

Есин Владимир Анатольевич

Влияние ассоциатов в границах зерен
на параметры зернограничной диффузии

01.04.07

Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре физической химии Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Бокштейн Борис Самуилович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Разумовский Игорь Михайлович
кандидат физико-математических наук
Хандогина Елена Николаевна

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

Защита диссертации состоится «26» мая 2011 г. в 15 час 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б-1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Автореферат разослан «14» апреля 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор



Мухин Сергей Иванович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Зернограничная диффузия происходит на несколько порядков быстрее, чем в объеме кристалла, и играет ключевую роль во многих металлургических процессах, таких как диффузионная ползучесть, спекание, рекристаллизация, выделение и растворение частиц второй фазы, диффузионно-индуцированная миграция границ зерен, эвтектоидный распад. Таким образом, знание данных о зернограничной диффузии необходимо для понимания механизмов вышеперечисленных процессов, важных в металлургии.

подавляющее большинство современных промышленных материалов – сплавы, состоящие из множества компонентов. В них процесс зернограничной диффузии определяется увеличенным содержанием в границе зерен (ГЗ) примесей, вследствие зернограничной сегрегации. Исследованию влияния зернограничной сегрегации на зернограничную диффузию было посвящено множество работ на протяжении последних двадцати лет. В настоящий момент общепринятой теории не существует, хотя некоторые корреляции установлены.

Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что примеси, сильно сегрегирующие на границах зерен, медленно по ним диффундируют. Показано, что нелинейная зернограничная сегрегация (когда концентрация примеси в границе зерен не прямо пропорциональна ее концентрации в объеме) приводит к кривизне концентрационных профилей зернограничной диффузии. Причинами нелинейной сегрегации могут быть эффекты насыщения, неоднородности границ зерен, взаимодействия сегрегированных атомов.

Последний эффект представляет особый интерес, поскольку вследствие взаимодействия атомы могут образовывать в границе зерен ассоциаты, которые должны, в свою очередь, менять как сегрегационные, так и диффузионные характеристики границ зерен.

Впервые предположение о существовании ассоциатов было высказано в связи с изучением равновесной зернограничной сегрегации. С другой стороны, ассоциаты могут образовываться и в процессе зернограничной диффузии. Из-за размеров (несколько атомов) и нахождения (границы зерен) ассоциатов их прямое экспериментальное наблюдение и изучение оказалось очень сложным. Поэтому немногие имеющиеся о них сведения были получены либо с помощью компьютерного моделирования, либо в результате исследования зернограничной сегрегации и диффузии в поликристаллических материалах.

Следует ожидать, что образование ассоциатов в границах зерен скажется на процессе зернограничной диффузии и, следовательно, на свойствах материала. Предсказание поведения ассоциатов в границах зерен может стать важным инструментом в подборе легирующих компонентов для улучшения свойств поликристаллических материалов.

К настоящему времени количественных моделей, описывающих образование ассоциатов и их влияние на зернограничную диффузию, нет. В связи с этим представляет фундаментальный и практический интерес создание такой модели, что и стало общей целью данной работы.

Цель работы

Разработать теорию, описывающую образование ассоциатов в границе зерен и их влияние на зернограницную диффузию.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Развита термодинамическая модель процесса зернограницной сегрегации в случае образования в границе зерен ассоциатов типа АВ и В₂.
2. Получены изотермы зернограницной сегрегации в случае образования ассоциатов. Проанализировано их сходство и различие с известными в литературе изотермами.
3. Получено новое решение модели Фишера зернограницной диффузии с учетом образования в границе зерен ассоциатов.
4. Получено частное решение модели Фишера в случае зернограницной диффузии в режиме С.
5. На основе полученных результатов проанализировано влияние ассоциатов типа АВ и В₂ на зернограницную диффузию.
6. Полученные теоретические данные сопоставлены с экспериментальными результатами, имеющимися в литературе.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- получены новые изотермы зернограницной сегрегации, учитывающие образование в границах зерен ассоциатов АВ и В₂;
- показано, что образование в границе зерен ассоциатов приводит к нелинейным изотермам сегрегации с величиной насыщения, соответствующей составу ассоциата;
- полученные изотермы сегрегации позволяют отдельно рассчитывать мольные доли связанных и свободных атомов в границе зерен;
- высказано предположение, что ассоциаты не участвуют в процессе зернограницного массопереноса, но участвуют в оттоке вещества в объем;
- впервые предложена и решена количественная модель зернограницной диффузии в режиме В, учитывающая образование в границе зерен ассоциатов АВ и В₂;
- показано, что неучет образования ассоциатов в границе зерен в режиме В приводит к завышенным (ассоциаты АВ) и заниженным (ассоциаты В₂) коэффициентам зернограницной диффузии.
- впервые предложена и решена количественная модель зернограницной диффузии в режиме С, учитывающая образование в границе зерен ассоциатов АВ и В₂;

Практическая ценность результатов работы:

- предложен новый способ обработки экспериментальных данных по зернограницной диффузии в режимах В и С;
- полученные результаты могут быть использованы в качестве инструмента для подбора легирования сплавов.

На защиту выносятся:

- новые изотермы зернограницной сегрегации, учитывающие образование в границах зерен ассоциатов АВ и В₂;
- модели и решения моделей зернограницной диффузии, учитывающие образование в границе зерен ассоциатов АВ и В₂;
- выводы о влиянии ассоциатов на концентрационные профили зернограницной диффузии и измеряемый коэффициент зернограницной диффузии;

- способ обработки экспериментальных данных по зернограничной диффузии в системах, где возможно образование ассоциатов.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на конференциях:

Международная конференция «Diffusion in Materials, DIMAT 2008» (Лансерот, Испания)

Международная конференция «Diffusion in Solids and Liquids, DSL 2009» (Рим, Италия)

Международная конференция «Grain boundary diffusion, stresses and segregation, DSS 2010» (Москва, Россия)

Публикации

По теме диссертации опубликовано три работы в изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Работа содержит 106 страниц текста, 37 рисунков, 16 таблиц и 93 наименования библиографии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и задачи диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В главе I представлен аналитический обзор литературы по теме работы. Приведены основные экспериментальные и теоретические результаты изучения зернограничной диффузии. Экспериментальное изучение зернограничной диффузии основано на использовании модели Фишера [1]. Решение этой модели в случае гетеродиффузии было получено Гиббсом [2], которые ввел коэффициент сегрегации, s . Согласно решениям Фишера и Гиббса, зернограничная концентрация примеси, x_B^b , спрямляется в так называемых фишеровских координатах $\ln x_B^b$ против y , где y – расстояние от поверхности. Взаимодействие атомов в границе зерен в процессе зернограничной сегрегации и диффузии может приводить к образованию ассоциатов. Некоторые результаты по изучению зернограничной диффузии пытаются трактовать, предполагая образование в процессе диффузии ассоциатов, например, различия коэффициентов зернограничной диффузии Te [3] и Se [4] в Ag , зависимости коэффициентов зернограничной самодиффузии в Cu [5] и Ni [6] от чистоты, однако, количественных моделей, описывающих влияние ассоциатов на зернограничную диффузию, нет. В связи с этим представляет фундаментальный и практический интерес создание и развитие такой модели, что и стало общей целью данной работы.

Глава II посвящена построению модели зернограничной сегрегации, учитывающей образование в границе зерен ассоциатов. Создание такой модели необходимо для уточнения и развития модели зернограничной диффузии.

Процесс обмена атомами между ГЗ и объемом в двухкомпонентном твердом растворе можно представить в виде квазихимического уравнения

$$A^b + B = A + B^b, \quad (1)$$

где A и B – атомы в объеме раствора; A^b и B^b – атомы в границе зерен.

Константа адсорбционного равновесия b в общем случае

$$b = \frac{a_A a_B^b}{a_A^b a_B}, \quad (2)$$

где a_i и a_i^b – активности компонентов в объеме и в ГЗ.

Если рассматривать систему с неограниченной растворимостью в твердом состоянии и принять, что объемный и поверхностный растворы – совершенные ($a_i = x_i$, x_i – мольная доля i -того компонента), то из уравнения (2) можно получить изотерму адсорбции Лангмюра-МакЛина [7]

$$x_B^b = \frac{b x_B}{1 - x_B + b x_B}, \quad (3)$$

где x_B и x_B^b – мольные доли атомов В в объеме и в ГЗ.

С ростом b мольная доля атомов В в ГЗ увеличивается, стремясь к насыщению ($x_B^b \rightarrow 1$).

Если рассматривать двухкомпонентную систему с ограниченной (для определенности, до 5 ат. %) растворимостью в твердом состоянии, то в такой системе, при достижении растворимости в объеме, появляется новая фаза. Предположим, что в ГЗ возможен процесс образования ассоциатов состава, соответствующего ближайшей на фазовой диаграмме фазе, например, PbTe в системе Pb-Te, V_2Zr в системе V-Zr, Bi_2Te_3 в системе Bi-Te [8].

Образование ассоциата произвольного стехиометрического состава $A_n B_m$ можно разбить на два этапа:

1. Переход атомов В из объема в границу, описываемый уравнением (1);
2. Взаимодействие атомов А и В в границе с образованием ассоциата $A_n B_m$

$$nA^b + mB^b = (A_n B_m)^b. \quad (4)$$

где n и m – целые положительные числа.

Константа равновесия реакции (4) в общем виде

$$K = \frac{a_{A_n B_m}^b}{(a_A^b)^n (a_B^b)^m}, \quad (5)$$

где $a_{A_n B_m}^b$ – активность комплекса $A_n B_m$ в ГЗ.

