hevesy // Annalen der Phys., -1921. – V. 65. – С. 216-224: Annalen der Phys., V. 65 (1921), p 216
14. C. Leymonie. Les tracers radioactifs en metallurgie physique : монография / C. Leymonie, Dunod, 1960. – с. 284
15. A. W. Rogers. Techniques of Autoradiography : монография / A. W. Rogers. – Amsterdam, Elsevier, 1967. – 324
16. С. З. Бокштейн. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов : монография / С. З. Бокштейн. – Москва: Металлургия, 1987. – 106
17. D. Turnbull. // Phys.Rev. – 1949. – V. 76A. – С. 417-423
18. R. E. Hoffman and D. Turnbull. Lattice and Grain Boundary Self-Diffusion in Silver // J.Appl.Phys. – 1951. – V. 22. – С.634-639

19. L. G. Harrison. Influence of Dislocations on Diffusion Kinetics in Solids with Particular Reference to the Alkali Halides. // *Trans. Faraday Soc.* – 1961. – v. 57, pp. 1191-1199.
20. H. S. Levine, J. MacCallum. Grain Boundary and Lattice Diffusion in Polycrystalline Bodies. // *J. Appl. Phys.* – 1960. – v. 31, N 3. – pp. 595-599, 1960.
21. A. D. Le Claire. The analysis of Grain Boundary Diffusion Measurements. // *Brit. J. Appl. Phys.* – 1963. – v. 14, N 6. – pp. 351-356.
22. В. И. Архаров. // *ФММ.* – 1956. – т. 2. – с. 379-384.
23. Б. С. Бокштейн, И. А. Магидсон и И. Л. Светлов. // О диффузии в объеме и по границам зерен. – 1958. – *ФММ.* – том 6, N 6. – с. 1040-1052.
24. G. V. Gibbs. Grain Boundary Impurity Diffusion. // *Phys. Stat. Solidi.* – 1966. – vol. 16, no. 1. – p. 27-29.
25. H. Mehrer (Vol.Ed.): монография // *Diffusion in Solid Metals and Alloys.* – Landolt-Bornstein, New Series, Springer-Verlag. – 1990. – т. 26.
26. T. Surholt and Chr. Herzig. Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity. // *Acta Materialia.* – 1997. – т. 45(9). – С. 3817–3823.
27. Surholt, T., Mishin, Y. M. and Herzig, Chr. Grain-boundary diffusion and segregation of gold in copper: Investigation in the type-B and type-C kinetic regimes. // *Phys. Rev. B.* – 1994. – т. 50. – С. 3577.
28. S. V.Divinski, M. Lohmann, Chr. Herzig: Ag grain boundary diffusion and segregation in Cu: Measurements in the types B and C diffusion regimes. // *Acta Mat.* – 2001. – Т.49. – С.249-261.
29. M. Lohmann, Sergiy V Divinski, Chr. Herzig. Grain boundary diffusion and segregation of Ge in Cu: Radiotracer measurements in different kinetic regimes. // *International Journal of Materials Research.* – 2022. – Т. 94(11). – С. 1172-1178.
30. S. Divinski, M. Lohmann, Chr. Herzig. Grain boundary diffusion and segregation of Bi in Cu: radiotracer measurements in B and C diffusion regimes // *Acta Mat.* – 2004. – Т.52. – С.3973-3982
31. Pineau A. et al. Grain boundary cosegregation and diffusion in Cu (Fe, S) solid solution // *Acta Metallurgica.* – 1983. – Т. 31. – №. 7. – С. 1047-1052.
32. S. V.Divinski, J. Ribbe, G.Scmitz, Chr. Herzig. Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu. // *Acta Mat.* – 2007. Т.55. – С.3337-3346
33. М. Криштал, М. Выбойщик. Зависимость параметров диффузии вдоль дислокаций от валентности диффундирующих элементов. // *ФММ.* – 1974. – Т.38 (2). – С.118
34. Gust W. et al. Measurements of the grain boundary diffusion of indium in copper // *Microchemica Acta.* – 1981. – Т. 9. – С. 202.
35. Divinski, S., Reglitz, G., Wilde, G. Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels // *Acta Mat.* – 2010 – т.58. –С. 386-395.

36. T. Surholt, Y. Mishin, Chr. Herzig. Direct Determination of Grain Boundary Diffusion Coefficients and Segregation Factors of Se and Au Tracers in Cu-Polycrystals from Diffusion Measurements in Type-C and Type B Regimes // *Solid State Phenomena*. – 1995. – Т. 41. – С. 113
37. С. Клоцман, Ю. Рябовский, В. Талинский, А. Тимофеев. // *ФММ*. – 1970. – Т. 29 (4). – с.127-135
38. Neuhaus P. Herzig Chr., Gust W. Grain Boundary Diffusion of Indium in Nickel and Nickel-Indium Alloys. // *Acta Met.* – 1989. – Т. 37. – С. 587-595
39. T. Surholt, Y. Mishin, Chr. Herzig. Direct Determination of Grain Boundary Diffusion Coefficients and Segregation Factors of Se and Au Tracers in Cu-Polycrystals from Diffusion Measurements in Type-C and Type B Regimes // *Solid State Phenomena*. – 1995. –Т. 41. – С. 113
40. S. V.Divinski, M. Lohmann, Chr. Herzig. Grain boundary diffusion and linear and non-linear segregation of Ag in Cu // *Interface science*. – 2003. – Т.11. – С. 21
41. D. Gaertner, G. Wilde, S. V. Divinski Grain boundary diffusion and segregation of ⁵⁷Co in high-purity copper: Radiotracer measurements in B- and C-type diffusion regimes. // *Acta Materialia*. – 2017. – Т. 127. – С.407-415
42. Jens Ribbe, Vladimir A. Esin, Sergiy V. Divinski. Grain boundary diffusion of ⁵⁹Fe in high-purity copper. // *Acta Materialia*. – 2019. – Т. 165. – С.431-443
43. Chr. Herzig, H.-J. Rockosch, R. Hilgedieck. Isotope Effect Measurement for Impurity Diffusion in Copper, Silver and Gold. // *Proceedings of the International Conference on "Diffusion in Metals and Alloys"*, Trans. Tech. Publications, Switzerland .– 1983. – С. 330
44. Wazzan A. Analysis of enhanced diffusivity in Ni. // *J. Appl. Phys.* –1965.– Т.36. – С. 222–228
45. S. V.Divinski, M. Lohmann, Chr. Herzig. Grain boundary radiotracer diffusion of ⁷¹Ge and ⁷²Ga in Al and Al-Ga alloys. // *Zeitschrift fur Metallkunde*. – 2005. Т. 96. – 352 – 357.
46. Астахов М., Бокштейн Б., Родин А., Синяев М. Зернограничная диффузия железа в высокочистом алюминии. // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 1998. – Т. 33. – С. 9-14.
47. N. Dolgoplov, A. Rodin, A. Simanov, I. Gontar?. Cu diffusion along Al grain boundaries. // *Materials Letters* . – 2008. – Т. 62 (30). – С. 4477-4479.
48. Наßner А. // *Krist. Tech.* – 1974. –Т.9. – С. 1374
49. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Петелин А.Л., Швиндлерман Л.С. Диффузия цинка по одиночным границам кручения в алюминии. // *Металлофизика*. – 1980. –т. 2. – С. 83–88.
50. Sommer, J. and Herzig, Chr., Direct Determination of Grain Boundary and Dislocation Self-Diffusion Coefficients in Silver from Experiments in Type-C Kinetics // *J. Appl. Phys.* – 1992.– Т. 72. – 2758.

51. T. Surholt, C. Minkwitz and Chr. Herzig. Nickel and Selenium grain boundary solute diffusion and segregation in silver. // *Acta mater.* – 1998. –Т. 46, No. 6. - C.1849-1859.
52. Chr. Herzig, J. Geise, Yu. Mishin, Grain boundary diffusion and grain boundary segregation of Tellurium in Silver // *Acta mater.* – 1993. –Т. 41, No. 6. - C.1683-1691.
53. Divinski S., Herzig Ch., Grain Boundary Diffusion in Metals: Recent Developments // *Materials Trans.* – 2003. – Т. 44. – C. 14-27.
54. B. Bokstein, A. Rodin. Grain Boundary Diffusion and Grain Boundary Segregation in Metals and Alloys. // *Diffusion Foundations.* – 2014. – Т. 1. – C. 99-122
55. Chr. Herzig, Y. Mishin. Grain Boundary Diffusion in Metals. Статья в сборнике // *Diffusion in Condensed Matter* (Eds. P. Heitjans, J. Kärger) Springer Verlag (Berlin, New York) Chapter 8. – 2005. – C. 337 – 366.
56. Ribbe, J., Schmitz, G., Amouyal, Y., Estrin, Y., & Divinski, S. V. Grain Boundary Radiotracer Diffusion of Ni in Ultra-Fine Grained Cu and Cu - 1wt.% Pb Alloy Produced by Equal Channel Angular Pressing. // *Materials Science Forum.* – 2008. – Т. 584–586.– C. 380–386.
57. S. V. Divinski, Chr. Herzig. Solute Segregation Studied by Grain Boundary Diffusion. // *Archives of Metallurgy and Materials.* –2004. – Т.49. –C. 237
58. M. Lohmann, S. Divinski, Chr. Herzig. Grain Boundary Diffusion and Segregation of Ge in Cu: Radiotracer measurements in Different Kinetic Regimes // *Z. Metallkde.* –2003. – Т.93. –C. 1172
59. Ribbe, J., Schmitz, G., Estrin, Y., & Divinski, S. (2009). Grain boundary diffusion of Ni in ultra-fine grain copper-lead alloy produced by equal channel angular pressing. // *In Proc. Of Diffusion in Materials - DIMAT2008 Defect and Diffusion Forum.* –2009. –Т. 289-292. – C. 95-100.
60. D. Gaertner, S. V. Divinski. Grain boundary diffusion of Co in high-purity copper. // *in Proc. XV International Conference On Intergranular And Interphase Boundaries In Materials (IIB-2016)* – 2016. – C. 27
61. C Herzig, M Lohmann, SV Divinski. Tracer diffusion and linear and non-linear segregation in Cu poly-and bicrystals . // *Defect and Diffusion Forum.* – 2003. – Т. 216. – C. 101-112
- 62.S. V. Divinski, B. S. Bokstein. Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion. // *Def. and Dif. Forum.* – 2011. – Т. 309-310. – C.
63. T.Frolov, D.L.Olmsted, M.Asta and Yu.Mishin. Structural phase transformations in metallic grain boundaries // *Nature Communications.* – 2013. – Т. 10. – C.1038
64. Bokstein B, Rodin A., Itckovitch A., Klinger L. Segregation and Phase Transitions in Grain Boundaries. // *Diffusion Foundations.* – 2019. – Т. 22. – C. 160-169

65. Lejcek, P. Grain Boundary Segregation in Metals. // Springer Series in Materials Science, Springer Berlin Heidelberg. – 2010. – 239 с.
66. N. Peterson and S. Rothman. Impurity Diffusion in Aluminum. // Phys. Rev. B.1 – 1970. – Т. 1. – С. 3264-3267.
67. I. Langmuir. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – Т. 40. – С. 1361-1403.
68. D. McLean. // Grain Boundaries in Metals. Clarendon Press, Oxford. – 1957.
69. М. Темкин. // Журнал Физической химии. – 1941. – Т. 15. – С. 296-304.
70. R.M. Fowler and E.A. Guggenheim: учебное пособие // Statistical Thermodynamics, Cambridge. – 1939.
71. C. Pichard, M. Guttman, J. Riex and C. Goux. // J. de Physic. – 1975. – Т. 36. – С. 151-155.
72. E. D. Hondros and M. P. Seah. The theory of GB Segregation in Terms of Surface Adsorption Analogues // Metallurgical Transactions. – 1977. – Т. 8A. – С. 1363-1373.
73. Seah M. P. Grain boundary segregation // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1980. – Т. 10. – №. 6. – С. 1043.
74. Pavel Lejcek. Grain Boundary Segregation in Metals. // Springer, 2010. – 239 с.
75. D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes, Y. Li, D. Tytko, M. Kuzmina, D. Ponge, P.-P. Choi. Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2014. – Т. 18. – С. 253-261.
76. Guttman M. Equilibrium segregation in a ternary solution: A model for temper embrittlement // Surface Science. – 1975. – Т. 53. – №. 1. – С. 213-227.
77. Udin H, Shaler A.J. and Wulff J. The surface tension of solid copper // Metall. Trans. AIME. – 1949. – Т. 2. – С. 186-190.
78. Гершман Е.И., Жевненко С.Н. Метод измерения поверхностного натяжения границы раздела «твердое-газ» in situ // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 110, № 1. – С. 1-7
79. S. Zhevnenko. Direct Measurements of Surface Free Energy of Solid Solutions: Phase Transitions and Complexions // Topics in Catalysis. – 2018. – Т. 61. – 1707–1715
80. С. Жевненко. Изотермы поверхностного натяжения твердых растворов на основе меди // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 106, в 3. – С. 1–8.
81. Inman M.C., McLean D. and Tipler H.R. Interfacial free energy of copper-antimony alloys // Proc. Roy. Soc. – 1963. – Т. A273. – С. 538–557,
82. Hondros E.D. and McLean D. Cohesion margin of copper // Phil. Mag. – 1974. – Т. 29. – С. 771–795
83. А.А. Жуховицкий. // Ж. Физ. Химии. – 1944. – 18. – С. 214-218.

84. J.J. Burton and E.S. Machlin, Prediction of Segregation to Alloy Surfaces from Bulk Phase Diagrams. // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – Т.37. – С. 1433.
85. D. Gupta. Diffusion, Solute Segregations and Interfacial Energies in Some Materials: An Overview // *Interface Science.* – 2003. – Т.1. – С.7-20.
86. Itckovich, A.A., Bokstein, B.S., Rodin, A.O. Bulk and grain boundary diffusion of Co in Cu // *Materials Letters.* – 2014. – Т.135. – С. 241-245.
87. Bokstein, B., Rodin, A. Surface tension gradient as additional driving force for grain boundary diffusion. Equilibrium and non-equilibrium cases. // *Металлофизика і Новеішіє Текhnології.* – 2013. – Т.35 (9). – С.1223-1230.
88. Zhevnenko, S., Rodin, A., Smirnov, A. Surface phase transition in Cu-Fe solid solutions // *Materials Letters.* – 2016. – Т.178. – С. 1-4.
89. Прокошкіна Д.С., Родин А.О., Есин В.А. Объемная диффузия железа в меди. // *Физика металлов и металловедение.* – 2012. – Т. 113. № 6. – С. 615.
90. Prokoshkina, D., Rodin, A., Esin, V. About Fe diffusion in Cu. // *Defect and Diffusion Forum.* – 2014. – Т.323-325. – С. 171-176.
91. Rodin, A., Prokoshkina, D., Itckovitch, A., Dolgopolo, N. About the formation of the supersaturated solid solutions by diffusion process // *Defect and Diffusion Forum.* – 2015. – Т.363. – С.35-39.
92. Rodin, A., Khairullin, A. Diffusion and segregation behavior of Fe and Co in Cu // *Materials Letters.* – 2019. – Т.239. – С. 102-104.
93. Rodin, A., Khairullin, A. Peculiarities of Fe and Ni Diffusion in Polycrystalline Cu // *Materials.* – 2023. – Т.16 (3). – С. 922-933.
94. Turchanin M.A., Agraval P.G., Nikolaenko I.V. Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system // *Journ. of Phase Equilibria.* – 2003. – 24, № 4. – С. 307–319.
95. Bernardini J., Cabane J. // *Acta Metall.* – 1973. – 21. – С.1561.
96. Mullen J.G. Isotope Effect in Intermetallic Diffusion // *Phys. Rev.* – 1961. – 121. – С.1649.
97. Barre G., Brunel G., Cizeron G. Determination of the heterodiffusion coefficients at infinite dilution of iron and chromium in pure copper // *C.R. Acad. Sci. (Paris).* – 1971. – Т. C 272. – С. 618.
98. Mackliet C.A. Diffusion of Iron, Cobalt, and Nickel in Single Crystals of Pure Copper // *Phys. Rev.* – 1958. – Т. 109. – С.1964.
99. Khairullin A., Nikulkina V., Zhevnenko S., Rodin A., Peculiarity of Grain Boundary Diffusion of Fe and Co in Cu. // *Defect and Diffusion Forum.* – 2016. – Т. 380. – С 135-140 doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.380.135
100. Itckovich, A.A., Bokstein, B.S., Rodin, A.O. Bulk and grain boundary diffusion of Co in Cu. // *Materials Letters.* – 1914. – Т. 135. – С. 241-245.
101. J. Bernardini, C. Girardeaux and A. Rolland. Experimental Evidence of Iron Segregation in Copper Grain Boundaries as Deduced from Type B Diffusion Measurements. // *Defect and Diffusion Forum.* – 2006. – Т. 249. – С. 161-166.

102. J.Ribbe, S. Divinski, G. Schmitz. Grain boundary diffusion of Fe in high-purity copper. // DDF. –2009. – т. 289-292. –С.211-217
103. D. Prokoshkina, V. Esin, S. Divinski. Experimental evidence for anomalous grain boundary diffusion of Fe in Cu and Cu-Fe alloys. // Acta Materialia. –2017.– Т. 133, С. 240-246.
104. Popov V.V. Application of Nuclear Gamma-Resonance Spectroscopy for Determination of Grain-Boundary Diffusion Characteristics and the State of Grain Boundaries. // DDF. – 2019.– Т. 391. – С. 201–214.
105. Monzen R., Hasegawa T. Growth of bcc Fe–Co particles on [011] twist boundaries of Cu // Philosophical magazine letters. – 1997. – Т. 76. – № 2. – С. 69–76.
106. Fujii T. et al. Growth of grain–boundary precipitates in Cu–Fe–Co bicrystals //Philosophical Magazine A. – 1993. – Т. 68. – №. 1. – С. 137–149.
107. Speight M. V. Growth kinetics of grain–boundary precipitates // Acta Metallurgica. – 1968. – Т. 16. – №. 1. – С. 133–135 Vengrenovitch R. D. On the Ostwald ripening theory // Acta metallurgica. – 1982. – Т. 30. – №. 6. – С. 1079–1086.
108. G.J. Ackland, D.J. Bacon, A.F. Calder, T. Harry. // Phil. Mag. A – 1997. – Т. 75. – С. 713.
109. Itckovich, A., Mendeleev, M., Rodin, A., Bokstein, B. Computer modeling of atomic clusters formation in grain boundaries. // Reviews on Advanced Materials Science. – 2017. – 52 (1-2). –С. 1-4.
110. Itckovich, A., Mendeleev, M., Rodin, A., Bokstein, B. Effect of atomic complexes formation in grain boundaries on grain boundary diffusion // DDF. – 2018.– Т. 383. – С. 103-111.
111. Кулагин В.В., Ицкович А.А., Родин А.О., Бокштейн Б.С. Влияние зернограницной сегрегации на диффузию атомов в границах зерен систем на основе меди. // Деформация и разрушение материалов. – 2020. – № 5. – С. 7-11.
112. M.I.Mendeleev, M.J.Kramer, C.A.Becker, M.Asta. Analysis of semi-empirical interatomic potentials appropriate for simulation of crystalline and liquid Al and Cu // Phil.Mag. – 2008. –Т. 88. – С. 1723
113. B. S. Bokstein , V. E. Fradkov & D. L. Beke Grain boundary segregation and grain-boundary heterodiffusion. // Philosophical Magazine A. – 1992. – Т.65(2). – С. 277-286.
114. B. S. Bokstein , A. S. Ostrovksy & A. O. Rodin (1995) Grain boundary inhomogeneity and grain boundary heterodiffusion. // Philosophical Magazine A. – 1995. – Т. 65(2). – С. 829-836.
115. M. B. Small, D. A. Smith and A. J. Garratt-Reed. Segregation of copper in dilute aluminum-copper alloys. // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1994. –Т. 30. – N. 12. –С. 1531-1534.