Согласно термодинамике, детальное равновесие должно установиться по обоим процессам: реакции адсорбционного обмена (1) и реакции образования ассоциата (4). Рассмотрим случай идеального ассоциированного раствора [9], т.е. заменим активности компонентов в объеме и в ГЗ их мольными долями. Вместо уравнений (2) и (5) получим

$$b = \frac{x_A x_B^b}{x_A^b x_B}, \quad K = \frac{x_{A_n B_m}^b}{(x_A^b)^n (x_B^b)^m}. \quad (6)$$

Таким образом, в двухкомпонентном объемном растворе имеются только свободные атомы А и В, не образующие соединения, если в разбавленном растворе, который мы рассматриваем, концентрация атомов В ниже предела растворимости. В граничной фазе имеются как свободные атомы А и В, так и атомы в ассоциате $A_n B_m$. Однако, граничная фаза остается двухкомпонентной, т.к. свободные атомы А и В и атомы в ассоциате связаны уравнением (4), и, следовательно, независимых переменных – два. Мольные доли компонентов в объеме и в ГЗ

$$x_A + x_B = 1, \quad x_A^b + x_B^b + x_{A_n B_m}^b = 1. \quad (7)$$

Понятно, что сумма мольных долей всех (свободных и связанных) атомов А и всех атомов В в ГЗ также должна равняться единице

$$x_{\Sigma A}^b + x_{\Sigma B}^b = 1, \quad (8)$$

где $x_{\Sigma A}^b$ и $x_{\Sigma B}^b$ – мольные доли всех атомов А и В в ГЗ, как свободных, так и связанных.

Значения $x_{\Sigma A}^b$ и $x_{\Sigma B}^b$ являются теми величинами, которые могут быть экспериментально измерены, например, с помощью спектроскопических методов.

Из уравнения (8) с учетом (7) следует, что

$$x_{\Sigma A}^b = \frac{x_A^b + n x_{A_n B_m}^b}{1 + (n + m - 1) x_{A_n B_m}^b}, \quad x_{\Sigma B}^b = \frac{x_B^b + m x_{A_n B_m}^b}{1 + (n + m - 1) x_{A_n B_m}^b} \quad (9)$$

Из (9) видно, что, когда мольная доля свободных атомов В в ГЗ мала ($x_B^b \ll x_{A_n B_m}^b$), а мольная доля ассоциатов велика ($x_{A_n B_m}^b \rightarrow 1$), суммарная мольная доля всех атомов В в ГЗ стремится к составу ассоциата ($x_{\Sigma B}^b \rightarrow \frac{m}{n + m}$). Этот состав реализуется при определенных значениях b , K и x_B . Для ассоциатов произвольного состава определить эти значения сложно. Поэтому для анализа рассмотрим образование простейших ассоциатов типа АВ и В₂.

Образование ассоциатов АВ. Примерами систем, в которых возможно образование ассоциатов типа АВ, являются системы Pb-Te, Ge-Te, Al-Sb, Fe-S [8]. Образование ассоциата типа АВ в ГЗ происходит согласно уравнению (4)

$$A^b + B^b = (AB)^b. \quad (10)$$

Зернограничный раствор в этом случае состоит из свободных атомов А, свободных атомов В и ассоциатов АВ (Рис. 1).

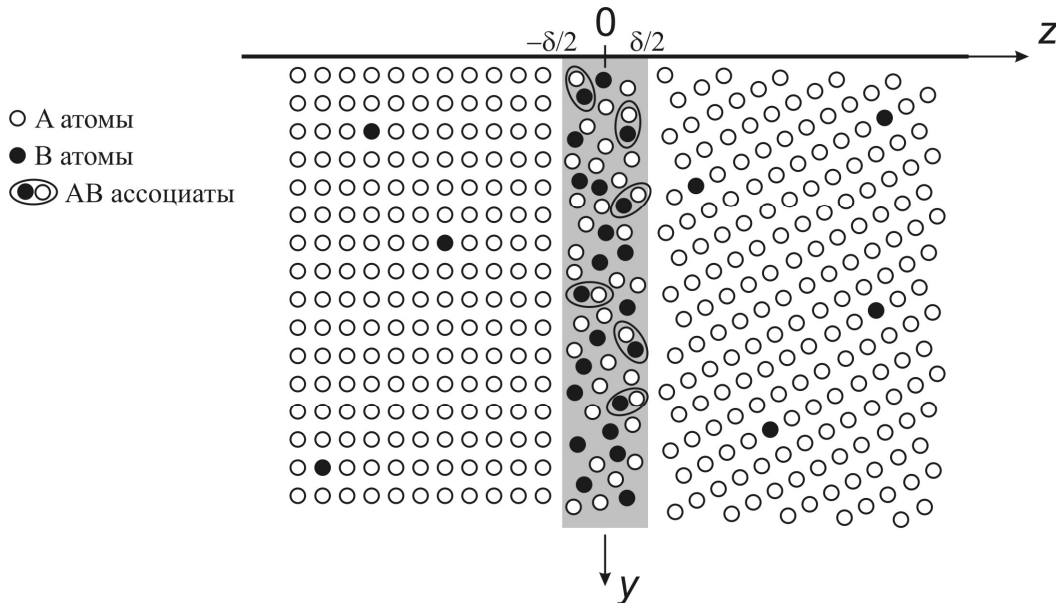


Рисунок 1. Схема образования ассоциатов АВ в границе зерен

Вместо уравнения (6) получим

$$K = \frac{x_{AB}^b}{x_A^b x_B^b}. \quad (11)$$

Реакция адсорбционного обмена (1) и, соответственно, константа адсорбционного обмена b остаются такими же, как и в случае образования ассоциатов произвольного состава.

Вместо (7) для границы зерен получим $x_A^b + x_B^b + x_{AB}^b = 1$, а вместо (9)

$$x_{\Sigma A}^b = \frac{x_A^b + x_{AB}^b}{1 + x_{AB}^b}, \quad x_{\Sigma B}^b = \frac{x_B^b + x_{AB}^b}{1 + x_{AB}^b}. \quad (12)$$

Решая уравнения (6) и (11), найдем зависимости мольных долей свободных атомов В и ассоциатов АВ от объемной концентрации атомов В

$$x_B^b = \frac{-\left(b + \frac{1-x_B}{x_B}\right) + \sqrt{\left(b + \frac{1-x_B}{x_B}\right)^2 + 4bK \frac{1-x_B}{x_B}}}{2K \frac{1-x_B}{x_B}}, \quad (13)$$

$$x_{AB}^b = \frac{Kx_B^b}{1 + Kx_B^b}(1 - x_B^b). \quad (14)$$

Подставляя (13) и (14) в (12), получим изотерму сегрегации, учитывающую образование в границе зерен ассоциатов АВ. Для построения новой изотермы сегрегации необходимо задаться значениями констант b и K . Поскольку K – константа равновесия образования ассоциата, то, пренебрегая энтропийным членом, ее величину можно рассчитать, предполагая, что теплота образования фазы в объеме (ΔH^0) и соответствующего ассоциата в границе зерен совпадают

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right). \quad (15)$$

Для большинства ассоциатов типа АВ теплоты образования в зависимости от температуры варьируются от -50 кДж/моль до -1 кДж/моль [12], и значения K – от 500 до 2. Для дальнейших численных расчетов будем использовать следующие значения K : 10, 50, 100. Значения b выберем таким образом, чтобы измеренные экспериментально значения $\frac{x_{\Sigma B}^b}{x_B}$ соответствовали рассчитанным теоретически с помощью уравнений (13), (14) и (12). В системах, где возможно образование ассоциатов типа АВ экспериментальные значения $\frac{x_{\Sigma B}^b}{x_B}$ находятся, в большинстве случаев, в интервале от 100 до 10000, что при выбранных K соответствует b от 1 до 50. Для расчетов будем использовать значения b : 5, 20, 50.

Построим новую изотерму зернограничной сегрегации, учитывающую образование в границе зерен ассоциатов типа АВ при выбранных значениях K и наименьшем значении $b=5$, чтобы показать роль образования ассоциатов в процессе сегрегации, и сравним ее с изотермой Лангмюра-МакЛина ($K=0$) (Рис. 2).

При всех выбранных K и концентрациях в объеме x_B , величина сегрегации с ассоциатами АВ больше сегрегации, предсказываемой изотермой Лангмюра-МакЛина: при $x_B=0,05$ $x_{\Sigma B}^b$ составляет 0,21; 0,39; 0,45; 0,46 при изменении K от 0 до 100 соответственно. Таким образом, образование ассоциатов АВ в границе зерен увеличивает зернограничную сегрегацию.