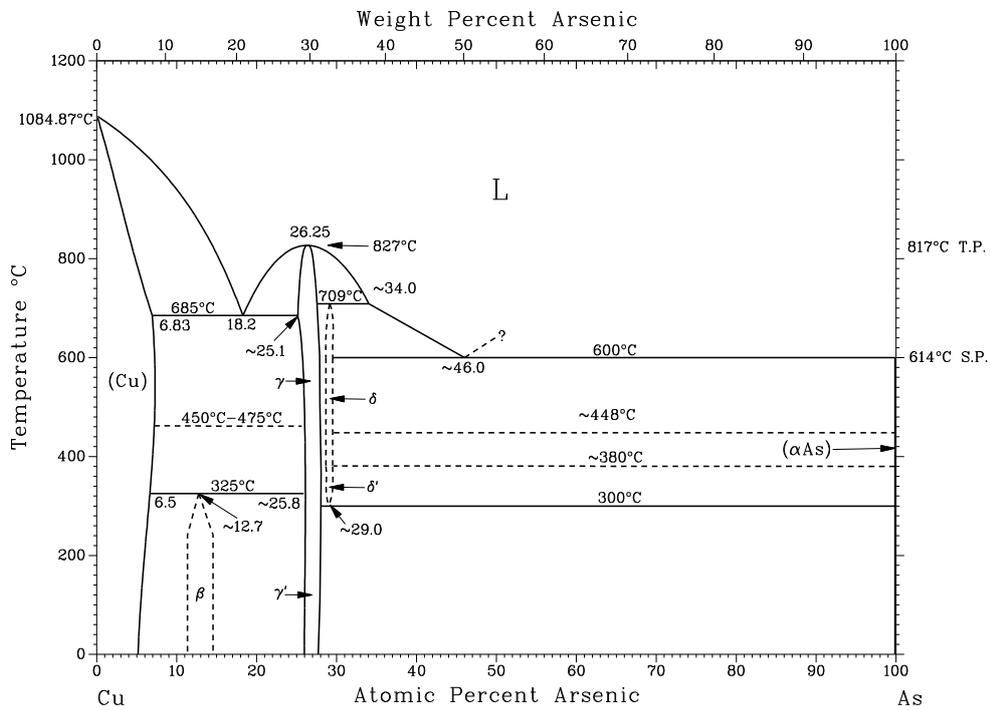
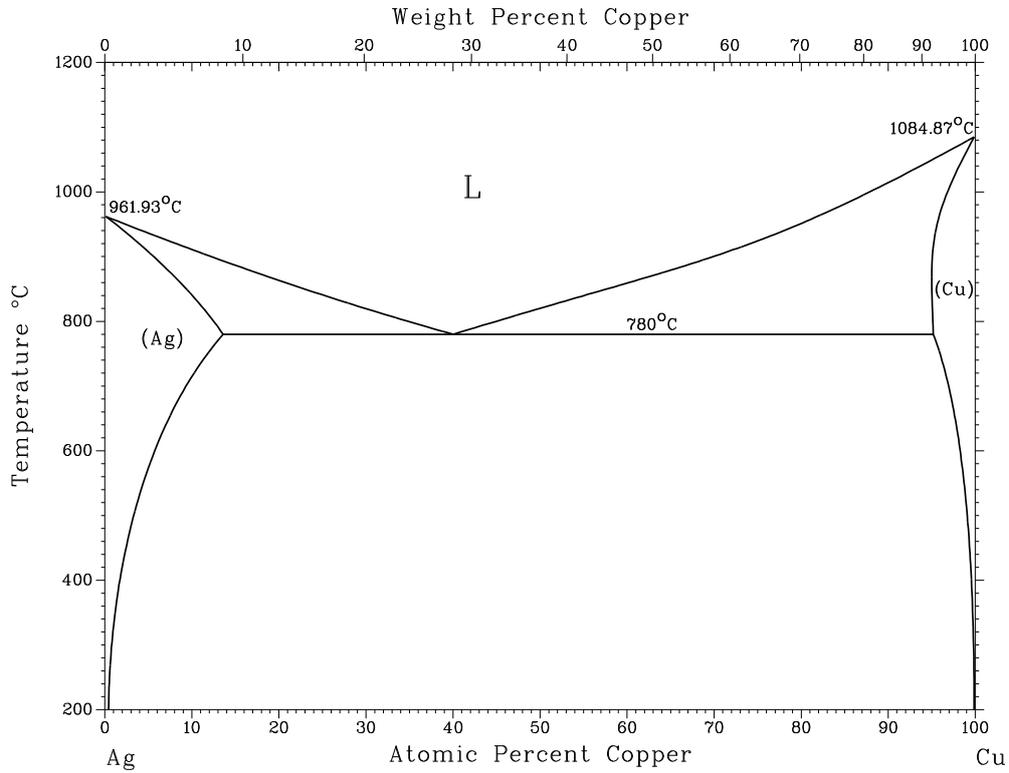
116. G. H. Campbell, J. M. Plitzko and W. E. King, Copper Segregation to the $\Sigma 5$ (310)/001 Symmetric Tilt Grain Boundary in Aluminum. // *Interface Science*. – 2004. –Т. 12. –С. 165–174.
117. X.-Y. Liu, C.-L. Liu and L. J. Borucki. A new investigation of copper's role in enhancing Al–Cu interconnect electromigration resistance from an atomistic view. // *Acta mater.* – 1999. –Т. 47. – N. 11. –С. 3227-3231.
118. Astakhov, M., Bokstein, B., Rodin, A., Sinyaev, M. Mössbauer investigation of Fe segregation in Al // *Materials Letters*. – 1998. –Т. 36. – N. 5-6. –С. 303-307
119. Bokstein, B.S., Rodin, A.O., Smirnov, A.N. Connection between Fe grain boundary segregation in Al and phase formation in the bulk. // (2004) *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*. – 2004. –Т. 95. – N. 10. –С. 953-955.
120. Б.С.Бокштейн, А.Н.Смирнов. Конкуренция между зернограничной сегрегацией и выделением фазы в объеме зерен. // *Материаловедение*. – 2005. –Т. 3. –С. 4-8;
121. B.S. Bokstein, A.N. Smirnov Grain boundary segregation in Cu–Sb alloys // *Materials Letters*. – 2003. –Т. 57. –С. 4501– 4504.
122. Domange J. L., Oudar J., Bernard J. Molecular processes on solid surfaces //McGraw Hill., New York. – 1969. – С. 353-366.
123. Пригожин И. , Дефей Р: учебное пособие // *Химическая термодинамика / Пер . ред . В. А. Михайлова . Новосибирск : Наука , 1966. 509 с ...*
124. Bokstein, B.S., Rodin, A.O., Smirnov, A.N. Thermodynamics of grain boundary adsorption in binary systems with limited solubility. // *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*. – 2005. –Т. 96. – N. 10. –С. 1094-1098
125. Esin, V., Bokstein, B., Rodin, A. Concentration profiles for grain boundary diffusion in B-regime with regard to the formation of atomic complexes in grain boundary. // *Defect and Diffusion Forum*. – 2011. –Т. 309-310. –С. 29-38.
126. Бокштейн Б.С., Есин В.А., Родин А.О. Новая модель зернограничной сегрегации с образованием в границе зерна атомных комплексов. // *Физика металлов и материаловедение*. – 2010. – Т. 109.– № 4. – С. 344-350.
127. Rodin A., Dolgoplov N., Kryukov S. Grain Boundary Diffusion. Effect of Segregation or Concentration Dependence of Diffusivity. // *Defect and Diffusion Forum*. – 2012. –Т. 323-325. –С. 165-170.
128. Долгополов Н.А., Родин А.О., Симанов А.В., Гонтарь И.В. Диффузия меди по границам зерен алюминия. // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*.– 2009.– № 2. – С. 54-58

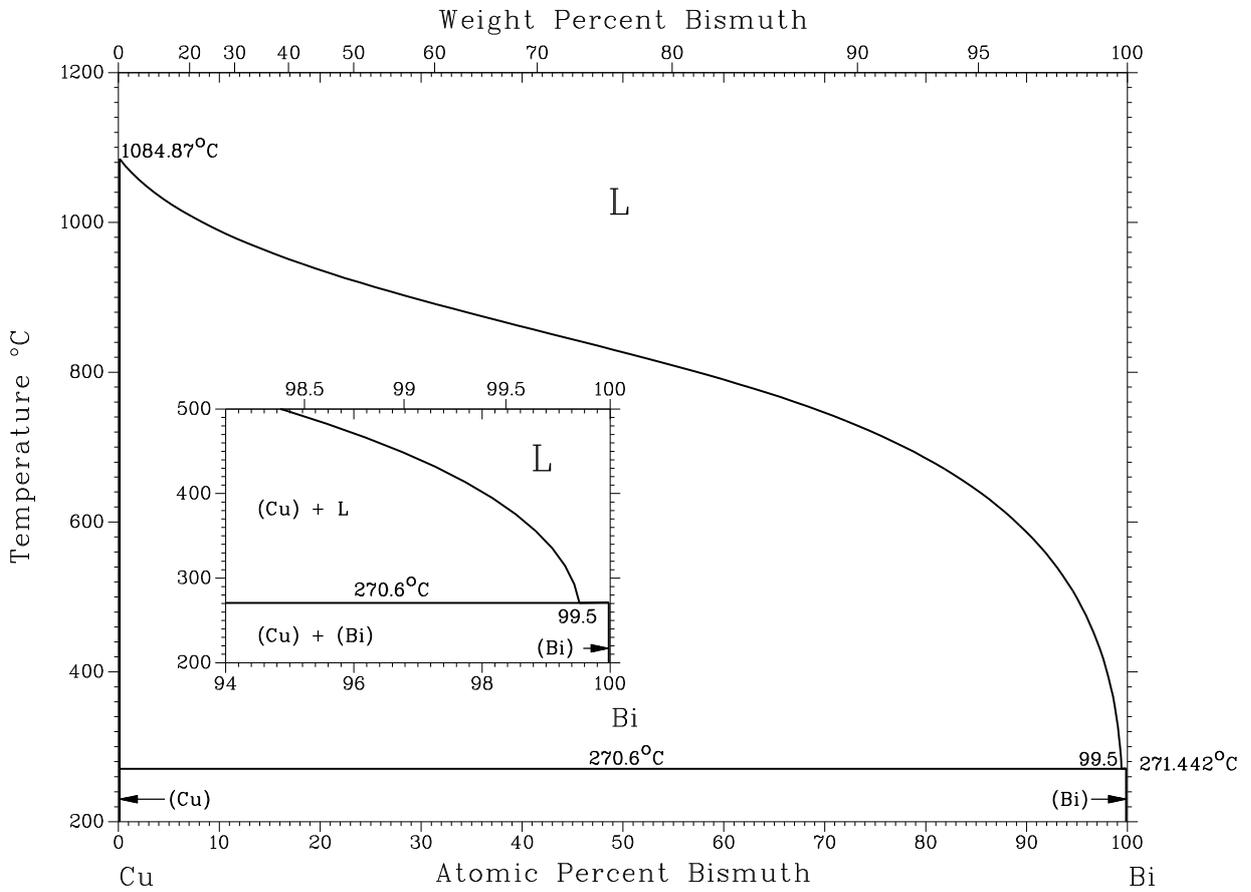
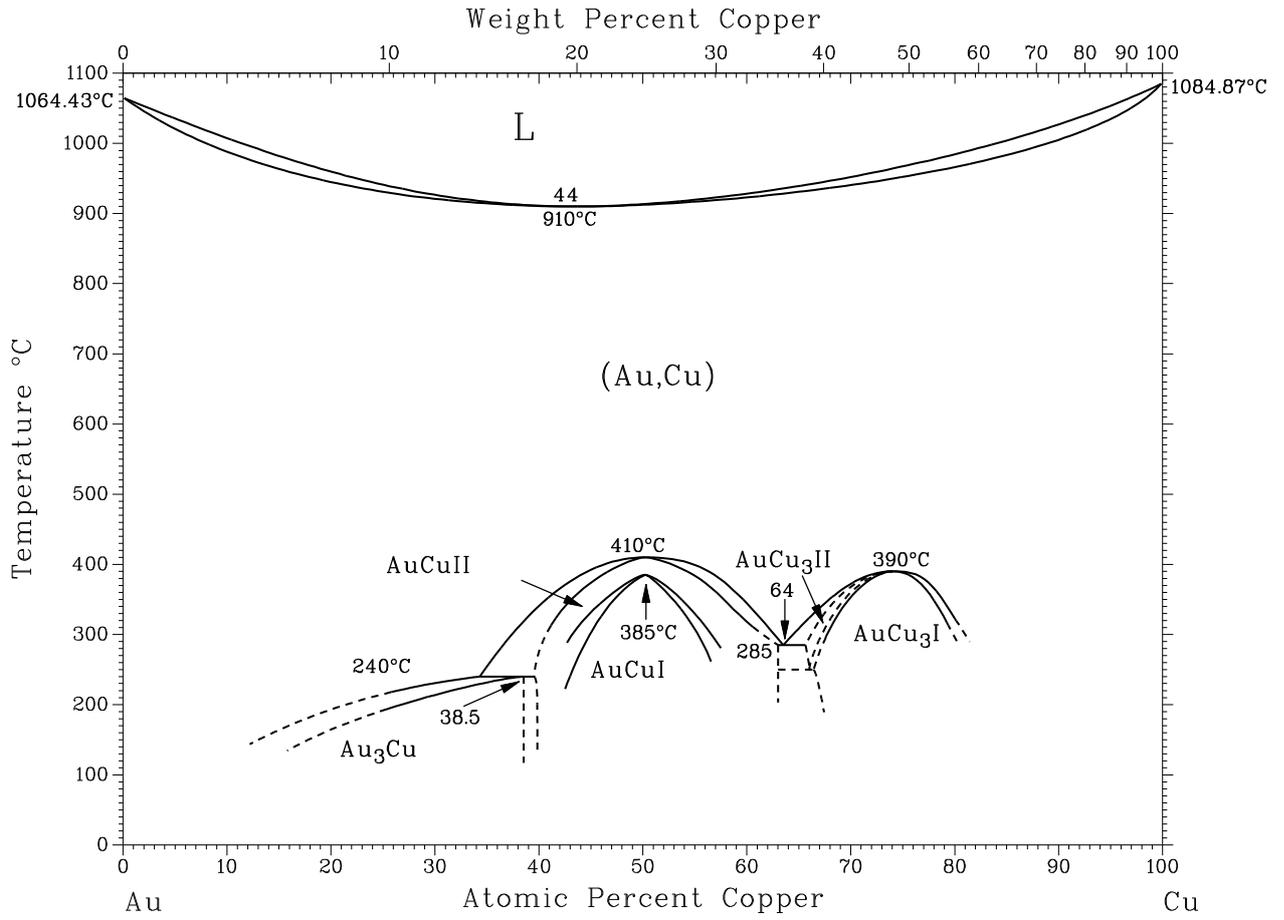
129. Dolgoplov, N., Rodin, A., Simanov, A., Gontar, I. Cu Diffusion along Al grain boundaries. // Polish Journal of Chemistry– 2009. –Т. 83(8). –С. 1507-1513.
130. Rodin, A., Dolgoplov, N., Simanov, A., Zaytseva, A. Cu GB diffusion in Al. Effect of alloying by Cu and Ce. // Defect and Diffusion Forum. – 2011. –Т. 309-310. –С. 73-78.
131. Rodin, A., Dolgoplov, N. Concentration dependence of grain boundary diffusion // Proc/ of. Materials Science and Technology Conference and Exhibition.– 2014. – Т. 3, С.1867-1872.
132. Rodin, A., Dolgoplov, N., Pomadchik, A. Concentration dependence of grain boundary diffusion. // Defect and Diffusion Forum. – 2016. –Т. 369. –С. 1-5.
133. S. P. Sun, D. Q. Yi, Y. Jiang, C. P. Wu, B. Zang and Y. Li. Prediction of formation enthalpies for Al₂X-type intermetallics using back-propagation neural network. // Materials Chemistry and Physics. –2011. – vol. 126, no. 3. – p. 632–641.
134. J. Zhang, Y. N. Huang, C. Mao and P. Peng. Structural, elastic and electronic properties of θ (Al₂Cu) and S (Al₂CuMg) strengthening precipitates in Al-Cu-Mg series alloys: First-principles calculations. // Solid State Communications. 2012. – vol. 152, no. 23. –p. 2100-2104.
135. С.С. Горелик. Рекристаллизация металлов и сплавов. : учебное пособие // С.С. Горелик, М.: Металлургия. – 1978. – 565 стр.
136. M.I. Mendeleev, D.J. Srolovitz, G.J. Ackland and S. Han. // J. Mater. Res. – 2005., Vol. 20. – p. 208
137. Mendeleev, M.I., Rodin, A.O., Bokstein, B.S. Computer simulation of Fe diffusion in liquid Al and along Al grain boundaries. // Defect and Diffusion Forum. – 2009. – Vol. 309-310. – pp. 223-230. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.223
138. Mendeleev, M.I., Rodin, A.O., Bokstein, B.S. Computer simulation of diffusion in dilute Al-Fe alloys. // Defect and Diffusion Forum. – 2009. – Vol. 289-292, pp. 733-740. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.289-292.733
139. Смитлз К. Дж. Металлы: Справ. Изд. //перевод на русский язык. Москва: Металлургия, 1980. –447 с.
140. S. Dais, R. Messer, A. Seeger. // Mat. Sci., Forum. – 1987. – Vol. 15-18, p. 419
141. G. Rummel et al. // Zt. Für Metkunde. – 1995. - Vol. B86. – p. 122.
142. D.L. Beke, I. Godeny, F.J. Kedves. // Phil. Mag. A. – 1983. – V.47. – p. 281-289
143. B.S. Bokstein, A.O. Rodin. Grain Boundary Diffusion and Grain Boundary Segregation. // Proc. Of Int. Conference "Mass and Charge Transport in Inorganic Materials", Lido di Jesolo. – 2000. – pp.397-405