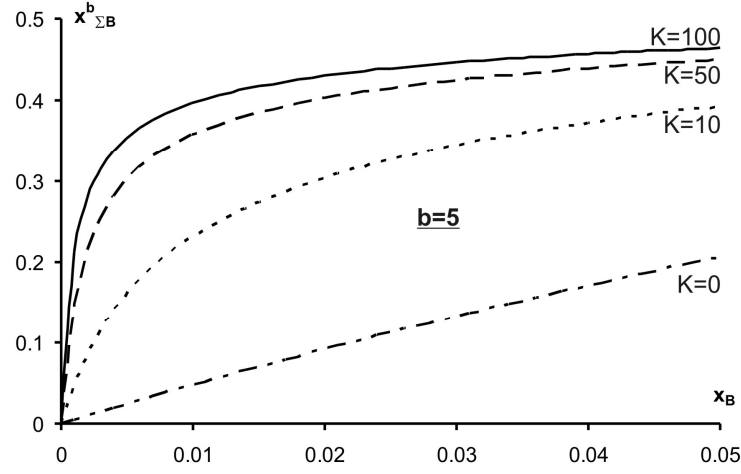


Рисунок 2. Изотермы зернограницной сегрегации с учетом образования ассоциатов АВ при $b=5$ и разных значениях K в сравнении с изотермой Лангмюра-МакЛина ($K=0$)

Выражения (13) и (14) позволяют рассчитать отдельно мольные доли свободных атомов В и ассоциатов АВ в границе зерен. Именно соотношение между ними будет влиять на процесс зернограницной диффузии. Мольные доли ассоциатов и свободных атомов меняются в зависимости от значений b и K . При $x_B=0,05$ и при $b=5$, $K=50$ $x_B^b=0,06$, а $x_{AB}^b=0,71$, при $b=50$, $K=10$ $x_B^b=0,36$, а $x_{AB}^b=0,5$. В случае $K/b=10$ количество свободных атомов В в границе зерен мало ($x_B^b=0,06$), в отличие от случая $K/b=0,2$, когда $x_B^b \approx x_{AB}^b$.

Проанализируем теперь изотерму зернограницной сегрегации в случае, когда мольная доля свободных атомов В в границе зерен мала ($K \gg b$). Из используемых нами значений b и K этому случаю отвечают $b=5$, $K=50$ и $b=5$, $K=100$.

Преобразуем выражение (13), поделив числитель и знаменатель на $\frac{1-x_B}{x_B}$ и учитывая, что $x_B \ll 1$. Получим

$$x_B^b = \frac{-(bx_B + 1) + (bx_B + 1) \sqrt{1 + \frac{4bKx_B}{(bx_B + 1)^2}}}{2K} \quad (16)$$

Т.к. $K \gg b$, то единицей под корнем можно пренебречь ($4bKx_B \gg (bx_B + 1)^2$), получим

$$x_B^b \approx \sqrt{\frac{b}{K} x_B} \quad (17)$$

Подставляя (17) и (14) в (12), получим новую изотерму зернограницной сегрегации, учитывающую образование в границе зерен ассоциатов АВ.

$$x_{\Sigma B}^b \approx \frac{b_{ef}^{AB} \sqrt{x_B}}{1 + 2b_{ef}^{AB} \sqrt{x_B}} \quad (18)$$

где $b_{ef}^{AB} = \sqrt{bK}$ – эффективная адсорбционная константа при образовании в ГЗ ассоциатов АВ.

Значение b_{ef}^{AB} может быть экспериментально определено, если измерять мольную долю всех атомов В в границе зерен, как свободных, так и связанных ($x_{\Sigma B}^b$), в зависимости от объемной концентрации (x_B).

Из изотермы (18) видно, что если $2b_{ef}^{AB} \sqrt{x_B} \gg 1$ (следовательно, $x_B \gg \frac{1}{4(b_{ef}^{AB})^2} = \frac{1}{4bK}$), то $x_{\Sigma B}^b \rightarrow \frac{1}{2}$, что соответствует составу ассоциата АВ.

Равенство $x_{\Sigma B}^b$ составу ассоциата соответствует случаю, когда атомам в границе зерен выгоднее быть в связанном состоянии. В нашей модели параметром, который характеризует эту тенденцию, является константа K . С ее ростом доля связанных атомов растет по отношению к доле свободных атомов, и, начиная с некоторого x_B , вся граница может быть заполнена ассоциатами, что и соответствует случаю насыщения. При дальнейшем увеличении доли атомов В в объеме их суммарная доля в ГЗ не меняется, поскольку граница зерна полностью заполнена ассоциатами и это является при $K \gg b$ термодинамически самым выгодным состоянием.

Образование ассоциатов В₂. Образование ассоциатов типа В₂ можно ожидать в системах без химических соединений и с отсутствием растворимости одного из компонентов в твердом состоянии, например: Си-Ві [8], где Ві практически не растворяется в Си и ниже точки эвтектического превращения существует смесь чистых Ві и Си; можно предположить, что чистый Ві будет образовывать в границе зерен ассоциаты типа Ві_п (где п – целое положительное число). Образование ассоциатов с п=2 более вероятно энтропийно по сравнению с образованием ассоциатов с п>2.

Для образования ассоциата пара атомов В должна вступить в «реакцию». Вместо (4) напомним

$$2B^b = (B_2)^b, \quad (19)$$

а вместо (6)

$$K = \frac{x_{B_2}^b}{(x_B^b)^2}. \quad (20)$$

Реакция адсорбционного обмена (1) и, соответственно, константа адсорбционного обмена b остаются такими же, как и в случае образования ассоциатов АВ.

Вместо (7) для границы зерен получим $x_A^b + x_B^b + x_{B_2}^b = 1$, а вместо уравнений (9)

$$x_{\Sigma A}^b = \frac{x_A^b}{1 + x_{B_2}^b}, \quad x_{\Sigma B}^b = \frac{x_B^b + 2x_{B_2}^b}{1 + x_{B_2}^b}. \quad (21)$$

Решая уравнения (6) и (20), найдем

$$x_B^b = \frac{-\left(b + \frac{1-x_B}{x_B}\right) + \sqrt{\left(b + \frac{1-x_B}{x_B}\right)^2 + 4Kb^2}}{2Kb}, \quad (22)$$

$$x_{B_2}^b = K(x_B^b)^2. \quad (23)$$

Подставляя (22) и (23) в (21), получим изотерму зернограничной сегрегации в случае образования в границе зерен ассоциатов В₂. Для сравнения с ассоциатами АВ будем использовать те же значения b и K . Изотермы зернограничной сегрегации, учитывающие образование ассоциатов типа В₂ показаны на рис. 3, где для сравнения построена изотерма Лангмюра-МакЛина ($K=0$).

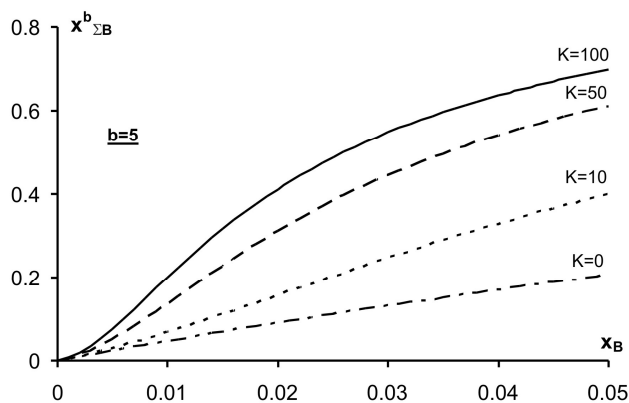


Рисунок 3. Изотермы зернограничной сегрегации с учетом образования ассоциатов B_2 при $b=5$ и $K=100$, $K=50$, $K=10$ и $K=0$

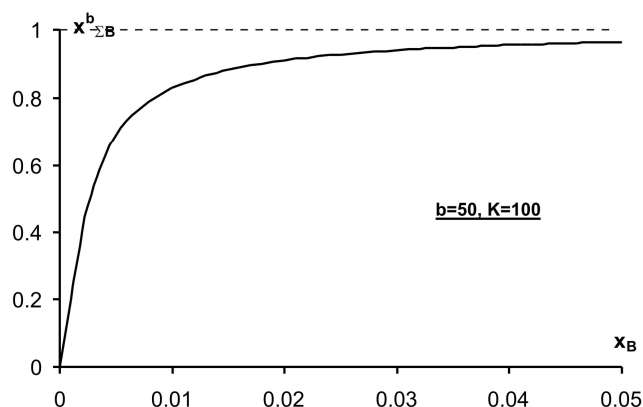


Рисунок 4. Изотерма зернограничной сегрегации с учетом образования ассоциатов B_2 при $b=50$ и $K=100$

Как и в случае образования ассоциатов типа АВ, величина зернограничной сегрегации увеличивается с ростом K и больше, чем зернограничная сегрегация, рассчитанная согласно изотерме Лангмюра-МакЛина. При концентрации в объеме $x_B=0,05$, $x_{\Sigma B}^b$ имеет значения 0,21; 0,4; 0,61; 0,7 при увеличении K от 0 до 100 соответственно. Следует отметить характер увеличения суммарной мольной доли атомов В в границе зерен: при малых концентрациях в объеме, приблизительно до 0,005, число атомов В в границе зерен слабо растет с увеличением их объемной доли, при достижении объемной концентрацией величины 0,005 происходит «ускорение» обогащения границ зерен атомами примеси.

При больших значениях b и K ($b=50$, $K=100$) изотерма зернограничной сегрегации достигает насыщения, которое как и в случае ассоциатов АВ, соответствует составу ассоциата B_2 (Рис. 4)

В случае ассоциатов B_2 при концентрациях в объеме до 0,005 мольная доля свободных атомов В выше мольной доли ассоциатов даже в случае, когда $b < K$. Если концентрация в объеме превышает 0,005, то число ассоциатов выше числа свободных атомов: при $x_B=0,05$ и $b=50$, $K=10$ $x_B^b=0,26$, $x_{B_2}^b=0,65$, при $b=5$, $K=50$ $x_B^b=0,1$, $x_{B_2}^b=0,5$.