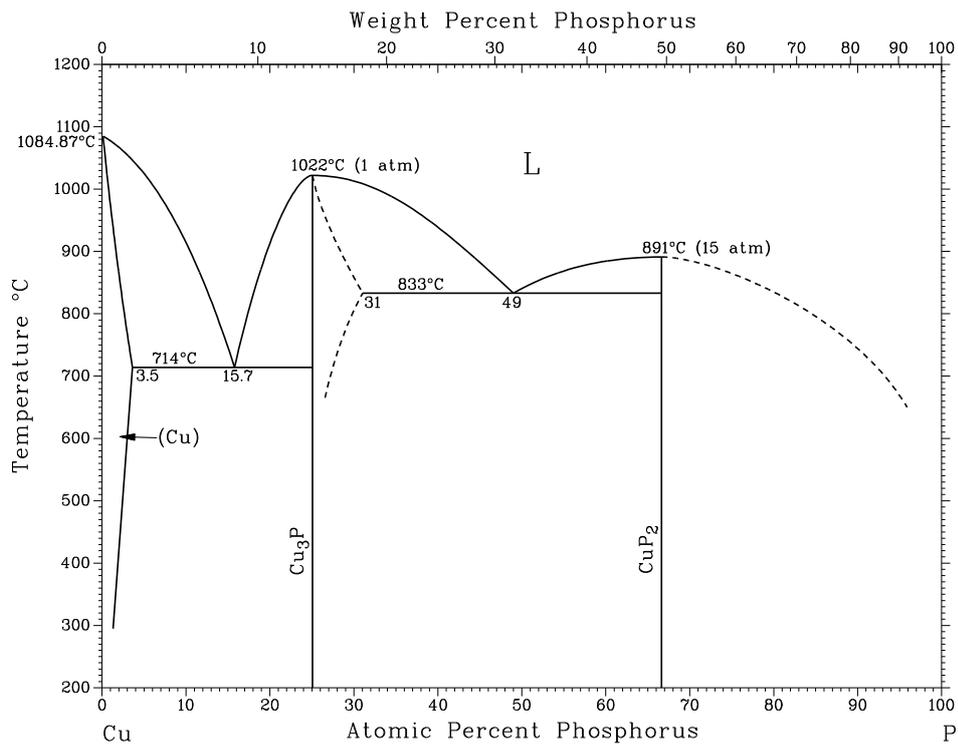
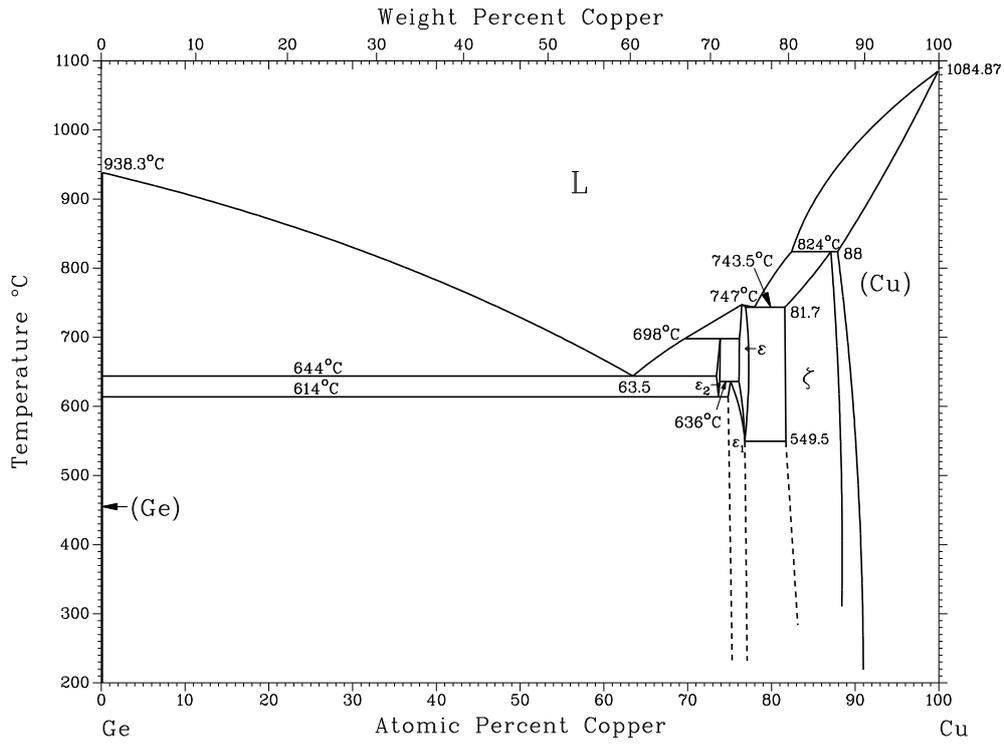
144. Vaganov, D.V., Zhevnenko, S.N., Terentyev, Yu A. Grain Boundary Diffusion of Silver in Copper-Iron Alloys // Defect and Diffusion Forum. – 2012 – т. 323, с. 161-165.
145. Страумал, Александр Борисович. Полное, неполное и псевдонеполное смачивание границ зерен твердыми и жидкими фазами. : дис. ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07 Москва, НИТУ МИСиС. – 2017.
146. Бокштейн, Б.С., Копецкий, Ч.В., Швиндлерман, Л.С. / Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. // М.: Металлургия. – 1986. 224 с.

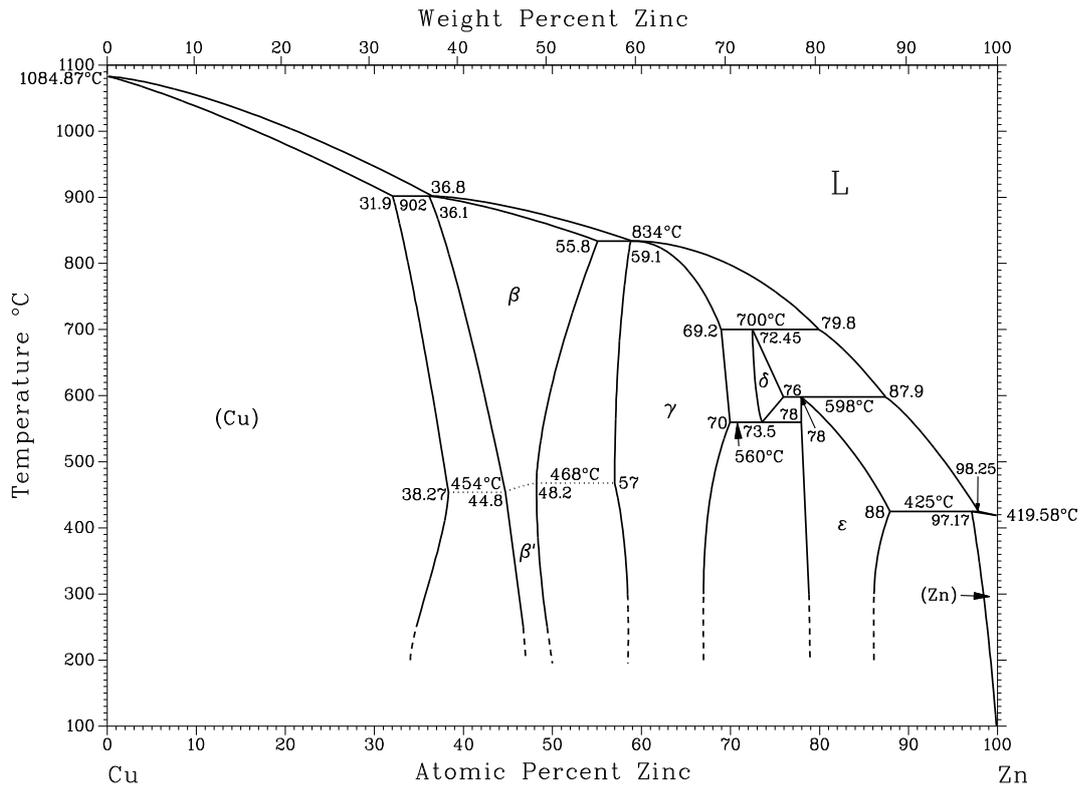
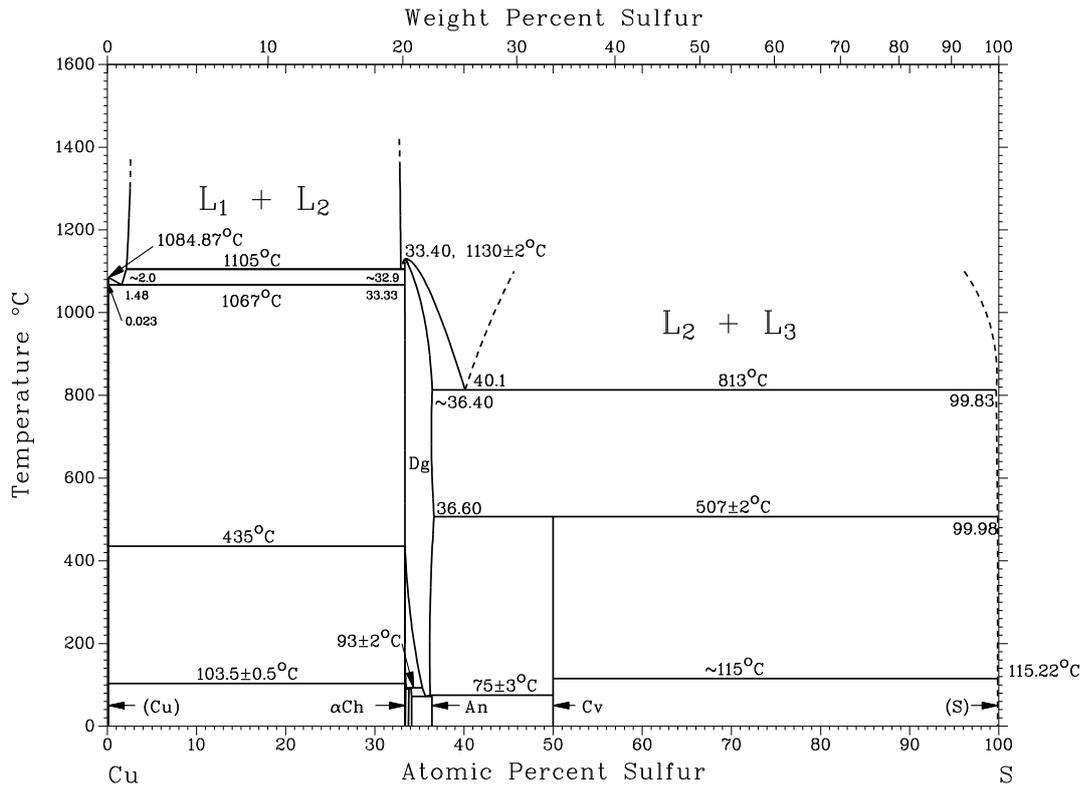
ПРИЛОЖЕНИЕ А

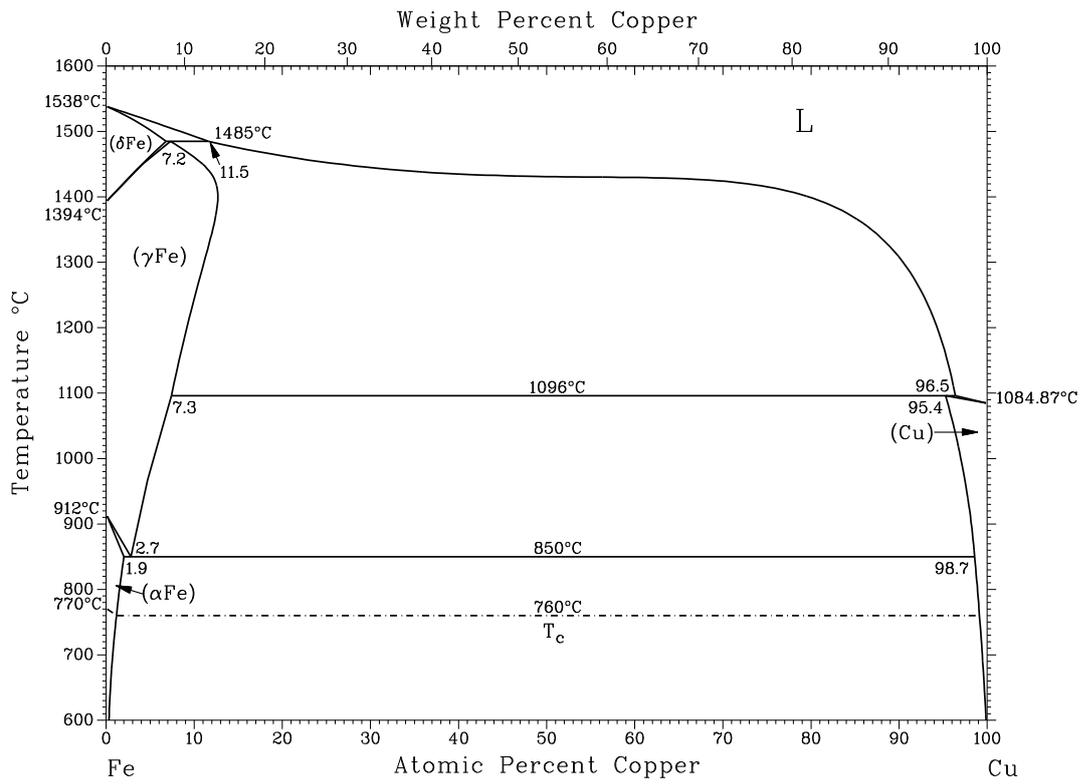
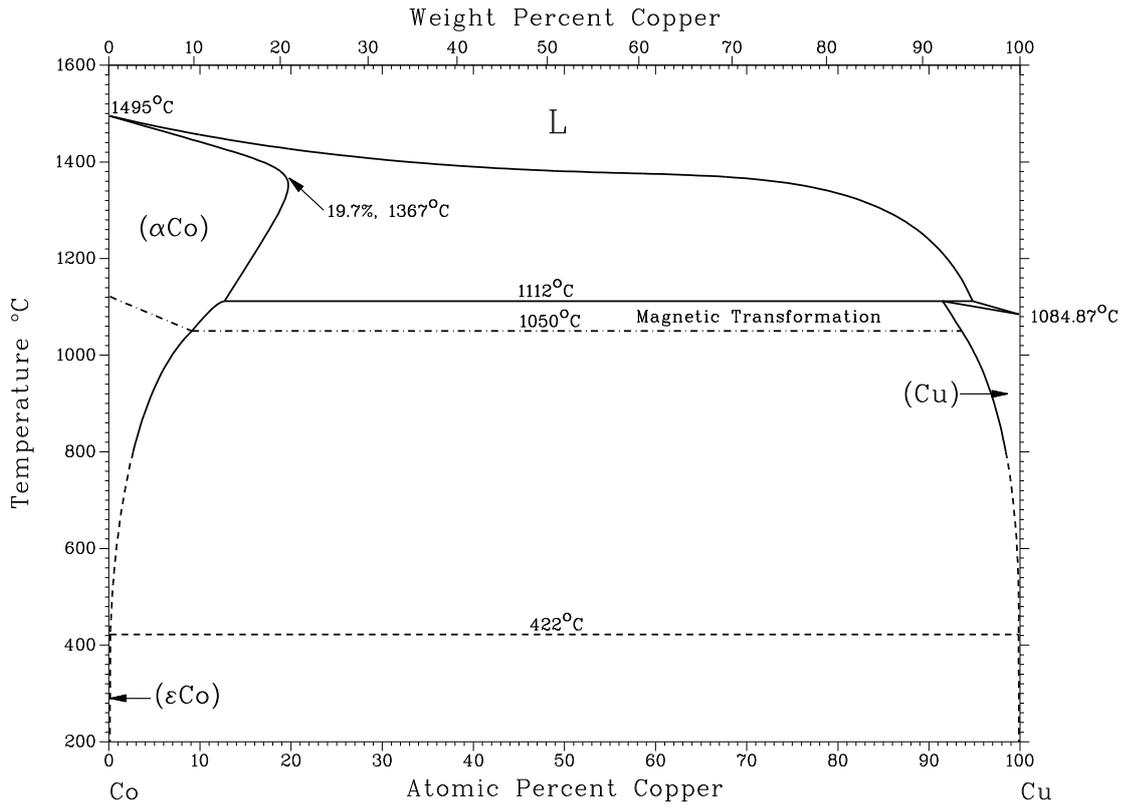
Фазовые диаграммы на основе меди