В главе III предложена и решена модель зернограничной диффузии в кинетическом режиме В по Харрисону [10] ($0,7T_{пл} > T > 0,4T_{пл}$, $T_{пл}$ – температура плавления матрицы) с учетом образования ассоциатов.

Постулируется, что ассоциаты устойчивы во времени и входящие в них атомы не участвуют в процессе массопереноса по ГЗ, но участвуют в массообмене между ГЗ и объемом. Это может быть, если «время жизни» ассоциата много больше времени диффузионного скачка в ГЗ и сопоставимо по порядку величины со временем диффузионного скачка в объеме. Тогда уравнение баланса вещества в ГЗ в случае образования ассоциатов будет иметь вид

$$\frac{\partial x_{\Sigma B}^b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 x_B^b}{\partial y^2} + \frac{2}{\delta} D \frac{\partial x_B}{\partial z} \Big|_{z=\pm \frac{\delta}{2}} \quad (24)$$

где D_b – коэффициент зернограничной диффузии свободных атомов В;
 D – коэффициент объемной диффузии атомов В;
 x_B – мольная доля атомов В в объеме; δ – ширина границы зерен.

В левой части уравнения учитывается изменение суммарной мольной доли атомов В в границе зерен в процессе диффузии; первое слагаемое в правой части уравнения – диффузионный поток свободных атомов В вдоль ГЗ; второе слагаемое в правой части – отток вещества в объем.

Далее рассмотрим отдельно случаи образования ассоциатов АВ и В₂.

Случай ассоциатов АВ. В случае образования ассоциатов АВ, используя (6) и (11) и полагая, что $x_B \ll 1$, найдем

$$x_B = \frac{x_B^b}{b} \frac{(1 + Kx_B^b)}{(1 - x_B^b)} \quad (25)$$

Когда количество свободных атомов В в границе зерен велико ($x_B^b \rightarrow 1$), влияние ассоциатов на зернограничную диффузию незначительно, поскольку их доля в границе зерен мала ($x_{AB}^b \rightarrow 0$). Интересен случай, когда количество свободных атомов В мало ($K \gg b$, $x_B^b \rightarrow 0$). Тогда, используя (25), получим

$$x_B = \frac{x_B^b}{b} (1 + Kx_B^b). \quad (26)$$

Для объема в случае постоянного источника на поверхности $x_B = \frac{x_B^b}{b} (1 + Kx_B^b) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right)$, и, подставляя (26) в (24), получим уравнение баланса для атомов В (свободных и в ассоциате) в границе зерен в случае образования ассоциатов АВ

$$\frac{\partial x_{\Sigma B}^b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 x_B^b}{\partial y^2} - \frac{2}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{x_B^b}{b} (1 + Kx_B^b). \quad (27)$$

Полученное уравнение не имеет аналитического решения. Рассмотрим, как ранее делал Фишер [1], квазистационарную задачу, когда $\frac{\partial x_{\Sigma B}^b}{\partial t} = 0$.

Тогда уравнение баланса (27) можно переписать

$$\frac{d^2 x_B^b}{dy^2} = \frac{2}{b\delta D_b} \sqrt{\frac{D}{\pi}} x_B^b (1 + Kx_B^b). \quad (28)$$

И, понижая степень дифференциального уравнения, получим окончательно

$$\frac{dx_B^b}{dy} = -\frac{1}{L_{AB}} x_B^b \sqrt{1 + \frac{2}{3} Kx_B^b} \quad (29)$$

где $L_{AB} = \sqrt{\frac{b\delta D_b \sqrt{\pi}}{2\sqrt{D}}}$ – аналог фишеровской длины в модели, учитывающей образование ассоциатов АВ.

Интегрируя (29), найдем зависимость мольной доли свободных атомов В от глубины проникновения

$$\int_{x_{0B}^b}^{x_B^b} \frac{dx_B^b}{x_B^b \sqrt{1 + \frac{2}{3} Kx_B^b}} = -\frac{y}{L_{AB}} \quad (30)$$

где x_{0B}^b – мольная доля свободных атомов В в точке выхода ГЗ на поверхность.

Значения различных величин, удовлетворяющих режиму В и входящих в L_{AB} , используемые в дальнейших численных расчетах, показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры, используемые в численных расчетах, согласно эмпирическим правилам зернограницной диффузии [11]

T/T_{nl}	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$\delta D_b, \text{м}^3/\text{с}$	$t, \text{час}$	$\delta, \text{нм}$
0.7	$6.8 \cdot 10^{-17}$	$2.3 \cdot 10^{-20}$	100	0.5

Таблица 2 – Суммарная мольная доля атомов В в точке выхода границ зерен на поверхность ($x_{0\Sigma B}^b$) при разных b и K

$b=5$		
$K=10$	$K=50$	$K=100$
0,412	0,462	0,473

В методах, используемых для изучения зернограницной диффузии, отделить свободные атомы от связанных невозможно, следовательно, экспериментально измеряемая величина – это суммарная мольная доля атомов В в границе зерен, рассчитаем которую, с помощью выражений (14) и (12). Суммарная концентрация атомов В в точке выхода границ зерен на поверхность, используемая в расчете, приведена в таблице 2.

Почти при всех использованных соотношениях b и K , суммарная мольная доля атомов В в границе зерен на поверхности составляет приблизительно 0,5, что соответствует насыщению границы зерен в случае преобладания ассоциатов.

Результаты расчетов суммарной мольной доли атомов В в ГЗ для разных b и K в сравнении с решением Гиббса модели Фишера ($K=0$) показаны на Рис. 5.

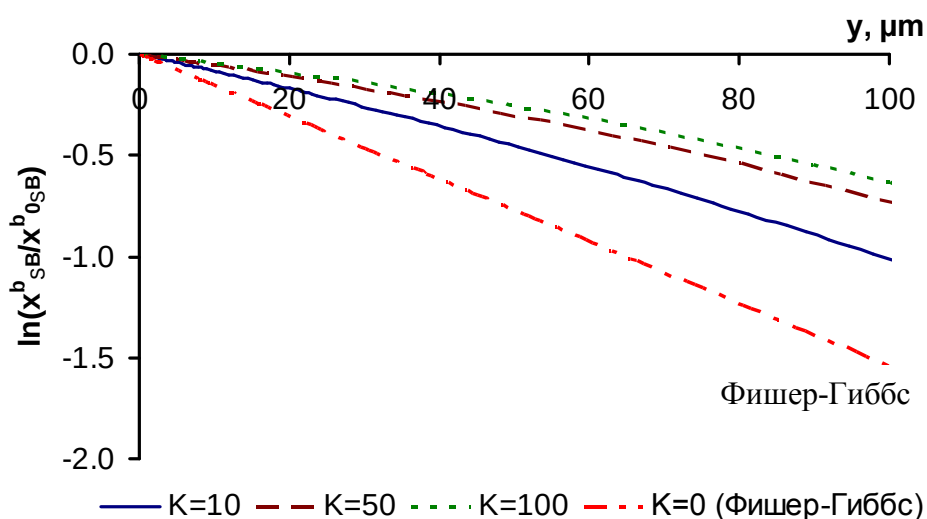


Рисунок 5. Концентрационные профили зернограницной диффузии в случае образования ассоциатов АВ в фишеровских координатах при $b=5$ и разных K

Как видно, с ростом K в процессе зернограницной диффузии число атомов В в границе зерен увеличивается на одинаковой глубине. Полученные концентрационные профили имеют небольшую кривизну и ни в одном из случаев не параллельны профилям, определяемым решением Гиббса. Такое различие связано с тем, что в нашей модели коэффициент сегрегации, вследствие образования ассоциатов, отличается от коэффициента сегрегации, использованного Гиббсом.

Случай ассоциатов B_2 . В случае образования ассоциатов B_2 , используя (6) и (20), найдем

$$x_B = \frac{x_B^b}{b} \left[\frac{1}{1 - x_B^b - K(x_B^b)^2} \right]. \quad (31)$$

Если, как и в случае образования ассоциатов АВ, рассмотреть ситуацию, когда мольная доля свободных атомов В в границе зерен мала ($x_B^b \rightarrow 0$), то согласно (20)

получим, что $x_{B_2}^b \rightarrow 0$. Следовательно, когда $x_B^b \rightarrow 0$, ассоциаты B_2 не влияют на зернограничную диффузию. Это можно объяснить тем, что для образования ассоциата B_2 , в отличие от ассоциата АВ, необходимо, чтобы два атома В встретились в границе зерен. Когда молярная доля свободных атомов В в границе зерен мала, вероятность такой встречи и, следовательно, образования ассоциата тоже мала.

Таким образом, будем искать решение модели Фишера в случае образования ассоциатов B_2 , не делая никаких предположений относительно количества свободных атомов в границе зерен.

Подставляя (31) в (24) и полагая вновь $\frac{\partial x_{SB}^b}{\partial t} = 0$, получим

$$\frac{\partial^2 x_B^b}{\partial y^2} = \frac{1}{L_{B_2}^2} \left[\frac{x_B^b}{1 - x_B^b - K(x_B^b)^2} \right] \quad (32)$$

где L_{B_2} – аналог фишеровской длины в случае образования в границе зерен ассоциатов B_2 .

Понижая степень дифференциального уравнения, получим

$$\frac{dx_B^b}{dy} = -\frac{1}{L_{B_2}} \sqrt{2 \left[A(K) \ln \frac{x_B^b - a(K)}{-a(K)} - Q(K) \ln \frac{q(K) - x_B^b}{q(K)} \right]} \quad (33)$$

где $A(K) = \frac{a(K)}{q(K) - a(K)}$; $Q(K) = \frac{q(K)}{q(K) - a(K)}$; $a(K) = \frac{-1 - \sqrt{1 + 4K}}{2K}$; $q(K) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K}}{2K}$.

Уравнение (33) сложнее аналогичного уравнения (29), полученного в случае образования в границе зерен ассоциатов АВ. Напомним, что при выводе (29) было сделано предположение о малом количестве свободных атомов В в границе зерен ($x_B^b \rightarrow 0$), в то время как уравнение (33) справедливо при любых значениях x_B^b .

Преобразуем (33) и найдем уравнение, которое может быть решено численно

$$y = -L_{B_2} \int_{x_{0B}^b}^{x_B^b} \frac{dx_B^b}{\sqrt{2 \left[A(K) \ln \frac{x_B^b - a(K)}{-a(K)} - Q(K) \ln \frac{q(K) - x_B^b}{q(K)} \right]}}, \quad (34)$$

где x_{0B}^b – атомная доля свободных атомов В на поверхности.

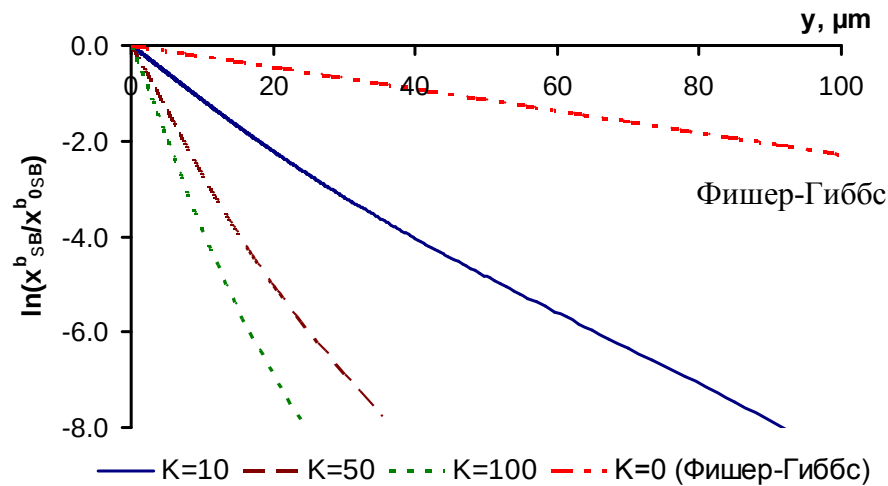


Рисунок 6. Концентрационные профили зернограничной диффузии в случае образования ассоциатов B_2 в фишеровских координатах при $b=5$ и разных K

Зависимости суммарных мольных долей атомов В в границе зерен от глубины в фишеровских координатах в случае образования в границе зерен ассоциатов В₂ в сравнении с концентрационным профилем, полученным согласно решению Гиббса модели Фишера ($K=0$), показаны на Рис. 6.

Концентрационные профили имеют кривизну при всех значениях b и K и не параллельны профилю, полученному согласно решению Гиббса без ассоциатов. С ростом K значение $x_{\Sigma B}^b$ в процессе зернограницной диффузии уменьшается, а с ростом b увеличивается.

Определение D_b в случае образования ассоциатов. Для правильного определения коэффициента зернограницной диффузии необходимо знать значения констант b и K . Понятно, что в случае малых K образование ассоциатов несущественно, и при обработке экспериментальных данных можно пользоваться классическими решениями модели Фишера. В случае преобладающего образования ассоциатов при определении коэффициента зернограницной диффузии необходимо использовать иное решение.

В методах изучения зернограницной диффузии определяется концентрация диффундирующего вещества не в самой границе зерен, а измеряется средняя концентрация в слое, содержащем границу зерен, – среднеслоевая активность. Измеряемая слоевая активность складывается из зернограницной (I_1) и объемной (I_2) частей

$$I(y) = I_1(y) + I_2(y), \quad (35)$$

причем, в режиме В

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{s\delta} > 10 \quad (36)$$

Как видно из (36), основная доля измеряемой активности приходится на объем. Можно показать, что

$$\frac{I_2(y)}{I_2(0)} = \frac{x_{\Sigma B}^b(y)}{s(y)} \frac{s(0)}{x_{\Sigma B}^b(0)} \quad (37)$$

Таким образом, для сравнения с экспериментальными результатами необходимо построить $\ln \left[\frac{I_2(y)}{I_2(0)} \right]$ от y .

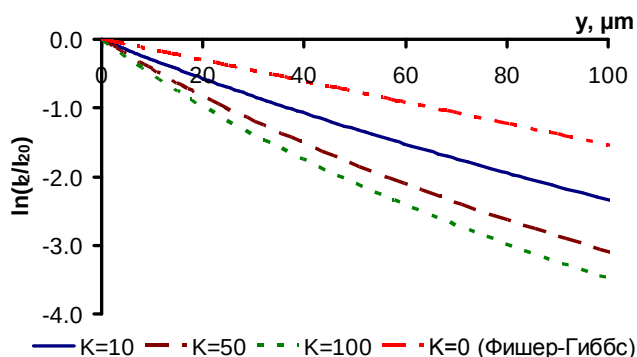


Рисунок 7. Слойная активность в случае ассоциатов АВ при $b=5$ и разных K

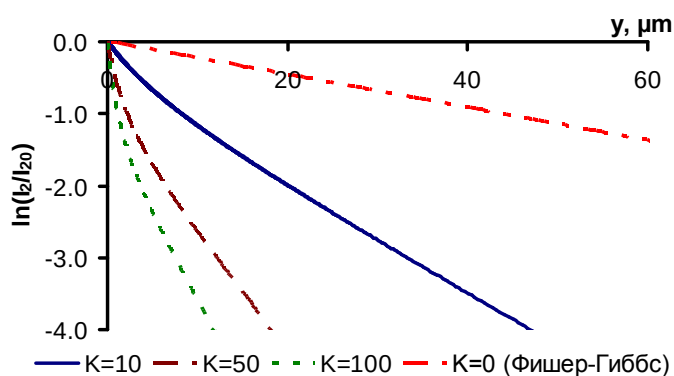


Рисунок 8. Слойная активность в случае образования ассоциатов В₂ при $b=5$ и разных K

Приведенный выше анализ приводит к обычным профилям зернограницной диффузии – имеющим небольшую вогнутость. Влияние ассоциатов В₂ значительнее,

чем влияние ассоциатов АВ. Из Рис. 7, 8 видно, что в объем из границы зерен поступает тем меньше вещества, чем больше K . Обычно из подобных результатов заключают, что рассматриваемый эффект – в нашем случае образование ассоциатов – замедляет зернограницную диффузию. На наш взгляд подобных выводов из Рис. 7, 8 делать нельзя, поскольку уменьшающееся количество атомов примеси в объеме обусловлено увеличивающимся стремлением примесных атомов находиться в границе зерен с ростом K при постоянном коэффициенте зернограницной диффузии.

Для качественного и количественного ответа на вопрос о влиянии образования ассоциатов на зернограницную диффузию нужно построить модель диффузии в режиме С ($T < 0,4T_{пл}$), когда никаких процессов, кроме зернограницных нет.

Глава IV посвящена построению модели диффузии в режиме С. В режиме С объемной диффузией можно пренебречь и, следовательно, не учитывать переход атомов из границы в объем, однако, образованием ассоциатов в границе зерен пренебречь нельзя. В режиме С по количеству вещества (концентрации) в границе зерен можно судить о скорости зернограницной диффузии.

Предположим, как и ранее, что в границе зерен возможно движение свободных атомов, а атомы в ассоциате неподвижны. В случае С-режима оттоком в объем можно пренебречь, следовательно, атомы в ассоциате совсем исключены из массопереноса. Рассмотрим последовательно случаи образования ассоциатов АВ и В₂.

Случай ассоциатов АВ. Поскольку в С-режиме диффузия протекает исключительно в границе зерен, запишем уравнение баланса в следующем виде

$$\frac{\partial x_{\Sigma B}^b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 x_B^b}{\partial y^2} \quad (38)$$

Рассмотрим случай преобладающего образования ассоциатов ($x_B^b \rightarrow 0$), получим

$$x_{AB}^b = \frac{Kx_B^b}{1 + Kx_B^b}, \quad x_{\Sigma B}^b = \frac{K(x_B^b)^2 + x_B^b(1 + K)}{1 + 2Kx_B^b}. \quad (39)$$

Как упоминалось ранее, теплоты образования ассоциатов составляют по абсолютной величине десятки кДж/моль и K не меньше 10, тогда с учетом $x_B^b \rightarrow 0$

$$x_{\Sigma B}^b = \frac{Kx_B^b}{1 + 2Kx_B^b} \quad \text{или} \quad \frac{\partial x_{\Sigma B}^b}{\partial t} = K \frac{\partial x_B^b}{\partial t} \frac{1}{(1 + 2Kx_B^b)^2} \quad (40)$$

Подставляя (40) в (38), получим

$$\frac{\partial x_B^b}{\partial t} = \frac{D_b}{K} (1 + 2Kx_B^b)^2 \frac{\partial^2 x_B^b}{\partial y^2} \quad (41)$$

Рассмотрим случай, когда мольная доля свободных атомов В настолько мала, что $2Kx_B^b \ll 1$, тогда (41) можно переписать

$$\frac{\partial x_B^b}{\partial t} = D_b^{ef} \frac{\partial^2 x_B^b}{\partial y^2} \quad (42)$$

где $D_b^{ef} = \frac{D_b}{K}$ – эффективный коэффициент зернограницной диффузии в случае образования ассоциатов АВ.