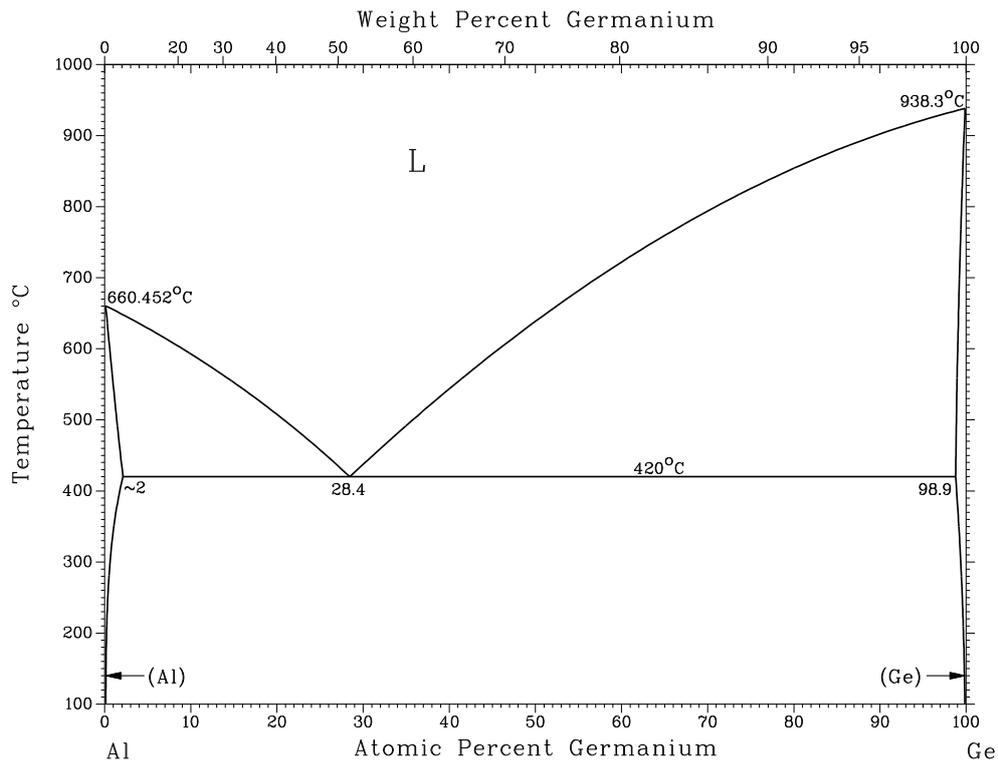
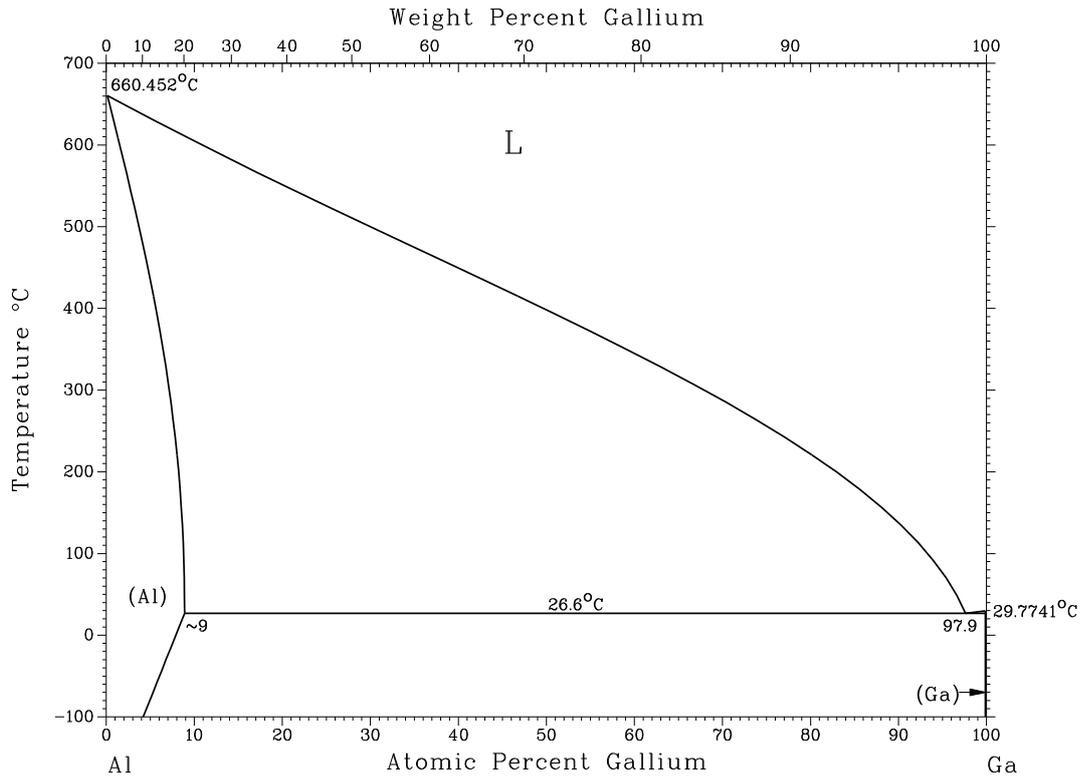


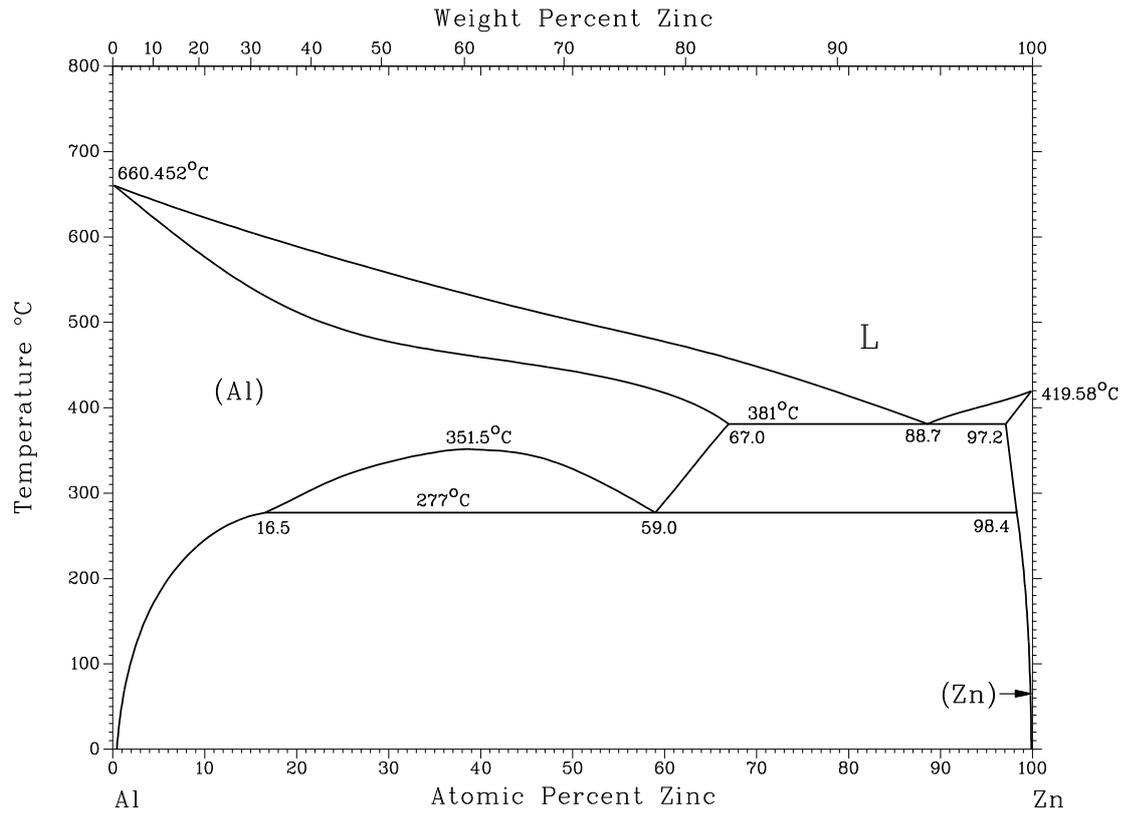




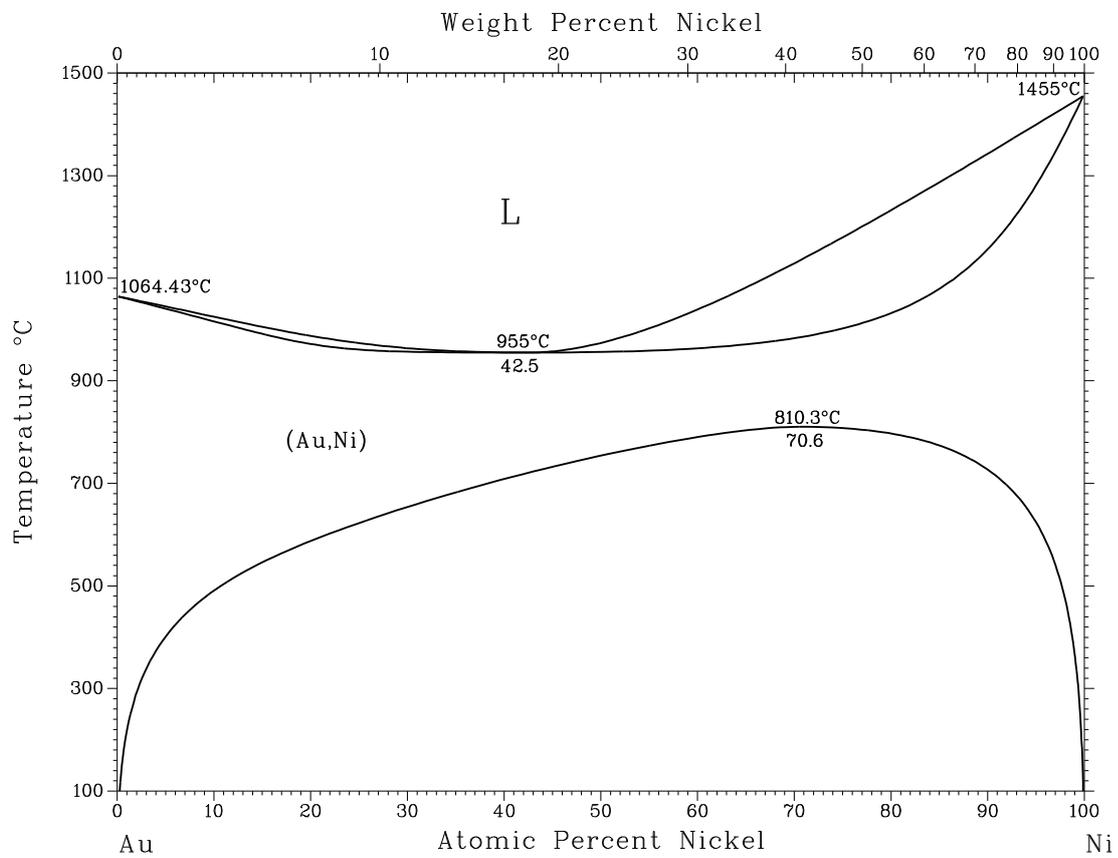
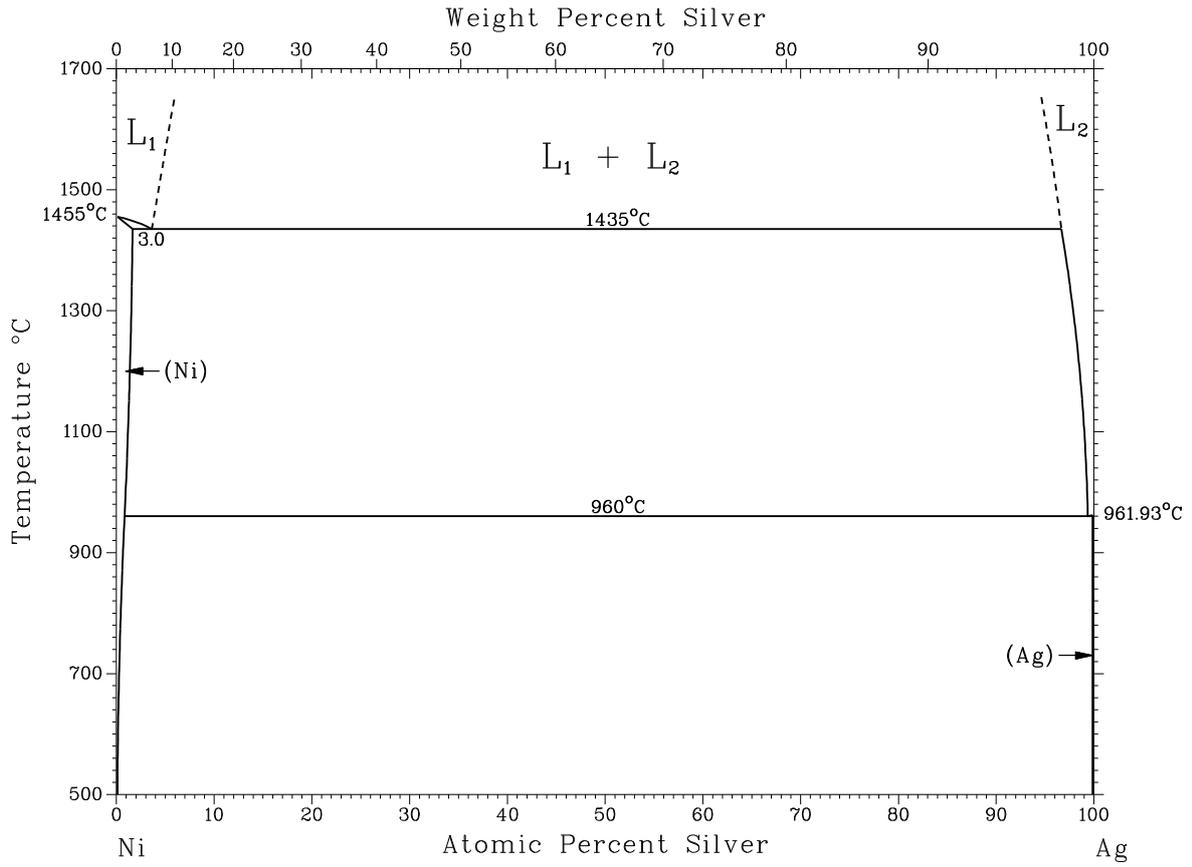