Следует отметить, что случай $2Kx_B^b \ll 1$ представляет наибольший интерес, поскольку соответствует ситуации, когда мольная доля свободных атомов В в границе зерен мала и зернограницный массоперенос сильно затруднен. Такой случай может

реализовываться, например, в случае диффузии радиоактивных изотопов, когда изначально концентрации диффузанта малы ($\sim 10^{-6}$ ат.).

Уравнение (42) – стандартное уравнение Фика в случае одномерной диффузии; его решение в случае диффузии из исчерпываемого источника, используемого в методе радиоактивных изотопов,

$$x_B^b = x_{0B}^b \exp\left(-\frac{y^2}{4D_b^{ef}t}\right) \quad (43)$$

где x_{0B}^b – мольная доля атомов В на поверхности в момент времени t .

Подставляя (43) в (40) с учетом $2Kx_B^b \ll 1$, получим окончательно решение уравнения (38) для атомов В в границе зерен

$$x_{\Sigma B}^b = Kx_{0B}^b \exp\left(-\frac{y^2}{4D_b^{ef}t}\right) = x_{0\Sigma B}^b \exp\left(-\frac{y^2}{4D_b^{ef}t}\right) \quad (44)$$

где $x_{0\Sigma B}^b$ – суммарная мольная доля атомов В на поверхности в момент времени t .

Как видно из полученного решения, с учетом всех вышесделанных предположений, зернограничная диффузия в случае образования ассоциатов АВ протекает с эффективным коэффициентом диффузии $D_b^{ef} = \frac{D_b}{K}$, уменьшающимся с ростом K . Таким образом, в С-режиме образование ассоциатов АВ должно замедлять зернограничную диффузию.

Случай ассоциатов В₂. Уравнение баланса вещества в границе зерен в случае образования ассоциатов В₂ будет иметь тот же вид, что и в случае образования ассоциатов АВ (см. (38)), если вновь исключить ассоциаты из процесса зернограничного массопереноса. Для решения уравнения (38) необходимо найти связь между атомными долями свободных и всех атомов В в границе зерен.

$$x_{\Sigma B}^b = \frac{x_B^b + 2K(x_B^b)^2}{1 + K(x_B^b)^2}, \text{ при } 2Kx_B^b \ll 1 \quad x_{\Sigma B}^b \approx x_B^b \quad (45)$$

Подставляя (45) в (38)

$$\frac{\partial x_{\Sigma B}^b}{\partial t} = \frac{\partial x_B^b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 x_B^b}{\partial y^2}, \quad (46)$$

найдем решение уравнения диффузии в случае образования в границе зерен ассоциатов типа В₂

$$x_{\Sigma B}^b = x_B^b = x_{0B}^b \exp\left(-\frac{y^2}{4D_b t}\right) \quad (47)$$

Как видно из (47), образование ассоциатов В₂ в границах зерен не меняет коэффициент зернограничной диффузии свободных атомов В.

Показано, что в случае образования ассоциатов АВ, измеряемый коэффициент зернограничной диффузии свободных атомов даже при их малых концентрациях зависит от наличия ассоциатов и уменьшается с ростом K . Однако, в случае ассоциатов В₂, если число свободных атомов в границе зерен мало, то и количество ассоциатов тоже мало, поскольку для их образования необходимо, чтобы два атома В встретились в границе зерен. Таким образом, ассоциаты В₂ могут влиять на процесс зернограничной диффузии только, когда концентрация примеси в границе зерен достаточна для образования большого количества ассоциатов.

Следовательно, в наиболее часто используемом методе изучения зернограницной диффузии – методе радиоактивных изотопов – влияние ассоциатов В₂ на коэффициент зернограницной диффузии заметить сложно из-за малости используемых концентраций диффузанта.

В главе V сравниваются имеющиеся в литературе экспериментальные данные по зернограницной диффузии в системах, где возможно образование ассоциатов, с полученными теоретическими результатами.

Величина b может быть определена из изотерм зернограницной сегрегации, либо по измеренной величине коэффициента сегрегации $s = \frac{x_{\Sigma B}^b}{x_B}$. В случае образования

ассоциатов коэффициент сегрегации зависит от b и K . Рассчитав K , используя значение теплоты образования ассоциата (15), можно подобрать b так, чтобы значения коэффициентов сегрегации, теоретического и экспериментального, совпадали.

Сравнение результатов нашей модели возможно с экспериментальными данными, полученными в режиме С. Все приведенные ниже результаты изучения зернограницной диффузии были получены методом радиоактивных изотопов, следовательно, предположение $2Kx_B^b \ll 1$ должно выполняться для всех систем.

Согласно результатам главы IV температурная зависимость эффективного коэффициента зернограницной диффузии в случае образования ассоциатов АВ

$$D_b^{ef} = D_{b0}^{ef} \exp\left(-\frac{E_b - \Delta H^o}{RT}\right) \quad (48)$$

где D_{b0}^{ef} – предэкспоненциальный множитель при образовании ассоциатов АВ;
 E_b – энергия активации зернограницной диффузии в отсутствии ассоциатов.

Следовательно, определяемая энергия активации зернограницной диффузии в системе с ассоциатами АВ всегда будет отличаться от энергии активации в той же самой системе, если доля ассоциатов мала ($x_{AB}^b \rightarrow 0$).

Fe-S. Система Fe-S представляет для нас особый интерес, поскольку ближайшая по диаграмме состояния к железу фаза – сульфид железа FeS. Приведем термодинамические данные для расчета константы K [12] (Таблица 3).

Таблица 3 – Термодинамические данные для FeS для расчета K [12]

ΔH_{298}^o , кДж/моль	a	r
-95,5	51,08	9,96

где ΔH_{298}^o – стандартная энтальпия образования FeS при 298 К;

a и r – коэффициенты температурной зависимости ΔH^o : $\Delta H^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T (a + r \cdot 10^{-3} \cdot T) dT$

Зернограницная сегрегация. В системе Fe-S изучали зернограницную сегрегацию серы методом Оже-электронной спектроскопии в интервале объемных концентраций от $28 \cdot 10^{-4}$ до $100 \cdot 10^{-4}$ ат. % при температуре 700 °С [13,14,15]. Было установлено, что величина насыщения на изотерме составляла 50 % монослоя. Если предположить, что монослой занят целиком ассоциатами FeS, то 50 % его составляющих атомов будут атомы серы. Таким образом, в системе Fe-S величина насыщения границ зерен соответствует составу образующегося ассоциата и согласуется с результатами нашей модели при анализе изотерм зернограницной сегрегации с ассоциатами АВ.

Значение K , вычисленное согласно (15) при температуре 700 °С, равно 1100, следовательно, можно ожидать, что образование ассоциатов преобладает. Тогда, используя выражение (18) можно определить b_{ef}^{FeS} и затем b (Рис. 9). Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, причем, тангенс угла наклона прямой составляет 1,8, что согласуется с предсказываемым теорией значением 2. Величина b_{ef}^{FeS} , определенная графически, равна 370. Поскольку $b_{ef}^{AB} = \sqrt{bK}$, используя, полученное значение $K=1100$, найдем $b=120$. Таким образом, в системе Fe-S имеет место сильное образование ассоциатов FeS: $K/b=9$. Изотерма зернограничной сегрегации, построенная с использованием полученных значений b и K , в сравнении с экспериментальными данными показана на рис. 10.

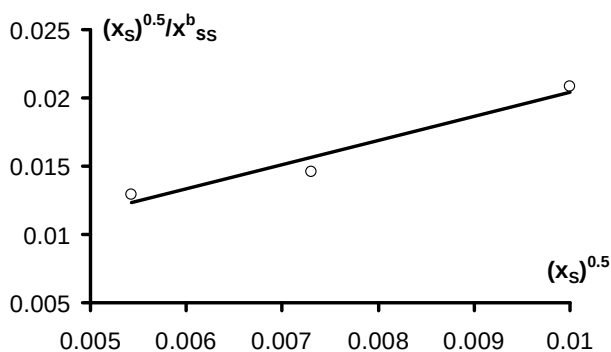


Рисунок 9. Изотерма зернограничной сегрегации при температуре 700 °С в системе Fe-S в координатах спрямления, соответствующая изотерме с ассоциатами АВ

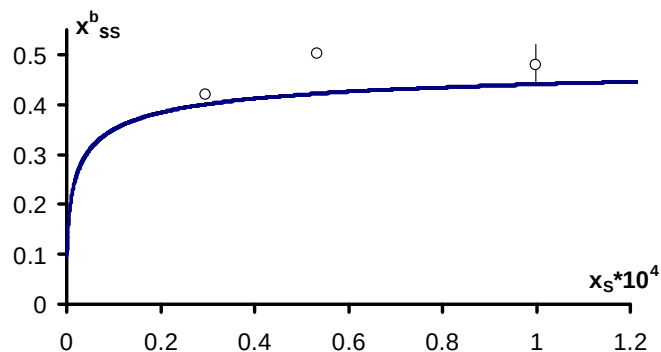


Рисунок 10. Изотерма зернограничной сегрегации при температуре 700 °С в системе Fe-S, построенная с использованием $b=120$ и $K=1100$, в сравнении с экспериментальными данными

Зернограничная диффузия. В системе Fe-S изучали влияние объемного содержания серы на зернограничную самодиффузию железа в режиме В [16]. Было установлено, что с увеличением концентрации серы энергия активации зернограничной самодиффузии увеличивается (Таблица 4) и коэффициент зернограничной диффузии уменьшается.