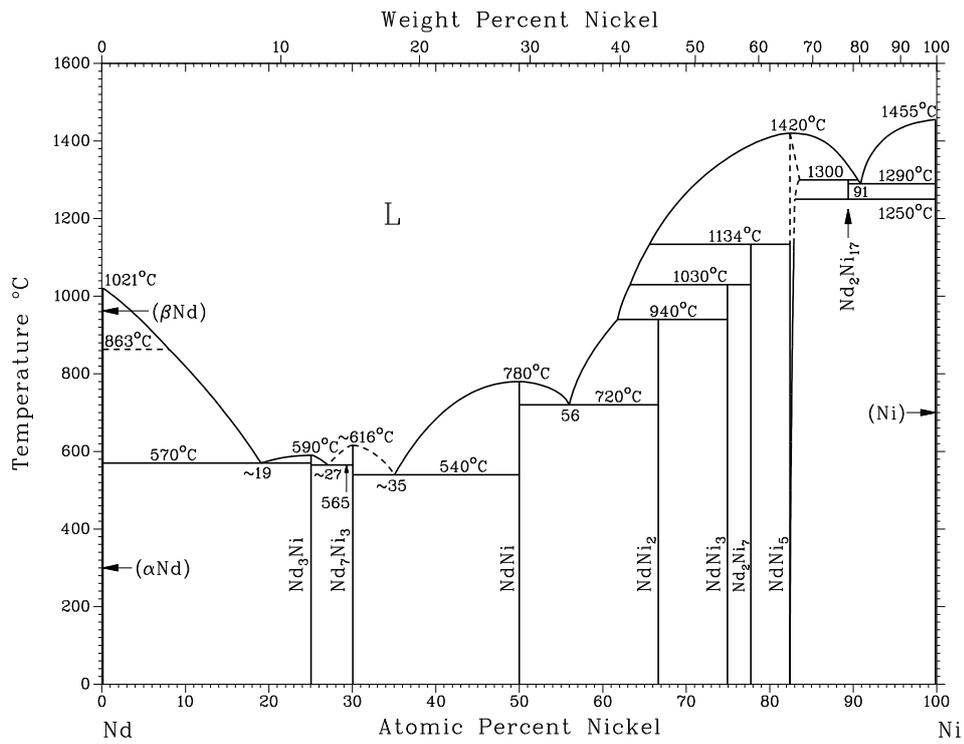
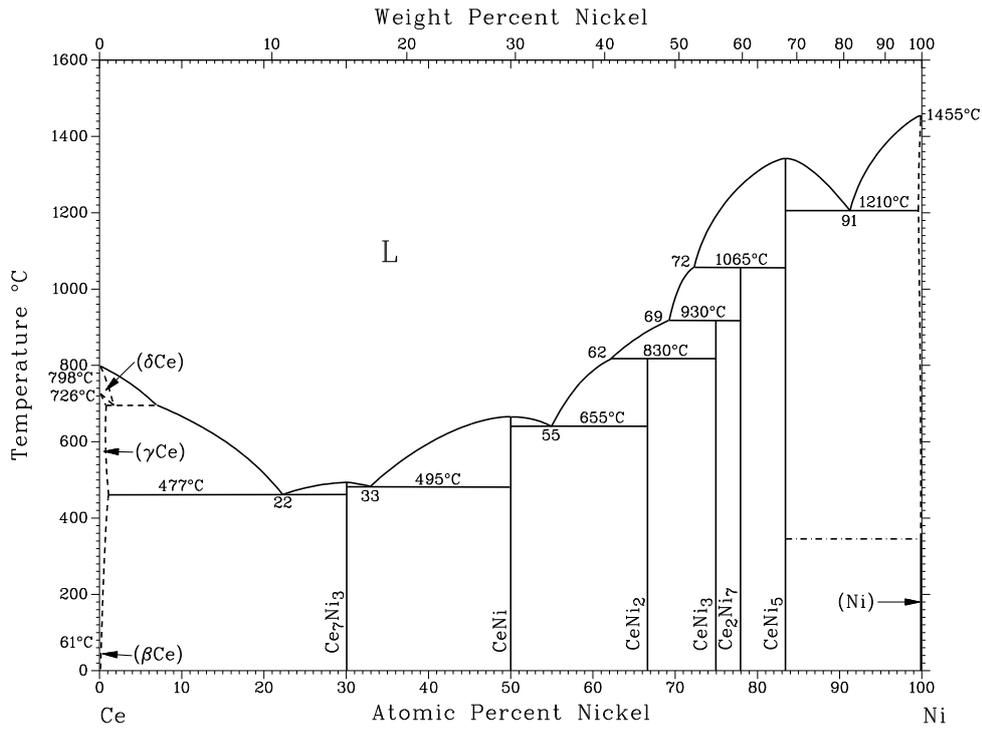


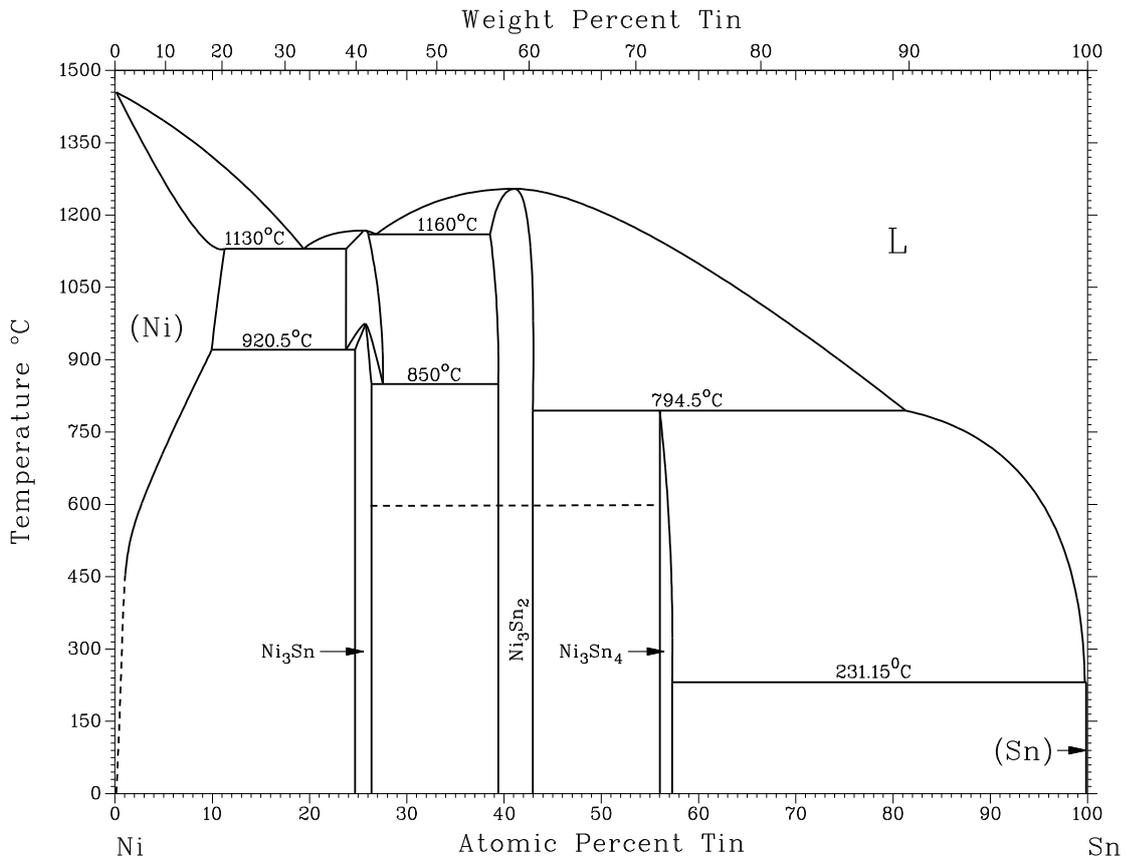
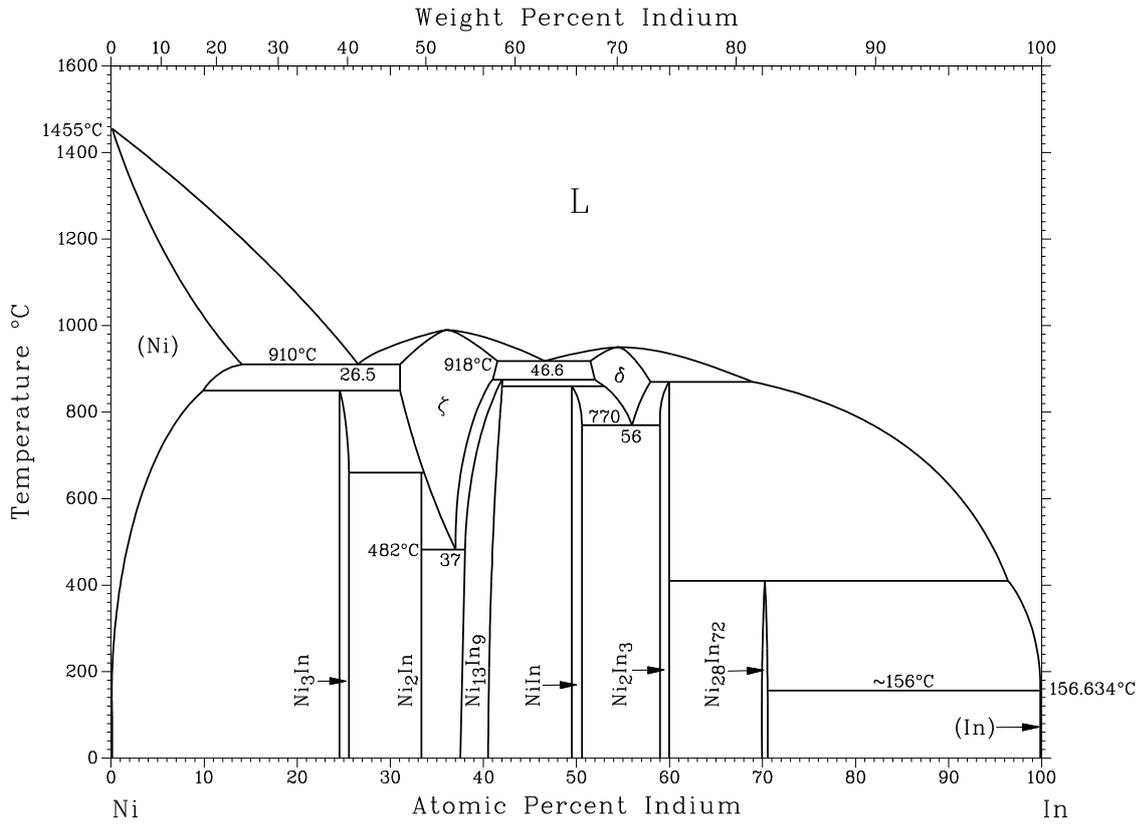