Таблица 4. Влияние содержания серы на параметры зернограничной самодиффузии железа [16]

Параметры зернограничной диффузии	Содержание серы, масс. %		
	$10,5 \cdot 10^{-4}$	$35,5 \cdot 10^{-4}$	$120 \cdot 10^{-4}$
E_b , кДж/моль	234,4	265,4	281
δD_{0b} , м ³ /с	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$4,24 \cdot 10^{-8}$	$0,217 \cdot 10^{-6}$

Таблица 5. Мольные доли ассоциатов FeS и свободных атомов Fe в границе зерен и двойное произведение зернограничной самодиффузии железа при температуре 700 °С

Содержание серы, масс. %	δD_b , м ³ /с	x_{FeS}^b	x_{Fe}^b
$10,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-21}$	0,4	0,56
$35,5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-22}$	0,6	0,36
$120 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-22}$	0,8	0,2

Используя полученные нами ранее значения $b=120$ и $K=1100$, рассчитаем мольные доли свободных атомов железа и ассоциатов FeS в границе зерен при разном объемном содержании серы и сопоставим их с соответствующими двойными произведениями зернограничной самодиффузии при температуре 700 °С (Таблица 5).

С увеличением мольной доли ассоциатов от 0,4 до 0,8 двойное произведение зернограничной самодиффузии железа уменьшается приблизительно в 10 раз, подтверждая высказанную ранее гипотезу, что наличие ассоциатов в границе зерен замедляет процесс зернограничного массопереноса.

В случае зернограницной самодиффузии энергии активации, определенные в режимах В и С, равны, и можно предположить, что влияние объемного содержания серы на зернограницную диффузию в режиме С будет таким же как и в режиме В.

Согласно (48) энергия активации зернограницной диффузии в случае образования ассоциатов всегда больше энергии активации зернограницной диффузии, если образования ассоциатов не происходит. Данный вывод был сделан при зернограницной диффузии примеси в режиме С, однако, он может быть распространен и на случай самодиффузии в случае малых концентраций диффузанта, т.е. при диффузии радиоактивных изотопов. Все выводы, сделанные относительно примеси, будут справедливы и для атомов матрицы, поскольку уравнения для определения суммарных мольных долей атомов в случае ассоциатов АВ симметричны

$$x_{\Sigma A}^b = \frac{x_A^b + x_{AB}^b}{1 + x_{AB}^b}, \quad x_{\Sigma B}^b = \frac{x_B^b + x_{AB}^b}{1 + x_{AB}^b}.$$

x_{AB}^b в этом случае – мольная доля ассоциатов АВ, образованных в процессе зернограницной диффузии. Вследствие симметрии уравнений в случае самодиффузии радиоактивных изотопов ($x_A^b \rightarrow 0$), получим аналогичное (46) уравнение

$$\frac{\partial x_{\Sigma A}^b}{\partial t} = \frac{\partial x_A^b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 x_A^b}{\partial y^2} \quad (49)$$

где D_b – коэффициент зернограницной самодиффузии в отсутствии ассоциатов.

Таким образом, энергия активации зернограницной самодиффузии, определяемая с помощью радиоактивных изотопов, будет меньше на величину теплоты образования ассоциата по сравнению со случаем, когда образования ассоциатов нет. В случае малого содержания серы в границах зерен или ее полного отсутствия образование ассоциатов FeS не происходит или доля ассоциатов по сравнению с долей свободных атомов мала, в отличие от случая, когда границы зерен насыщены серой.

Поскольку измерение энергии активации проводят в интервале температур, а теплота образования ассоциата зависит от температуры, то будем сравнивать разницу энергий активации со средним значением теплоты образования ассоциата в том же самом температурном интервале.

Изучение самодиффузии железа проводили в интервале температур от 700 до 900 °С. Сравнение разницы энергий активаций зернограницной диффузии между сплавами с $10,5 \cdot 10^{-4}$ и $120 \cdot 10^{-4}$ масс. % S со средним значением теплоты образования FeS в этом температурном интервале представлено в таблице 6.

Таблица 6. Сравнение разницы энергий активаций (ΔE_b) зернограницной самодиффузии железа со средним значением теплоты образования FeS ($\overline{\Delta H^\circ}$) в температурном интервале от 700 до 900 °С

Содержание серы, масс. %	E_b , кДж/моль	ΔE_b , кДж/моль	$\overline{\Delta H^\circ}$, кДж/моль
$10,5 \cdot 10^{-4}$	234,4	-46,6	-50,6
$120 \cdot 10^{-4}$	281		

Как видно, полученная разность энергий активации приблизительно равна теплоте образования сульфида FeS, что еще раз доказывает роль соответствующего ассоциата в процессе зернограницной самодиффузии железа.

Склонность железа образовывать ассоциаты с серой проявляется не только в случае самодиффузии железа, но и в случае гетеродиффузии серы в сплавах Cu-Fe-S.

Cu-Fe-S. В системе Cu-Fe-S методом Оже-электронной спектроскопии изучали зернограничную сегрегацию и методом радиоактивных изотопов – зернограничную диффузию серы в сплавах меди с $0,5 \cdot 10^{-4}$ и $1,14 \cdot 10^{-4}$ ат. % S и сплавах меди с тем же количеством серы, содержащих 0,1 и 0,2 ат. % Fe, при температуре 600 °C [17]. Было показано, что добавки железа значительно увеличивают зернограничную сегрегацию серы и замедляют ее зернограничную диффузию. Коэффициенты сегрегации, s_S , полученные методом Оже-спектроскопии, и коэффициенты зернограничной диффузии серы, измеренные методом радиоактивных изотопов, в сплавах Cu-Fe-S показаны в таблице 7.

Таблица 7. Влияние объемного содержания железа (x_{Fe}) на коэффициент сегрегации и зернограничной диффузии серы в сплавах Cu-Fe-S с $x_S=0,5 \cdot 10^{-6}$ ат. при температуре 600 °C [17]

$x_S \cdot 10^6$	$x_{Fe} \cdot 10^2$	s_S	$(sD_b)_S, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{bS}, \text{ м}^2/\text{с}$
0,5	0	11500	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$
	0,1	51000	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$
	0,2	72000	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-13}$

Увеличение содержания железа от 0 до 0,2 ат. % в объеме приводит к увеличению коэффициента сегрегации серы приблизительно в 6 раз и уменьшению коэффициента зернограничной диффузии серы приблизительно в 10 раз.

Приведенные результаты можно объяснить большей склонностью железа по сравнению с медью образовывать ассоциаты с серой. Ближайшая к меди по диаграмме состояния Cu-S фаза – сульфид Cu_2S . При температуре 600 °C константа реакции образования сульфида Cu_2S равна $K_{\text{Cu}_2\text{S}}=19$, а константа реакции образования сульфида FeS – $K_{\text{FeS}}=5730$. Таким образом, $K_{\text{FeS}}/K_{\text{Cu}_2\text{S}} \approx 300$, и при одновременном наличии в границе зерен атомов железа и меди атомы серы будут образовывать ассоциаты преимущественно с железом. Увеличение концентрации железа должно вызывать увеличение концентрации серы в границе зерен и, следовательно, коэффициента сегрегации вследствие образования ассоциатов, что наблюдается экспериментально (Таблица 7).

Оценим теперь доли ассоциатов в трех приведенных выше сплавах, содержащих $0,5 \cdot 10^{-4}$ ат.% серы и разные количества железа, и сопоставим их с величинами измеренных коэффициентов зернограничной диффузии серы.

Зная объемное содержание серы, x_S , и соответствующий коэффициент обогащения (сегрегации), s_S , можно определить суммарную мольную долю атомов серы в границе зерен, $x_{\Sigma S}^b$, умножив s_S на x_S . Далее, полагая, что вся сера в границах зерен находится в связанном состоянии ($x_S^b \rightarrow 0$), можно определить, используя (9), долю ассоциатов Cu_2S в сплаве, не содержащем железа

$$x_{\text{Cu}_2\text{S}}^b = \frac{x_{\Sigma S}^b}{1 - 2x_{\Sigma S}^b}. \quad (50)$$

После добавления железа в границах зерен, помимо свободных атомов меди и ассоциатов Cu_2S , присутствуют свободные атомы железа и ассоциаты FeS , если все атомы серы находятся в связанном состоянии. В этом случае суммарную мольную долю атомов серы можно рассчитать согласно

$$x_{\Sigma S}^b = \frac{x_S^b + x_{\text{Cu}_2\text{S}}^b + x_{\text{FeS}}^b}{1 + 2x_{\text{Cu}_2\text{S}}^b + x_{\text{FeS}}^b}. \quad (51)$$

Предположим, что добавление железа не меняет число ассоциатов Cu_2S в границе зерен, тогда можно определить мольную долю ассоциатов FeS

$$x_{\text{FeS}}^b = \frac{x_{\Sigma\text{S}}^b (1 + 2x_{\text{Cu}_2\text{S}}^b) + x_{\text{Cu}_2\text{S}}^b}{1 - x_{\Sigma\text{S}}^b}. \quad (52)$$

Результаты расчетов мольных долей ассоциатов Cu_2S и FeS для разных сплавов и соответствующие коэффициенты зернограницной диффузии серы при температуре 600 °C представлены в таблице 8.