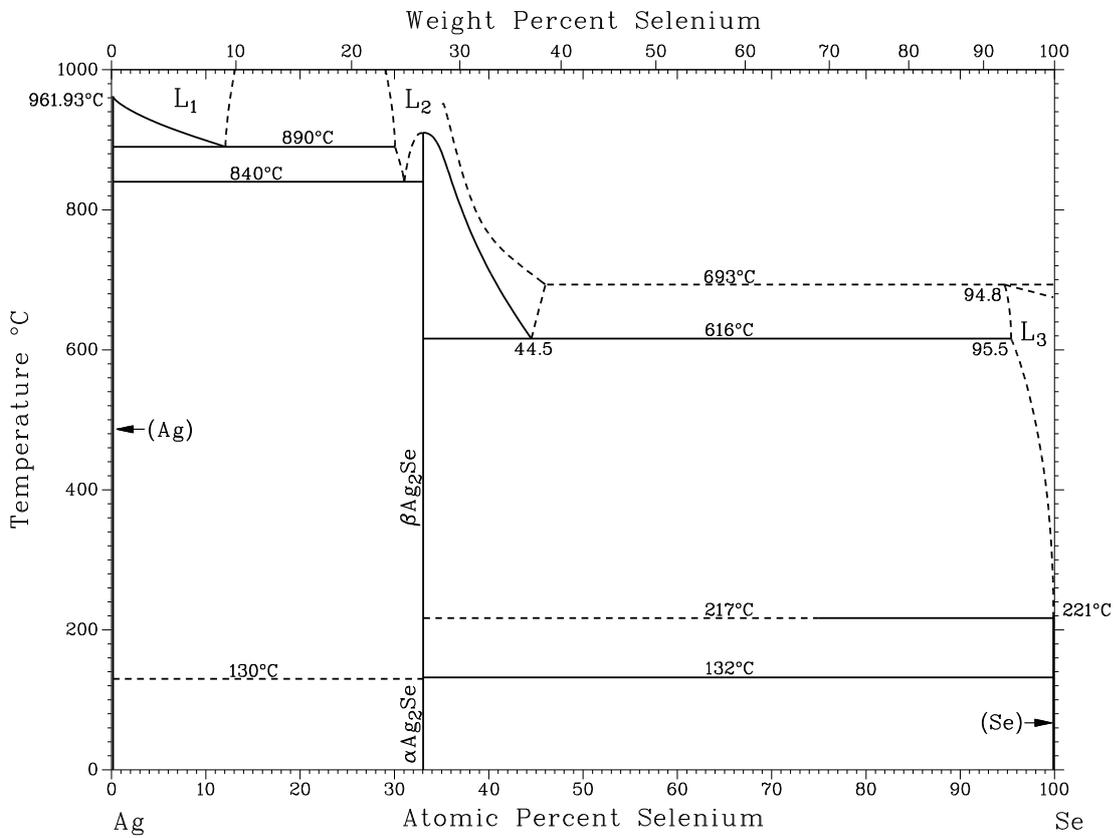
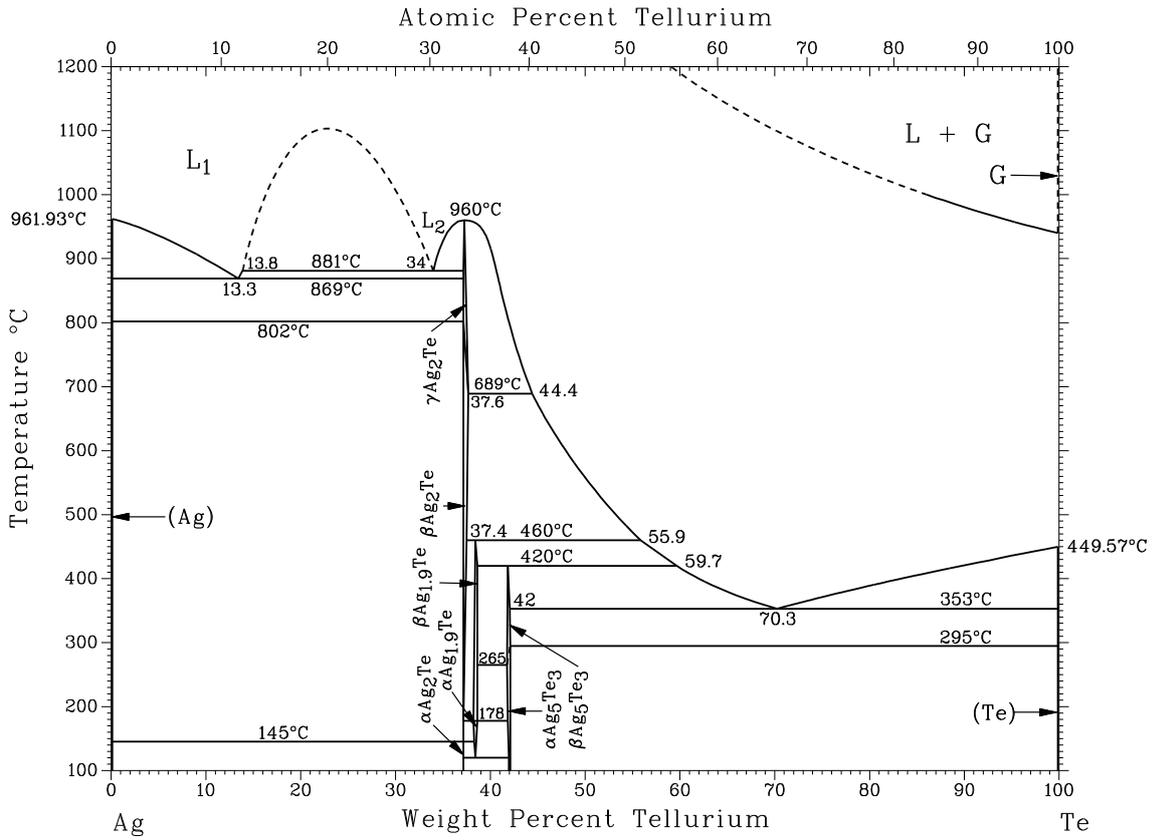
Фазовые диаграммы на основе никеля

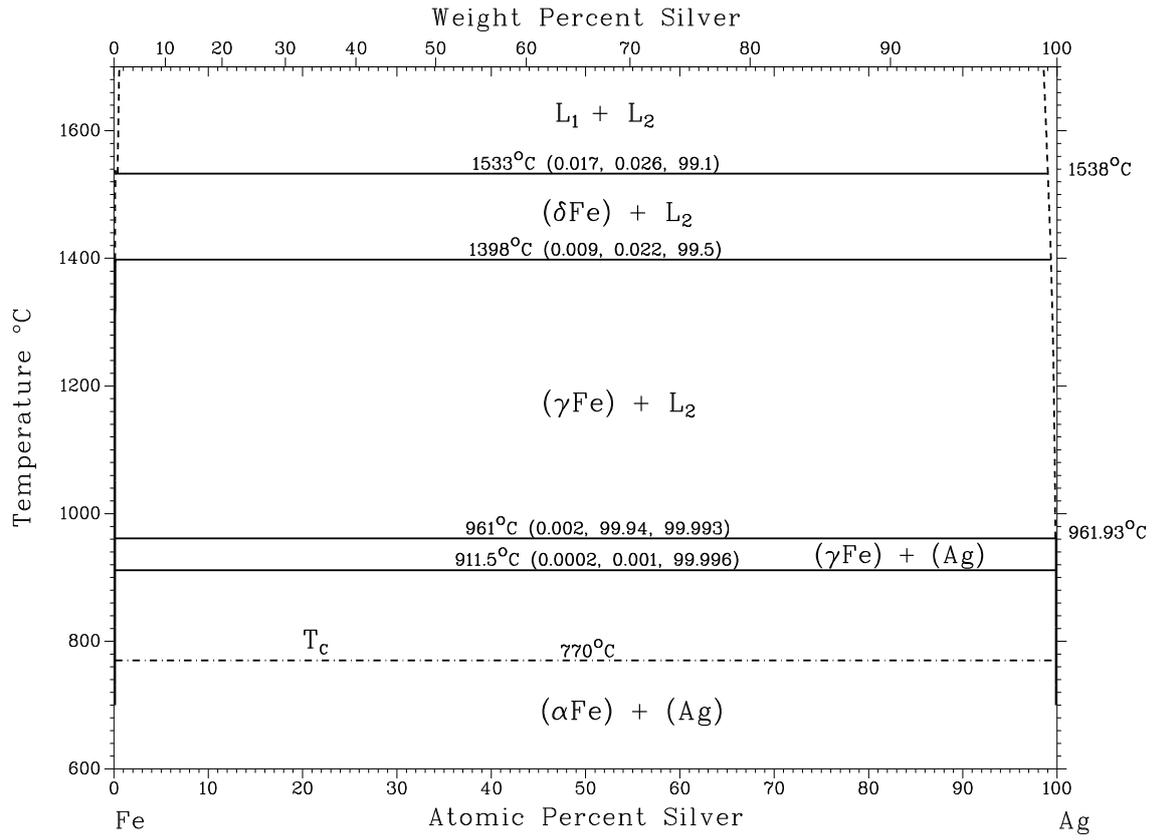






Фазовые диаграммы на основе серебра





Фазовые диаграммы на основе железа