Таблица 8. Результаты расчетов мольных долей ассоциатов Cu_2S и FeS для разных сплавов и соответствующие коэффициенты зернограницной диффузии серы при температуре 600 °C

$x_{\text{S}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Fe}} \cdot 10^2$	s_{S}	$x_{\Sigma\text{S}}^b$	$x_{\text{Cu}_2\text{S}}^b$	x_{FeS}^b	$D_{\text{bS}}, \text{ м}^2/\text{с}$
0,5	0	11500	0,006	0,006	0	$3,8 \cdot 10^{-12}$
	0,1	51000	0,026	0,006	0,032	$6,5 \cdot 10^{-13}$
	0,2	72000	0,036	0,006	0,043	$4,6 \cdot 10^{-13}$

С добавлением 0,1 ат. % железа суммарная мольная доля ассоциатов ($x_{\text{Cu}_2\text{S}}^b + x_{\text{FeS}}^b$) увеличивается в 6 раз, а коэффициент зернограницной диффузии серы уменьшается также в 6 раз. Увеличение объемного содержания железа до 0,2 ат. % приводит к незначительному увеличению мольной доли ассоциатов FeS от 0,032 до 0,043, что, в свою очередь, несильно сказывается на величине коэффициента зернограницной диффузии, который уменьшается в 1,4 раза.

Из рассуждений видно, что уменьшение коэффициента зернограницной диффузии серы в сплавах Cu-Fe-S связано с образованием ассоциатов FeS .

Из приведенных выше примеров можно заключить, что наличие в границе зерен ассоциатов уменьшает как коэффициент зернограницной гетеродиффузии, так и коэффициент зернограницной самодиффузии.

Можно полагать, что образование ассоциатов произвольных составов также должно приводить к уменьшению коэффициента и увеличению энергии активации зернограницной диффузии. Причем, следует ожидать, что разница энергий активации в сплавах без ассоциатов и с ассоциатами будет равна теплоте образования образующегося ассоциата

Зернограницная диффузия в сплавах. Приведем известные нам результаты изучения влияния чистоты матрицы на коэффициент зернограницной самодиффузии и сравним разницы энергий активации с теплотами образования соответствующих ассоциатов (Таблица 9). Будем сравнивать данные, полученные в одной работе, чтобы исключить влияние исходной чистоты матрицы. Представленные значения $\Delta E_{\text{б}}$ (эксп) – это разность между энергиями активации в «грязной» и «чистой» матрицах; $\Delta E_{\text{б}}$ (теор) равняется теплоте образования соответствующей фазы, взятой с обратным знаком.

Из приведенной ниже таблицы видно, что за исключением ассоциатов Fe_3C и Fe_4N , имеющих положительную энтальпию образования, разница энергий активации зернограницной самодиффузии в «чистой» и «грязной» матрицах, измеренных экспериментально, согласуется с разницей энергий активаций, рассчитанной теоретически согласно модели, учитывающей образование в границе зерен ассоциатов.

Таблица 9. Результаты изучения влияния чистоты матрицы на энергию активации зернограницной самодиффузии в сравнении с теплотами образования соответствующих ассоциатов

Матрица	Примесь	Количество примеси, ppm	E_b , кДж/моль	Ассоциат	Теплота образования ассоциата (ΔH^0), кДж/моль	ΔE_b (эксп), кДж/моль	ΔE_b (теор), кДж/моль	
Fe	-	-	91±4	-	-	-		[18]
	C	90	164±20	Fe ₃ C	10	73±24	-10	
	N	420	180±40	Fe ₄ N	77	89±44	-77	
	S	120	177±24	FeS	-58	86±28	58	
	P	3300	223±28	Fe ₃ P	-147	132±32	147	
Fe	-	-	237	-	-	-	-	[19]
	Si	12,1	413	Fe ₃ Si ₂	-159	176	159	
Cu	†	2*	72,5	Cu ₂ S	-33	12,3	33	[5]
	†	10*	84,8					
Ni	‡	10*	128	NiS	-37	34	37	[6]
	‡	4000*	162					

† Na, Al, Si, S, Mn; ‡ Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, P, Si, S, Ti, Zn, Zr;

* указана суммарная концентрация примесей

Таким образом, в системах с промежуточными фазами можно ожидать сильную зависимость коэффициента зернограницной самодиффузии от концентрации примеси в объеме, связанную с образованием ассоциатов состава, соответствующего ближайшей на диаграмме состояния фазе. Эта зависимость будет тем сильнее, чем больше теплота образования этой фазы по абсолютной величине.

ВЫВОДЫ

- Предложена новая модель зернограницной сегрегации в системах, в которых возможно образование в границе зерна ассоциатов, состав которых совпадает с составом ближайшего по фазовой диаграмме соединения.
- Согласно модели, граница зерна представляет собой двухкомпонентную смесь атомов А и В, которые могут находиться как в свободном, так и связанном состояниях. Модель позволяет вычислять изотермы сегрегации.
- Рассмотрены случаи образования в границе зерна ассоциатов произвольного состава и ассоциатов типа АВ и В₂. Показано, что при наличии в ГЗ ассоциатов суммарная доля (свободных и связанных) атомов В может стремиться к их доле в ассоциате, если $K/b=10$.
- Для ассоциатов АВ и В₂ получены зависимости суммарной доли атомов В в ГЗ, доли свободных атомов В и доли ассоциатов от доли атомов В в объеме.
- Показано, что при наличии в ГЗ ассоциатов на изотермах сегрегации насыщение, соответствующее стехиометрическому составу ассоциата, определяется условиями $K/b=10$.
- Получено численное решение модели Фишера в случае образования ассоциатов АВ и В₂ в предположении, что ассоциаты неподвижны в границе зерен, но участвуют в оттоке вещества в объем.
- Образование ассоциатов уменьшает диффузионный поток вдоль границ зерен и слоевую активность примесных атомов.

- В случае малых концентраций свободных атомов В в границе зерен ассоциаты В₂ не влияют на процесс зернограницной диффузии.
- Зернограницная концентрация примеси в режиме В зависит от двух процессов – зернограницной диффузии и оттока в объем – и не может быть единственным критерием, определяющим скорость зернограницной диффузии.
- Получено решение уравнения зернограницной диффузии в режиме С в случае, когда мольная доля свободных атомов В в границе зерен мала ($2Kx_B^b \ll 1$).
- Новая изотерма зернограницной сегрегации с ассоциатами АВ хорошо описывает экспериментальные данные по зернограницной сегрегации, полученные методом Оже-электронной спектроскопии, в системе Fe-S, где образуется ассоциат FeS.
- Показано, что бóльшая склонность железа по сравнению с медью образовывать ассоциаты с серой ($K_{FeS} / K_{Cu_2S} \approx 300$) приводит к наблюдаемой из опыта сильной сегрегации серы на границах зерен сплавов Cu-Fe-S.
- Теоретическое предсказание, что разница энергий активации зернограницной самодиффузии при наличии и отсутствии ассоциатов равняется теплоте образования соответствующего ассоциата, согласуется с экспериментальными данными по зернограницной самодиффузии, полученными методом радиоактивных изотопов, в различных системах.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Б.С. Бокштейн, В.А. Есин, А.О. Родин / Новая модель зернограницной сегрегации с образованием в границе зерна атомных комплексов // Физика металлов и металловедение, 2010, Vol. 109, No. 4, с. 344-350.
2. B.S. Bokshstein, V.A. Esin and A.O. Rodin / A new model of grain boundary segregation with the formation of atomic complexes in a grain boundary // The Physics of metals and metallography, 2010, Vol. 109, No. 4, pp. 316-322.
3. Vladimir Esin, Boris Bokstein, Alexey Rodin / 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, Vols. 309-310, pp. 29-38.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher J.C., J. Appl. Phys. 1951. V. 22, p. 74.
2. Gibbs J.B. Phys. Stat. Sol. 1966. V. 16, p. K27.
3. Herzig Chr., Geise J., Mishin Y., Acta Metall. Mater. 1993. V. 41, p. 1683.
4. Surholt T., Minkwitz Chr., Herzig Chr., Acta Mater. 1998. V. 46, p. 1849.
5. Surholt T., Herzig Chr., Acta Mater. 1997. V. 45, p. 3817.
6. Divinski Sergiy V., Reglitz Gerrit, Wilde Gerhard. Acta Mater. 2010. V. 58, p. 386.
7. Д. МакЛин. Границы зерен в металлах. М.: Metallurgizdat, 1960. 322 с.
8. Massalski T.B., (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, (volume 1), ASM (1986).
9. Пригожин И., Дефей Р., Химич. термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 502 с.
10. Harrison L.G., Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57, p. 1191.
11. Kaur I., Mishin Y. and Gust W., Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion, 3rd ed. Wiley, New York, 1995.
12. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. М.: Metallurgiya, 1980, 446 с.

13. M.P. Seah, E.D. Hondros, Proc.R. Soc. Lond. V. A 335. (1973) pp. 191-212.
14. Rabasubramanian P.V. and Stein D.F., Met. Trans. 1973. V. 4, p. 1735.
15. Powell B.D., Wesrwood H.J et al., Met. Trans. 1973. V. 4, p. 2357.
16. Treheux D. Acta Metall. 1982. V. 30, p. 563.
17. Pineau A., Aufray B., Cabané-Brouty F., Cabané J. Acta Metall. 1983. V. 31, p. 1047.
18. Hansel H., Stratmann L., Keller H., Grabke H.J., Acta Metall. 1985. V. 33, p. 659.
19. Treheux D., Vincent L., Guiraldenq P., Acta Metall. 1981. V. 29, p. 931.